

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

*УСПЕХИ  
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXII**

**№ 2**

Москва  
2018

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 XXXII,  
У78 № 2 (198). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 195 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2018», XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», 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

Авлезова А.Э., Кривобородов Ю.Р. <b>СВОЙСТВА ТАМПОНАЖНЫХ ЦЕМЕНТОВ С ДОБАВКОЙ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА</b>	8
Акимутин Ю. В., Захаров А. И., Кривощепов А.Ф., Андрианов Н.Т. <b>ПОВЫШЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ШЛИКЕРОВ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ САНИТАРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ</b>	10
Антонов Д.А., Павлов С.С., Макаров Н.А. <b>ИЗНОСОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА</b>	13
Александрова А.К., Сивков С.П. <b>СИНТЕЗ КАРБОНАТНЫХ БЛОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОЦЕМЕНТОВ</b>	16
Атапин А.А., Зенкин М.И., Макаров Н.А. <b>СИНТЕЗ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КОРУНДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ДОБАВОК</b>	19
Ахметжанов А. М., Потапова Е. Н. <b>ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЦЕМЕНТА</b>	22
Богданова А.Д., Сычева Л.И. <b>СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ СМЕСЕЙ</b>	25
Аунг Чжо Мое, Н.А. Попова, Е.С. Лукин <b>ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРУНДОВОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ <math>ZrO_2</math> И <math>Al_2O_3</math>-<math>MnO</math>-<math>TiO_2</math></b>	28
Антонова О.С., Клименко Н.Н., Делицын Л.М. <b>ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ СИНТЕЗА БЕЗОБЖИГОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ</b>	31
Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. <b>ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ДИСПЕРСИИ</b>	34
Бабинова А.А., Клименко Н.Н., Павлушкина Т.К., Делицын Л.М. <b>ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ</b>	37

Боровикова С.О., Потапова Е.Н. <b>ПОДВИЖНОСТЬ И УДОБОУКЛАДЫВАЕМОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК</b>	40
Бранькова Н.В., Кривобородов Ю.Р. <b>ВЛИЯНИЕ ГИДРОАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА</b>	42
Воронин В.М., Северенков И.А., Строганова Е.Е., Клименко Н.Н., Шахгильдян Г.Ю. <b>ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ИОННОГО ОБМЕНА НА СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИТАЛЛОВ</b>	45
Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Диль И.И., Сигаев В.Н. <b>ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ <math>\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2</math> С ЗАМЕНОЙ ЧАСТИ <math>\text{Ga}_2\text{O}_3</math> НА <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	48
Власова Е.Ю., Сычева Л.И. <b>ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ ГИПСА</b>	51
Гладков Д.С., Попова Н.А., Лукин Е.С. <b>КЕРАМИКИ С ВЫСОКИМИ ЭМИССИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ТЕРМОКАТОДОВ. ОБЗОР</b>	54
Гильфанова Г.Р., Потапова Е.Н. <b>ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО</b>	57
Есин Э.А., Макаров Н.А., Мараракин М.Д., Назаров Е.Е. <b>ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ</b>	59
Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Ибатуллина А.И., Козлова Е.О., Сигаев В.Н. <b>ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДОВ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛА В ЩЕЛОЧНОГАЛЛИЕВОСИЛИКОГЕРМАНАТНОЙ СИСТЕМЕ</b>	62
Захарова Н.С., Клименко Н.Н. <b>ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЗОБЖИГОВЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	65
Зин Мин Хтет, Тихомирова И.Н. <b>ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЯ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА И ЖИДКОГО СТЕКЛА</b>	68
Зинин Е.В., Сычева Л.И. <b>МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТАВА ГИПСОЦЕМЕНТО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАЛИВНЫХ ПОЛОВ</b>	71
Зиятдинова М.З., Уткин К.А., Игнатъева Е.С., Голубев Н.В., Сигаев В.Н. <b>ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ШИХТЫ И ЗАМЕНЫ <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> НА <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> НА СОДЕРЖАНИЕ ОН-ГРУПП В ХАНТИТОПОДОБНОМ СТЕКЛЕ</b>	74



Зо Е Мо У, А. В. Беляков, Н.А.Попова, Йе Аунг Мин, <b>ПОРИСТАЯ ПРОНИЦАЕМАЯ КЕРАМИКА С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ ТРЕХФРАКЦИОННОГО ЭПК И ФАРФОРОВОЙ СВЯЗОЙ</b>	<b>77</b>
Зырянов М.С., Потапова Е.Н. <b>РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ С РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ</b>	<b>80</b>
Иконникова О.П., Попова Н.А. <b>КЕРАМИКА ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА СВЯЗКЕ ИЗ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ</b>	<b>83</b>
Карпенко М.А., Тихомирова И.Н. <b>ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЕНОСТЕКЛА</b>	<b>86</b>
Ким К.А., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Лемешев Д.О., Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф. <b>АРМИРОВАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ</b>	<b>89</b>
Киселев М.М., Родимов О.И., Сетракова Е.С., Варганян М.А. <b>РАЗРАБОТКА СОСТАВА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕЗВИСМУТОВОЙ ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ</b>	<b>91</b>
Корчунов И.В., Торшин А.О., Перепелицына С.Е., Потапова Е.Н. <b>ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА</b>	<b>94</b>
Костенко А.Р., Сивков С.П. <b>РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИОННО-ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЕНОГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО</b>	<b>97</b>
Крахматова В.Ю., Захаров А.И., Гаврилова Н.Н. <b>СУСПЕНЗИЯ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ФОРМОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ</b>	<b>100</b>
Крыльцов И.С., Вершинин Д.И., Макаров Н.А. <b>КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ ОКСИДОВ <math>Li_2O - ZnO - TiO_2</math> С ДОБАВКАМИ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА</b>	<b>103</b>
Курина А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. <b>СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ НАНОРЕШЕТОК, СФОРМИРОВАННЫХ В ОБЪЕМЕ НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ</b>	<b>106</b>
Липатьев А.С., Моисеев И.А., Лотарев С.В., Пресняков М.Ю., Сигаев В.Н. <b>СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТРЕКОВ <math>Ba_2TiSi_2O_8</math>, СФОРМИРОВАННЫХ В СТЕКЛЕ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ</b>	<b>109</b>
Макаров Д.А., Вершинин Д.И., Макаров Н.А. <b>КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ <math>Li_2O-MgO-TiO_2</math> ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ</b>	<b>112</b>
Малахин С.С., Кривобородов Ю.Р. <b>ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ШЛАКА НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА</b>	<b>114</b>

Кошлякова В.А., Ветчинников М.П., Лотарев С.В., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н. <b>ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ</b>	117
Кхин Маунг Сое, Н.А. Попова, Е.С. Лукин <b>КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ ОКСИД АЛЮМИНИЯ И ЭВТЕКТИКА В СИСТЕМЕ SiO<sub>2</sub> - MgO</b>	120
Нечаева А.В., Лукин Е.С., Попова Н.А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА</b>	122
Мырочкина О.С., Акимова Е.М. <b>ДЕКОРАТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛ ПЕНОСТЕКЛА</b>	125
Назарова Ю.П., Захаров А.И. <b>ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ</b>	128
Наумов А.С., Липатьев А.С., Шевякина Д.М, Савинков В.И., Лотарев С.В, Сигаев В.Н. <b>ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИИ В ЛИТИЕВОНИОБИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ</b>	131
Панина А.А., Клименко Н.Н. Нистратов А.В. <b>ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ БЕЗОБЖИГОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖИДКОСТЕКЛЬНОМ СВЯЗУЮЩЕМ</b>	134
Немирова В.А., Козлова И.В. <b>ПРИМЕНЕНИЕ ШЛАКОВЫХ СУСПЕНЗИЙ В ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТАХ</b>	137
Преображенский И.И., Шаулов А.Ю. <b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СВЯЗОК</b>	140
Потапова Е.С., Свентская Н.В., Лукина Ю.С. <b>РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОКСИАПАТИТОВОГО ЦЕМЕНТА</b>	143
Савкина И.С., Попова Н.А., Лукин Е.С <b>КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА БОРИД ЦИРКОНИЯ - КАРБИД ЦИРКОНИЯ НА СВЯЗКЕ ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ</b>	146
Сатыбалдиев А.К., Кривобородов Ю.Р. <b>СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГИПСА</b>	149
Сапронов А.О., Потапова Е.Н <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОТИВОМОРОЗНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА</b>	152
Сенина М.О., Лихачева Е.С., Бойко А.В., Педченко М.С., Лемешев Д.О. <b>СИНТЕЗ КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ</b>	155

Сергеева Н.А., Сычева Л.И.	
<b>ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА АНГИДРИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО</b>	<b>158</b>
Скворцов М.В., Михайленко Н.Ю., Стефановский С.В., Шумихина А.А.	
<b>ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ИХ ИММОБИЛИЗАЦИИ</b>	<b>161</b>
Торшин А.О., Боровикова С.О., Корчунов И.В., Потапова Е.Н.	
<b>РАЗРАБОТКА СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ</b>	<b>164</b>
Урбанов А.В., Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н.	
<b>ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО</b>	<b>167</b>
Федотова Н.Д., Панюшкина Т.А.	
<b>ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ</b>	<b>170</b>
Фурутин М.С., Кривобородов Ю.Р., Ясько Д.А.	
<b>ВЛИЯНИЕ ДОМЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА НА СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА</b>	<b>173</b>
Хацкевич Е.З., Зорин Д.А.	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ЭТТРИНГИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДИСПЕРСНОСТИ МОНОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ</b>	<b>176</b>
Чакветадзе Д.К., Зинина Э.М., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н.	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ОКСИДОВ НА СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКИХ ПРИПОЕЧНЫХ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ</b>	<b>179</b>
Шахгильдян Г.Ю., Лотарев С.В., Ковгар В.В., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н.	
<b>ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ В Ln-Au-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛАХ</b>	<b>182</b>
Чурюкин М.А., Зорин Д.А., Хамутаев А.В.	
<b>ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ПРИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ</b>	<b>185</b>
Шубабко О.Э., Овсянникова Г.Е., Мин Хейн Тхет, Вартамян М.А.	
<b>ОСОБЕННОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ</b>	<b>188</b>
Штубер М.А., Сычева Л.И.	
<b>ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО НА ЕГО СВОЙСТВА</b>	<b>191</b>

УДК 622.245.1

Авлезова А.Э., Кривобородов Ю.Р.

## СВОЙСТВА ТАМПОНАЖНЫХ ЦЕМЕНТОВ С ДОБАВКОЙ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

**Авлезова Айжамал Эрмековна**, студентка 1 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [aizh16@bk.ru](mailto:aizh16@bk.ru);

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

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

*Получение и исследование свойств тампонажных цементов, способных твердеть при отрицательных температурах, являются приоритетными направлениями в строительстве скважин на нефтегазовых месторождениях Крайнего севера. В настоящей работе представлены исследования цемента с добавкой сульфоалюминатного клинкера. Для обеспечения гидратационных свойств вяжущего в арктических условиях также использовали суперпластификатор С-3 и противоморозную добавку. Установлено, что прочностные характеристики цементов с сульфоалюминатным клинкером имеют высокие значения, удовлетворяющие поставленным целям.*

**Ключевые слова:** тампонажный цемент, сульфоалюминатный клинкер, суперпластификатор, прочностные свойства цементного камня.

## PROPERTIES OF OIL-WELL CEMENT WITH A SULFOALUMINATE CLINKER ADDITIVE

Avlezova A.E., Krivoborodov Y.R.

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

*Obtaining and investigating the properties of oil-well cement that can harden at negative temperatures are priority areas in the construction of wells in the oil and gas fields of the Far North. In this paper, studies of cement with the addition of sulfoaluminous clinker are presented. To ensure the hydration properties of the binder in arctic conditions, the superplasticizer C-3 and the antifreeze additive were also used. It has been established that the strength characteristics of cements with sulfoaluminate clinker have high values that satisfy the stated goals.*

**Keywords:** Oil well cement, sulphoaluminate clinker, superplasticizer, strength properties of cement stone.

Цементирование скважин в многолетнемерзлых породах сопряжено со значительными трудностями, которые вызваны длительными сроками схватывания и замерзанием цементного раствора обычной плотности; низкими прочностными показателями; водоотделением раствора и низкой водостойкостью камня на основе гипсовых вяжущих; отсутствием кольматирующих седиментационно устойчивых растворов пониженной плотности с заданными физико-механическими и теплофизическими свойствами. Это приводит к короткому сроку службы сооружения и аварийным ситуациям: потере устойчивости обсадных колонн, их смятию при проседании и обратном промерзании пород и жидкостей, оставленных в межколонном пространстве [1].

Для решения этих проблем как в нашей стране, так и за рубежом, прибегают к использованию различных технических решений, таких как: интенсификация процесса твердения цемента, разработка составов тампонажных материалов и способов цементирования [2-6].

Перепад температур между внутренней колонной и внешней породой, вызванный градиентом температур, ведет к возникновению напряжений в цементном камне типа “напряжение-

сжатие”, что приводит к возникновению дефектов в цементном камне и снижению сцепления в системе “порода–цементное кольцо–колонна”. Эти напряжения возникают в связи с тем, что процесс гидратации цемента и рост прочности цементного камня протекает более интенсивно в зоне с повышенной температурой (прилегающей к обсадной колонне) по сравнению с периферийной зоной, прилегающей к породе. Градиент температуры вызывает возникновение тепло- и массопереноса. При этом часть воды уходит в холодную зону и кристаллизуется на дендритах льда, растущих со стороны мерзлой породы и оттесняющих частицы цемента в теплую зону. Гидратация цемента в последней протекает в более стесненных условиях [7].

Рыхлые подвижные зоны на границе замёршей части и схватившегося цементного раствора являются причиной отсутствия сцепления цементного камня с породой и нарушения герметичности затрубного пространства. Введение в цементный раствор добавок-ускорителей, понижающих одновременно температуру замерзания жидкой фазы, не вызывает образование дендритов льда, хотя за счёт термоосмотического эффекта часть жидкой фазы всё же мигрирует в холодную часть цементного кольца. При этом воздействие

низких температур на твердеющий цемент вызывает энергетические отклонения в процессе его гидратации в отличие от гидратации при нормальной температуре. Понижение температуры замедляет гидратацию клинкерных минералов и при отрицательной температуре гидратация резко замедляется и формирования структуры камня не происходит. В то же время для реакций, идущих с интенсивным выделением тепла, по закону смещения равновесия, понижение температуры способствует увеличению количества соединений, образующихся в результате экзотермических реакций.

В связи с этим, для создания тампонажных цементов, предназначенных для цементирования скважин в арктических условиях и в зонах с многолетнемерзлых пород, необходимо использовать компоненты, имеющие высокую экзотермию процесса гидратации. К таким материалам относится сульфоалюминатный клинкер [8, 9].

Сульфоалюминатный цемент имеет также и существенный недостаток: короткие сроки схватывания (и, соответственно, быстрое загустевание тампонажного раствора) при нормальных температурах. Для увеличения времени загустевания тампонажного раствора необходимо замедление сроков схватывания цемента, что может быть достигнуто путем ввода в его состав пластификаторов и противоморозных добавок.

В работе использовали:

- тампонажный цемент ПЦТ 50 (АО «Сухоложскцемент»);
- сульфоалюминатный клинкер (АО «Подольск-Цемент»), состав которого представлен в табл. 1;
- суперпластификатор С-3 (АО «Полипласт»).

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

Таблица 1 – Химический анализ сульфоалюминатного клинкера

ППП	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>
0,55	10,90	22,9	4,22	54,54	1,67	3,22

Таблица 2 Состав и свойства тампонажных смесей

Состав смеси, %			В/Ц, %	Прочность на сжатие, МПа		Прочность на изгиб, МПа	
ПЦ	САК	С-3		-5 °С	+20 °С	-5 °С	+20 °С
95	5	-	28	20,5	27,3	4,6	6,1
95	5	0,3	26	20,8	31,0	5,2	6,7
95	5	0,5	25	21,9	32,6	5,5	7,1
95	5	0,7	25	23,0	36,9	5,8	7,8
95	5	1,0	24	24,6	38,2	6,2	7,9
95	5	3,0	23	26,0	40,0	6,3	8,7

Таким образом, тампонажный цемент на основе портландцемента с сульфоалюминатной добавкой на вторые сутки твердения имеет прочность на изгиб при отрицательных температурах от 4,6 до 6,3 МПа, при положительных температурах от 6,06 до 8,7 МПа. Прочность на сжатие при -5 °С имеет значения от 20,5 до 26 МПа, при +20 °С от 27,3 до 40 МПа. Увеличение содержания С-3 в составе тампонажных смесей приводит к увеличению прочности на сжатие и изгиб, что показывает возможность их использования в ответственных конструкциях нефтяных скважин.

#### Список литературы

1. Кривобородов Ю.Р., Спицын В.В., Ключов В.А. Тампонажные цементы для низкотемпературных скважин: монография. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2002. – 125 с.
2. Патент РФ № 2245990 / 10.02.2005. Бюл. №4
3. Кривобородов Ю.Р. Тампонажный цемент для скважин с аномально высокими пластовыми

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

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

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

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

7. Кривобородов Ю.Р., Ключов И.А., Фролов А.А., Самченко С.В. Разновидности тампонажных цементов и их свойства. – М.: 000 "ИРЦ Газпром", 2003. – 70 с

8. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.

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

УДК 666. 596

Акимутина Ю. В., Захаров А. И., Кривошепов А.Ф., Андрианов Н.Т.

## ПОВЫШЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ШЛИКЕРОВ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ САНИТАРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

**Акимутина Юлия Владимировна**, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [y.akimutina@yandex.ru](mailto:y.akimutina@yandex.ru);

**Захаров Александр Иванович**, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Кривошепов Александр Филиппович**, к.т.н по специальности коллоидная химия, доцент кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств,

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

**Андрианов Николай Трофимович**, к.т.н. специалист

ЗАО Лобненский Завод Строительного Фарфора, Лобня (Московская область), Россия  
141730, Московская область, город Лобня, Силикатная улица, 2

*Цель работы – выбор вида и количества электролитов для повышения характеристик шликеров при литье санитарно – технических изделий. Исследовано комплексное влияние электролитов на технологические параметры. Определены реологические свойства, скорость набора черепка, коэффициент загустеваемости, время истечения шликера по Форду, а также концентрации электролитов (жидкое стекло, Dolapix, УЩР), обеспечивающие благоприятное проведение технологического процесса.*

**Ключевые слова:** шликер, гипсовая форма, вязкость, текучесть.

## THE IMPROVEMENT OF COASTING CHARACTERISTICS OF THE SLURRIES FOR CASTING OF SANITARY PRODUCTS

Akimutina Y.V., Zakharov A. I., Krivoshepov A.F., Andrianov N.T.

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

ZAO, Lobnensky Plant of Construction Porcelain, Lobnya, Russia.

*The purpose of the work is to select the type and quantity of electrolytes to increase the characteristics of the slurries during casting. The influence of electrolytes on the comprehensive technological parameters. The rheological properties, speed of set of mass, thickening ratio, the expiry time of the slip (by Ford) were determined, as well as concentrations of electrolytes (liquid glass, Dolapix, Lignin-alkaline reagent) providing favorable conduct of the technological process.*

**Keywords:** slip, gypsum mold, viscosity, fluidity.

Формование фарфорового полуфабриката методом литья представляет собой сложный технологический процесс, важное место в котором занимает литейный шликер с оптимальными свойствами, от чего в большой степени зависит длительность формования, качество полуфабриката и готовой продукции. Формовочная масса для производства санитарно-технических изделий содержит ~ 50 % пластичных материалов: каолинов и глин, которые способны при взаимодействии с разным количеством воды образовывать пластичные массы или суспензии (шликеры), в зависимости от концентрации жидкой фазы.

Свойства шликера зависят от вязкости, плотности, диэлектрической проницаемости, дипольного момента молекул жидкости, характера взаимодействия жидкости с материалом, агрегативной и седиментационной устойчивости материала в жидкости и т.п [1]. Необходимо, чтобы керамический шликер сочетал в себе определенный вещественный и химический составы дисперсной фазы, обладал высокой текучестью при

минимальной влажности и хорошими фильтрационными свойствами, а также был устойчивым к расслаиванию. Образованная отливка должна легко выходить из гипсовой формы, иметь хорошие прочностные характеристики и гладкую поверхность. На разные типы масс, в зависимости от химического состава, происхождения сырья, разжижающие средства (электролиты) оказывают разное влияние, которое зависит от вида катиона, аниона и их взаимодействия [2].

На Лобненском заводе строительного фарфора для разжижения шликеров традиционно используют набор электролитов, включая жидкое стекло, соду техническую кальцинированную, углещелочной реагент (УЩР) и Dolapix. Принятые по технологическому регламенту концентрации электролитов создают приемлемые для литья суспензии, имеющие достаточные показатели текучести и загустеваемости, но не всегда обеспечивают высокую скорость набора массы.

Важной характеристикой процесса литья является скорость водоотдачи шликера в пористую

форму, так же связанная с ней скорость образования слоя массы на стенке формы. На начальный момент заливки шликера в сухую форму массоперенос воды в гипсовую форму имеет наибольшую скорость, а по мере увеличения толщины слоя массы (повышения влажности формы) и его гидравлического сопротивления скорость массопереноса уменьшается [3]. Для определения набора массы используются гипсовые формы в виде полусферы с площадью внутренней поверхности  $100 \text{ см}^3$ .

Целью настоящей работы является оптимизация технологических свойств, используемых на заводе шликеров, на основе изучения комплексного влияния на них количества и соотношения электролитов. Объектами изучения послужили те же электролиты, что используют на заводе.

Вязкость шликеров определена на воронке Форда по времени истечения 80 мл суспензии влажностью 34 % через отверстие с диаметром 4 мм. Изменение вязкости шликеров с повышением концентрации электролитов для жидкого стекла, УЦР и Dolarix имеет широкий диапазон постоянного и невысокого значения ( $\sim 10 \text{ с}$ ), в то время как для соды (Рисунок 1) это изменение носит более иглоподобный характер, при этом вязкость шликеров значительна (время истечения более 20 с).

Учитывая, что для изменения времени набора полуфабриката в гипсовой форме надо регулировать тиксотропию в определенных пределах, в качестве оптимальной концентрации добавки выбрана не та, что соответствует самой низкой вязкости, а предшествующая ей. Для жидкого стекла соответствовала концентрации – 0,5 %, для УЦР – 0,64 %, для Dolarix – 0,71 %. Именно эти концентрации выбраны в качестве основы при составлении комплексной добавки. Сода из состава комплексной добавки исключена, так как в случае небольшой неточности при её дозировке может резко измениться вязкость, что приведет к нарушению технологического процесса.

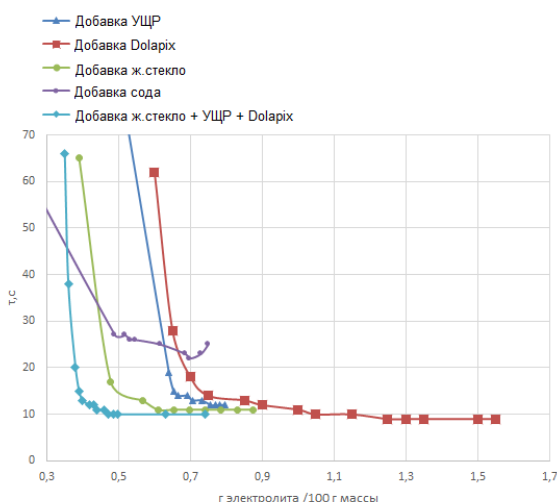


Рис.1. Вязкость шликеров с разными добавками электролитов

Комплексная добавка электролитов оказывает наилучшее влияние на текучесть шликера по сравнению с влиянием каждого электролита по отдельности, а также дает самый широкий интервал разжижения. Наряду с дефлокуляционными эффектами, характерными для отдельных компонентов, отмечается эффект синергизма – усиление действия компонентов при их совместном введении [4, 5]. В производстве удобен электролит с большей площадью.

Исследованы шликера с добавкой: 0,18 % Dolarix, 0,13 % жидкое стекло, 0,16 % УЦР, время истечения составило 10 секунд (Шликер I) и с добавкой: 0,14 % Dolarix, 0,1 % жидкое стекло, 0,12 % УЦР, время истечения 20 сек (Шликер II). Оценили их реологическое поведение с помощью ротационного вискозиметра «Реотест». Определение физических величин (вязкости, напряжения сдвига) позволяют осуществлять более качественный контроль параметров.

На рисунке 2 представлена зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига (а) и зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига (б) приготовленных шликеров.

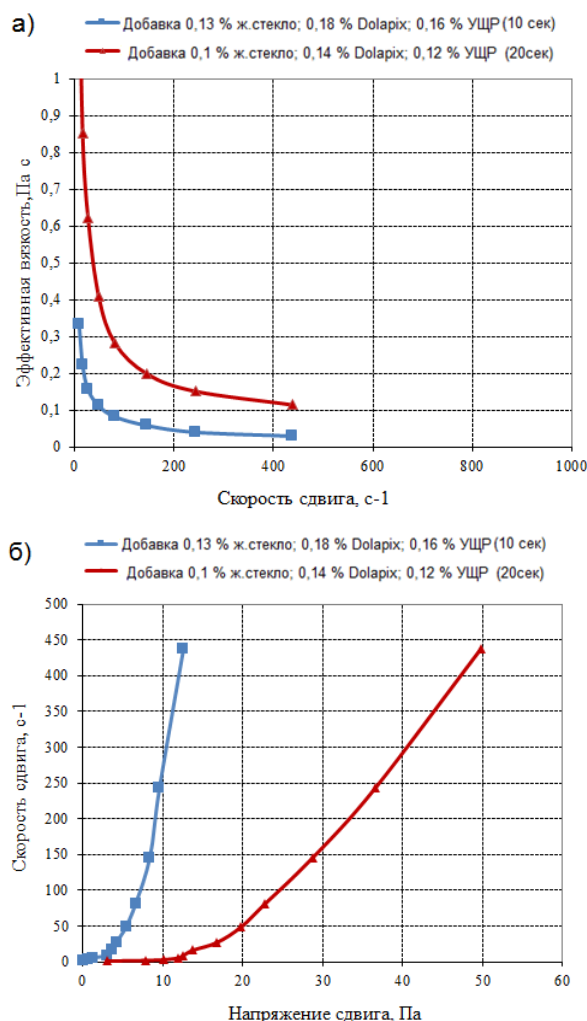


Рис.2. Эффективная вязкость шликеров(а) и напряжения сдвига (б)

У шликера I по сравнению со шликером II при одинаковой скорости сдвига эффективная вязкость меньше, напряжении сдвига меньше. Шликера обладают тиксотропным поведением, у них увеличивается скорость сдвига и резко падает вязкость.

Сравнение технологических параметров заводского и экспериментального составов (Таблица) показывает преимущества предлагаемых составов, прежде всего по набору массы (увеличена ~ в 2 раза).

Таблица

Технологические параметры шликера

Свойства	Заводской шликер	Шликер I	Шликер II
Время истечения по Форду	39	10	20
Набор массы (г/см <sup>2</sup> ) (5 мин)	0,25	0,4	0,46
Кз	2,2	1,4	1,6

### Выводы и рекомендации

- 1) Учитывая характер влияния соды на разжижение, её содержание в составе шликера должно быть минимальным или вообще исключено.
- 2) Для дальнейших заводских испытаний рекомендовать комплексную добавку электролитов: 0,14 % Dolapix, 0,1 % жидкое стекло, 0,12 % УЦР.

### Список литературы

1. Добровольский А. Г. Шликерное литье, изд. 2-е доп. и перераб. «Металлургия», 1977. - 240 с.
2. Н.Т. Андрианов, В.Л. Балкевич, А.В. Беяков, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, Ю.М. Мосин, Б.С. Скидан

Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2011 – 496 с.

3. Августиник А.И. Керамика. Изд. 2-е, -Л: Стройиздат, 1975. - 592с.
4. Гальперина М.К., Кольшклина Н.В. Исследование реологических свойств глинистых шликеров // Тр. Ин-та: Исследования по разработке новых составов масс, глазури и красителей / НИИстройкерамика, 1983. – с. 5 – 16.
5. Разжижение керамического шликера комплексными добавками/ Шаповалов Н. А., Слюсарь А. А., Слюсарь О. А., Полуэктова В. А. // Стекло и керамика- 2005, №8.



УДК 666.3.015.4:666.3.022.2

Антонов Д.А., Павлов С.С., Макаров Н.А.

## ИЗНОСОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

**Антонов Дмитрий Андреевич**, студент 1 курса магистратуры кафедры керамики и огнеупоров факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, email: [dimantonoff@gmail.com](mailto:dimantonoff@gmail.com);

**Павлов Степан Сергеевич**, студент 3 курса кафедры керамики и огнеупоров факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

*Разработаны керамические мелющие тела на основе оксида алюминия с пониженной температурой спекания 1500-1550 °С; высокой износостойкостью и размолоспособностью превосходящей используемый уралит; средней плотностью 3,63 г/см<sup>3</sup>; закрытой пористостью, не превышающей 3 % об; характеризующиеся средним пределом прочности при трехточечном изгибе 360 МПа. Установлены внешние и внутренние факторы влияющие на износостойкость керамики.*

**Ключевые слова:** оксид алюминия, эвтектические добавки, спекание, керамические мелющие тела, износостойкость, размолоспособность.

## WEAR-RESISTANT CERAMICS BASED ON ALUMINUM OXIDE WITH A MODIFYING ADDITIVE OF EUTECTIC COMPOSITION

Antonov D.A., Pavlov S.S., Makarov N.A.

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

*Ceramic grinding bodies based on aluminum oxide with a reduced sintering temperature of 1500-1550 °C have been developed. Ceramic have a high wear-resistance and grindability superior to the uralite; average density of 3.63 g/cm<sup>3</sup>; internal porosity of 3%; average flexural strength 360 MPa. External and internal factors affecting the wear resistance of ceramics are established.*

**Key words:** aluminum oxide, eutectic additives, sintering, ceramic grinding bodies, wear-resistance, grindability.

### Введение

Корундовая керамика широко применяется во многих областях техники благодаря совокупности ценных физико-технических свойств. Корундовые материалы обладают мелкокристаллической структурой, пределом прочности при изгибе 300–800 МПа, хорошими электроизоляционными свойствами, высокой теплопроводностью, радиационной и химической стойкостью. Такая керамика обладает высокой износостойкостью и может использоваться при температурах до 1750–1850 °С. Однако большинство корундовых материалов имеет высокую температуру спекания, которая находится на уровне 1750 - 1800 °С, что приводит к износу печного оборудования и увеличению энергозатрат.[1-3]

В целом необходимо отметить, что износостойкость керамики определяется двумя группами факторов, которые могут быть классифицированы на внутренние и внешние. К внешним факторам относят характеристики технологического процесса, конструктивные

особенности помольных агрегатов форму и размеры мелющих тел. Внутренние факторы включают структуру, состав и свойства керамики. Первостепенное влияние на износостойкость однотипных материалов, по-видимому, оказывают структура и фазовый состав материала [4].

Целью данного исследования является разработка износостойких керамических материалов с температурой спекания не превышающей 1550 °С. Для снижения температуры спекания керамического материала существует три основных способа: увеличение дисперсности порошка, внесение дефектов в кристаллическую решетку и введение модифицирующих добавок. Применение модификаторов эвтектических составов за счет образования жидкости в ходе обжига позволяет снизить температуру спекания до уровня 1350 - 1500 °С. При этом обеспечивается кристаллизация расплава в процессе охлаждения, что способствует получению плотных мелкокристаллических материалов.

### Экспериментальная часть

Основным компонентом для изготовления материала является глинозем марки ГН-1, содержащий до 95%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В качестве акцессорных примесей в связанном состоянии содержатся оксиды железа, кремния, кальция и щелочноземельных металлов. Количество примесей – 1-2 %. Для синтезирования модифицирующей добавки использовались: оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ), каолин, основной минерал которого – каолинит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), тальк ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), бентонит и доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

Исследования проводили на образцах в виде балочек размером 40x6x4 мм, цилиндров  $\varnothing = 24$ , h = 24 мм, и дисков  $\varnothing = 25$ , h = 5 мм. Все изделия формовали методом одноосного двустороннего полусухого прессования при давлении 100 МПа. Обжиг образцов производили в воздушной среде.

Исследование закономерностей спекания материала проводили в интервале температур 1350 – 1550 °С. При этом анализировали линейную усадку в обжиге, среднюю плотность, открытую пористость и предел прочности образцов при трехточечном изгибе.

Из полученных данных следует, что с повышением температуры обжига наблюдается закономерный рост линейной усадки, составляющей 21,5% при 1550 °С. При данной температуре наблюдается отсутствие открытой пористости. Средняя плотность разработанного материала 3,63 г/см<sup>3</sup>. Результаты определения механических свойств показали, что материал обладает пределом прочности при трехточечном изгибе 360 МПа.

Матрица разработанной керамики, представленная на рис. 1, состоит из зерен корунда, форма которых изменяется от изометрической до короткопризматической, преобладающий размер зерен – 4 ÷ 6 мкм. Добавки образуют сетчатую структуру по периферии кристаллов корунда. Объемное содержание связки, цементирующей зерна корунда, составляет 8 ÷ 9 %. Фазовый состав цементирующей связки представлен кристаллическими и аморфной стекловидной фазами. Содержание стекловидной фазы составляет 1 ÷ 1,5 %. Фазы связки кристаллизуются с размером зерен – 1 ÷ 2 мкм, в кубической сингонии. Аморфная стекловидная фаза однородна по составу, показатель преломления  $n = 1,530 \div 1,545$ . Материал обладает закрытой межкристаллической пористостью, распределенной в объеме материала в виде округлых скоплений размером 8 ÷ 12 мкм. Количество пор не превышает 2,0 % об.

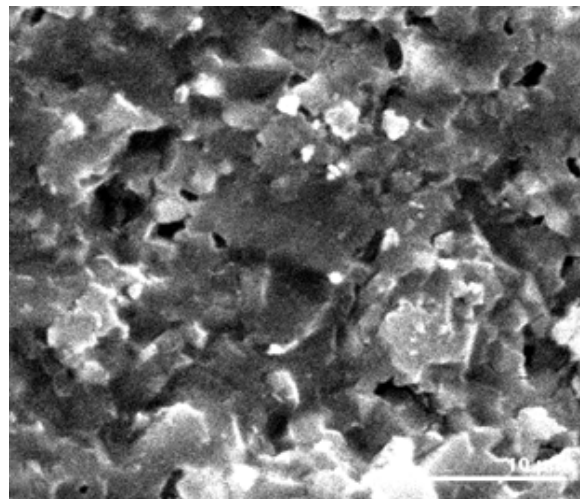


Рис. 1. Фотографии микроструктуры Ш-4. Увеличение снимка 3000х

Для оценки размолоспособности и установления уровня истираемости разработанной керамики проводились модельные эксперименты по измельчению кварцевого песка и электроплавленного корунда в шаровых мельницах. Намол шаров контролировали по потере их массы через каждые 10 ч от начала испытаний, одновременно оценивали удельную поверхность измельчаемого материала. В качестве материала сравнения используется промышленно применяемая керамика «Alubit-90» производства Италии.

Из полученных данных следует, что скорости истирания разработанного материала и Alubit-90 практически одинаковы и составляют  $36 \cdot 10^{-3} \%$ /ч и  $35,5 \cdot 10^{-3} \%$ /ч соответственно.

Изменение удельной поверхности с течением времени в модельном эксперименте по измельчению кварцевого песка и электроплавленного корунда показаны на рис.2 и рис.3. В интервале времени 0 – 50 ч наблюдается рост удельной поверхности с наибольшей скоростью. После 50 ч помола удельная поверхность возрастает с меньшей скоростью. Скорости прироста удельной поверхности для обоих материалов различаются незначительно. Максимальной удельной поверхности при измельчении кварцевого песка ( $\sim 9400 \text{ см}^2/\text{г}$ ) удается достичь при использовании мелющих тел, изготовленных из материала Alubit-90. В эксперименте с измельчением электрокорунда достижение максимальной удельной поверхности ( $\sim 7200 \text{ см}^2/\text{г}$ ) возможно при использовании мелющих тел из разработанного материала. При измельчении одним видом мелющих тел кварцевого песка и электроплавленного корунда удельная поверхность, достигнутая на кварцевом песке, больше поверхности, полученной на электроплавленном корунде за 200 ч помола.

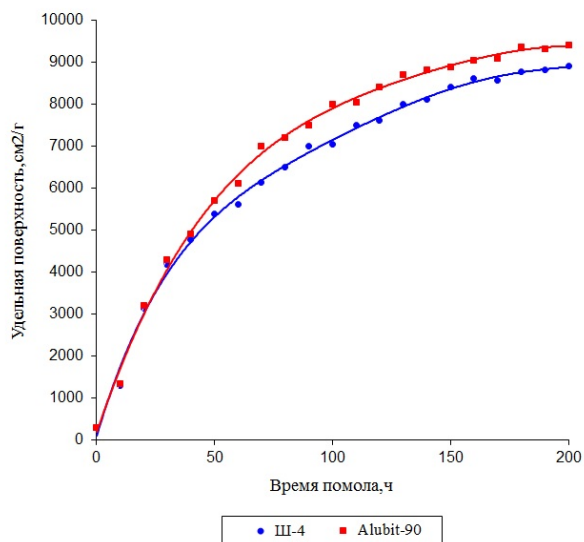


Рис.2 Динамика измельчения кварцевого песка

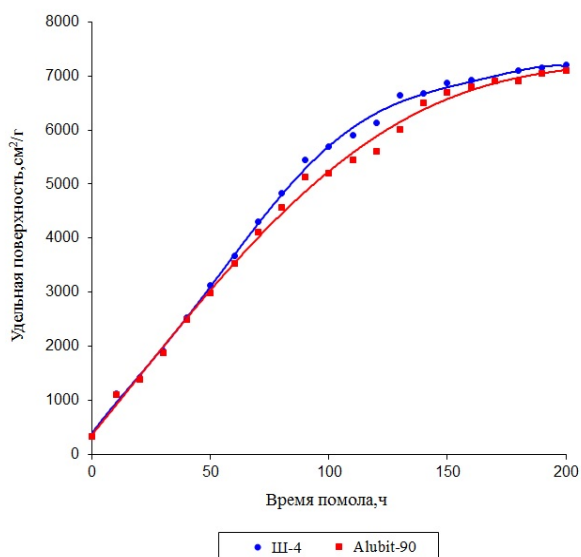


Рис.3. Динамика измельчения электрокорунда

### Выводы

Разработаны керамический материал с температурой спекания 1550 °С, средней плотностью 3,63 г/см<sup>3</sup>; закрытой пористостью ~ 2 %; характеризующиеся средним пределом прочности при трехточечном изгибе 360 МПа. Проведен анализ истираемости и размолоспособности разработанного материала в модельных экспериментах по измельчению кварцевого песка и электроплавленного корунда. Доказано, что разработанный материал не уступает зарубежному аналогу. Полученные данные свидетельствуют о том, что данный материал соответствует всем необходимым требованиям и с успехом может быть применен в качестве футеровочных элементов помольных агрегатов и мелющих тел.

### Список литературы

1. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т., Мамаева Н.Б. и др. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой // Огнеупоры. 1993. № 5. С. 11 – 15.
2. Лукин Е.С., Попова Н.А., Здвижкова Н.И. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония // Стекло и керамика. 1993. № 9-10. С. 25 – 30.
3. Павлушкин Н.М. Спеченый корунд. М.: Стройиздат, 1961. 210 с.
4. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.

УДК 666.913.035:579.852.11

Александрова А.К., Сивков С.П.

## СИНТЕЗ КАРБОНАТНЫХ БЛОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОЦЕМЕНТОВ

**Александрова Александра Константиновна**, студентка 2 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail:

[ak.aleksandrova@mail.ru](mailto:ak.aleksandrova@mail.ru);

**Сивков Сергей Павлович**, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, стр.4

*Синтезированы карбонатные блоки на основе карбонатных отсеков дробления известняка. Твердение блоков осуществляется с помощью биоцементов – специальных бактерий, образующих  $\text{CaCO}_3$ , который скрепляет частицы песка. Исследовано влияние биоцементов на прочностные и структурные характеристики карбонатных блоков. В результате работы установлено, что биоцементы позволяют получить на основе отсеков дробления карбонатных пород самоотвердевающие блоки.*

**Ключевые слова:** биоминерализация, биоцемент, строительные материалы.

## SYNTHESIS OF CARBONATE BLOCKS USING BIOCEMENT

Alexandrova A.K., Sivkov S.P.

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

*Synthesized carbonate blocks based on carbonate screenings of limestone crushing. The blocks are hardened by means of bio-cement – a special bacteria that forms  $\text{CaCO}_3$ , which secures sand particles. The effect of bio-cements on the strength and structural characteristics of carbonate blocks was studied. As a result of the work, it was established that the bio-cements make it possible to obtain self-curing blocks on the basis of screening cuttings of carbonate rocks.*

**Keywords:** biomineralization, biocemen, building materials

В последние годы в научно-технической литературе наблюдается растущий интерес к использованию явления биоминерализации для разработки нового типа вяжущих материалов или для улучшения свойств уже существующих строительных материалов. Биоминерализация – это осаждение минеральных веществ –  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и др. в результате жизнедеятельности микроорганизмов – бактерий и водорослей.

Наибольшее количество публикаций посвящено микроорганизмам семейства уробактерий – *B. Subtilis*, *B. Sphaericus*, *B. Pasteurii* и др. В процессе своего метаболизма данное семейство бактерий вырабатывает особый фермент – уреазу, способную расщеплять мочевину с образованием аммиака  $\text{NH}_3$  и углекислого газа  $\text{CO}_2$ . Если в растворе, где присутствуют бактерии и мочевина, находятся ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , то последние, взаимодействуя с  $\text{CO}_2$  в слабощелочной среде, образуют карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , растущие микрокристаллы которого связывают между собой частицы заполнителя – песка, образуя между ними своеобразные «мостики» и многократно увеличивая прочность структуры. Таким образом, биоцемент – это смесь культуры уробактерий, питательного раствора для их существования, карбамида и источника ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , в качестве которого могут выступать различные соединения –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , портландцемент и др. Твердение такого цемента

происходит самопроизвольно, при нормальных (10 – 35 °С) температурах и сохранении влажных условий, необходимых для существования бактерий.

Так как работа с растворами культур бактерий не всегда удобна, то на кафедре ХТКВМ РХТУ им. Д.И.Менделеева была разработана технология получения специальной бактериальной добавки, представляющей собой смесь спор бактерий, осажденных на минеральном или органическом пористом носителе, пептона (питательного вещества для роста и развития бактерий) и мочевины. В случаях необходимости бактериальная добавка может содержать также источник водорастворимых ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Такая бактериальная добавка может легко производиться в промышленном масштабе и храниться в течение длительного времени без ухудшения своих свойств. При растворении добавки в воде споры бактерий вновь переходят в активную форму и бактериальная добавка превращается в биоцемент.

Целью данной работы явилось показать возможность использования биоцементов для получения кирпичей и блоков на основе отсева карбонатных пород Скрипинского карьера.

В качестве исходных материалов в работе была использована культура бактерий *B. Sphaericus*, полученная на кафедре биотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Бактериальная добавка была получена путем осаждения бактерий в экспоненциальной стадии развития на минеральном носителе –  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с последующей фильтрацией и сушкой продукта. Бактериальная добавка вводилась в состав карбонатного песка в количестве 1 масс. %.

В качестве исходного материала для формования карбонатных блоков использовался отсев от дробления карбонатных пород Скрипинского карьера Владимирской области без какой-либо предварительной подготовки. Модуль крупности карбонатного песка составил  $M_k = 2,8$ .

Содержание мочевины в смеси составило 1 и 3 % от массы карбонатного песка.

В качестве источника ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в работе использовались добавки  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и портландцемент в количестве 3 и 5 % от массы карбонатного песка.

Сухая смесь карбонатного песка, бактериальной добавки и источника ионов  $\text{Ca}^{2+}$  увлажнялась до постоянной влажности 12 % раствором, содержащим 3 г пептона, 2 г  $\text{NaHCO}_3$  и дополнительно 10 г мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  на 1000 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

После тщательного перемешивания из влажной смеси при давлении 100 МПа формовались образцы-цилиндры с диаметром и высотой, равной 2 см. Отформованные образцы твердели в воздушно-влажностных условиях при температуре  $22 \pm 1$  °С в течение 7 и 14 суток, после чего подвергались испытаниям.

Влияние биоцемента на прочность при сжатии карбонатных блоков представлено на рис. 1 и 2.

Установлено, что введение 3 и 5 масс. %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в состав карбонатных блоков, не содержащих бактериальной добавки, не позволяет получить материал, обладающий заметными прочностными свойствами. Прочность блоков через 7 и 14 суток твердения не превышает 1,2 МПа.

При введении в состав смеси бактериальной добавки в количестве 1 масс. % прочность материала значительно увеличивается и достигает 5,7 – 6,8 МПа при содержании мочевины в составе смеси 1 масс. % и 2,2 – 2,3 МПа при содержании мочевины в смеси 3 масс. %.

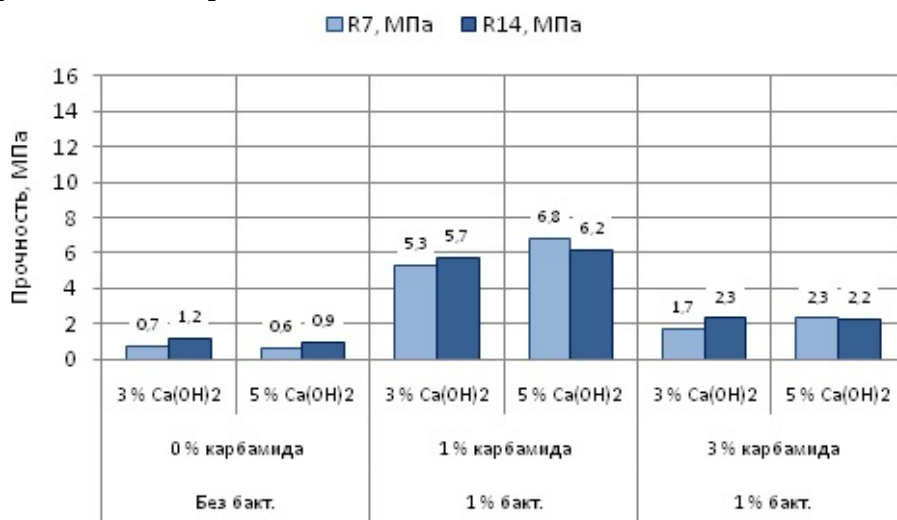


Рис.1. Влияние биоцемента на прочность карбонатных блоков (источник  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

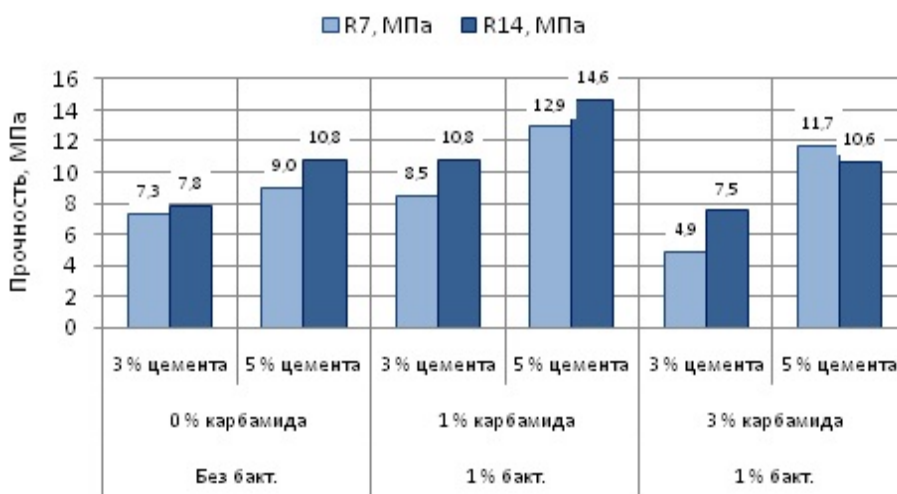


Рис.2. Влияние биоцемента на прочность карбонатных блоков (источник  $\text{Ca}^{2+}$  – портландцемент)

Портландцемент, введенный в состав смеси в количестве 3 и 5 масс.%, сам по себе, без биоцемента, способен обеспечить прочность при сжатии материала до 9,0 – 10,8 МПа, что связано с его хорошей вяжущей способностью. Однако одновременное введение бактериальной добавки приводит к еще большему повышению прочности материала, которая достигает 12,9 – 14,6 МПа и 10,6 – 11,7 МПа при содержании карбамида в смеси соответственно 1 и 3 масс.%.

Таким образом, на основе биоцементов и отсева дробления карбонатных пород Скрипинского карьера Владимирской области можно получить самозатвердевающие блоки с прочностью при сжатии до 10 – 15 МПа при содержании в них вяжущего материала (портландцемента или гидратной извести) не более 3 – 5 масс.%. Содержание мочевины в смеси не должно быть чрезмерно большим и должно составлять до 1 % от массы смеси.

На рис. 3-4 представлено влияние биоцементов на открытую пористость затвердевшего материала.

Установлено, что минимальной пористостью обладают карбонатные блоки с добавками биоцемента, содержащие в качестве источника  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или портландцемент в количестве 3 – 5 масс.% и дополнительно 1 масс.% мочевины, что очень хорошо коррелирует с результатами определения прочностных характеристик образцов.

Таким образом, использование биоцементов, содержащих споры культуры бактерий *B. Sphaericus*, питательные вещества, мочевины и источник ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или портландцемент), позволяет получить на основе отсева дробления карбонатных пород Скрипинского карьера Владимирской области самоотвердевающие кирпичи или большеразмерные блоки с прочностью до 15 МПа. Для оптимизации состава биоцемента и бактериальной добавки, а также для исследования строительно-технических свойств полученного материала (морозостойкости, коррозионной стойкости) требуется проведение дополнительных исследований.

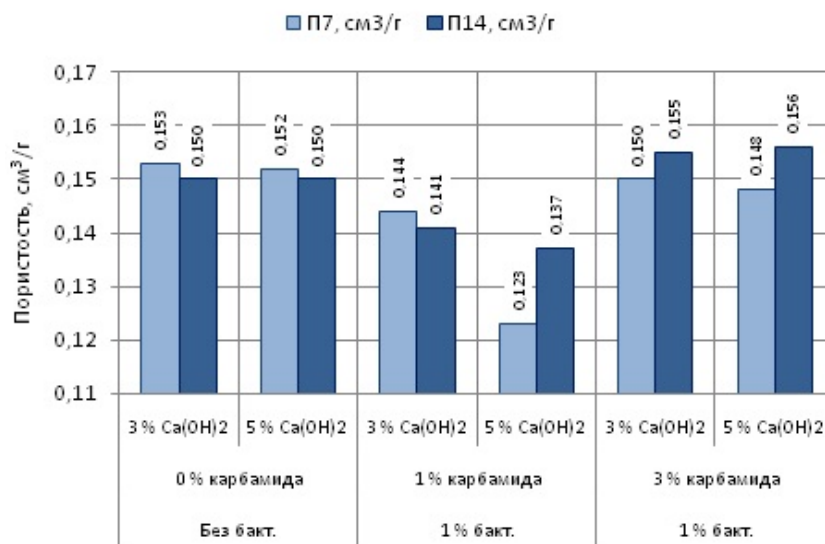


Рис.3. Влияние биоцемента на пористость карбонатных блоков (источник  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

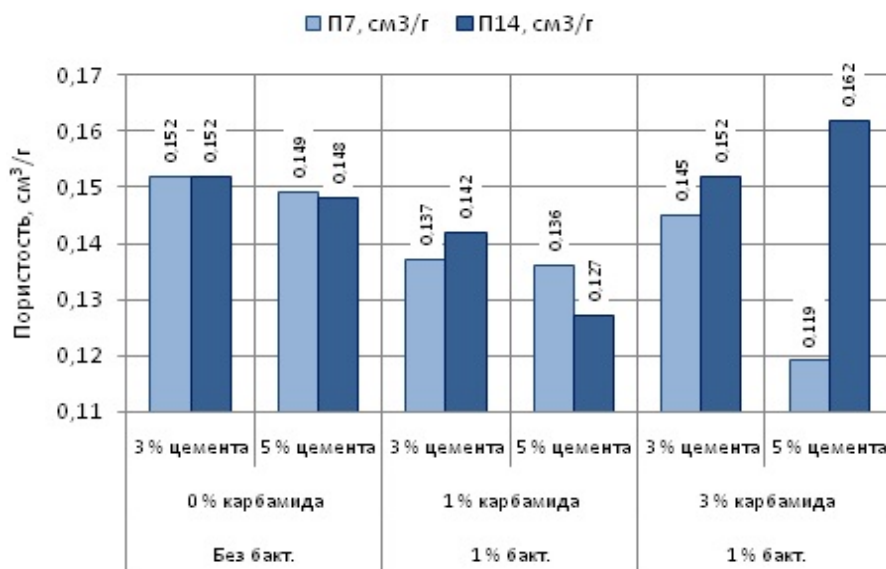


Рис.4. Влияние биоцемента на пористость карбонатных блоков (источник  $\text{Ca}^{2+}$  - портландцемент)

УДК 666.9-129.3.015

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

## СИНТЕЗ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КОРУНДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ДОБАВОК

**Атапин Андрей Александрович**, студент 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: aatarin@mail.ru;

**Зенкин Михаил Игоревич**, студент 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Макаров Николай Александрович**, д.т.н. профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

*Проведен синтез керамоматричного композиционного материала в системе «корунд – углеродные нанотрубки – эвтектическая добавка». Проанализировано влияние содержания углеродных нанотрубок, времени изотермической выдержки, а также вида добавки на свойства полученного материала. Определена добавка, позволяющая получить материал с наиболее высоким уровнем свойств, установлены дальнейшие направления работы в данной сфере.*

**Ключевые слова:** корунд, эвтектические добавки, углеродные нанотрубки, прочность, механические свойства, композиционный материал.

## SYNTHESIS OF CERAMIC COMPOSITE MATERIAL BASED ON CORUND BY USING EUTECTIC ADDITIVES

Atapin A.A., Zenkin M.I., Makarov N.A.

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

*The synthesis of ceramic composite material in the system "corundum – carbon nanotubes – eutectic additive" was carried out. The influence of the content of carbon nanotubes, the time of isothermal aging, and the type of additive on the properties of the obtained material are analyzed. An additive has been identified that makes it possible to obtain the material with the highest level of properties, and further directions of work in this field have been established.*

**Key words:** corundum, eutectic additives, carbon nanotubes, strength, mechanical properties, composite material.

Корунд – один из самых перспективных материалов для создания конструкционной керамики. Это связано с тем, что он обладает высоким уровнем таких свойств, как высокая прочность, которая, в зависимости от способа формования и добавки может быть в пределах 300 – 750 МПа [1], трещиностойкость, твердость (9 по шкале Мооса [2]). В связи с этим, создается все новые и новые виды керамики на основе корунда, в том числе и композиционные материалы. Тем не менее, серьезной проблемой является довольно высокая температура спекания данного материала, из-за чего ищут различные способы ее понижения [3].

Углеродные нанотрубки (УНТ) – относительно новый материал, который, в силу своего высокого уровня свойств, находит огромное применение во многих отраслях промышленности, например, в электронике, медицине, бронетехнике и других [4]. Одним из отличительных свойств, позволяющих использовать углеродные нанотрубки в качестве армирующего материала, является их прочность, которая может достигать величин порядка 3,5 ГПа.

Композиционный материал на основе корунда, армированный углеродными нанотрубками за счет повышенной трещиностойкости может найти свое применение как в качестве элемента комбинированной брони, так и в качестве

конструкционного материала для деталей, работающих на истирание, например, подшипников скольжения. Разработкой данного материала активно занимались за рубежом [5-8], однако в своих работах исследователи использовали дорогостоящие способы получения продукта, например, горячее прессование или же искроплазменное спекание. В данной же работе было решено использовать более доступный способ спекания в вакууме, а для понижения температуры спекания воспользоваться эвтектическими добавками. Таким образом в данной работе предлагается более дешевый и доступный способ получения материала для комбинированной брони или же конструкционной керамики.

В данной работе ставилось целью изучения влияния содержания углеродных нанотрубок, вида эвтектической добавки и времени выдержки на свойства полученного композиционного материала. Для реализации этой цели было решено приготовить 16 различных составов композиционного материала с двумя эвтектическими добавками в различных системах и восемью различными концентрациями УНТ. Время изотермической выдержки также варьировалось между двумя значениями. Образцы различных масс формовались полусухим прессованием, после чего их спекали в вакууме, а затем проводили анализ свойств.

Свойства материалов, полученных с добавкой в системе CaO - ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> (CZAS) представлены в таблице 1.

Согласно приведенным данным увеличение времени выдержки во всех случаях оказывает положительное влияние на степень спекания материала, поскольку происходит пусть и незначительное, но увеличение усадки, уменьшение открытой пористости и увеличение средней плотности. Однако стоит отметить отсутствие влияния времени изотермической выдержки на прочность, поскольку при одинаковых значениях содержания УНТ величины прочности примерно равны.

Введение углеродных нанотрубок в материал матрицы негативно сказывается на свойствах полученных материалов, что выражается в

увеличении открытой пористости, уменьшении средней плотности, а также уменьшении прочности материалов с увеличением содержания нанотрубок.

Свойства материалов, полученных с добавкой в системе CaO - ZnO - SiO<sub>2</sub> (CZS) представлены в таблице 2. Согласно данным, приведенным в таблице, увеличение времени выдержки оказывает положительное влияние на протекание процесса спекания, обуславливая достижение более высокого уровня таких свойств, как линейная усадка, средняя плотность и механическая прочность. Значения открытой пористости при этом значительно снижаются. Так для материалов, модифицированных углеродными нанотрубками в количестве 1,0 мас. % снижение открытой пористости произошло с 5,6 % до 3, т.е. практически, в два раза.

**Таблица 1. Свойства материалов, модифицированных добавкой в системе CaO - ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>**

Содержание УНТ, мас. %	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность, МПа
Время выдержки – 3 часа				
0	19,4 ± 0,1	5,1 ± 0,5	3,54 ± 0,04	225 ± 18
0,1	19,2 ± 0,4	8,7 ± 2,1	3,47 ± 0,05	201 ± 37
0,2	19,1 ± 1,1	6,7 ± 0,5	3,50 ± 0,03	152 ± 37
0,3	19,3 ± 2,9	8,8 ± 0,2	3,47 ± 0,04	205 ± 16
0,4	19,5 ± 0,2	8,5 ± 1,3	3,47 ± 0,01	194 ± 13
0,5	19,1 ± 0,1	9,5 ± 1,0	3,44 ± 0,02	151 ± 7
0,7	19,1 ± 0,2	10,4 ± 2,5	3,40 ± 0,05	178 ± 9
1,0	19,6 ± 0,1	7,9 ± 0,6	3,46 ± 0,01	177 ± 4
Время выдержки – 4 часа				
0	19,4 ± 0,1	4,4 ± 2,2	3,55 ± 0,05	212 ± 18
0,1	19,2 ± 0,4	7,7 ± 0,1	3,50 ± 0,04	221 ± 9
0,2	19,3 ± 0,2	6,6 ± 0,1	3,52 ± 0,05	158 ± 21
0,3	19,2 ± 0,3	8,6 ± 1,4	3,53 ± 0,04	198 ± 43
0,4	19,7 ± 0,3	7,6 ± 1,3	3,52 ± 0,04	207 ± 25
0,5	19,4 ± 0,2	8,0 ± 0,9	3,46 ± 0,05	154 ± 20
0,7	19,2 ± 0,3	10,7 ± 1,4	3,47 ± 0,10	201 ± 19
1,0	19,9 ± 0,1	6,6 ± 0,9	3,49 ± 0,02	172 ± 13

**Таблица 2. Свойства материалов, модифицированных добавкой в системе CaO - ZnO - SiO<sub>2</sub>**

Содержание УНТ, мас. %	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность, МПа
Время выдержки – 3 часа				
0	21,5 ± 0,1	1,2 ± 1,1	3,65 ± 0,03	247 ± 9
0,1	21,8 ± 0,3	1,8 ± 0,7	3,64 ± 0,02	240 ± 26
0,2	21,8 ± 0,3	1,3 ± 0,4	3,63 ± 0,01	270 ± 11
0,3	21,8 ± 0,9	2,3 ± 0,8	3,61 ± 0,05	248 ± 33
0,4	21,4 ± 1,4	3,1 ± 0,9	3,58 ± 0,01	244 ± 23
0,5	21,2 ± 0,4	4,9 ± 0,4	3,56 ± 0,02	234 ± 11
0,7	21,5 ± 0,6	3,8 ± 0,7	3,57 ± 0,05	235 ± 9
1,0	21,5 ± 0	5,6 ± 0,1	3,54 ± 0,05	217 ± 27
Время выдержки – 4 часа				
0	21,9 ± 0,2	1,0 ± 0,8	3,65 ± 0,05	250 ± 16
0,1	22,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	3,66 ± 0,02	265 ± 22
0,2	22,0 ± 0,3	0,9 ± 0,4	3,66 ± 0,01	280 ± 28
0,3	22,0 ± 0,4	1,3 ± 0,7	3,62 ± 0,04	248 ± 27
0,4	22,2 ± 0,7	1,3 ± 0,5	3,62 ± 0,04	269 ± 9
0,5	21,7 ± 0,4	2,5 ± 0,9	3,59 ± 0,02	249 ± 17
0,7	21,9 ± 0,2	1,6 ± 0,1	3,62 ± 0,02	262 ± 16
1,0	22,0 ± 0	3,0 ± 0,4	3,59 ± 0,05	228 ± 34



Введение углеродных нанотрубок оказывает неоднозначное влияние на свойства материалов. Для начала рассмотрим их влияние на керамические свойства. При сравнении материалов, время изотермической выдержки которой составляло 3 часа, наблюдается тенденция к ухудшению таких свойств как открытая пористость и средняя плотность при внесении в состав композиционного материала углеродных нанотрубок. Кроме того, при росте содержания нанотрубок также наблюдается деградация свойств, хотя эта тенденция не столь выражена в случае малых концентраций армирующего компонента. При сравнении материалов, обжиг которых проводился при 4 часах выдержки, внесение углеродных нанотрубок в малых концентрациях оказывает положительное влияние на керамические свойства, что выражается в увеличении величины средней плотности и уменьшении величины открытой пористости, которая даже приближается к нулевым значениям. Однако после достижения наивысших значений характеристик при содержании углеродных нанотрубок в количестве 0,2 мас % наблюдается деградация свойств, выражающаяся в снижении величины средней плотности и увеличении открытой пористости. Стоит отметить, что в данном случае наблюдается повышение уровня свойств материала, содержащего углеродные нанотрубки, по сравнению с материалом, их не содержащим. Величины усадки, в данном случае, не использовались для анализа, поскольку отмечается их постоянство при увеличении содержания углеродных нанотрубок. С механическими же свойствами обстоит несколько иная ситуация. Введение в материал углеродных нанотрубок также первоначально оказывает положительное влияние на прочность, однако после достижения некоторого содержания углеродных нанотрубок эта тенденция сменяется негативной. Стоит отметить, что для материалов, время изотермической обработки которых составляет 3 часа, положительное влияние содержания углеродных нанотрубок на прочностные характеристики ограничивается 0,3 мас. %, после чего наблюдается деградация прочности ниже уровня материала, не модифицированного углеродными нанотрубками. В то же время для материалов, время изотермической обработки которых составило 4 часа, деградация прочности ниже уровня свойств материала, не содержащего углеродные нанотрубки, отмечается только при превышении концентрации нанотрубок более 0,7 мас. %. Однако в обоих случаях возрастание прочности наблюдается лишь для материалов, модифицированных углеродными нанотрубками в количестве не превышающим 0,2 мас. %, после чего наблюдается деградация прочностных характеристик.

#### **Заключение**

На основании анализа полученных результатов можно сделать вывод о невозможности применения добавки системы CZAS для синтеза

композиционных материалов «корунд – углеродные нанотрубки», поскольку введение углеродных нанотрубок в материал данного состава резко снижает уровень свойств исследуемых композитов. Однако же добавка в системе CZS подходит для синтеза композиционных материалов «корунд – углеродные нанотрубки – эвтектические добавки». Это утверждение основано на выявлении улучшения свойств композиционных материалов, обжигаемых в течение 4 часов. Кроме того, увеличение механической прочности, средней плотности и снижение открытой пористости материалов, содержащих углеродные нанотрубки в количестве, не превышающим 0,2 мас. %, дает основание сделать заключение о положительном влиянии углеродных нанотрубок на протекание процесса жидкофазного спекания при использовании добавки указанного состава. Следовательно, дальнейшие исследования указанного композиционного материала, модифицированного данной добавкой эвтектического состава, перспективно с точки зрения получения плотноспеченного композита, применяемого в качестве конструкционного материала.

#### **Список литературы**

1. Ханамирова А. А. Влияние условий получения гидроксидов и оксидов алюминия на спекание и свойства керамики // Химический журнал Армении. 2007. № 4. С. 664 - 676.
2. Кидяров Б. И. Взаимосвязь «состав – температура плавления - твердость» простых и бинарных оксидных кристаллов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2010. Т.7. № 4. С. 39 – 44
3. Плетнев П. М., Непочатов Ю. К., Маликова Е. В., Богаев А. А. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками // Известия Томского политехнического университета. 2015. Т. 326. № 3 С. 40 – 49
4. Грибачев В. Технология получения и сферы применения углеродных нанотрубок // Коспоненты и технологии. 2008. № 12. С. 135 – 138
5. Wei T., Fan Z., Luo G., Wei F. A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness // Materials letters. 2008. V.62. № 4-5. P. 641 – 644
6. Ahmad I., Unwin M., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y.Q. Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations // Composites Science and Technology. 2010. V.70. P. 1199 – 1206
7. Zhang S. C., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Yadlowsky E. J. Pressureless sintering of carbon nanotube–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites // Journal of the European Ceramic Society. 2010. V.30. P. 1373 – 1380
8. Bakhsh N., Khalid F. A., Hakeem A. S. Synthesis and characterization of pressureless sintered carbon nanotube reinforced alumina nanocomposites // Materials Science & Engineering A. 2013. V.578. P. 422 – 429

УДК 666.9-4

Ахметжанов А. М., Потапова Е. Н.

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЦЕМЕНТА

**Ахметжанов Азат Мухаррямович**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Потапова Екатерина Николаевна**, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и высокотемпературных материалов, email: cement@gctu.ru.

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

*Увеличение долговечности изделий и конструкций на основе цемента является одной из приоритетных областей научных исследований. Использование пластифицирующих добавок позволяет повысить долговечность бетонных конструкций. В работе проведены исследования свойств составов на основе цемента с добавлением пластифицирующих добавок и образцах, изготовленных на их основе. Были подобраны оптимальные концентрации добавок.*

**Ключевые слова:** цемент, долговечность, пластифицирующие добавки.

## INFLUENCE OF PLASTICIZING ADDITIVES ON DURABILITY OF PRODUCTS BASED ON CEMENT

Akhmetzhanov A.M., Potapova E.N.

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

*Increasing the durability of products and structures based on cement is one of the priority areas of scientific research. The use of plasticizing additives makes it possible to increase the durability of concrete structures. In the work, the properties of compositions based on cement with the addition of plasticizing additives and samples made on their basis were studied. Optimal concentrations of additives were chosen.*

**Keywords:** cement, durability, plasticizing additives.

Во многом, долговечность возводимых сооружений зависит от пропорций и качества основных компонентов смеси, а также от используемых добавок, улучшающих свойства бетона. На практике преждевременное разрушение бетонных конструкций считается довольно частым явлением. Физико-механические свойства и структура капиллярно-пористых материалов постепенно изменяются и, что в конечном итоге, приводит к неминуемому разрушению конструкций, в частности под влиянием циклического действия окружающей среды [1].

На сегодняшний день получение механически прочных и долговечных материалов является одним из наиболее приоритетных направлений научных исследований в частности при строительстве в климатических условиях, для которых характерны пониженные температуры и высокая влажность. Одним из критериев долговечности является высокая морозостойкость, то есть способность цементного камня противостоять попеременному замораживанию и оттаиванию в насыщенном водой состоянии. Для обеспечения повышенной морозостойкости строительным материалам, активно используют различные функциональные добавки [2].

Для получения долговечных бетонных конструкций необходимо максимально снизить количество воды для затворения цемента, не нарушая при этом нормального протекания процесса гидратации. На практике, для этого чаще всего

используют добавки – суперпластификаторы способные значительно снизить водопотребность цементного теста, обеспечивая при этом улучшение строительных и физико-механических свойств.

Поэтому целью данной работы являлась разработка составов цемента, содержащих оптимальное количество пластифицирующих добавок, проведение испытаний образцов, приготовленных на основе данных составов, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В работе использовались следующие пластифицирующие добавки производства химического предприятия BASF:

- Rheobuild 1000 (СП-1) – на основе нафталинсульфоната;
- Glenium 116 (СП-2) – на основе поликарбоксилатного эфира
- Glenium ACE 430 (СП-3) – на основе поликарбоксилатного эфира;
- Pozzolith MR 55 (СП-4) – добавка на основе лигносульфоната.

Концентрации суперпластификаторов были выбраны из ранее проведенных исследований [3].

На начальном этапе работы была определена нормальная густота составов на основе цемента с добавлением суперпластификаторов в концентрации от 0 до 3,0 % по массе сухого цемента составов (табл. 1).

Таблица 1. Нормальная густота составов

Добавка	Содержание добавки, %								
	0	0,1	0,3	0,7	1,0	1,6	2,0	2,5	3,0
СП-1	32,0	32,0	31,0	30,0	30,0	28,0	25,0	24,5	24,5
СП-2		32,0	31,5	30,0	30,0	29,5	29,0	28,0	27,0
СП-3		31,5	31,0	28,0	27,0	26,5	26,0	25,0	25,0
СП-4		31,5	30,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0

По данным эксперимента наиболее выраженным водоредуцирующим действием обладают добавки СП-1 и СП-3. При добавлении СП-1 в малых концентрациях (до 1,0 %) нормальная густота цементного теста снижается с 32 до 30 %. При дальнейшем увеличении содержания добавки до 3,0 % - водопотребность снижается до 24,5 %. Введение СП-2 до 1,0 % позволяет снизить количество необходимой для затворения воды с 32 до 30 %. Увеличение концентрации добавки до 3,0 % снижает нормальную густоту до 27 %. Добавка СП-3 в области концентраций добавки до 1,0 % позволяет уменьшить водопотребность до с 32 до 27 %, а при дальнейшем повышении её концентрации до 25,0 %. Действие добавки СП-4 происходит несколько иначе, введение добавки до 0,7 % позволяет снизить нормальную густоту с 32 до 28 %. Дальнейшее увеличение концентрации не оказывает влияния на водопотребность теста.

Также были определены сроки схватывания составов. Введение добавки СП-1 в концентрации до 1,6 % незначительно влияет на сроки схватывания цементного теста. Дальнейшее увеличение концентрации до 3,0 % вызывает значительное замедление сроков, как начала, так и конца схватывания. Добавка СП-2 на всем интервале концентраций способствует замедлению начала и ускорению конца схватывания. СП-3 вызывает значительное замедление начала схватывания с концентрации 0,1 % и практически не влияет на его конец. Введение СП-4 в небольших концентрациях (до 0,3 %) способствует замедлению начала схватывания, при большей концентрации начало и конец схватывания значительно ускоряются.

Строительно-технические характеристики должны повлиять на прочность образцов при сжатии (рис. 1).

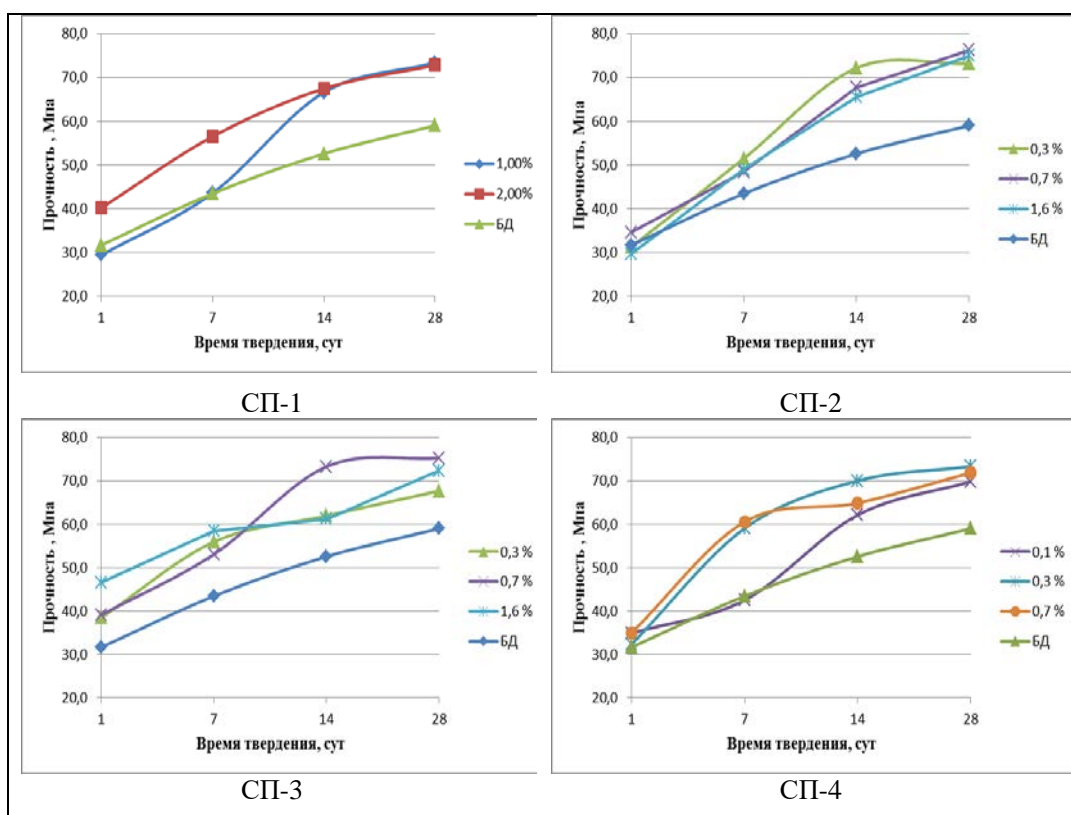


Рис. 1. Влияние пластификаторов на свойства цементного камня

Введение суперпластификатора СП-1 позволяет получить образцы с более высокой прочностью на 28 сутки, по сравнению с бездобавочным составом (прочность увеличивается с 59 до 71 МПа), при этом концентрация добавки влияет только на начальный период твердения. Добавка СП-2 улучшает физико-механические свойства цемента, начиная с 14 суток твердения образцов, и позволяет получить прочность в возрасте 28 суток - 76,3 МПа (для 0,7 % содержания добавки), по сравнению с 59 МПа для бездобавочного состава. СП-3 повышает прочностные показатели образцов уже с ранних сроков. На 28 сутки прочность повышается с 59 МПа (для бездобавочного состава) до 75,3 МПа (для концентрации добавки - 0,7 %). Введение СП-4 в концентрациях 0,3 и 0,7 % позволяет улучшить прочностные показатели на ранних этапах твердения. На 28 сутки концентрация добавки незначительно влияет на прочность образцов при сжатии и составляет 73,3 МПа для 0,3 % концентрации суперпластификатора.

Следующей стадией эксперимента было определение морозостойкости образцов по второму ускоренному методу в условиях предварительного насыщения в 5-% водном растворе NaCl в соответствии с ГОСТ 10060.0-95 [4]. Испытанию подвергались образцы, твердевшие в течение 28 суток в воздушно-влажных условиях.

Величина увеличения морозостойкости цементных образцов, при использовании пластифицирующих добавок с различным их содержанием, оценивалась по значению коэффициента морозостойкости ( $K_s$ ). Величина  $K_s$  представляет собой отношение прочности контрольных образцов (прошедших 20 циклов замораживания и оттаивания, что соответствует марке морозостойкости F150) к прочности основных образцов, не подвергающихся воздействию переменных температур и находившихся в воздушно-влажных условиях (рис. 2).

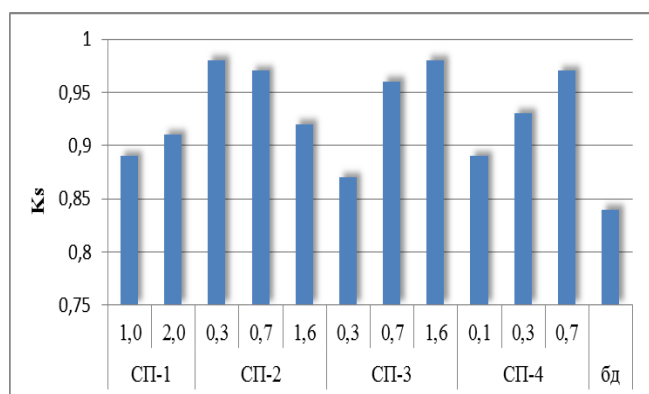


Рис. 2. Морозостойкость цементного камня после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания

Диаграмма наглядно демонстрирует превосходство составов, модифицированных пластифицирующими добавками. После 20 циклов попеременного замораживания-оттаивания,  $K_s$  цемента без применения суперпластификаторов составляет 0,84. Введение добавки СП-1 характеризуется наименьшим приростом коэффициента морозостойкости (наибольшее значение  $K_s$  для данной добавки составляет 0,94 - для концентрации 0,5%). Наиболее значительному повышению  $K_s$  способствуют добавки СП-2 (при концентрации 0,3%) и СП-3 (с концентрацией 1,6 %) с коэффициентом морозостойкости 0,98 для каждой. Добавка СП-4 также способна обеспечить высокий коэффициент морозостойкости при концентрации 0,7 % ( $K_s$  составляет 0,97).

Таким образом, проведенные исследования показали, что благодаря использованию суперпластификатора можно получить составы на основе цемента, обладающие высокой долговечностью и повышенной прочностью.

По полученным данным, оптимальными добавками можно назвать суперпластификаторы на основе поликарбоксилатного эфира с концентрациями 0,3% (для суперпластификатора СП-2) и 1,6% (для добавки СП-3).

#### Список литературы

1. Братошевская В. В., Мирсоянов В. Н., Мирсоянов Р. В. Исследование напряженного состояния в цементном камне и бетоне при отрицательных температурах/ В. В. Братошевская, В. Н. Мирсоянов, Р. В. Мирсоянов // Потенциал современной науки. - 2016. - № 5. - С. 5-7.
2. Штарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона/ Й. Штарк, Б. Вихт/Пер. с нем. - А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. - Киев: Оранта, 2004. - 301 с.
3. Корчунов И.В., Ахметжанов А.М., Потапова Е.Н. Морозостойкость цементного камня в присутствии добавок // Инвестиции строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики: материалы VII Международной научно-практической конференции. (Томск, 14-16 марта 2017 г.). - Томск, - 2017. - С.359-362.
4. ГОСТ 10060.0-95 Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования. - М.: Изд-во стандартов. - 1997. - 13 с.

УДК 691.311

Богданова А.Д., Сычева Л.И.

**СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ СМЕСЕЙ**

**Богданова Алина Дмитриевна**, студентка 4 курса кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, e-mail: Bogdalinal@gmail.com;

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

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

125047 Москва, Миусская пл., 9

*Приготовлены гипсовые смеси на основе  $\alpha$  и  $\beta$  полуhydrата сульфата кальция. Определены их строительно-технические свойства. Изучено влияния модифицирующих добавок на свойства гипсовых смесей.*

**Ключевые слова:** гипсовые вяжущие вещества, формовочный гипс, добавки, прочность.

**PROPERTIES OF GYPSUM MIXTURES**

Bogdanova A.D., Sycheva L.I.

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

*Gypsum mixtures based on  $\alpha$  and  $\beta$  calcium sulfate hemihydrate are prepared. Their construction and technical properties are determined. The influence of modifying additives on the properties of gypsum mixtures was studied.*

**Key words:** gypsum binders, molding gypsum, additives, strength.

Гипсовые вяжущие широко используются не только в составе строительных смесей, но также находят применение в качестве формовочного гипса, для изготовления форм, необходимых в металлургии для производства деталей, а также для отливки шликеров. Формовочный гипс состоит в основном из  $\alpha$ - и  $\beta$ -полуhydrата сульфата кальция. Главное отличие формовочного гипса заключается в более тонком помоле, такой гипс обладает постоянством свойств и большей прочностью.

Формовочный гипс и изделия из него должны соответствовать определенным требованиям. Необходимыми свойствами формовочного гипса является высокая прочность и пористость, которая обеспечивает при этом высокое водопоглощение. Этого можно добиться смешением  $\alpha$ - и  $\beta$ -полуhydrата сульфата кальция, так как  $\alpha$ -ПГ обеспечивает высокую прочность, а  $\beta$ -ПГ - необходимую пористость. Однако одной из проблем формовочного гипса является затруднение утилизации форм и использования их в качестве сырья для получения гипсового вяжущего, поскольку оставшиеся в порах примеси будут влиять на свойства вяжущего, ухудшая их.

Целью данной работы явилось изучение гипсовых вяжущих для получения формовочных смесей с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

**Экспериментальная часть**

На первом этапе работы было исследовано изменение характеристик гипсового камня из  $\alpha$ -ПГ и  $\beta$ -ПГ в присутствии добавок гиперпластификаторов Melment f15 и Sika Visco Crete G-2, а также тонкомолотого гипсового камня.

Важным свойством для формовочного гипса является пластичность, именно поэтому было предложено использовать данные пластификаторы, и оценить, как сильно они увеличат пластичность и снизят пористость.

Добавка тонкомолотого гипсового камня вводилась в вяжущее для того, чтобы оценить, как изменятся сроки схватывания. Эта добавка хороша тем, что химический состав затвердевшего формовочного гипса останется неизменным, что не повлияет на свойства формуемых изделий.

Добавки вводили в гипсовое вяжущее в количестве 0,3% и 0,6% от массы вяжущего.

Для исследований были выбраны высокопрочный гипс ( $\alpha$ -полуhydrат сульфата кальция) и строительный ( $\beta$ - полуhydrат сульфата кальция).  $\alpha$ -ПГ имеет нормальную плотность, равную 45 % и сроки схватывания: начало - 12:30, конец - 17:00, а у  $\beta$ -ПГ нормальная плотность равна 70%, сроки схватывания, равными: начало - 9:30, конец - 13:00 ( Таблица 1).

**Таблица 1. Сроки схватывания и нормальная плотность**

Вяжущее	$\alpha$	$\beta$	$\alpha+0,3\%$ гипс. Камня	$\alpha+0,6\%$ гипс. Камня	$\beta+0,3\%$ гипс. Камня	$\beta+0,6\%$ гипс. Камня	$\alpha+0,3\%$ Sika ViscoCrete G-2	$\alpha+0,6\%$ Sika ViscoCrete G-2	$\beta+0,3\%$ Sika ViscoCrete G-2	$\beta+0,6\%$ Sika ViscoCrete G-2	$\alpha+0,3\%$ Melment	$\alpha+0,6\%$ Melment	$\beta+0,3\%$ Melment	$\beta+0,6\%$ Melment
НГ, %	45	70	45	50	70	75	40	30	60	50	42	38	55	48
Сроки схв-я, мин	12,5-17	9,5-13	7,5-11	6,5-8,5	6,5-8	3,5-5,5	6,5-10,5	5,5-10	6,5-8	5,5-7,5	6-10,5	5,5-11	6,5-8,5	5,5-7,5

Использование добавки двуводного гипса в качестве ускорителя схватывания привело к резкому уменьшению сроков схватывания: у  $\alpha$ -ПГ на 5 мин, у  $\beta$ -ПГ на 6 мин. Однако водопотребность осталась такая же как и у бездобавочных вяжущих.

Известно, что добавки пластификаторов используют для снижения водопотребности гипсового вяжущего, но при этом его пластичность повышается. Водопотребность снизилась по сравнению с бездобавочным составом на 5-10%, причем пластификатор Melment f15 показал лучшие результаты, чем Sika ViscoCrete G-2. При этом добавки привели к сокращению сроков схватывания на 6 мин.

По мере твердения вяжущих, их прочность увеличивается до 7 дней. Так как водотвердое отношение выше у  $\beta$ -ПГ, соответственно его прочность ниже, чем у  $\alpha$ -ПГ. Прочность на сжатие  $\alpha$ -ПГ 6,5 МПа,  $\beta$ -ПГ – 0,3 МПа (Рисунок 1).

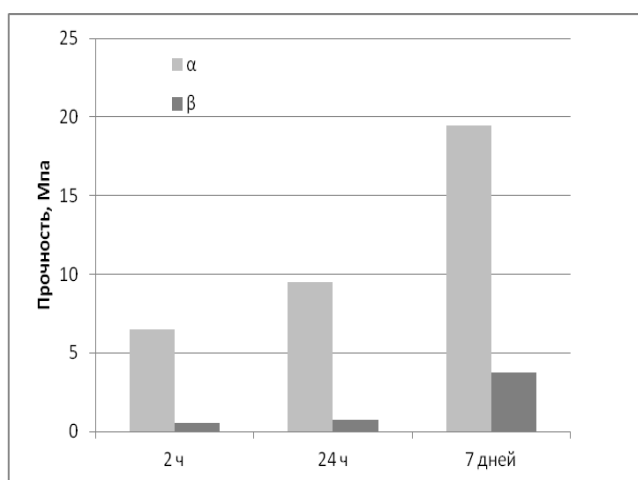


Рис. 1 Прочностные характеристики бездобавочных вяжущих

Добавка гипсового камня почти никак не повлияла на прочностные характеристики гипса.

Введение добавки пластификатора Sika ViscoCrete G-2 (0,3%; 0,6%) незначительно изменила прочность гипсового камня ( $\alpha$ -ПГ 25,67 МПа, для  $\beta$ -ПГ 3,6 МПа). При этом повышение концентрации добавки не привели к заметным изменениям (Рисунок 2 А).

В присутствии добавки Melment f15 прочность гипсового камня как в случае  $\alpha$ -ПГ, так и в случае  $\beta$ -ПГ увеличилась до 2-х раз ( $\alpha$ -ПГ 38,1;  $\beta$ -ПГ 8,1 МПа). Увеличение концентрации добавки повлияло на характеристики только  $\alpha$ -ПГ (Рисунок 2 Б).

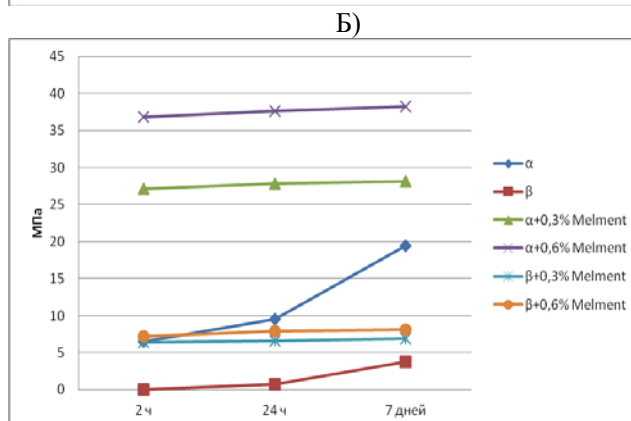
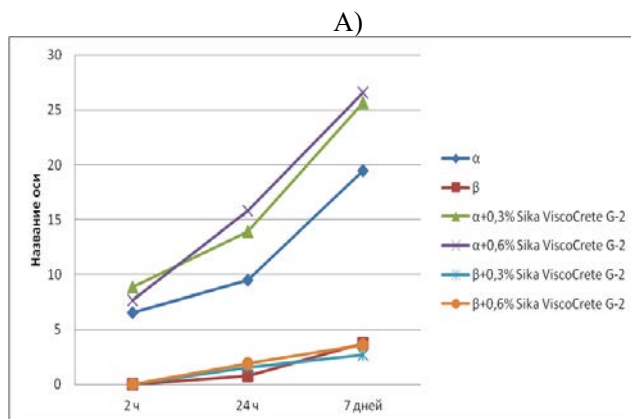


Рис.2 Прочность на сжатие гипсовых вяжущих с добавкой пластификатора А) -Sika ViscoCrete G-2 , Б) -Melment f15

Определено влияние добавок на водопоглощение. Наибольшим водопоглощением обладают образцы из гипсового вяжущего  $\beta$  модификации.

Добавка молотого гипсового камня и пластификатора Sika ViscoCrete G-2 практически не повлияла на водопоглощение. В отличие от добавки Melment f15, которая уменьшила водопоглощение образцов с 13% до 10% (Рисунок 3).

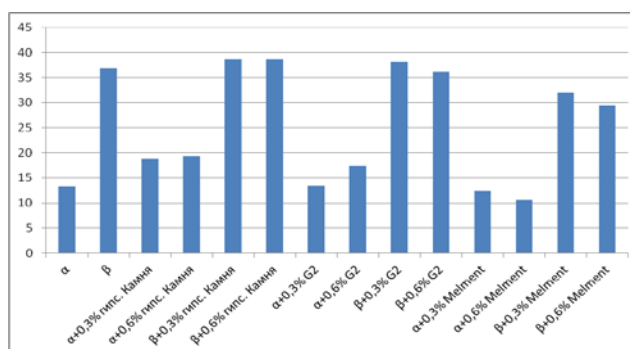


Рис. 3 Водопоглощение гипсовых вяжущих с добавками

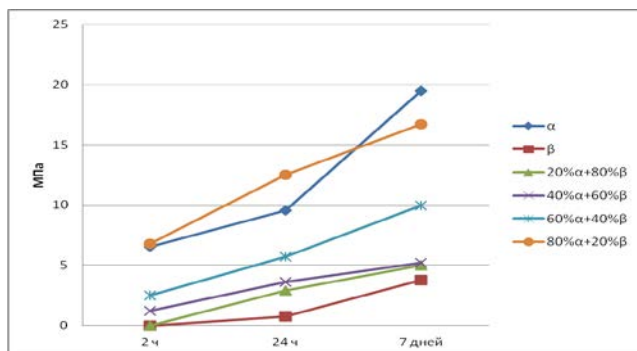
Вторым этапом работы было получение смесей  $\beta$ - и  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция, моделирующими состав формовочного гипса (Таблица 2).



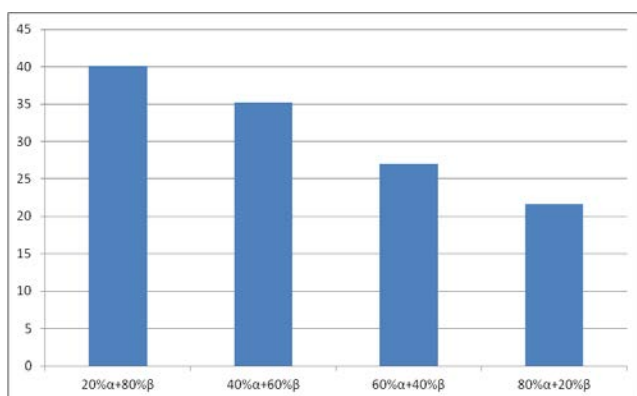
Табл. 2 Сроки схватывания и нормальная густота

Вязущее	$\alpha$ -ПГ	$\beta$ -ПГ	20% $\alpha$ -ПГ+ 80% $\beta$ - ПГ	40% $\alpha$ - ПГ+ 60% $\beta$ - ПГ	60% $\alpha$ - ПГ+ 40% $\beta$ - ПГ	80% $\alpha$ - ПГ + 20% $\beta$ - ПГ
НГ, %	45	70	68	63	56	50
Сроки схв-я, мин	12,5-17	9,5-13	8-12,5	6,5-10	6-9	6,5-9

Смешение  $\alpha$ - и  $\beta$ -ПГ сульфата кальция привело к сокращению сроков схватывания, причем чем больше количество  $\alpha$ -ПГ, тем быстрее происходит схватывание. С ростом содержания  $\alpha$ -ПГ, прочность образцов увеличивается (Рисунок 4).

Рис.4 Прочность на сжатие смесей  $\alpha$ - +  $\beta$ -ПГ

Наилучшие характеристики на сжатие и изгиб показал состав 80%  $\alpha$  + 20%  $\beta$ , 16,7 и 7,8 МПа соответственно. При этом водопоглощение возрастает с увеличением содержания  $\beta$ -ПГ (Рисунок 5).

Рис.5 Водопоглощение  $\alpha$ - + $\beta$ -ПГ

## Выводы

1. Изучены свойства гипсовых вяжущих, представленных  $\alpha$ - и  $\beta$ -полугидратами сульфата кальция.  $\alpha$ -полугидрат сульфата кальция имеет большие сроки схватывания в силу морфологии кристаллов и невысокого водотвердого отношения. Прочность  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция достигает 19,5 МПа, для  $\beta$ -полугидратами сульфата кальция 3,8 МПа.

2. Добавление тонкомолотого гипсового камня в вяжущие приводит к сокращению сроков схватывания до 5 мин. Нормальная густота и прочность вяжущих при этом не меняется.

3. Гиперпластификаторы Sika ViscoCrete G-2 и Melment f15 сократили сроки схватывания и водопотребность вяжущего, повысили прочностные характеристики гипсового камня. Максимальной прочностью характеризуются вяжущие с 0,6% Sika ViscoCrete G-2 и 0,6% Melment f15. При этом водопоглощение практически не изменилось. Эти добавки могут явиться перспективными в дальнейшем использовании для формовочного гипса.

4. Изучены свойства модельных формовочных смесей. Установлено, что по мере увеличения содержания  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция, прослеживается тенденция увеличения прочности, а с увеличением количества  $\beta$ -ПГ увеличивается водопоглощение.

## Список литературы

1. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И., Добавки в бетон. - М.: Стройиздат, 1989. - 188с.
2. Сычева Л.И. Технология гипсовых вяжущих материалов: учеб. Пособие. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. - 102 с.
3. ГОСТ 125-79: Вяжущие гипсовые. Технические условия. - М.: Издательство стандартов, 1979. - 7 с.
4. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. - М.: Издательство АСВ, 2004. - 49 с.

УДК 536.421.5, 539.4.015, 539.422.5

Аунг Чжо Мое, Н.А. Попова, Е.С. Лукин

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРУНДОВОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ $ZrO_2$ И $Al_2O_3$ - $MnO$ - $TiO_2$

**Аунг Чжо Мое** аспирант 3 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева. \*e-mail: autumnghost4@gmail.com;

**Попова Нелля Александровна** к.т.н., ст. преп. кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева.

**Лукин Евгений Степанович** д.т.н., профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева.

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

*Изучено влияние на спекание корундовой композиционной керамики добавок в системе  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ - $MnO$ - $TiO_2$ . Образцы с различным соотношением добавок (88/10/2, 78/20/2, 68/30/2) формовали одноосным полусухим прессованием при давлении 100 МПа. Спекание проводилось при различных температурах 1450/1500/1550 °С соответственно. Изучено влияние содержания добавок и температуры спекания. Определены физико-механические свойства керамики пористость, плотность и прочность при изгибе.*

**Ключевые слова:** керамика, композиционный материал, прочность, спекание, электроплавленный корунд, эвтектическая добавка,  $ZrO_2$ .

## PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF CORUNDUM COMPOSITE CERAMICS WITH $ZrO_2$ AND $Al_2O_3$ - $MnO$ - $TiO_2$ ADDITIVES

Aung Kyaw My, Popova Nellya Aleksandrovna, Lukin Evgeniy Stepanovich

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

*The influence of additives in the system  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$ - $MnO$ - $TiO_2$  on sintering of corundum composite ceramics has been studied. Samples with different ratio of additives (88/10/2, 78/20/2, 68/30/2) were formed by uniaxial semi-dry pressing at a pressure of 100 MPa. Sintering was carried out at various temperatures of 1450/1500/1550 °C, respectively. The influence of the content of additives and the temperature of sintering has been studied. The physicomachanical properties of ceramics are determined by porosity, density, and bending strength.*

**Key words:** ceramics, composite material, strength, sintering, electrofused corundum, eutectic additive,  $ZrO_2$ .

Корундовая керамика благодаря прекрасным физико-химическим, электрофизическим и другим важнейшим для керамики свойствам наиболее широко применяется в настоящее время в самых разнообразных областях техники.

Для получения корундовой керамики с высокими свойствами применяют добавку в небольших количествах окид магния который образует твердый раствор с  $Al_2O_3$ , способствуя образованию микроструктуры с изометричными кристаллами.

Для снижения температуры спекания корундовой керамики используют добавки, содержащие  $TiO_2$  и  $MnO$ . Эти оксиды образуют твердые растворы с  $Al_2O_3$  с возникновением дефектов кристаллической решетки корунда, что существенно увеличивает диффузионные процессы, приводящие к снижению температуры спекания.

В качестве добавки позволяющей существенно повысить прочность корундовой керамики, применяют частично стабилизированный диоксид циркония-ЧСДЦ. Керамика из ЧСДЦ представляет особопрочный материал, прочность которого достигает 1700 МПа при горячем прессовании и до 1100 МПа при обычном спекании на воздухе без приложения давления. Введения в состав корундовой керамики способствует повышению ее прочности и трещиностойкости.

Цель данной работы является изучение влияние на спекание и свойства корундовой керамики при одновременном введении частично стабилизированного диоксида циркония, в качестве стабилизатора 3 моль% оксида иттрия и наноструктурированного порошка эвтектического состава системы  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$ , имеющая состав 30%мас.  $Al_2O_3$ , 17%мас.  $MnO$  и 53%мас.  $TiO_2$ .

В качестве основы использовали электроплавленный корунд со средним размером зерна 10 мкм. Порошок частично стабилизированного диоксида циркония получали с применением метода гетерофазного химического осаждения путем распыления концентрированных смесей солей циркония и иттрия в осадитель. Средний размер кристаллитов составлял 20-25 нм. Порошок добавки эвтектического состава  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$ , получали термоллизом гомогенной шихты солей алюминия, магния и оксида титана при температуре 1000 °С с последующем измельчением по мокрому способу до высокодисперсного состояния (D50-1,5 мкм). Компоненты композиционного корундового материала, диоксид циркония и эвтектика системы  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$  перемешивали по мокрому способу на валковой мельнице в тефлоновых барабанах. Составы композиций приведены в таблице 1.



Таблица 1. Составы композиций оксид алюминия-диоксид циркония-эвтектическая добавка

состав	Концентрация исходных компонентов, мас.%		
	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Эвтектика: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -MnO
А	10	88	2
Б	20	78	2
В	30	58	2

Для приготовления формовочной массы в качестве временного технологического связующего применяли водный 5-ти % раствор поливинилового спирта в количестве 10% от массы шихты. Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Из полученной формовочной массы прессовали образцы в виде штабиков 40×6×5 мм, давление прессования 100 МПа. После прессования образцы сушили в сушильном шкафу при 80–100°С в течение 6 ч, затем обжигали на воздухе в печи с нагревателями из дисилицид молибдена. Скорость нагрева составляла 3°С/мин. Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре составляли 2 часа. Результаты определения пористости (По), средней плотности(ρ) и предела прочности при изгибе(σизг.) спеченных образцов приведены в таблице 2.

На рисунке 1 показана микроструктура

исходных порошков и шихты после смешения на валковой мельнице. Порошок ЭПК состоит из крупными кристаллами осколочной формы, средний размер которых составляет 10 мкм (см. рис. 1, б). Частицы порошка добавки мелкие и агломерированы, формируя вторичные агрегаты размером порядка 2 мкм (рис. 1, а). Частицы порошка диоксида циркония стабилизированные оксидом иттрия имеют округлую форму, слегка агломерированы, средний размер частиц 150 нм. (рис. 1в). При смешении на валковой мельнице произошло разрушение крупных агрегатов добавки и агломератов диоксида циркония на более мелкие фрагменты и отдельные частицы соответственно, как показано на рис. 1, г, где среди осколочных кристаллов ЭПК наблюдаются мелкие кристаллы эвтектической добавки и наночастиц диоксида циркония, равномерно распределенных по зернам электроплавленного корунда.

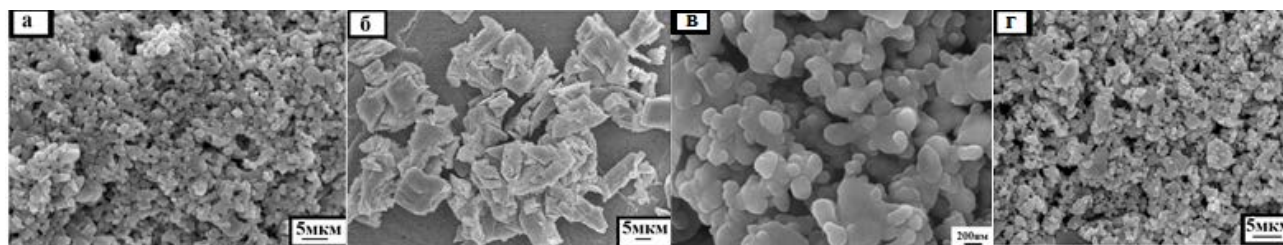


Рисунок 1 Фотографии микроструктуры порошков а) - эвтектическая добавка состава: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO, б) - электроплавленный корунд F-1000, в)-частично стабилизированный диоксид циркония, г) - шихта после смешения на валковой мельнице

Таблица 1. Свойства корундовой композиционной керамики после обжига

состав	Открытая пористость, П <sub>о</sub> %	Средняя плотность, ρ г / см <sup>3</sup>	Прочность при изгибе, σ , МПа
<i>Температура обжига 1500 ° С</i>			
А	14,8	3.49	140 ± 10
Б	11,4	3.58	155 ± 10
В	10,9	3.85	160 ± 10
<i>Температура обжига 1550 ° С</i>			
А	5,8	3.69	180 ± 10
Б	4,5	3.87	212 ± 10
В	1,2	4,11	350 ± 10

После обжига при температуре 1450°C открытая пористость образцов всех составов составила более 20%. Образцы состава В содержащие 30 мас.% диоксида циркония, спекаются при температуре 1550°C до остаточной пористости менее 1,5%, при которых данный состав имеет достаточно высокую прочность. С увеличением содержания диоксида циркония открытая пористость образцов (Потк) уменьшается от 14,8 до 10,9 % при температуре 1500 °C и от 5,8 до 1,2 % при температуре 1550°C.. Причиной сохранения остаточной пористости в данном составе является малая подвижность границ зерен ЭПК. В составах содержащих диоксид циркония более 10% мас. и эвтектическую добавку движение границ зерен ЭПК определяется образующим эвтектическим расплавом, являющимся стоком для удаления пор. Результаты по спеканию образцов с добавкой диоксида циркония и эвтектической добавкой в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO приведены в таблице (1). Из представленных данных следует, что с увеличением температуры обжига происходит рост кристаллов диоксида циркония и удаление пор. Материал, полученный обжигом при температуре 1550°C, содержащий 30% мас. Диоксида циркония, имел по границам зерен незначительное число пор, которые образовывали полости диаметром больше размера кристаллов диоксида циркония. Средний размер кристаллов в данных образцах составлял около 3 мкм. С повышением температуры обжига с 1500 до 1550°C происходило постепенное увеличение среднего размера кристаллов с 3 до 5 мкм и удаление остаточных пор. Во всех исследованных образцах, содержащих диоксид

циркония и эвтектическую добавку аномальный рост кристаллов, не выявлен.

Таким образом, были определены физико механические свойства корундовой композиционной керамики, полученных с использованием жидкофазного спекания корундовой керамики из электроплавленного корунда с использованием дисперсного порошка в качестве добавки эвтектического состава в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO и наноструктурированного порошка частично стабилизированного диоксида циркония. Эти результаты показали, что добавки в системе ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO эффективны для уплотнения и механических свойств корундовой керамики на основе ЭПК, позволяет получить плотный материал на основе электроплавленного корунда с остаточной пористостью менее 1,4%, прочностью при изгибе более 350 МПа.

### Список литературы

1. Лукин Е.С., Попова Н.А., Здвизкова Н.И. и др. Особенности получения прочной керамики, содержащий диоксид циркония // Огнеупоры. – 1991.- № 9. – С. 5-7
2. Лукин Е.С., Попова Н.А., Здвизкова Н.И. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония // Стекло и керамика – 1993. № 9. – С. 10-13
3. Беляков А.В. Технология конструкционной керамики // ВИНТИ / Итоги науки и техники – 1998. – Т. 1. – С. 2-60
4. Андрианов Н.Т., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я. и др. Практикум по технологии керамики. 2004.

УДК 662.613.12:628.477.7

Антонова О.С., Клименко Н.Н., Делицын Л.М.

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ СИНТЕЗА БЕЗОБЖИГОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Антонова Ольга Сергеевна** – студент 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: olya.olya96@list.ru;

**Клименко Наталия Николаевна** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Делицын Леонид Михайлович** – д.г.-мн.н., г.н.с НИЦ-2 ФГБУН ОИВТ РАН

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

*В работе представлены результаты исследований пяти видов зол и шлаков топливно-энергетического комплекса, отобраны наиболее перспективные с учетом природы, физико-химических свойств, экологических и экономических аспектов. Сформулированы основные требования к сырью для синтеза безобжиговых композиционных материалов строительного назначения. Дана оценка перспективности применения техногенных отходов теплоэлектростанций в технологии получения безобжиговых щелочеактивированных материалов. Изучено влияние силикатного модуля жидкого стекла на прочность, плотность и водостойкость образцов на основе золошлаковых отходов.*

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

## ESTIMATION OF OPPORTUNITY OF USE OF ASH AND SLAG WASTES OF THE FUEL AND ENERGY COMPLEX FOR SYNTHESIS OF LOW-TEMPERATURE CURING COMPOSITE MATERIALS FOR CONSTRUCTION

Antonova<sup>1</sup> O.S., Klimenko<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 presents the results of studies of five types of fly ash and slag of the fuel and energy complex, selected the most promising ones taking into account nature, physical and chemical properties, ecological and economic aspects. The main requirements for raw materials for the synthesis of low-temperature curing composite materials for construction are formulated. An estimation is made of the prospects of using technogenic wastes from thermal power plants in the technology of obtaining low-temperature curing alkali-activated materials. The influence of the silicate module of liquid glass on the strength, density and water resistance of samples based on ash and slag was studied.*

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

Одним из определяющих факторов развития строительного материаловедения в последнее время является рост заинтересованности исследователей в ресурсо- и энергоэффективности разрабатываемых технологий и материалов. Накопление больших запасов малоиспользуемых отходов на металлургических комбинатах и золошлакоотвалах теплоэлектростанций стимулируют поиск путей их утилизации в крупнотоннажных отраслях промышленности, например, в производстве безобжиговых композиционных материалов строительного назначения.

Актуальным трендом является расширение производства бесцементных вяжущих с низкими затратами энергетических и природных минеральных сырьевых ресурсов и использованием побочных продуктов и отходов промышленности

[1]. Наиболее интенсивно ведутся исследования по разработке щелочеактивированных материалов, которые отличаются от клинкерных вяжущих химическим и минеральным составом; эффективностью в решении проблем ресурсо- и энергосбережения и отсутствием выбросов загрязняющих окружающую среду веществ, в том числе CO<sub>2</sub>; широким диапазоном сырьевой базы; повышенной стойкостью к воздействию атмосферной коррозии, химических сред, высокой температуры и радиации; широтой номенклатуры материалов на их основе и областей применения. Многие исследователи [2, 3] особенно подчеркивают экономические и экологические преимущества щелочеактивированных материалов (другое название - геополимеры), к классу которых относятся и безобжиговые материалы на основе

отходов промышленности и жидкостекольном связующем.

С точки зрения энерго- и ресурсоэффективности композиты безобжигового твердения на основе промышленных отходов и щелочных связующих являются перспективными. Эти материалы обладают комплексом технических, экономических и экологических показателей, обуславливающих повышенный интерес со стороны строительной индустрии.

Среди преимуществ щелоцеактивированных материалов можно выделить следующие: использование дешевых и недефицитных сырьевых материалов, использование несложной технологии, не требующей специального оборудования; отсутствие высокотемпературной обработки; повышенные эксплуатационные свойства (высокая прочность, морозостойкость, абразивоустойчивость). Перечисленные преимущества позволяют рассчитывать на конкурентоспособность разрабатываемых безобжиговых материалов и изделий на их основе.

Целью исследования является аттестация зол и шлаков тепловых электростанций, а также изучение реакционной активности золошлаковых отходов (ЗШО) ТЭС в условиях щелочной активации для оценки перспективности их применения и разработки критериев их пригодности в качестве основного сырьевого компонента для синтеза безобжиговых композиционных материалов строительного назначения. Для исследования выбраны следующие золошлаковые отходы тепловых электростанций: зола-унос из электрофильтра Каширской ГРЭС (г. Кашира, Московская область), зола-уноса Рефтинской ГРЭС (пос. Рефтинский, Свердловская область), зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область), золошлак из золошлакотвала Старобешевской ТЭС (пос. Новый Свет, Донецкая область) и шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область).

Вопросы влияния химического состава и физико-химических свойств сырьевых материалов на структуру и свойства щелоцеактивированных материалов весьма актуальны, поэтому результаты физико-химической аттестации исходного минерального сырья (кремнеземсодержащих промышленных отходов ТЭС) носят важный прикладной характер. Для определения химического состава исходных сырьевых компонентов использовали рентгено-флуоресцентный элементный анализ (сканирующий электронный микроскоп JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy. JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания). Для характеристики фазового состава исходного сырья и продуктов твердения безобжиговых материалов применяли рентгенофазовый анализ. Измерения проводили на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) при комнатной температуре на порошках дисперсностью 40-60 мкм. Для определения гранулометрического состава исходных порошкообразных материалов и

сырьевых смесей применяли лазерный гранулометрический анализ (лазерный дифракционный микроанализатор Mastersizer MicroVer 2.19), а также метод воздухопроницаемости (прибор Соминского – Ходакова ПСХ-11 (SP)).

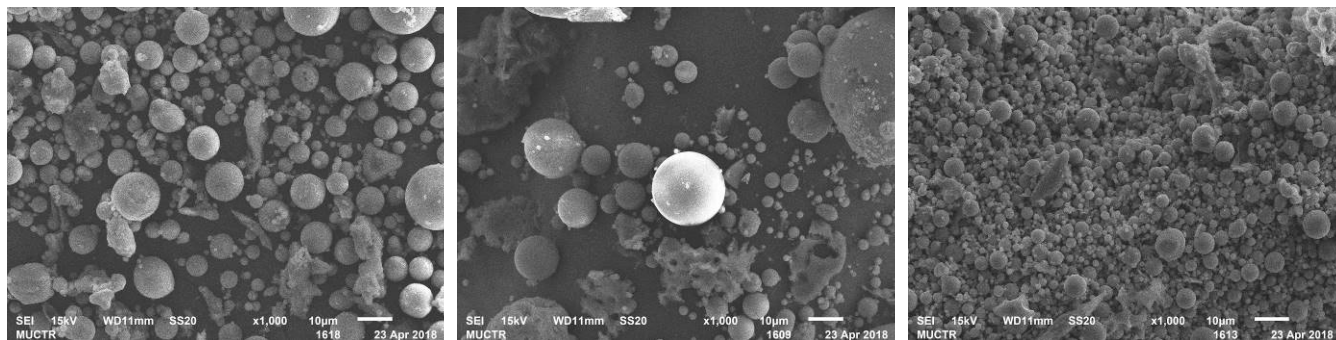
Химический, минерально-фазовый и гранулометрический состав золошлаковых отходов (ЗШО) зависят от состава минеральной части топлива, его теплотворной способности, режима сжигания, способа их улавливания и удаления, места отбора из отвалов. Топливные шлаки и золы отличаются по составу и свойствам: характерной особенностью золы-уноса является большая степень кристалличности и присутствие в ней 5-6% несгоревшего топлива, в отличие от шлаков, которые характеризуются почти полным выгоранием углерода топлива и аморфной структурой. В топках с жидким шлакоудалением шлак получают в гранулированном виде с размером частиц, варьирующимся в широких пределах: от 0,2 до 20-30 мм.

В ходе работы выполнена полная физико-химическая аттестация выбранных техногенных отходов (пяти видов золошлаковых отходов ГРЭС и ТЭС). Проведенные комплексные исследования отходов позволили представить их полную химико-минералогическую характеристику и оценить гранулометрический, химический и фазовый состав. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа все исследуемые золошлаковые отходы относятся к алюмосиликатной системе ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  до 85 %) с повышенным содержанием железа (до 10 %), невысоким содержанием щелочных и щелочноземельных компонентов (10-15 %) и примесным количеством оксида титана и серы. По химическому составу в зависимости от величины модуля основности Мо (отношение основных оксидов к кислотным) золы и шлаки подразделяют на кислые, основные и нейтральные. Выбранные ЗШО классифицируются как кислые, так как отличаются повышенным содержанием оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  и низким содержанием  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . Кислые шлаки отличаются большей вязкостью и менее склонны к кристаллизации, вследствие чего в большинстве случаев стекловидные. По результатам РФА выявлено, что минерально-фазовый состав исследуемых ЗШО в основном представлен аморфными фазами силикатного и алюмосиликатного состава и отличается невысоким содержанием следующих кристаллических фаз: кварц, полевой шпат, муллит, силикаты кальция. Золы также содержат небольшое количество органических включений (несгоревшее топливо). Шлаки, по сравнению с золами, практически не содержат органических остатков и гораздо менее кристалличны (до 95 % стеклофазы). Такой химический и фазовый состав позволяет прогнозировать гидравлическую и пуццолановую активность выбранных золошлаковых отходов.

По данным лазерной гранулометрии и электронной микроскопии все исследуемые золы

представляют собой тонкодисперсный материал, состоящий из стекловидных частиц сферической формы высокой дисперсности ( $3000-8000 \text{ см}^2/\text{г}$ ), что позволяет использовать их без дополнительного помола (рис. 1). Размер частиц в исследуемых золах находится в пределах  $0,5 - 150 \text{ мкм}$ ; средний размер частиц составляет  $50 \text{ мкм}$ . Особой дисперсностью отличается Рефтинская зола: максимальный размер частиц –  $30 \text{ мкм}$ , средний размер частиц –  $5 \text{ мкм}$ .

Шлаки состоят из более крупных частиц (до  $20 \text{ мм}$ ) и требуют дополнительного помола. Для исследования активности шлаков их подвергали помолу до значений площади удельной поверхности  $3000 - 5000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Плотность исследуемых зол колеблется в пределах  $2,40 - 2,65 \text{ г}/\text{см}^3$ ; наименьшей плотностью обладает шлак Черепетской ГРЭС –  $2,08 \text{ г}/\text{см}^3$  (метод гелиевого пикнометра).



а – зола ТЭЦ-22

б - каширская зола

в – рефтинская зола

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки исходных зол (а - зола-унос из электрофильтра Каширской ГРЭС, зола-уноса Рефтинской ГРЭС, зола из золошлакотвала ТЭЦ-22); шкала –  $10 \text{ мкм}$ .

Выбранные золошлаковые отходы подвергали щелочной активации водным раствором силиката натрия (натриевым жидким стеклом с силикатным модулем  $2,75$  и плотностью  $1300 \text{ кг}/\text{см}^3$ ). Сырьевую смесь готовили в соотношении:  $80 \% \text{ ЗШО} / 20 \% \text{ жидкое стекло}$ , формовали методом прессования и подвергали тепловлажностной обработке (пропариванию), затем проводили испытания по определению предела прочности при сжатии. Для дальнейших исследований были отобраны отходы с максимальным значением прочности, то есть отличающиеся наибольшей степенью взаимодействия с жидким стеклом: шлак Черепетской ГРЭС ( $4 \text{ МПа}$ ) и зола ТЭЦ-22 ( $5 \text{ МПа}$ ).

На следующем этапе работы изучали влияние изменения силикатного модуля натриевого жидкого стекла на физико-механические свойства композиций на основе шлака Черепетской ГРЭС и золы ТЭЦ-22. Были выбраны значения силикатного модуля  $2,75$  (исходное жидкое стекло),  $2$  и  $1$ . В случае использования шлака Черепетской ГРЭС при снижении силикатного модуля от  $2,75$  до  $1$  предел прочности на сжатие возрастает более, чем в  $10$  раз и достигает значения  $55 \text{ МПа}$ , а предел прочности при изгибе – в  $3$  раза (до  $18 \text{ МПа}$ ); образцы приобретают водостойкость. Аналогичная тенденция наблюдается для образцов на основе золы ТЭЦ-22, однако возрастание прочности происходит не так интенсивно: прочность на сжатие возрастает в  $3,5$  раза и достигает  $18 \text{ МПа}$ , прочность на изгиб – в  $1,5$  раза (до  $15 \text{ МПа}$ ), образцы приобретают водостойкость. В обоих случаях со снижением силикатного модуля наблюдается рост плотности образцов, снижение пористости и водопоглощения в  $1,5-2$  раза.

Таким образом, по результатам аттестации зол и шлаков топливно-энергетического комплекса отобраны наиболее перспективные с учетом природы, физико-химических свойств, экологических и экономических аспектов. Установлено, что наиболее важным ограничением при выборе шлаковых и золошлаковых отходов является содержание тугоплавкой кристаллической фазы. Следует использовать отходы с максимальным содержанием аморфной фазы. Изучено влияние силикатного модуля жидкого стекла на прочность, плотность и водостойкость образцов на основе ЗШО: снижение силикатного модуля от  $2,75$  до  $1$  вызывает повышение свойств вследствие более глубокой активации отходов.

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

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2018.*

#### Список литературы

1. Pacheco-Torgal F. Eco-efficient construction and building materials research under the EU Framework Programme Horizon 2020 //Construction and Building Materials. – 2014. – V. 51. – p. 151-162.
2. Provis J. L., Palomo A., Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials //Cement and Concrete Research. – 2015.
3. Provis J. L. Alkali-activated materials //Cement and Concrete Research. – 2017.

УДК 666.221.6

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

## ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ДИСПЕРСИИ

**Алексеев Роман Олегович** студент-магистр факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail: alexeev-roma@mail.ru;

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

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

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

*Исследованы алюмоборосиликатные стекла, содержащие суммарно 27 мол. % оксида лантана и оксида ниобия. При замещении оксида лантана на оксид ниобия в определенной области составов повышается показатель преломления, снижается плотность стекол и увеличивается их кристаллизационная устойчивость. Оптимизация технологических параметров позволит создавать новые оптические стекла для разработки и конструирования новых оптических, информационных и лазерных систем.*

**Ключевые слова:** оптические стекла, кристаллизация, показатель преломления, коэффициент дисперсии, плотность, оксид лантана, оксид ниобия.

## OPTICAL GLASSES WITH HIGH REFRACTIVE AND DISPERSION COEFFICIENTS

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

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

*Aluminoborosilicate glasses containing a total of 27 mol. % of lanthanum oxide and niobium oxide were investigated. When the lanthanum oxide is replaced by niobium oxide in a certain area of the compositions, the refractive index increases, the density of the glasses decreases and their crystallization stability increases. Optimization of technological parameters will allow creating new optical glasses for development and design of new optical, information and laser systems.*

**Keywords:** optical glasses, crystallization, refractive index, dispersion coefficient, density, lanthanum oxide, niobium oxide.

Стекла, содержащие оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), характеризуются особыми оптическими и спектральными свойствами. Они стали неотъемлемой частью лазерной техники, волоконной оптики, оптоэлектроники, фотоники. Важное прикладное значение этих стекол в промышленности обуславливает необходимость непрерывного совершенствования их материаловедческой базы и технологии. Функциональные возможности подобных стекол связаны как с типом допирующего РЗЭ, так и с его концентрацией. Оксиды лантаноидов, обладая уникальными спектрально-люминесцентными, парамагнитными, оптическими характеристиками, не являются стеклообразователями, слабо растворяются в матрице стекла. Это неизменно ведет к технологическим трудностям получения материала с высокой физической и химической однородностью, что связано как с возрастающей склонностью стекла к кристаллизации, так и с процессами сегрегации ионов РЗЭ. Разработчикам таких стекол всякий раз приходится находить компромисс между химическим составом основы стекла и модифицирующих добавок, предельной

концентрацией допирующего элемента и технологическими параметрами синтеза материала.

Создание таких уникальных по своим свойствам стекол востребовано при разработке и конструировании современных информационных, оптических и лазерных систем. В частности, для минимизации сферических и хроматических aberrаций в оптических системах используются стекла с высокими показателями преломления ( $n_d \geq 1,8$ ), обеспечивающие при этом высокую преломляющую силу. Высокая преломляющая способность уменьшает кривизну линзы, что, в свою очередь, уменьшает сферическую aberrацию, а также вес линзы, что критически важно при создании малогабаритных аэро и космических систем дистанционного зондирования Земли. В дополнение к сферическим aberrациям существуют цветовые aberrации (хроматические aberrации), которые обусловлены зависимостью показателя преломления от длины волны. Чтобы компенсировать цветовые aberrации, нужны стекла с разными числами Аббе (имеющие различную зависимость показателя преломления от длины волны), которые вместе образуют корректирующий элемент – апохромат [1].

Разработка высокопреломляющих стекол остается одной из главных задач оптического стеклоделия, и связано это в первую очередь с многочисленными запретами на использование свинецсодержащих компонентов и других тяжелых и радиоактивных элементов (кадмий, торий и др.), которые применяются для повышения показателя преломления большинства оптических стекол. Поэтому требуется находить новые решения, позволяющие достигать необходимых оптических характеристик не применяя соединений тяжелых металлов. Одним из таких решений стало использование соединений редкоземельных и высокополяризующих элементов. Оксид лантана хорошо зарекомендовал себя в оптическом стекловарении как компонент, повышающий преломляющую способность стекол. Сегодня известен класс лантансодержащих оптических стекол, которые помимо высокой преломляющей способности могут отличаться высоким коэффициентом дисперсии и невысокой плотностью. Тем не менее, ресурс лантановых стекол ограничивается его максимальным содержанием в составе. Известные коммерческие оптические стекла не содержат более 20 мол. % оксида лантана, что связано с повышенной кристаллизационной способностью высоколантановых стекол. Минимизировать влияние кристаллизации в таких стеклах возможно благодаря нахождению оптимальной матрицы для введения в нее большого количества оксида лантана и поиска оптимального соотношения компонентов в этой матрице. В ранних исследованиях было показано [2], что алюмоборосиликатная матрица позволяет вводить 27 мол. % оксида лантана и при этом сохранять кристаллизационную устойчивость. Другой подход к решению задачи разработки бесвинцовых высокопреломляющих стекол основан на частичном замещении оксида лантана на высокополяризующие компоненты ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ).

В настоящей работе рассматривается влияние оксида ниобия на характеристики лантан-алюмоборосиликатного стекла, выбранного в качестве матрицы для получения высокопреломляющего оптического стекла. Состав матрицы ( $\text{SiO}_2 = 21,9$  мол. %;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 14,6$  мол. %;  $\text{B}_2\text{O}_3 = 36,5$  мол. %;  $\text{La}_2\text{O}_3 = 27$  мол. %) был выбран на основании предыдущих исследований. Последовательным замещением оксида лантана на 3, 6 и 9 мол. % оксида ниобия при фиксированном содержании остальных оксидов были синтезированы опытные образцы стекол, которые не характеризуются наличием поверхностной и объемной кристаллизацией и аморфным фазовым разделением.

Для синтеза опытных образцов стекол в качестве сырьевых материалов использовали реактивы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  категории не ниже ХЧ и ЧДА. Компоненты шихты смешивались в пластиковом контейнере на валках в течение 30 мин до получения однородной смеси. Варка стекол проводилась в платиновых тиглях с расчетом шихты

на 30 г стекломассы при температуре  $1450^\circ\text{C}$  в электрической печи шахтного типа с SiC нагревателями. Длительность выдержки при максимальной температуре, соответствующей полной гомогенизации стекломассы, не превышала 2 ч. Выработка стекол осуществлялась литьем в форму на разогретую металлическую подложку. Отжиг стекол проводился в муфельной печи с выдержкой при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 4 ч и инерционным охлаждением.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученных образцов показали, что стекла рентгеноаморфны, однако образец, содержащий 6 мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  проявляет признаки метастабильной ликвации, о чем свидетельствует наличие дополнительного гало в области малых углов рассеяния (рисунок 1). Похожий эффект был получен в работе [3], где авторы указывают, что в определенном интервале концентраций  $\text{La}_2\text{O}_3$  наблюдается разделение фаз.

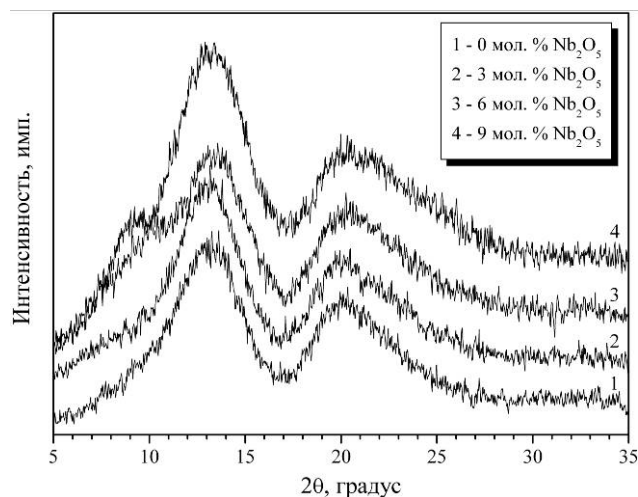


Рисунок 1. Рентгенограммы исследуемых стекол

Результаты измерений плотности, показателя преломления и ТКЛР (рисунок 2) хорошо согласуются с данными РФА. Наблюдаемый максимум этих функций попадает в область концентраций  $\text{La}_2\text{O}_3$ , для которой характерно фазовое разделение. При частичном замещении оксида лантана на оксид ниобия можно заметить тенденцию – увеличение значений показателя преломления при снижении плотности, которое наиболее наглядно выражено для стекла, содержащего 9 мол. % оксида ниобия. Коэффициенты дисперсии для полученных стекол находятся в интервале значений от 41,1 до 56,6 и закономерно уменьшаются с повышением содержания оксида ниобия. По значениям оптических постоянных исследуемые стекла можно отнести к стеклам марки сверхтяжелых кронов (СТК). Данный класс стекол часто применяется в оптическом приборостроении в качестве линз для компенсации сферических и хроматических абераций.

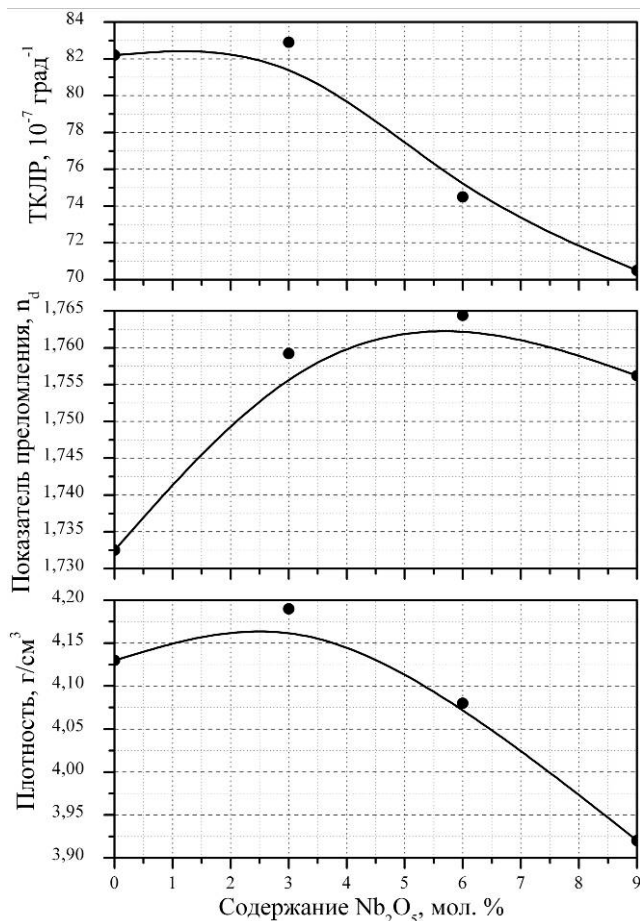


Рисунок 2. Зависимости плотности, показателя преломления и ТКЛР стекол от содержания оксида ниобия

Измерение термических и кристаллизационных свойств выполнялось с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и dilatометрическим методом. Заметное повышение кристаллизационной устойчивости наблюдается при увеличении содержания оксида ниобия в стекле (рисунок 3). В первую очередь это выражается увеличением  $\Delta T = T_c - T_g$  на величину порядка 300 °С, во-вторых снижение интенсивности экзотермических эффектов свидетельствует об изменении характера кристаллизации. Снижение кристаллизационной способности связано с уменьшением содержания в стекле оксида лантана, который входит в кристаллическую фазу. Это подтверждается данными РФА, полученными при термообработке образцов в области экзо-эффекта, где установлено наличие кристаллической фазы LaBO<sub>3</sub>.

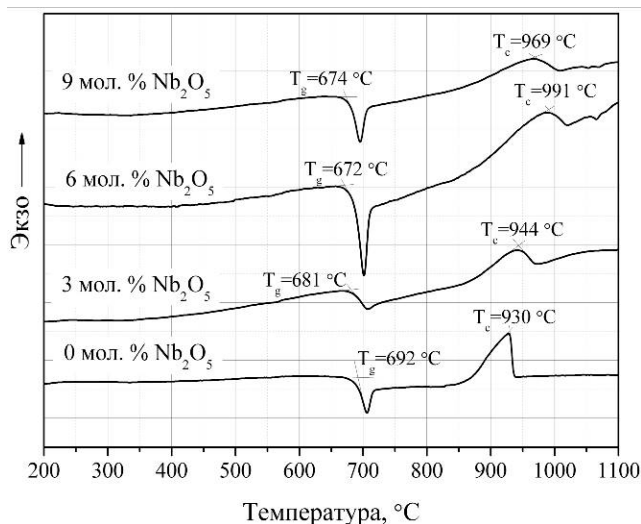


Рисунок 3. Кривые ДСК исследуемых стекол

Составы стекол характеризуются высокими значениями коэффициентов преломления (1,732 – 1,764), дисперсии (41,1 – 56,6) и значениями плотности от 3,92 до 4,13 г/см<sup>3</sup>. Оптимальные технологические параметры (температура варки 1450 °С) и низкая кристаллизационная способность исследуемых стекол позволяют реализовать эти составы в промышленных масштабах.

### Литература

1. Peter Hartmann and other. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // Applied optics. 2010. Vol. 49, No. 16. P. 157-176.
2. Алексеев Р.О., Клименко Н.Н., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Лантаналюмоборосиликатная система как основа для получения оптических стекол // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т.31, №1. С. 43-45.
3. Chakraborty I.N., Shelby J.E., Condrate R.A. Properties and structure of lanthanum borate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1984. Vol. 67, No. 12. P. 782-785.



УДК 662.613.12:628.477.7

Бабинова А.А., Клименко Н.Н., Павлушкина Т.К., Делицын Л.М.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Бабинова Александра Алексеевна** – студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: alexbabinova@mail.ru;

**Клименко Наталия Николаевна** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Павлушкина Татьяна Константиновна** – к.т.н., с.н.с. отдела новых материалов ОАО «Институт стекла»;

**Делицын Леонид Михайлович** – д.г.-мн.н., г.н.с НИЦ-2 ФГБУН ОИВТ РАН

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

ОАО «Институт стекла», Россия, Москва

ФГБУН ОИВТ РАН, Россия, Москва

*В работе представлены результаты исследований золошлаковых отходов теплоэлектростанций, сформулированы основные требования к сырью для синтеза пеноматериалов строительного назначения. Дана характеристика основных свойств зол и шлаков и оценена перспективность применения техногенных отходов теплоэлектростанций в технологии получения теплоизоляционных пеноматериалов.*

**Ключевые слова:** золошлаковые отходы, отходы теплоэлектростанций, пеноматериалы, пеностеклокристаллические материалы, зола-унос, шлак, техногенное сырье

## APPLICATION OF ASH AND SLAG WASTES OF THERMAL POWER PLANTS IN FOAM TECHNOLOGY FOR CONSTRUCTION PURPOSES

Babinova<sup>1,2</sup> A.A., Klimenko<sup>1,3</sup> N.N., Pavluchkina<sup>2</sup> T.K., Delitsyn<sup>3</sup> L.M.

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

<sup>2</sup>OJSC «Institute of Glass», Moscow, Russia

<sup>3</sup>Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*The paper presents the results of studies of ash and slag wastes of thermal power plants, formulated the main requirements for raw materials for the synthesis of foam materials for construction purposes. Characteristics of the basic properties of fly ash and slag are given and the prospect of using technogenic waste from thermal power plants in the technology of insulating foam materials is evaluated.*

**Keywords:** waste of thermal power plants, foam materials, foams based on ashes and slags, fly ash, slag, technogenic raw materials

Применение принципов энерго- и ресурсосбережения в промышленности и энергетике является залогом эффективного экономического развития государства. Требования к эффективности, экологичности и безопасности строительных материалов обуславливают развитие новых технологий и разработок в том числе в сфере производства изоляционных материалов. Пеноматериалы, такие как ячеистый бетон, минеральная вата, пеностекло, занимают лидирующее место по применению при выполнении технических задач строительства высотных зданий и сооружений, снижения массы зданий, расхода строительных материалов и топливно-энергетических ресурсов для обеспечения нормального микроклимата в помещениях. Основными преимуществами этих материалов, в первую очередь пеностекла, является низкая теплопроводность, негорючесть, высокая прочность, устойчивость к действию химических реагентов и простота в обработке. Несмотря на ряд преимуществ,

главным недостатком пеностекла, является дороговизна и дефицитность сырьевых материалов для его производства, а именно стеклобоя и стеклогранулята. В данной работе рассматривается перспективность использования золошлаковых отходов теплоэнергетики качестве альтернативного сырья для синтеза пеноматериалов.

Большой опыт отечественных [1, 2] и зарубежных [3, 4] исследований в области получения пеностекломатериалов с применением золошлаковых отходов теплоэлектростанций подтверждает перспективность этого направления как в экономическом, так и в экологическом направлениях. На сегодняшний день самый распространенный способ получения пеностекломатериалов – порошковый, включающий стадии приготовления шихты, формования заготовок (уплотнение в форме), термообработку с выдержкой при максимальной температуре, фиксацию пены и отжиг [5]. Такая технология традиционно предполагает использование

стеклянных отходов (стеклобой) или специальную варку стеклогранулята как основного компонента шихты. Стеклобой в настоящее время в нашей стране довольно дефицитный материал, и получить его в больших количествах затруднительно, что усложняет организацию крупнотоннажного производства пеностекла на основе стеклобоя. Варка специального стеклогранулята сопряжена с высокими энергозатратами, что значительно увеличивает себестоимость конечного продукта. Применение золошлаковых отходов теплоэлектростанций как альтернативного сырья способствует расширению сырьевой базы, снижению себестоимости конечного продукта, упрощению технологического процесса за счет исключения стадии варки стеклогранулята.

Целью исследования является всесторонний анализ зол и шлаков тепловых электростанций для оценки перспективности их применения как сырья в технологии пеноматериалов строительного назначения. Исследовались следующие золошлаковые отходы тепловых электростанций: зола-унос из электрофильтра Каширской ГРЭС (г. Кашира, Московская область), зола-уноса Рефтинской ГРЭС (пос. Рефтинский, Свердловская область), зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область), золошлак из золошлакотвала Старобешевской ТЭС (Донбасс) и шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область).

В настоящее время на подавляющем большинстве ТЭС топливо сжигается в пылевидном состоянии. Температура в топочной камере достигает 1200-1600°C. В пылеугольной топке происходит разделение золы: более тяжелые и легкоплавкие частицы уносятся из топки дымовыми газами и называются зола-унос. Топливный шлак и зола различаются по составу и свойствам. Характерной особенностью золы-уноса является присутствие в ней 5-6% несгоревшего топлива. Топливные шлаки, напротив, характеризуются почти полным выгоранием углерода топлива и присутствием железа в основном в закисной форме ( $Fe^{3+}$ ). Размеры частиц шлака варьируются в широких пределах: от 0,2 до 20-30 мм. В топках с жидким шлакоудалением шлак получают в гранулированном виде [2]. Химический и минерально-фазовый составы, строение и свойства золошлаковых отходов (ЗШО) зависят от состава минеральной части топлива, его теплотворной способности, режима

сжигания, способа их улавливания и удаления, места отбора из отвалов.

В ходе работы выполнена полная физико-химическая аттестация выбранных техногенных отходов (пяти видов золошлаковых отходов ГРЭС и ТЭС). Проведенные комплексные исследования отходов позволили представить их полную химико-минералогическую характеристику и оценить гранулометрический, химический и фазовый состав. Химический состав исследуемых золошлаковых материалов представлен в таблице 1.

Химический состав ЗШО влияет на режим вспенивания, температуру перехода в пиропластическое состояние, кристаллизационные свойства, вязкость и поверхностное натяжение. По химическому составу в зависимости от величины модуля основности Мо (отношение основных оксидов к кислотным) золы и шлаки подразделяют на кислые, основные и нейтральные. Выбранные ЗШО отличаются повышенным содержанием оксидов  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  и низким содержанием CaO, что позволяет классифицировать их как кислые. Кислые шлаки отличаются большей вязкостью и менее склонны к кристаллизации, вследствие чего в большинстве случаев стекловидные. Высокое содержание оксидов  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  свидетельствует о тугоплавкости отходов, что подтверждается результатами дифференциально-термической калориметрии.

Минерально-фазовый состав ЗШО в основном представлен кристаллическими и аморфными фазами силикатного и алюмосиликатного состава и включает органическую составляющую (несгоревшее топливо). Шлаки, по сравнению с золами, практически не содержат органических остатков и в основном аморфны (до 95 % стеклофазы). Обусловлено это тем, что шлаки большее время находятся в высокотемпературной зоне топки [6]. Исследуемые ЗШО отличаются невысоким содержанием кристаллических фаз, которые представлены следующими минералами: кварц, полевой шпат, муллит, силикат кальция (таблица 2). Идентификация кристаллических фаз проводилась на основании электронного каталога дифрактограмм JCDFS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) и картотеки ASTM (American Society for Testing Materials - Американского общества испытаний материалов).

Таблица 1. Составы исследуемых золошлаковых отходов

Материал	Химический состав, масс %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Зола-унос Рефтинской ГРЭС	55,5-65,5	15,5-32,5	2,0-10,0	1,0-10,0	0,8-5,0	2,0-5,0	1,0-3,0	0,7-0,9	0,7-5,0
Зола-унос Каширской ГРЭС	46,0-50,0	22,0-39,0	5,0-17,0	2,0-5,0	0,2-2,4	0,2-0,1	0,1-0,7	0,2-1,6	-
Зола-унос ТЭЦ-22	52,2-64,3	23,5-29,0	6,0-10,0	2,2-5,8	1,0-2,0	1,0-2,3	-	-	0,6-1,0
Золошлак Старобешевской ТЭС	45,0-58,0	20,0-32,0	7,0-18,0	2,0-6,0	0,4-2,5	1,5-4,0	0,5-1,5	0,4-1,5	-
Шлак Черепетской ГРЭС	61,0-56,3	22,3-30,2	4,9-12,7	1,2-4,0	0,4-1,9,0	0,5-2,7	-	0,2-0,5	-

Таблица 2. Идентификация различных кристаллических фаз золошлаковых отходов.

Материал	Вещество	№ карты	D(hkl)
Зола-унос Рефтинская ГРЭС	Al(Al <sub>1,272</sub> SiO <sub>0,728</sub> O <sub>4,864</sub> ) муллит	83-1881	3,39;3,43;2,21
Зола-унос из электрофилтра Каширская ГРЭС	SiO <sub>2</sub> – кварц Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> – алюмосиликат кальция	85-0865 83-2210	3,34;2,28;4,24 2,62;2,92;1,56
Зола из золошлакотвала ТЭЦ-22	SiO <sub>2</sub> – кварц (незначительное содержание)	85-0865	3,34;2,28;4,24
Золошлак из золошлакотвала Старобешевской ТЭС	SiO <sub>2</sub> – кварц CaSiO <sub>3</sub> – силикат кальция	86-1560 84-0655	3,34;4,26;1,82 2,98;3,32;3,52
Шлак Черепетская ГРЭС	SiO <sub>2</sub> – кварц (незначительное содержание)	85-0865	3,34;2,28;4,24

Важнейшей характеристикой золошлаковых отходов является их гранулометрический состав, насыпная и истинная плотность, так как от этого зависит склонность к расслоению и агрегации порошков, скорость и равномерность их растворения в расплаве. Гранулометрия ЗШО определяется видом топлива, его подготовкой к сжиганию, режимом сжигания, способом улавливания золы, местом отбора. При сухом удалении золы крупные частицы улавливаются циклонами, мелкие – электрофилтрами. При этом на каждом поле электрофилтра собирается определенная фракция золы. Максимальное содержание сферических стекловидных частиц имеют мельчайшие фракции золы. Чем зерна золы крупнее, тем выше в ней содержание агрегированных, шероховатых, пористых частиц. Зола-унос представляет собой тонкодисперсный материал с весьма малым размером частиц, что позволяет ее использовать для ряда производств без дополнительного помола.

По данным лазерной гранулометрии размер частиц в исследуемых золах находится в пределах 0,5 – 150 мкм; средний размер частиц составляет 50 мкм. Особой дисперсностью отличается Рефтинская зола: максимальный размер частиц – 30 мкм, средний размер частиц – 5 мкм. Шлаки состоят из более крупных частиц (до 20 мм) и требуют дополнительного помола. Плотность исследуемых зол колеблется в пределах 2,40 – 2,65 г/см<sup>3</sup>; наименьшей плотностью обладает шлак Черепетской ГРЭС (2,08 г/см<sup>3</sup>).

По результатам аттестации зол и шлаков топливно-энергетического комплекса отобраны наиболее перспективные с учетом природы, физико-химических свойств, экологических и экономических аспектов. Установлено, что наиболее важным ограничением при выборе шлаковых и золошлаковых отходов является содержание тугоплавкой кристаллической фазы. Следует использовать отходы с максимальным содержанием аморфной фазы и химическим составом, удовлетворяющим рекомендуемым условиям: CaO/SiO<sub>2</sub> ≤ 1; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5%.

Результаты физико-химической аттестации золошлаковых отходов носят важный прикладной характер. При использовании аналогичных техногенных отходов другого происхождения сравнительная оценка по химическому, фазовому и гранулометрическому составу позволит прогнозировать технологические параметры и эксплуатационные характеристики, а также их воспроизводимость, для материалов на основе этих отходов и сократить объём экспериментальной базы.

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

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2018.*

#### Список литературы

1. Портнягин Д. Г. Пеностеклокристаллические материалы из композиций стеклобоя и высококальциевых золошлаковых отходов ТЭЦ : дис. – Сибирский федеральный университет, 2012.
2. Дамдинова Д. Р. и др. Золошлаковые отходы теплоэнергетики как сырье для получения пеностекла // Bulletin of the East Siberian State University of Technology/Vestnik VSGTU. – 2016. – Т. 59. – №. 2.
3. Zhao Y. et al. Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash // Journal of hazardous materials. – 2010. – Т. 174. – №. 1-3. – С. 108-112.
4. Luo Y. et al. Preparation of sintered foamed ceramics derived entirely from coal fly ash // Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 163. – С. 529-538.
5. Шилл Ф. Пеностекло. М.: Стройиздат, 1965. – 308 с
6. Казьмина О. В. и др. Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – №. 3.

УДК 666.942.2:691.322

Боровикова С.О., Потапова Е.Н.

## ПОДВИЖНОСТЬ И УДОБОУКЛАДЫВАЕМОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК

**Боровикова Светлана Олеговна**, студентка 1 курса магистратуры факультета химической технологии вяжущих и композиционных материалов, e-mail: sveta\_borovekova@mail.ru;

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

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

*Свойства строительных растворов и бетонов в значительной степени определяются характеристиками растворных и бетонных смесей. Определяющими среди них являются подвижность и удобоукладываемость, которые можно регулировать при использовании различных функциональных добавок.*

**Ключевые слова:** бетонные смеси, функциональные добавки, подвижность, удобоукладываемость.

## MOBILITY AND FORMABILITY OF THE CEMENT PASTE IN THE PRESENCE OF ADDITIVES

Borovikova S.O., Potapova E.N.

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

*The properties of mortars and concretes are largely determined by the characteristics of mortar and concrete mixes. Defining among them are mobility and formability, which can be regulated by using various functional additives.*

**Keywords:** cement past, functional additives, mobility, formability.

Строительство - одно из ключевых отраслей. И для возведения домов или других сооружений необходимо использовать цемент, как один из основных компонентов бетонной смеси. Из цемента необходимо сделать заготовку - цементное тесто. Оно характеризуется способностью минеральных вяжущих веществ при затворении их водой или водными растворами солей образовывать массы в виде теста. Со временем цементное тесто превращается в цементный камень, который длительное время сохраняет прочность.

Качество свежезатворенного раствора определяется в первую очередь его удобоукладываемостью. Это такая способность раствора укладываться на основание тонким однородным слоем. Различают два вида удобоукладываемого раствора - «мягкий» и «жесткий». Отличие их в том, что «мягкий» раствор заполняет все неровности основания и равномерно сцепляется со всей его поверхностью, а «жесткий» - соприкасается лишь на отдельных участках [1].

Удобоукладываемость зависит [1]:

- от степени подвижности свежизготовленного раствора;
- от водоудерживающей способности, предохраняющей раствор от расслоения.

Еще одно свойство цементного раствора - это подвижность. Подвижностью называют способность смеси растекаться только за счет веса материала. Данное свойство ключевое при оценке допуска раствора к использованию на конкретном объекте.

Подвижность имеет установленную классификацию текучести. Чем более текучий бетон, тем лучше он заполняет объемную и густую арматуру в опалубках сложных конфигураций.

Растворы разделяются на малоподвижные и высокоподвижные. Первые не применяются без вибропрессования и добавления пластификаторов. Малоподвижными считаются композиции, в составе которых меньше упомянутых компонентов [2].

Подвижность смеси обозначается символом «П», который в зависимости от градаций подвижности имеет соответствующий цифровой показатель (марку). Чем выше значение марки, тем более текучий состав. Эту зависимость можно наблюдать из таблицы 1 [2].

**Таблица 1. Подвижность рабочей смеси на основе цемента**

Подвижность	Усадка конуса, см
П1	1-5
П2	5-10
П3	10-15
П4	15-20
П5	Больше 20

Так, малоподвижные композиции - от П1 до П3, а П4 и П5 обладают высокой подвижностью.

Применяются различные методы, определяющие подвижность бетонной смеси, которые различаются сложностью получения результатов. Осадка конуса - самый быстрый метод. В соответствии с ним определяется, насколько усаживается цементный раствор, предварительно сформированный в конус. Используется конусообразная металлическая форма с высотой  $300 \pm 2$  мм, малым диаметром  $100 \pm 2$  мм и большим -  $200 \pm 2$  мм, внутренним объемом 7 л [3].

На рисунке 1 представлена схема проведения данного метода [4].

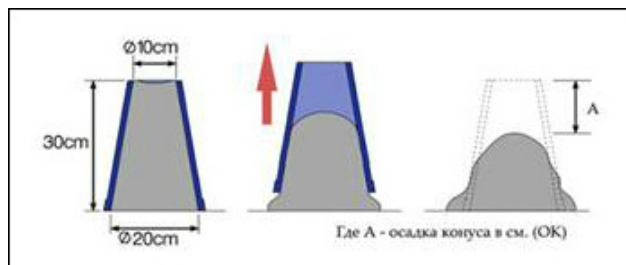


Рис.1. Схема осадки конуса бетона

Поскольку исследование заключается в разработке рабочей смеси с хорошей удобоукладываемостью и подвижностью, то данный метод необходим для проведения этой работы [5].

Для исследования был взят портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, наполнитель речной песок Богаевский 1 класса просеянный и следующие добавки: гиперпластификатор Melflux 1641 F, редиispersируемый полимерный порошок Vinnapas 5010 N.

Были составлены три рабочие смеси, для которых определили водопотребность и сроки схватывания. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства рабочей смеси на основе цемента

Состав	Содержание, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец
ПЦ	-	30	20	53
ПЦ+Melflux 1641 F	0,3	26	28	95
ПЦ+Melflux 1641 F+ +Vinnapas 5010 N	0,3 + 0,2	24	37	178
ПЦ+Песок + Melflux 1641 F	50 + 0,3	15	23	109

Данные содержания добавок и наполнителя были выбраны исходя из оптимальных значений по сравнению с другими концентрациями. Таким образом концентрация Melflux 1641 F - 0,3 %, Vinnapas 5010 N - 0,2 % и наполнителя - 50 %.

Результаты исследований показали, что введение 0,3 % гиперпластификатора Melflux 1641 F увеличивает сроки схватывания. При добавлении 0,2 % Vinnapas 5010 N наблюдается увеличение начала схватывания от 20 до 37 мин и конца схватывания от 53 до 178 мин.

Водопотребность составов по сравнению с портландцементом уменьшается, особенно у состава с содержанием 50 % речного песка. Добавление песка сокращает расход цемента и воды, что является положительной характеристикой.

На основе этих составов был проведен метод осадки конуса в лабораторных условиях. На рисунке 2 можно наблюдать полученные результаты.



Рис.2. Распływ конуса цементного теста с добавками: сверху слева - с Melflux 1641 F; сверху справа - с Melflux 1641 F и Vinnapas 5010 N; внизу - Melflux 1641 F и песок

На верхней фотографии слева видны незначительные изменения. Усадка конуса составляет 1 см и с течением времени с ним не происходило никаких изменений.

На верхней фотографии справа цементное тесто усело на 4 см (если высота конуса 6 см) и в дальнейшем, примерно через 5 мин, растеклось.

Из нижнего рисунка видно, что рабочая смесь очень подвижная, так как после снятия конуса растеклась мгновенно.

Таким образом можно сделать вывод, что подвижность и удобоукладываемость зависит от вида добавок и введения наполнителя в портландцемент. Из представленных составов наилучшими требованиями обладает рабочая смесь представленная на картинке б. На картинке а состав получился мало подвижным, есть вероятность плохого прохождения, например, через насосы. На картинке в состав является с хорошей удобоукладываемостью, но с высокой подвижностью. Нужно получить такой состав, чтобы усадка была минимальной, но само цементное тесто было удобоукладываемым.

#### Литература

1. Строительные материалы. Качество, подвижность, удобоукладываемость, водоудерживающая способность строительных растворов [Электронный ресурс] - режим доступа: <http://www.advicehouse.ru> (дата обращения: 23.04.2018).
2. Баженов Ю.М. Технология бетона: учеб. Пособие для вузов - 2-е изд., перераб. М.: Высш. шк., 1987. С. 6-15.
3. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. Национальный стандарт РФ. Испытания бетонной смеси. Часть 2. Определение осадки конуса. Москва, Стандартинформ. ГОСТ 57809 2017/EN 12350-2:2009.
4. Рисунок 1. Схема осадки конуса бетона. © Copyright 2014-2018. - режим доступа: <http://tolkobeton.ru>. (дата обращения: 23.04.2018).
5. Боровикова С. О., Торшин А. О., Потапова Е. Н. Создание пластичного состава на основе цементного вяжущего //Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - Т. 31. - №. 3 (184).

УДК 666.96

Бранькова Н.В., Кривобородов Ю.Р.

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

**Бранькова Наталья Владимировна**, студентка 1 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [minnie\\_eee@mail.ru](mailto:minnie_eee@mail.ru);

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

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

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

*Важнейшей задачей цементной промышленности в настоящее время является повышение качества цемента с одновременным снижением энергетических затрат на его производство. В данной работе представлены результаты исследований по синтезу кристаллогидратов на основе минералов глиноземистого цемента, результаты исследования по влиянию активированных микродисперсных добавок на процессы гидратации, структурообразования и твердения цемента. Определено оптимальное количество добавки гидроалюминатов кальция к портландцементу.*

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

## THE INFLUENCE OF THE HYDRO ALUMINATE ADDITIVE ON THE PROPERTIES THE PORTLANDCEMENTS

Brankova N.V., Krivoborodov Y.R.

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

*The most important task of the cement industry is now to improve the quality of cement while reducing the energy costs for its production. This paper presents the results of studies on the synthesis kristalogidratov based on aluminous cement minerals of studies on the influence of additives on activated microdispersed hydration processes of structure formation and cement hardening. The optimum amount of calcium aluminate additives to portland cement was determined.*

**Key words:** cement, hydrodynamic activation, crystalline hydrates, strength properties.

В строительстве часто возникает необходимость в интенсификации схватывания и твердения цементного теста в бетонных или растворных смесях. Добавки относятся к одному из самых универсальных, доступных способов регулирования этих процессов. Известно большое количество добавок-интенсификаторов. Эффективность тех или иных зависит от различных свойств [1].

Одним из путей повышения активности и прочности является целенаправленное формирование свойств цементного камня за счет введения добавок, оказывающих влияние на гидратацию, структурообразование и твердение цемента [2-6].

В качестве таких интенсификаторов твердения ряд исследователей предлагают использовать различные кристаллические добавки – аналогов продуктов твердения цементного камня. Эти кристаллические добавки воздействуют, главным образом, на скорость гидратации минералов портландцемента [7, 8].

Представляется интересным изучить действие добавок гидроалюминатов кальция на процессы твердения портландцемента, т.к. гидроалюминаты легко получают при взаимодействии алюминатов кальция с водой.

При выполнении работы в качестве исходных материалов использовали: портландцемент М500 Д0, минерал  $CA_2$  и алюминатный цемент

(мономинеральный) состава:  $C_{12}A_7$  – 90%,  $C_3A$  – 5%,  $CA$  – 5%, производства ОАО «Подольск-Цемент». Диалюминат кальция и мономинеральный алюминатный цемент обрабатывали в водной среде в роторно-пульсационном аппарате до полной гидратации алюминатов кальция по известной методике [9].

Соотношение твердой фазы и жидкости (дистиллированная вода) составляло 1:5. При обработке материалов в РПА пробы отбирались через 5, 10, 30, 45, 60, 85 и 100 минут. В процессе активации было отмечено повышение температуры (очевидно за счет трения) суспензии до 70 °С (после 30 минут обработки).

Отобранные пробы суспензий высушивали в сушильном шкафу СНОЛ Е5СN при 45 °С в течение 2 суток. Температуру сушки выбирали из соображений обеспечения сохранности кристаллогидратов (при большей температуре возможна их деструкция).

Анализ рентгенограмм проб, прошедших обработку в РПА, что при воздействии гидродинамической реакции синтеза гидроалюминатов кальция со временем (после 30 минут) ускоряются. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности основных дифракционных максимумов с  $d=4,84A$  (для гидроксида алюминия) и  $d=7,56A$  (для гидроалюминатов кальция состава  $C_4AH_{13}$  и  $C_3AH_6$ , рис. 1).



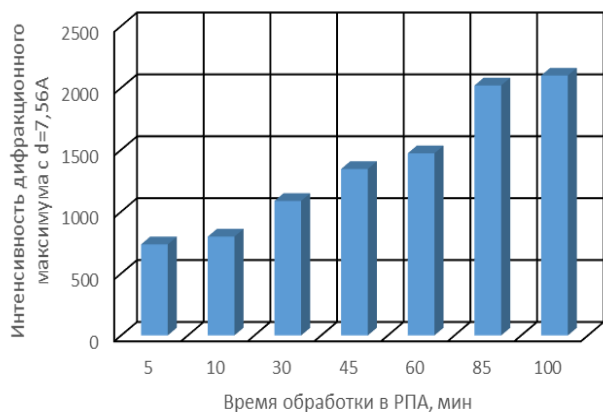


Рисунок 1 – Изменение интенсивности основной линии гидроалюмината кальция в зависимости от времени обработки минерала  $CA_2$  в РПА

В целом, необходимо отметить, что синтез гидроалюминатов кальция во всех случаях прошел не до конца. На рентгенограммах видны дифракционные максимумы с  $d=11,33; 3,5; 2,59\text{Å}$ , относящиеся к исходному минералу – диалюминату кальция. Можно сделать вывод, что следует увеличить время обработки диалюмината кальция в роторно-пульсационном аппарате, для достижения полной гидратации. Однако это технически и экономически не целесообразно (время обработки будет составлять более 2 часов).

Предпочтительнее использовать более реакционные материалы. Поэтому следующим этапом работы был синтез гидроалюминатной добавки по такой же методике из алюминатного цемента, основным минералом которого является майенит –  $C_{12}A_7$ . Этот минерал является быстрогидратирующимся, поэтому время обработки в РПА составило 10 минут.

По данным РФА на рентгенограмме практически отсутствуют основные дифракционные максимумы минерала  $C_{12}A_7$  (рис. 2) с  $d=4,9; 2,69\text{Å}$ .

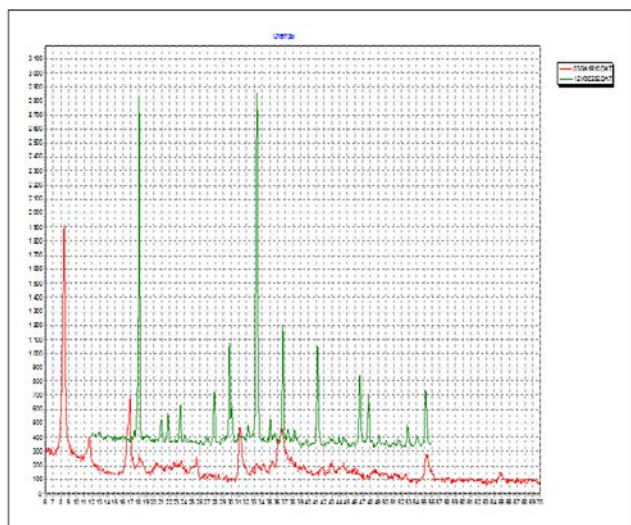


Рисунок 2 – Сравнение дифракционных спектров исходного минерала  $C_{12}A_7$  (верхняя дифрактограмма) и гидратированного (нижняя) в РПА в течение 10 минут

Основные максимумы на рентгенограмме принадлежат гидроалюминату кальция  $C_2AH_8$  ( $d = 10,46; 2,87; 2,55\text{Å}$ ). В пробе также присутствует гексагональный гидроалюминат  $C_4AH_{19}$  ( $d = 5,23; 4,46; 2,87\text{Å}$ ). Полученную добавку вводили в состав вяжущего в количестве 1-10%.

Было определено влияние гидроалюминатной добавки на водопотребность и сроки схватывания портландцемента. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Водопотребность портландцемента с добавкой гидратированного двенадцатикальцевого семиалюмината

Нормальная плотность ПЦ					
Количество добавки, %	0	3	5	7	10
Нормальная плотность, %	28,5	29,0	29,2	29,3	29,5

Добавка на основе  $C_{12}A_7$  практически не изменяет водопотребность ПЦ, так при введении 10% добавки водоцементное отношение изменяется на 1%. Гидроалюминатная добавка оказывает сильное влияние на сроки схватывания. При введении 10% добавки время начала схватывания сокращается в 5 раз, а время конца схватывания сокращается почти в 4 раза.

Таблица 2. Сроки схватывания цементного теста с добавкой гидратированного двенадцатикальцевого семиалюмината

Сроки схватывания ПЦ					
Количество добавки, %	0	3	5	7	10
Начало схватывания, мин	30	10	9	8	6
Конец схватывания, мин	125	40	40	35	30

На следующем этапе исследования определяли прочностные свойства портландцемента с добавлением  $C_{12}A_7$  гидратированном в РПА. Образцы готовили при нормальной плотности цементного теста и при фиксированном водо-твердом отношении. Испытания образцов проводились, на 1, 3, 7, 14 и 28 сутки. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Прочностные свойства портландцемента с добавкой гидратированного  $C_{12}A_7$ 

Состав цемента	Испытания на сжатие				
	Сроки твердения, сут				
	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
ПЦ	19,8	57,5	73,1	75,6	80,2
ПЦ + 3% доб.	22,2	55,2	73,1	78,4	91,5
ПЦ + 5% доб.	15,9	28,5	41,2	69,0	74,4
ПЦ + 7% доб.	9,0	39,0	38,0	72,0	67,4
ПЦ + 10% доб.	5,5	22,6	32,6	44,2	45,5

Как видно из представленных результатов существует оптимальная дозировка добавки кристаллогидратов к портландцементу. Она составляет 3%, при этой концентрации прочностные свойства портландцементного камня монотонно возрастают при твердении в течение 28 суток. При большей концентрации происходит резкое падение прочностных свойств цементного камня.

Это, очевидно, связано с образованием большего количества этtringита в твердеющей системе. Происходит расширение структуры камня и возникновение больших внутренних напряжений, что и приводит к снижению прочностных характеристик камня.

Таким образом, изучение основных строительно-технических свойств цемента показало, что оптимальное количество вводимой добавки составляет 3%. При этой концентрации сохраняются приемлемые сроки схватывания цементного теста, а прочность камня увеличивается.

#### Список литературы

1. Кривобородов Ю. Р., Кузнецова Т.В. Специальные цементы: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 64 с.
2. Гусев Б.В., Ин Иен-лян Самуэл, Кузнецова Т.В. Цементы и бетоны – тенденции развития. – М.: Научный мир. 2012. – 134 с.
3. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. – М.: МИКХиС. 2007. – 304 с.
4. Самченко, С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. Монография

/С.В. Самченко – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>.

5. Самченко С.В. Роль низкоосновных гидросиликатов кальция в синтезе прочности цементного камня // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых академических чтений РААСН. – Ч. I. – Белгород, 2001. – С.469-478.
6. Самченко С.В., Кривобородов Ю.Р. Влияние дисперсности специального цемента на структуру твердеющего камня // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2003. №5, ч. II. – С. 238-240
7. Кривобородов Ю.Р., Еленова А.А. Применение микродисперсных добавок для ускорения твердения цемента // Строительные материалы. 2016. №9. – С. 65-67
8. Кривобородов Ю.Р., Еленова А.А. Твердение цементного камня с микродисперсными добавками // Техника и технология силикатов. 2015. Т. 22. № 4. – С. 18-20.
9. Гусев Б.В., Ин Иен-Лян С., Кривобородов Ю.Р. Активация твердения шлакопортландцемента // Технологии бетонов. – М., 2012, №7-8. – С. 21-24



УДК 666.266.6.016.2

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

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ИОННОГО ОБМЕНА НА СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИТАЛЛОВ

**Воронин Владимир Михайлович**<sup>1</sup> студент бакалавриата кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

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

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

**Шахгильдян Георгий Юрьевич** к.х.н., ассистент кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

<sup>1</sup>e-mail: [voronizone@gmail.com](mailto:voronizone@gmail.com)

*В работе представлены результаты исследования влияния режима ионообменной обработки порошков литийалюмосиликатного стекла на свойства спеченных из них ситаллов. Варьируемые параметры: размер частиц и температура ионного обмена порошков стекла.*

**Ключевые слова:** порошки литийалюмосиликатного стекла, ионный обмен, спеченные ситаллы

## INFLUENCE OF ION-EXCHANGE TREATMENT TEMPERATURE ON PROPERTIES OF SINTERED LITHIUM-ALUMINA-SILICATE GLASS CERAMICS

Voronin Vladimir Mikhailovich<sup>1</sup>, Severenkov Ivan Aleksandrovich<sup>2</sup>, Stroganova Elena Evvgen'evna<sup>1</sup>, Klimenko Natal'ya Nikolaevna<sup>1</sup>, Shakhgildyan Georgiy Yur'evich<sup>1</sup>

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

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

*The results of research on influence of ion-exchange treatment temperature on sintering process and properties of lithium-alumina-silicate glass ceramics are presented in this work. Controlled parameters are: average particle size and ion-exchange treatment temperature.*

**Keywords:** lithium-alumina-silicate glass powders, ion-exchange treatment, sintered glass ceramics

Стеклокерамика литийалюмосиликатной системы (LAS) имеет высокую коммерческую ценность благодаря сочетания низкого температурного расширения, с жаропрочностью до 600 °С, и высокой термостойкостью. Ее используют для изготовления варочных панелей электроплит, зеркал телескопов и окошек в зонах высоких температур. Низкий коэффициент теплового расширения этих материалов обусловлен наличием в них твердых растворов со структурой β-кварца - фазы с анизотропным коэффициентом температурного расширения (ТКЛР). Слабо положительный ТКЛР остаточной стеклофазы в сочетании с отрицательным ТКЛР кристаллической фазы приводит к ультранизкому тепловому расширению стеклокерамики [1].

Коммерческую LAS стеклокерамику получают по стандартной технологии варки и формования стекол составов, содержащих один или несколько катализаторов, таких как TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, с

последующими термообработками для зарождения и роста кристаллов. Альтернативный путь это получение прессовок из порошков стекла, в составе которых отсутствует каталитическая добавка с последующей термообработкой - спеканием по механизму вязкого течения. Одновременное протекание и кинетика процессов спекания и кристаллизации поверхности частиц стекла приводит к формированию микроструктур с различной пористостью и фазовым составом. Успешность спекания и максимальная плотность заготовки зависят от вязкостных характеристик и количества остаточной стеклофазы

Ионообменная обработка в настоящее время чаще всего используется как метод упрочнения стекол и стеклокерамики. Этот метод основан на формировании жимающих напряжений на поверхности материала, вследствие замены ионов с малым радиусом из структуры стекла или

стеклокерамики более крупными ионами, из соответствующей ванны с расплавом соли.

В данной работе мы хотели проверить, как ионообменная обработка может быть использована для изменения поверхностных свойств порошка LAS стекла для повышения его спекаемости.

### Экспериментальная часть

Основным объектом исследования служили порошки литийалюмосиликатного стекла, на основе которого производится радиопрозрачный материал ОТМ 357 [2]. Состав стекла масс. %: SiO<sub>2</sub> (62.5-65.5); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24-26), Li<sub>2</sub>O (3.6-3.9), TiO<sub>2</sub> (4.3-5.5), ZnO (0.8-1.0), BaO (0.9-1.1).

Порошки стекол готовили следующим образом: измельчали в металлической ступке (до размера частиц <100 мкм) и в дисковом истирателе ЛДИ-65 (до размера частиц < 63 мкм) и отсеивали на две фракции: [40-60] мкм. d<sub>cp</sub> = 50 мкм (состав 1); [<40] мкм. d<sub>cp</sub> = 20 мкм (состав 2). Затем навески порошков массой 4 г подвергали ионообменной обработке в смеси с KNO<sub>3</sub> в соотношении соль/порошок, равном 2/5 в течение получаса при следующих температурах: 300°C, 350°C, 400°C, и 450°C. Порошки после ионного обмена промывали в

дистиллированной воде, сушили и прессовали с использованием связующего поливинилового спирта методом полусухого прессования при давлении 40 МПа. Третья группа заготовок для спекания состояла из 60% крупнодисперсного порошка (d<sub>cp</sub> = 50 мкм.) и 40% из мелкодисперсного порошка (d<sub>cp</sub> = 20 мкм.), причем ионному обмену подверглась только тонкодисперсная составляющая (состав 3). Отпрессованные заготовки подвергли спеканию по следующему режиму: нагрев до температуры спекания в течение часа, спекание при температуре 1250°C один час и инерционное охлаждение вместе с печью.

Для спеченных материалов определяли пористость, кажущуюся плотность и водопоглощение методом кипячения и коэффициент линейного расширения на приборе DIL 402 РС.

### Обсуждение результатов эксперимента

В результате спекания получены стеклокристаллические материалы с однородной структурой, визуально обладающие пористостью менее 20 %. При определении водопоглощения (рис. 1а), открытой пористости (рис. 1б) и кажущейся плотности (рис. 1в) были получены зависимости, характер которых определяется размером частиц.

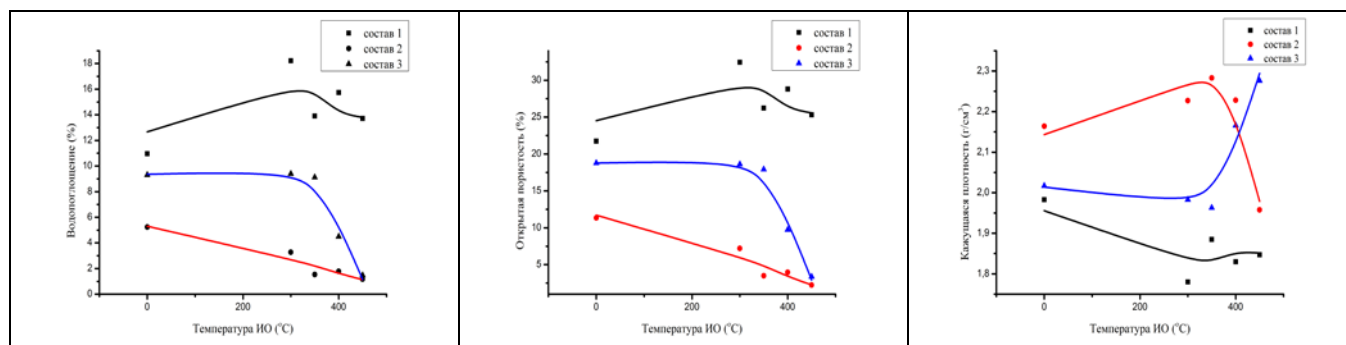


Рис. 1. Керамические свойства заготовок. Водопоглощение (слева), открытая пористость (в центре) и кажущаяся плотность (справа).

У материалов, спеченных из необработанных крупных частиц (состав 1), все показатели керамических свойств выше, чем у материалов, полученных из мелкой фракции в полтора-два раза (состав 2), средние значения имеют материалы, полученные из смеси фракций (состав 3).

С повышением температуры ионного обмена происходит снижение пористости и водопоглощения, а также соответственное повышение плотности. При этом для образцов из порошков со средним размером частиц 20 мкм все зависимости близки к линейным, за исключением кажущейся плотности (состав 2). Для образцов из порошка со средним размером частиц 50 мкм все зависимости имеют небольшой экстремум при температуре ионного обмена 350 °C (состав 1). Однако для образцов, спеченных из порошка разных дисперсностей (состав 3), наблюдается резкое снижение водопоглощения и открытой пористости и рост кажущейся плотности в области температур 300 – 350 °C практически до значений образцов, полученных на основе тонкодисперсных порошков (состав 2). Таким образом, минимальные водопоглощение на уровне 1,5 % и пористость менее 2 % были достигнуты у образцов, полученных из тонкодисперсных порошков

(состав 2), а максимальная плотность 2300 кг/м<sup>3</sup> - из смеси порошков (состав 3), для которых температура ионного обмена составляла 450 °C. По-видимому, наблюдаемые зависимости связаны с дисперсностью исходных порошков и интенсивностью процесса ионного обмена, в результате которого в из поверхностный слой внедряются катионы калия. Они облегчают процесс спекания из-за более низких температур плавления соединений калия, по сравнению с аналогичными соединениями лития.

Для подтверждения гипотезы внедрения катионов калия в состав стекла, определяли ТКЛР спеченных материалов в диапазоне температур (50-600)°C как структурно-чувствительное свойство (рис. 2). Для образцов, спеченных из порошка со средним размером частиц 50 мкм (состав 1) в результате ионного обмена значение ТКЛР возросло с 19 до 23 10<sup>-7</sup>/°C. При исследовании материалов, полученных из смеси порошков (состав 3) наблюдается аналогичная закономерность. Наблюдаемые изменения могут быть следствием как изменения состава остаточной стеклофазы из-за присутствующего в ней катиона калия, так и изменения состава кристаллической фазы, (как наблюдалось в работе [1])

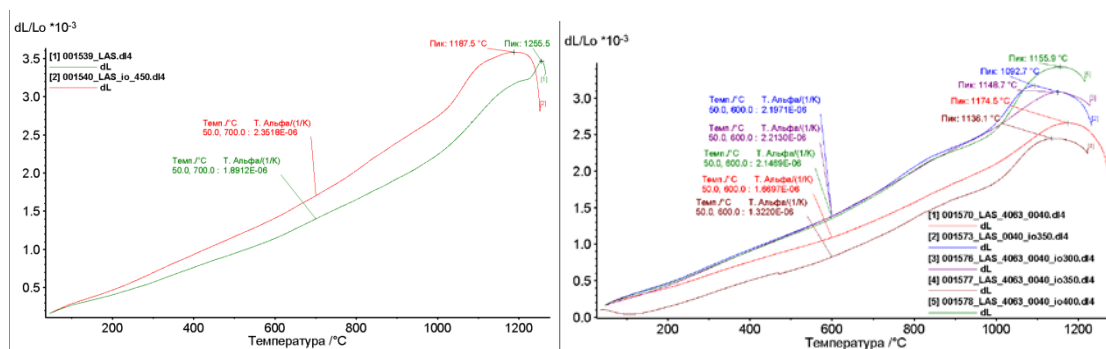


Рис. 2. Влияние дисперсности порошков литийалюмосиликатного стекла и режима ионного обмена на коэффициент термического расширения спеченных материалов (слева состав 1, ионный обмен при 450 °С, справа – состав 3, ионный обмен 300, 350 и 400°С).

Также, отдельные образцы были исследованы с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с целью регистрации присутствия катиона калия в образцах до и после ионной обработки (рис. 3)

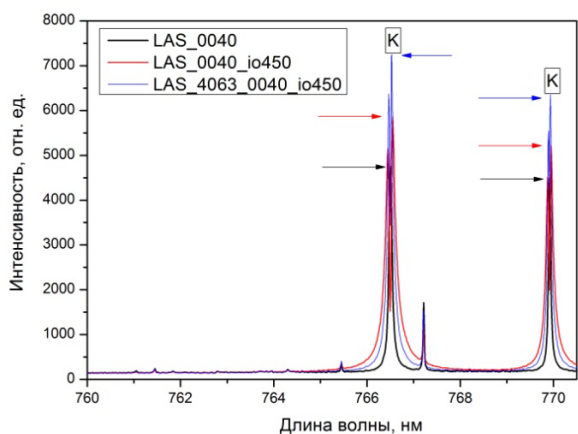


Рис. 3. Определение относительного количества ионов калия в образцах (LAS\_0040 – состав 2, необработанный; LAS\_0040\_io450 – состав 2, ионный обмен 450°С; LAS\_4063\_0040\_io450 – состав 3, ионный обмен 450°С.)

В результате, можно с уверенностью сказать, что при ионной обработке порошка LAS стекла, катионы калия внедряются в структуру, причём, с повышением температуры ионного обмена, судя по пикам (LAS\_0040 и LAS\_0040\_io450), количество калия в образцах возрастает. В дополнение был исследован образец, спеченный из смеси необработанного крупнодисперсного порошка ( $d_{cp} = 50$

мкм.) и обработанного при 450 °С мелкодисперсного порошка ( $d_{cp} = 20$  мкм.) (состав 3). Следует отметить, что интенсивность, соответствующая относительному количеству ионов калия в этом составе выше, чем у материала, спеченного на основе крупнодисперсного порошка ( $d_{cp} = 50$  мкм.) обработанного при 450 °С, т.е. интенсивность ионного в тонкой фракции гораздо выше.

### Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования, мы убедились, что ионообменная обработка порошка LAS стекла влияет процесс спекания заготовок. В общем случае, повышение температуры ионного обмена способствует снижению водопоглощения и пористости и повышению плотности. Наилучшие результаты были достигнуты на образце материала, спеченного из смеси, на 60% состоящей из необработанного крупнодисперсного порошка и на 40% состоящей из мелкодисперсного порошка, обработанного ионным обменом при 450 °С.

### Список литературы

1. Viviane O. Soares, Gustavo R. Paula, Oscar Peitl & Edgar D. Zanotto. Effect of ion exchange on the sinter-crystallisation of low expansion  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  glass-ceramics. M.: Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, April 2011, 52 (2).
2. E. I. Suzdal'tsev T. I. Rozhkova, Materials with controlled dielectric constants based on a glass ceramic of lithium alumina silicate composition. M.: Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika, No. 5, pp. 19 – 21, May, 2003.

УДК 666.1.001.5: 666.266.6.01

Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Диль И.И., Сигаев В.Н.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ С ЗАМЕНОЙ ЧАСТИ $\text{Ga}_2\text{O}_3$ НА $\text{Al}_2\text{O}_3$

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

e-mail: golubev\_muctr@mail.ru

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

**Диль Иван Иванович**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

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

*Синтезированы стекла составов  $7,5\text{Li}_2\text{O}-2,5\text{Na}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$ , где  $x = 0, 2,5, 5$  мол.%. Термообработка полученных стекол приводит к выделению в них нанокристаллов  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и иницированию люминесценции в видимой области спектра. Показано, что введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 2,5 мол.% не оказывает существенного влияния на интегральную интенсивность люминесцентные и варочные свойства.*

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

## LUMINESCENCE OF $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ GLASSES WITH PARTIAL SUBSTITUTION OF $\text{Ga}_2\text{O}_3$ FOR $\text{Al}_2\text{O}_3$

Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Dil I.I., Sigaev V.N.

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

*The glasses of compositions  $7.5\text{Li}_2\text{O}-2.5\text{Na}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$ , where  $x = 0, 2.5, 5$  mol%, were synthesized. Heat treatment of the glasses leads to  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nanocrystals precipitation and luminescence in the visible range. The addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  up to 2.5 mole% is shown to have insignificant effect on integrated intensity of luminescence and glass melting.*

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

Большая ширина запрещенной зоны является причиной низкой чувствительности  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  к природному УФ фону, что в совокупности с относительно коротким временем отклика, низким темновым и значительным световым током делает эту фазу привлекательной для разработки на ее основе солнечно-слепых конверторов [1]. Однако на зернах порошковых люминофоров происходит сильное рассеяние и преломление полезного излучения, что приводит к его большим потерям. Кроме того, применение порошковых люминофоров, например, для создания твердотельных источников света, связано с использованием клевого композита на органической основе, что ограничивает их температурный диапазон применения. В отличие от люминесцирующих нанопорошков  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , выделение этой фазы в матрице стекла позволяет получить прозрачный стеклокристаллический материал с высокой термо- и химической стабильностью. Нанокристаллы  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , как показано ранее [2], выделяются в малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах, в частности,

состава  $7,5\text{Li}_2\text{O}-2,5\text{Na}_2\text{O}-20\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$  (мол.%). Согласно нашим данным в стекле этого состава не весь  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  выделяется в кристаллическую фазу, поэтому его частичная замена на ближайший аналог,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , экономически целесообразна и позволит снизить содержание дорогостоящего компонента. При этом, разумеется, необходимо оценить влияние такой замены на варочные свойства исходных стекол и люминесцентные характеристики стеклокерамики, что осуществлено в настоящей работе.

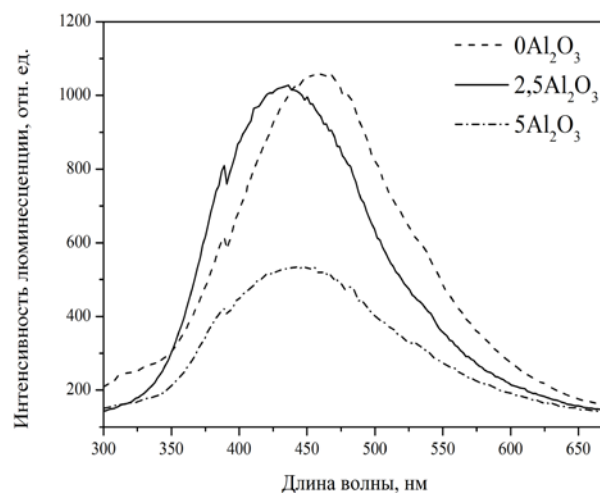
В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали следующие реактивы:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  марки «ос.ч.»,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  квалификации «х.ч.» и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  «ч.д.а.». Каждую порцию шихту рассчитывали на получение 20 г стекла. Реактивы взвешивали, с учетом их влажности и содержания основного вещества, на аналитических весах с погрешностью не более 0,001 г и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. Стекла варили в электрической печи с карбидокремневыми нагревателями в тиглях из

дисперсионно-упрочненной платины объемом ~45 мл при 1480°C в течение 40 мин. По окончании варки расплав выливали из тигля на металлическую плиту и прессовали другой стальной плитой до толщины 1,5-2 мм. Рентгенофазовый анализ порошков исходных стекол проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker). Спектры люминесценции при стационарном возбуждении в УФ области излучением ксеноновой лампы получены с применением спектрально-аналитического комплекса на базе монохроматора/спектрографа MS3504i (SOL instruments) с использованием детектора PTM-7844. Образцы помещали в жесткий держатель, обеспечивающий неизменность их расположения по отношению к щелям монохроматоров канала возбуждения и регистрации, благодаря чему ошибка измерения относительной интенсивности фотолюминесценции составляла менее 10%. Расчетные составы (мол.%) синтезированных стекол представлены в Таблице.

Таблица. Расчетные составы стекол

№ состава	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
1	7,5	2,5	20	-	35	35
2	7,5	2,5	20	2,5	35	35
3	7,5	2,5	20	5	35	35

Введение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в состав стекла №1 приводит к повышению вязкости расплава и при содержании более 5 мол.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стекла плохо провариваются и трудно формуются. Спектры люминесценции термообработанных стекол приведены на рис. 1. Спектр представляет собой суперпозицию УФ-, синей и зеленой компонент. Доминирующее синее свечение – результат излучательной рекомбинации донорно-акцепторных пар, где в качестве доноров выступают кислородные вакансии  $V_O^\bullet$ , а акцепторов – ассоциаты  $(V_O, V_{Ga})'$  [3]. Видно, что минорная УФ компонента практически полностью исчезла, а интегральная интенсивность всей полосы при введении 2,5 мол.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически не изменилась. Напротив, 5 мол.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавка в значительной степени понизила эффективность свечения. Следует отметить, что в обоих случаях наблюдается смещение максимума полосы в сторону меньших длин волн.

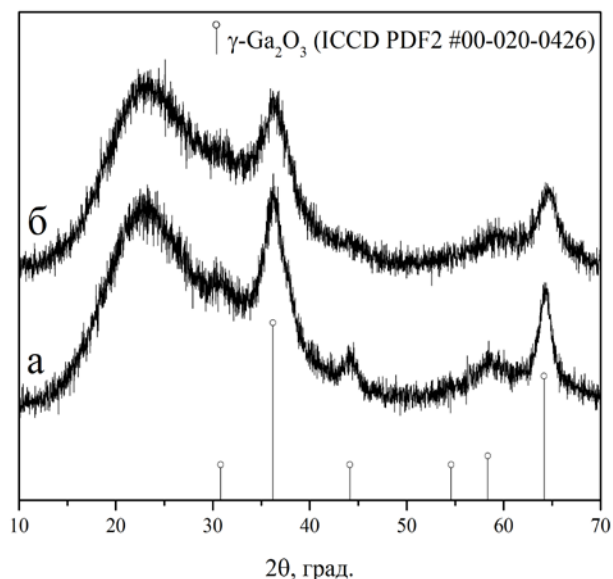
Рисунок 1. Спектры люминесценции термообработанных (680°C, 5 мин) стекол с разным молярным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Известно, что изменение расстояния между донором и акцептором влияет на положение максимума полосы синей люминесценции [4]. Действительно, энергия излучательного перехода  $E$  может быть описана уравнением [5]

$$E = E_g - (E_d + E_a) + \frac{e^2}{\epsilon r},$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $E_d$  и  $E_a$  – энергии ионизации донора и акцептора соответственно;  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $r$  – расстояние между донором и акцептором. Согласно уравнению сокращение расстояния между донором и акцептором с уменьшением размера нанокристаллов приводит к «синему сдвигу» полосы люминесценции, что и иллюстрируют спектры (рис. 1).





**Рисунок 2.** Рентгенограммы пластин термообработанных (680°C, 5 мин) стекло №1 (а) и №2 (б) и штрих-рентгенограмма  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Результаты РФА (рис. 2) подтверждают вывод об изменении размеров нанокристаллов  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  при введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и использованных условиях термообработки. Сравнение полуширины дифракционных отражений на рентгенограммах термообработанных стекло №1 и 2 свидетельствует о формировании в стекле с 2,5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанокристаллов меньшего размера. При этом, однако, относительное содержание кристаллической фазы, оцененное как отношение интегральной площади дифракционных отражений к площади всей рентгенограммы, для этих стекол примерно одинаковое. Первичным процессом, приводящим к появлению нанокристаллов, является фазовое разделение жидкостного типа [6]. Поскольку согласно имеющимся данным несмешиваемость в литиевогаллиевосиликатной системе больше, чем в литиевоалюмосиликатной [7], то при замене части  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  следует ожидать уменьшение размеров областей неоднородности и формирующихся нанокристаллов, что и подтверждает полученные нами результаты.

Таким образом, замена  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве не более 2,5 мол.% в малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах относительно

удешевляет их стоимость и не ухудшает люминесцентные свойства.

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

#### Список литературы

1. Teng Y. Self-assembled metastable  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nanoflowers with hexagonal nanopetals for solar-blind photodetection // *Adv. Mater.* 2014. 26. P. 6238-6243.
2. Sigaev V.N. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. 015708 (7pp).
3. Wang T., Radovanovic P.V. Size-Dependent Electron Transfer and Trapping in Strongly Luminescent Colloidal Gallium Oxide Nanocrystals // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 18473-18478.
4. Wang T. Size-tunable phosphorescence in colloidal metastable  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P 9250-9252.
5. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.M. Kinetics of radiative recombination at randomly distributed donors and acceptors // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. P. A202-A220.
6. Sigaev V.N. Native amorphous nanoheterogeneity in gallium germanosilicates as a tool for driving  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanocrystal formation in glass for optical devices // *Nanoscale.* 2013. V. 5. P. 299-306.
7. Галахов Ф.Я. Области несмешиваемости в системах  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3(\text{Ga}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$  // *Физика и химия стекла.* 1983. №9. С. 745-748.

УДК 661.311

Власова Е.Ю., Сычева Л.И.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ ГИПСА

**Власова Елена Юрьевна**, студентка 4 курса кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, e-mail: [vlasova.lena111@yandex.ru](mailto:vlasova.lena111@yandex.ru);

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

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

*В работе показан способ получения кристаллов дигидрата сульфата кальция из раствора и проанализировано влияние пластифицирующих добавок, часто применяемых в технологии сухих строительных смесей, на морфологию кристаллов гипса.*

*Ключевые слова: гипсовые вяжущие вещества, двуводный гипс, дигидрата сульфата кальция, кристалл, пластификатор, раствор.*

## EFFECT OF ADDITION OF PLASTICIZERS ON THE MORPHOLOGY OF GYPSUM CRYSTALS

Vlasova E.Y., Sycheva L.I.

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

*The paper shows a method for producing calcium sulphate dehydrate crystals from the solution and analyzes the effect of plasticizing additives, often used in the technology of dry building mixtures, on the morphology of crystals.*

*Keywords: gypsum binders, dihydrate gypsum, calcium sulfate dihydrate, crystal, plasticizer, solution.*

Гипсовое вяжущее имеет широкое применение в сухих строительных смесях. Одной из важнейших составляющих сухих строительных смесей являются функциональные добавки, в том числе и пластификаторы. Они способны значительно изменять свойства смесей. Гипсовое вяжущее быстро твердеет и продуктом его гидратации является двуводный сульфат кальция. Важно оценить размеры и форму кристаллов, образующихся при твердении гипсового вяжущего, так как они будут определять структуру и свойства гипсового камня.

Гипс – это материал, принадлежащий к классу сульфатов. Он представляет собой двуводный сульфат кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллизуется гипс в моноклинной сингонии. Кристаллическая структура слоистая. Два листа анионных групп  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , которые тесно связаны с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , образуют двойные слои, ориентированные вдоль плоскости (010). Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  занимают места между указанными двойными слоями. Этим легко объясняется весьма совершенная спайность, характерная для гипса. Каждый ион кальция окружен шестью кислородными ионами, которые относятся к группам  $\text{SO}_4$ , и двумя молекулами воды. Каждая молекула воды связывает ион  $\text{Ca}$  с одним из ионов кислорода в том же двойном слое и с другим ионом кислорода в соседнем слое. Части двойники срастания, напоминающие ласточкин хвост [1].

В работе были использованы следующие пластифицирующие добавки: Melment F15G и Sika ViscoCrete-G2. Melment F15G – сульфонированный порошок продукта поликонденсации на основе меламина, полученный методом распылительной сушки. Sika ViscoCrete-G2 – это суперпластификатор на основе третьего поколения –

поликарбоксилат полимерной технологии Sika ViscoCrete [2].

Принцип действия пластификаторов основывается на рассеивании статических зарядов и пространственной стабилизации частиц вяжущего вещества, что приводит к их высокоэффективному диспергированию и дефлокуляции [3].

Молекулы полимерных добавок не внедряются в структуру двуводного сульфата кальция и химический состав продукта не меняется. Однако присутствие в растворе добавок влияет на процесс кристаллизации, форму и размер кристаллов двуводного гипса за счет адсорбции молекул добавок на гранях кристаллов [4].

Цель данного исследования – получить монокристаллы гипса и проанализировать влияние пластификатора на морфологию кристаллов, что позволит оценить, как добавка повлияет на конечные свойства гипсового вяжущего после его твердения.

**Экспериментальная часть.** Были искусственно получены кристаллы двуводного гипса методом кристаллизации из раствора при химической реакции в условиях встречной диффузии. Этот метод позволяет достаточно быстро получить крупные кристаллы гипса за короткое время [5]. Кристаллизатор для роста кристаллов гипса состоит из двух стаканов. На дно большого стакана помещается маленький стакан (рис. 1).

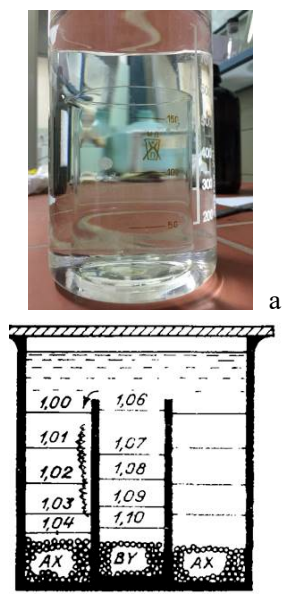
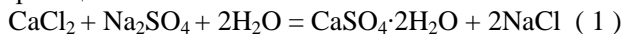


Рис. 1 Внешний вид (а) и схема (б) кристаллизатора

В качестве диффузионной среды использовали дистиллированную воду и растворы пластификаторов. Концентрации добавок пластификаторов составляли: Melment F15G – 0,01 и 0,05 %, Sika ViscoCrete-G2 – 0,01 и 0,05 %. В качестве исходных реагентов для синтеза кристаллов гипса были выбраны насыщенные растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1). Такие растворы были выбраны потому, что эти вещества имеют высокую растворимость и ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , продиффундировав навстречу друг другу, вступают в реакцию:

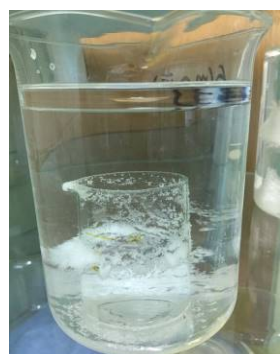


Так как гипс имеет не высокую растворимость (2,05 г/л), то на верхней границе малого стакана уже через 5-7 дней создается пересыщение, достаточное для зарождения и роста кристаллов гипса.

Рассмотрим ход процесса в кристаллизаторе, в котором диффузионная среда – дистиллированная вода. Первые кристаллы гипса появились на внешней стороне маленького стакана спустя 8 дней после начала синтеза. На 14 день кристаллы достигли уже достаточно крупных размеров. Так как с 21 по 25 день изменений в количестве и размерах кристаллов не наблюдалось, можно сделать вывод, что исходные насыщенные растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  полностью прореагировали, и в системе установилось равновесие. Это значит, что к 25 дню количество кристаллов гипса и их размеры достигли максимального значения.



а) 5 дней



б) 14 дней



в) 25 дней

Рис. 2 Внешний вид кристаллизаторов с раствором пластифицирующей добавки

Рассмотрим процесс кристаллизации в растворе пластификатора. Процесс кристаллизации в растворе пластифицирующей добавки начался быстрее, чем в дистиллированной воде – первые кристаллы появились на 5 день. Они образовались так же на внешней стенке маленького стакана. К 14 дню количество кристаллов значительно увеличилось. К моменту разборки кристаллизатора количество кристаллов гипса достигло максимального значения (рис. 2). В таблице 1 приведены средние значения выхода и размеров полученных кристаллов гипса.

Изучение структуры кристаллов гипса проводилось на оптических микроскопах МБС-9 и МИН-8 при увеличениях  $32\times$  и  $200\times$ .

Таблица 1. Средние значения масс и размеров кристаллов гипса

№	Время синтеза, сутки	Дифф. среда. Добавка, %	Количество исходных растворов, мл		Выход кристаллов гипса, г	Средний размер кристаллов, мм		
			Малый стакан	Большой стакан		Длина (L)	Ширина (D)	Отношение L/D
1	25	-	50 $\text{CaCl}_2$	100 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	12,2	3,39	0,24	14,1
2	25	F15 0,01	50 $\text{CaCl}_2$	100 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	12,0	2,01	0,13	15,5
3	25	F15 0,05	50 $\text{CaCl}_2$	100 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	10,2	1,89	0,15	12,6
4	25	G2 0,01	50 $\text{CaCl}_2$	100 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	9,9	1,37	0,27	5,1
5	25	G2 0,01	50 $\text{CaCl}_2$	100 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	8,8	1,19	0,31	3,8



Рассмотрим структуру кристаллов гипса, которые были выращены в водной диффузионной среде без добавок. Кристаллы имели форму игольчатых призм, вытянутых вдоль оси роста (рис. 3). Средняя длина кристаллов гипса составила 2,82 мм, а ширина – 0,23 мм.

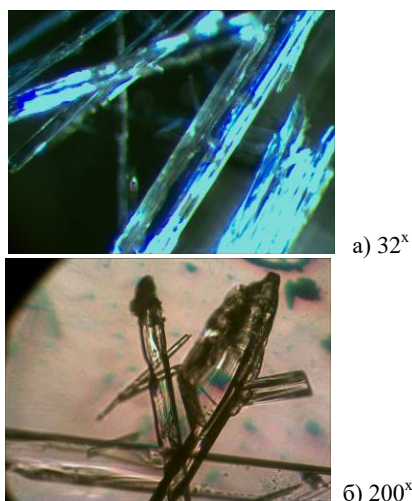


Рис. 3. Внешний вид кристаллов гипса, выращенных в водной среде

Кристаллы гипса, которые выращивали в растворе с пластифицирующей добавкой Melment F15 G, короче кристаллов синтезированных без добавки. Причем, чем выше концентрация добавки, тем короче и толще кристаллы. При этом уменьшается отношение L/D с 15,5 до 12,6. Форма кристаллов гипса не изменилась и осталась так же игольчатой (рис. 4).



Рис. 4. Внешний вид кристаллов гипса, выращенных в растворе Melment F15 G

В случае добавления пластифицирующей добавки Sika G-2 в диффузионную среду, помимо игольчатых кристаллов, образовались хорошо оформленные призматические кристаллы гипса (рис. 5). Так же появилось большое количество двойников сращения в виде ласточкиного хвоста. По сравнению с кристаллами, синтезированными в присутствии добавки Melment F15 G, они стали короче и в два раза толще.

Такое изменение габитуса кристаллов гипса, синтезированных в присутствии добавок, указывает на то, что добавки пластификаторы по-разному влияют на рост кристаллов гипса. Добавка Melment F15 G в большей степени адсорбируется на боковых гранях

кристаллов, способствуя формированию тонких игольчатых кристаллов гипса. Добавка же Sika G-2, имеющая разветвленную полимерную цепь, наоборот способствует формированию коротких призматических кристаллов, адсорбируясь на торцевых гранях кристаллов гипса.

Синтез в присутствии пластифицирующих добавок сокращает выход кристаллов до 76 – 84%, в зависимости от вида добавки.

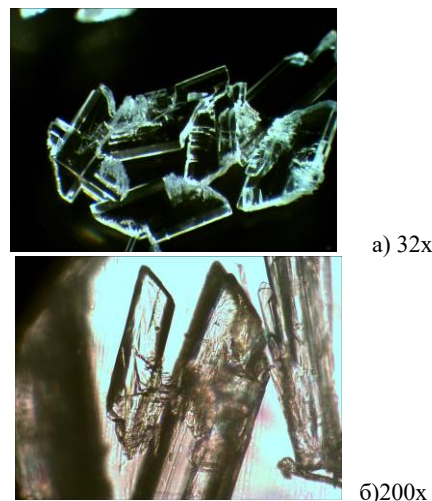


Рис. 5. Внешний вид кристаллов гипса, выращенных в растворе Sika G-2

**Выводы.** Были синтезированы монокристаллы гипса методом химической реакции в условиях встречной диффузии. Изучена форма кристаллов и определены их размеры. В качестве исходных веществ были использованы насыщенные растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Исследовано влияние пластифицирующих добавок различной природы на морфологию кристаллов гипса. Пластифицирующие добавки снизили выход продукта. Это связано с тем, что пластификатор, адсорбируясь на поверхности кристаллов, замедляет процесс роста кристаллов.

Установлено, что у кристаллов, полученных из раствора с добавкой Melment F15 G и Sika G-2, отношение L/D составило 15,5 – 12,6 и 5,1 – 3,8 соответственно. Чем выше концентрация добавки, тем меньше отношение L/D.

#### Список литературы

1. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия. Производство и применение. Справочник [Текст]. - М.: АСВ, 2004. 488 с.
2. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона: монография / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. - М.: Издательство «Палеотип», 2006. 244 с.
3. Еврохим-1 функциональные добавки [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://chem.eurohim.ru>, свободный, - дата обращения: 17.04.2018.
4. Сивков С.П., Барина О.П., Санжаровский А.Ю., Устинова Ю.В. Влияние различных добавок на морфологию кристаллов двуводного гипса // Вестник МГУ. 2012, №4. С. 140-144.
5. Петров Т. Г., Трейвус Е. Б., Пунин Ю. О., Касаткин А. П. Выращивание кристаллов из растворов [Текст]. - Л.: Недра, 1983. 200 с.

УДК 666.65

Гладков Д.С., Попова Н.А., Лукин Е.С.

## КЕРАМИКИ С ВЫСОКИМИ ЭМИССИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ТЕРМОКАТОДОВ. ОБЗОР

**Гладков Дмитрий Сергеевич**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: racer95@inbox.ru

**Лукин Евгений Степанович**, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Попова Нелля Александровна**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

*Изготовление и исследование свойств эмиссионных композиционных материалов являются актуальными направлениями современной технологии технической керамики. В настоящей работе изучены составы и некоторые свойства эмиссионных композиционных материалов. В результате работы были определены перспективные направления в выборе компонентов и способов изготовления керамических эмиссионных композиционных материалов.*

**Ключевые слова:** эмиссия, эмиссионные свойства, керамический эмиссионный материал, работа выхода электрона, термокатод, термоэммитер.

## OVERVIEW OF CERAMICS WITH HIGH EMISSION CHARACTERISTICS FOR THERMOCATHANS

Gladkov D.S., Popova N.A., Lukin E.S.

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

*The production and study of the properties of emission composite materials are actual trends in modern technology of technical ceramics. In the present work, compositions and some properties of emission composite materials have been studied. As a result of the work, perspective directions in the selection of components and methods for manufacturing ceramic emissive composite materials were determined.*

**Keywords:** emission, emission properties, ceramic emissive material, electron work function, thermal cathode, thermoemitter.

Эмиссия – способность материала испускать электроны при воздействии какого-либо внешнего воздействия. По природе возникновения различают различные типы эмиссии, однако в данном случае нас интересует конкретный тип – термоэлектронная эмиссия.

Термоэлектронная эмиссия – это испускание электронов нагретой поверхностью. Ток термоэлектронной эмиссии определяется температурой катода, то есть энергией электронов, а также работой выхода – то есть энергией, которая нужна электрону, чтобы покинуть материал. Если рассматривать факторы, влияющие на эмиссию, то главным параметром эмиссионного материала можно назвать структуру эмитирующей поверхности. Поверхность эмиттера должна быть чистой и максимально бездефектной, поскольку при наличии неоднородностей и так называемых "пятен" с различной работой выхода, над эмитирующей поверхностью возникает электрическое поле "пятен". Это поле,

обладающее большей плотностью, тормозит электроны, вылетающие из участков катода с меньшей, чем у соседних, работой выхода, тем самым снижая плотность термоэмиссионного тока [1].

Эмиссионные материалы нашли своё применение в различных областях науки и техники: из них изготавливают катоды для электронно-лучевых трубок современных электронных микроскопов, используют в качестве источников потока электронов в магнетронах и других СВЧ приборах, применяют для сварки тугоплавких металлов и сплавов в промышленности, термоэммитер из гексаборида лантана LaB<sub>6</sub> является основной деталью узла поджига в СПД – стационарном плазменном двигателе.

Термоэммитер из LaB<sub>6</sub> обладает достаточно высокими эмиссионными свойствами, он позволяет получить высокую плотность тока, не слишком чувствителен к плохим условиям

вакуума и обладает низкой работой выхода электрона на уровне 2,6-2,7 эВ [2]. Однако, несмотря на все преимущества, у гексаборида лантана есть серьёзный недостаток – рабочая температура 1600° С, которая ограничивает, либо серьёзно усложняет его применение в качестве эмиссионного материала. Поэтому данная работа посвящена поискам альтернативных эмиссионных материалов и способов их получения.

После изучения научной литературы и патентных документов в области создания термоэммиттеров и термокатодов, можно утверждать, что существует два основных способа изготовления данных изделий. Первый – это традиционный, в случае применения для электронных устройств, способ создания так называемых «импрегнированных» катодов. Кратко, общая последовательность технологии создания такова: сначала изготавливается пористая подложка – основание для катода, а затем она пропитывается расплавами эмиссионно-активных веществ. В качестве материала подложки наиболее распространён вольфрам, однако возможно применение никеля, молибдена, кобальта, титана и некоторых других тугоплавких металлов. В качестве эмиссионно-активного вещества самое широкое распространение получила тройная смесь карбонатов, состоящая из  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  и алюминат бария-кальция  $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  [3].

В целях повышения эмиссионных свойств импрегнированных катодов в качестве добавок часто применяют оксиды редкоземельных металлов, такие, как  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [4]. Применение таких соединений оправданно с точки зрения строения атомов редкоземельных металлов: обладая большим радиусом, сила притяжения ядром атома электронов на внешних электронных уровнях ослабевает, что позволяет им подвергаться эмиссии при оказании сравнительно небольшого внешнего воздействия. Импрегнированные катоды отличаются высокими показателями эмиссии. Известно, что параметры этих катодов таковы: в режиме микросекундных импульсов при температурах от 800 до 1300°С значения эмиссии составляют от 1 до 300 А/см<sup>2</sup> [5]. Параметры оксидных катодов зависят от условий их применения, для поддержания высокой эмиссии нужны определенные состав и структура поверхности, они ухудшаются в плохом вакууме или при попадании на катод каких-либо веществ из прибора. Для защиты от таких влияний увеличивают температуру катода, но при этом сокращается срок службы. Поэтому общая тенденция в развитии импрегнированных катодов – понижение рабочей температуры и увеличение их срока службы. Достижение таких целей возможно при исследовании новых комбинаций составов и введении в уже исследованные составы новых добавок. Помимо вышесказанного, импрегнированные катоды отличаются простотой в изготовлении, низкой стоимостью компонентов,

однако ресурс их службы ограничен уровнем запаса эмиссионного вещества в порах подложки, которое испаряется тем интенсивнее, чем интенсивней токоотбор с поверхности термокатода. Отсюда следует вывод, что для установок с невысокими требованиями к уровню эмиссии и срокам службы, а также в установках, где замена термокатода не затруднена, импрегнированные катоды являются наиболее подходящими по совокупности характеристик, однако в качестве источников электронного излучения в установках с высокими требованиями к эмиссионному току и надежности их применение нецелесообразно.

Второй способ изготовления термоэмиссионных материалов базируется на традиционной для керамической технологии схеме: приготовление шихты из предварительно подготовленных порошков, формование заготовки, спекание, механическая обработка полученного изделия. Возможно применение горячего прессования, что позволяет совместить в себе стадии формования и спекания заготовки, а также позволяет улучшить важную для эмиссионного материала характеристику – равномерность заготовки. В составы термоэммиттеров и термокатодов, полученных керамическим методом изготовления, входят вольфрам (W), оксид вольфрама ( $\text{WO}_3$ ), оксид бария ( $\text{BaO}$ ), оксид стронция ( $\text{SrO}$ ), оксид кальция ( $\text{CaO}$ ), диоксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), а также вольфраматы щелочноземельных металлов  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$  и редкоземельных металлов, в том числе  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$  [6,7]. Улучшение эмиссионных показателей таких термокатодов достигается за счёт таких способов, как: использование особо чистых исходных компонентов при изготовлении эмиссионных материалов, создание бездефектных поверхностей с равными плотностями тока по всей площади за счёт оптимизации процессов смешения исходных компонентов, формования и спекания, достижение гладкой эмиссионной поверхности и высокой электропроводности и теплопроводности эмиссионного материала, что должно обеспечить отсутствие искрений и устойчивость к внешним воздействиям. Перспективными, но малоисследованными эмиссионными материалами являются материалы на основе вольфраматов лантана ( $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ ) и иттрия ( $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ ). Первоначально в матрицу из эмиссионно активного металла (вольфрам, никель) вносятся диспергированные частицы  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ . При нагревании до рабочей температуры образуется система из оксидов  $5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{WO}_3$ . Данный материал применяют в приборах О-типа, для работы которых необходимы высокие показатели отбора катодного тока свыше 100 А/см<sup>2</sup> в течение не менее 1000 ч [8].

По составам термоэмиссионных материалов можно выделить несколько основных классов.

Наиболее многочисленный из них – класс оксидных катодов. Эмиссионный материал, лежащий в их основе, включает в свой состав в основном оксиды CaO, BaO и SrO в различных соотношениях [9]. Довольно активно разрабатываются составы с Ni. Считается, что диспергированное введение никеля в карбонатную или оксидную фазу, повышает теплопроводность материала катода и снижает его электросопротивление, предотвращая разогрев эмитирующего оксидного слоя, а также искрение катода. Диспергированный никель катализирует процессы разложения карбонатов, в частности карбоната бария, который термодинамически наиболее устойчив в ряду карбонатов бария-кальция-стронция. Атомы никеля, растворенные в оксиде бария в пределах их растворимости, формируют специфические цепочки «вакансия бария – кислородная вакансия – атом никеля», обладающие значительным дипольным моментом. Появление такой цепочки на поверхности оксида бария приводит к значительному снижению искривления энергетических зон оксида вверх, то есть к значительному снижению работы выхода. С введением никеля в состав достигаются низкие значения работы выхода оксидно-никелевого катода, составляющие 1,5-1,6 эВ в интервале температур 500-800 К [9]. Исследуются способы повышения эмиссии за счёт добавок оксида скандия Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в размере 4 % массовых. Оксид скандия выбран исходя из соотношения ионных радиусов Sc и Ba, ионный радиус скандия в 1,5 раза меньше ионного радиуса бария, поэтому растворимость ионов скандия в оксиде бария значительно выше, чем у применяемого традиционно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поскольку ион Sc имеет заряд «3+», а бария «2+», растворяясь в оксиде бария, он образует катионные вакансии (вакансии двухвалентного иона бария), то есть вакансии донорного типа, что приводит к снижению работы выхода электрона [10].

В случае, если электронному устройству необходим постоянный высокий уровень эмиссионного тока, применяются металлосплавные термоэлектронные катоды. Наиболее перспективными металлосплавными катодами являются катоды на основе Ir-La и Ir-Ce, однако ввиду большой стоимости Ir распространения данные изделия не получили.

В чистом виде для изготовления термокатодов и термоэмиттеров применяют в основном два вещества: описанный ранее LaB<sub>6</sub> и ZrC. Карбид циркония не находит широкого применения из-за нестабильных эмиссионных характеристик и высокой склонности к окислению при повышенных температурах.

#### Заключение

На основании анализа литературных данных можно сделать вывод о достаточно широкой области применения термоэмиссионных материалов.

Основные усилия исследователей направлены на увеличение плотности эмиссионного тока, улучшение стабильности рабочих характеристик термокатодов и термоэмиттеров и повышение срока их службы. Для решения данных задач используют добавки, вводимые в составы эмиссионных веществ в диспергированном виде, с целью их равномерного распределения. Большинство повышающих эмиссию добавок либо содержит в себе редкоземельный металл, либо является им в чистом виде. В соответствии с результатами текущих исследований, наиболее перспективным эмиссионным материалом является композиционный материал, состоящий из металлической матрицы (W, Ni, Ir) и эмиссионно-активного наполнителя многокомпонентного состава, куда могут входить: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, BaO, SrO, WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

#### Список литературы

1. Ашкинази Л.А. Эмиссия – это просто //электронный ресурс <http://lit.lib.ru> // Статья из раздела «Естеств.науки». 2008
2. P. L. Kanitkar, C. V. Dharmadhikari, D. S. Joag, V. N. Shukl. Field emission studies of the lanthanum hexaboride/ tungsten system // J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 9, 1976
3. Дюбуа Б. Ч., Королёв А. Н. Современные эффективные катоды // Электронная и СВЧ техника. 2011. №1(508). С. 5 – 23
4. Патент кл. Н 01J 1/15. RU 72096 U1 от 24.10.2007 // ФГУП "Научно-производственное предприятие "Торий".
5. Г.А. Кудинцева, А.И. Мельников, А.В. Морозов, Б.П. Никонов; под ред. Н.Д. Девяткова // Термоэлектронные катоды 1966. М.: Энергия. 368 с.
6. Патент США кл. Н 01J 1/14. US 5298830 A 5298830 от 29.03.1994 // The United States of America as represented by the Secretary of the Army.
7. Патент кл. Н 01J 9/04. CN 105788999 A от 20.07.2016 // Институт электроники Китайской академии наук.
8. Дюбуа Б.Ч., Земчихин Е.М., Поливникова О.В., Пугнин В.И., Чистова Г.И., Юнаков А.Н. Катодные узлы для мощных многоручевых клистронов с малым временем готовности // Электронная и СВЧ техника. 2011. №1(508). С. 54 – 63
9. Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е., Турбина А.В. Электронная структура и физико-химические особенности оксидно-никелевых катодных материалов // Электронная и СВЧ техника. 2016. №1(528). С. 8 – 18
10. Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е., Турбина А.В., Силаев А.Д., Поляков В.С., Лебединский Ю.Ю., Заблоцкий А.В. Физико-химические особенности «скандатных» катодных материалов // Научн. статья ОАО «Плутон».

УДК 691.311

Гильфанова Г.Р., Потапова Е.Н.

**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО**

Гильфанова Галина Радиковна, студентка 4 курса бакалавриата;

Потапова Екатерина Николаевна, доктор технических наук, профессор, профессор факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

*Изучено влияние пластифицирующих добавок компании Sika на свойства гипса. Показано влияние добавок на сроки схватывания гипсового теста, прочность и водостойкость гипсового камня. Установлено, что изученные добавки являются многофункциональными. Это позволяет подбирать нужную добавку с определенной концентрацией для использования в различных по назначению растворах.*

**Ключевые слова:** гипсовое вяжущее, пластификатор, прочность, водостойкость.

**EFFECT OF PLASTICIZERS ON THE PROPERTIES OF GYPSUM BINDERS**

Gilfanova G.R., Potapova E.N.

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

*Influence of Sika plasticizing additives on gyps properties is studied. It is shown the influence of additives on the setting time of gypsum paste, strength and water resistance of gypsum stone. It is established that the studied additives are multifunctional. This fact allows select the admixture with exact concentration for use in various solutions.*

**Keywords:** gypsum binders, plasticizer, strength, water resistance.

В последнее время материалы 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 обладают рядом ценных качеств. Производство гипсовых вяжущих нетоксично, характеризуется низким расходом топлива и энергии (примерно в 4–5 раз меньше по сравнению с производством цемента). Гипсовые вяжущие вещества характеризуются целым комплексом свойств, которые дают возможность оценить их качество и области их применения [2].

Гипсовые материалы обладают хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, пожаробезопасностью, сравнительно низкой плотностью, декоративностью [1].

Наряду с положительными свойствами гипсовым изделиям присуща невысокая водостойкость. Эти отрицательные свойства гипсовых изделий сокращают области и масштабы их применения в строительстве.

Применение гипсовых вяжущих в ряде случаев ограничивается из-за их недостаточной водостойкости, которая сопровождается увеличением ползучести и значительным снижением прочности изделий при их увлажнении. Эта причина обуславливает невозможность применения гипсовых вяжущих в качестве конструктивных материалов. Одним из способов уменьшения водопотребности, увеличения водостойкости и увеличения показателей прочностных характеристик является введение в гипсовое вяжущее пластификаторов [3].

Для исследований было выбрано гипсовое вяжущее Г-6 Б II ООО «Пешеланский гипсовый завод» и пластифицирующие добавки – гиперпластификаторы - Sika VC-510; Sika VC-225;

Sika VC-520; Sika VC-150. Данные добавки имеют одинаковую основу, но отличаются длиной боковой цепи и величиной заряда.

Добавки вводили в гипсовое вяжущее в количестве от 0,05 до 0,5 % от массы вяжущего. Образцы испытывались на прочность в возрасте 2 и 24 часов.

Бездобавочный состав имеет нормальную густоту, равную 63 % и сроки схватывания: начало – 10 мин, конец – 14 мин.

При введении гиперпластификатора Sika VC-150 в количестве 0,05 % до 0,5 % наблюдается снижение водопотребности от 57 % до 47 %. Сроки схватывания резко снизились. При содержании добавки 0,05 % время начала схватывания составило 7 минут, конец – 9 минут, а при 0,5 % сроки схватывания составили: начало – 11 минут, конец – 13 минут.

При введении гиперпластификатора Sika VC-225 также наблюдается снижение водопотребности. При введении 0,05 % добавки нормальная густота составляет 57 %, при дальнейшем увеличении концентрации до 0,5 % нормальная густота составила 45 %. Сроки схватывания при введении 0,05 % добавки снизились: начало – 8 минут, конец – 10 минут; при повышении концентрации добавки они постепенно увеличиваются и при 0,5 % составляют: начало – 18 минут, конец – 30 минут.

При введении гиперпластификатора Sika VC-510 наблюдается заметное снижение нормальной густоты с 60 %, для состава, содержащего 0,05 % добавки, до 45 %, для состава, содержащего 0,5 % добавки. Сроки схватывания увеличились на 1-2 минуты.

При введении гиперпластификатора Sika VC-520 в аналогичном количестве, также наблюдается снижение нормальной густоты с 58 % до 42 %.

Сроки схватывания при минимальной концентрации составили: начало – 9 минут, конец – 11 минут. При дальнейшем увеличении концентрации добавки увеличивалось и время схватывания, которое при 0,5 % гиперпластификатора составило: начало схватывания – 11 минут, конец 13 минут.

Изученные гиперпластификаторы по-разному влияют на нормальную густоту и сроки схватывания вяжущего. Добавка VC-150 ведет к сокращению сроков схватывания, VC-510 – немного увеличивает сроки. В присутствии VC-225 и VC-520 сроки схватывания увеличиваются еще в большей степени.

Для бездобавочного состава прочность на сжатие в возрасте 2 часов состав – 3,3 МПа; в возрасте 24 часов – 3,7 МПа. При добавлении гиперпластификатора Sika VC-150 наблюдается повышение прочности на всем участке твердения образцов. Максимальную прочность на сжатие в возрасте 24 часов имеет состав, содержащий 0,2 % гиперпластификатора и составляет 11,6 МПа.

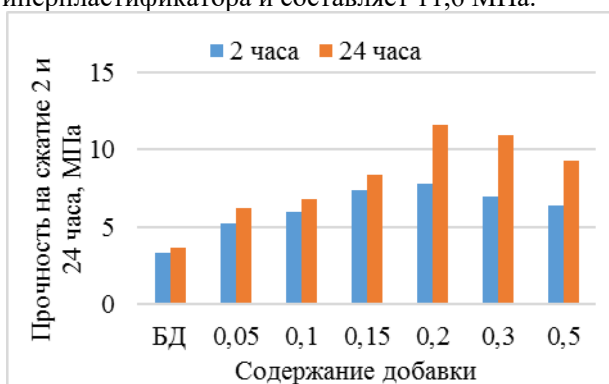


Рис. 1. Прочностные характеристики ГВ в присутствии гиперпластификатора Sika VC-150

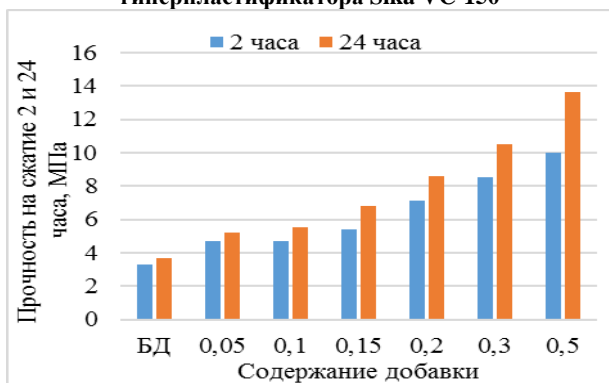


Рис. 2. Прочностные характеристики ГВ в присутствии гиперпластификатора Sika VC-225

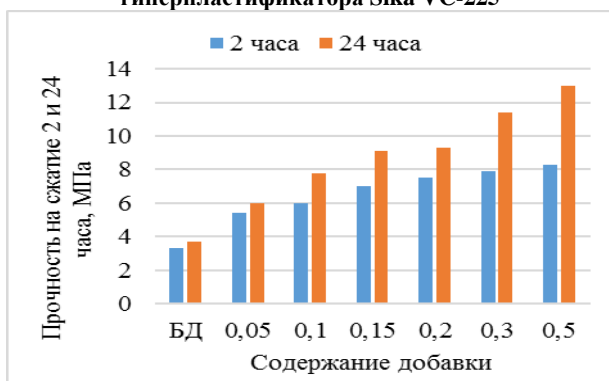


Рис. 3. Прочностные характеристики ГВ в присутствии гиперпластификатора Sika VC-510

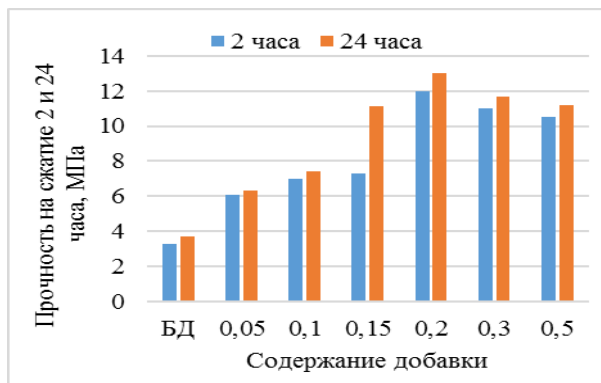


Рис. 4. Прочностные характеристики ГВ в присутствии гиперпластификатора Sika VC-520

При добавлении гиперпластификатора Sika VC-225 наблюдается значительное повышение прочности для всех составов. Наибольшую прочность имеет состав, содержащий 0,2 % гиперпластификатора (прочность на сжатие на 2 часа – 10 МПа, в возрасте 24 часа – 13,6 МПа).

При добавлении гиперпластификатора Sika VC-510 значения прочности на сжатие повышаются на всем участке концентрации. Наибольшую прочность имеет состав, содержащий 0,5 % гиперпластификатора (прочность на сжатие на 2 часа составляет – 8,3 МПа, на 24 часа – 13 МПа).

При добавлении гиперпластификатора Sika VC-520, начиная с концентрации 0,05 % прочность возрастает и максимального значения достигает при содержании добавки 0,2 %, которая составляет: на 2 часа – 12 МПа, на 24 часа – 13 МПа.

При определении водостойкости гипсового камня влияние трех добавок не было оказано, однако состав, содержащий гиперпластификатор Sika ViscoCrete - 520, имеет повышенную водостойкость.

Таким образом, в результате выполненной работы было изучено влияние гиперпластификаторов Sika VC на свойства  $\beta$ -полугидрата сульфата кальция. Установлено, что изученные гиперпластификаторы по-разному влияют на нормальную густоту и сроки схватывания вяжущего. Добавка VC-150 ведет к сокращению сроков схватывания, VC-510 – немного увеличивает сроки. В присутствии VC-225 и VC-520 сроки схватывания увеличиваются еще в большей степени. Прочность гипсового камня возрастает с увеличением содержания добавки. Проведенные исследования показывают, что максимальной прочностью характеризуются составы с 0,2 % VC-150 и VC-520 и с 0,5 %, VC-225 и VC-510. Результаты позволяют сделать вывод о том, что для разработки водостойких изделий, рекомендуется использовать гипсовое вяжущее с гиперпластификатором Sika ViscoCrete 520.

#### Список литературы

1. Сычева Л.И. Технология гипсовых вяжущих материалов: учеб. Пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 102 с.
2. Сычева Л.И., Потапова Е.Н., Матюхина О.Н. Гипсовые вяжущие материалы и изделия: лабораторные работы – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – 44 с.
3. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. – М.: Издательство АСВ, 2004. – 49 с.



УДК 666.3-121

Есин Э.А., Макаров Н.А., Мараракин М.Д., Назаров Е.Е.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Есин Эдуард Алексеевич, студент 4 курса кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

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

Мараракин Максим Дмитриевич, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: mararakinmd@gmail.com;

Назаров Евгений Евгеньевич, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

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

125047 Москва, Миусская пл., 9

*В работе показано влияние исходных компонентов на микроструктуру и фазовый состав добавок в тройных, оксидных системах:  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  и  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ , полученных по модифицированному золь-гель методу с применением СВЧ сушки.*

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

## THE STUDY OF AN INFLUENCE OF INITIAL COMPONENTS ON THE PROPERTIES OF SINTERING ADDITIVES FOR SILICON CARBIDE CERAMIC, OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD

Esin E. A., Makarov N. A. Mararakin M. D., Nazarov, E. E.,

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

*The paper shows an influence of various initial components on the microstructure and phase composition of sintering additives in triple oxide systems:  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  and  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ , obtained by a modified Sol-gel method using microwave drying.*

**Keywords:** silicon carbide, eutectic additives, Sol-gel method, microwave drying.

Карбид кремния является перспективным конструкционным материалом. Материалы на основе карбида кремния обладают высокими прочностными характеристиками, высокой химической стойкостью, а также термостойкостью. Благодаря своим свойствам он находит широкое применение в различных сферах науки и техники. Высокая доля ковалентности химических связей и низкие коэффициенты самодиффузии затрудняют процесс уплотнения карбида кремния, что вынуждает осуществлять поиск новых технологических решений для интенсификации процесса спекания. Одним из таких решений является введение добавок, образующих жидкую фазу в процессе спекания. Результатом применения таких добавок является снижение температуры обжига, а также улучшение основных эксплуатационных свойств материала [1]. В связи с этим, на сегодняшний день актуально применение химических методов синтеза добавок, поскольку они

позволяют получать порошки с заданным набором свойств, поэтому большое количество работ посвящено данной проблеме [2-5]. Установлено [3], что наиболее эффективным является применение эвтектических композиций в качестве спекающих добавок в системах  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  и  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ . Перспективным является золь-гель метод получения нанопорошков. Он дает возможность синтезировать композиции с заданными характеристиками, а также прост в исполнении [6]. Применение СВЧ-сушки взамен конвективного метода позволяет ускорить процесс удаления влаги, уменьшить опасные выбросы, а также снизить энергозатраты.

**Экспериментальная часть.** Целью настоящего исследования является изучение влияния различных исходных компонентов на свойства спекающих добавок в системах  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  и  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ , полученных по золь-гель методу.

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

Добавка \ Оксид	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Температура плавления, °С
CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,0	37,0	31,0	–	1675
MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	43,0	50,9	6,1	1775

Выбор данных оксидных систем основан на приведенных в работе [7] результатах термодинамического анализа реакций взаимодействия оксидов с карбидом кремния, где показано, что  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$  не взаимодействуют с  $SiC$  в широком интервале температур 1150 – 1950°C. Также в работе [8] установлено, что эвтектический расплав в данной системе хорошо смачивает поверхность карбида кремния при температурах обжига керамики (1800 – 1900 °C). Эти факторы являются важными критериями при выборе спекающих добавок. В табл. 1 представлены химические составы добавок, и их температуры плавления.

Для синтеза эвтектических композиций, были использованы кристаллогидраты солей алюминия, иттрия, кальция и магния. В работе применяется модификация золь-гель метода, разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева [9]. Сущность данного метода заключается в получении геля высокомолекулярного полимера, в данном случае поливинилового спирта (ПВС), с распределенным в нем истинным раствором исходных солей. Для реализации указанного метода исходные соли в строго стехиометрических соотношениях растворяли в заранее приготовленном растворе

поливинилового спирта. Растворение проводили при нагревании до температур 40 – 50 °C и перемешивании. Полученный раствор выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре для завершения процесса гелеобразования. Гель высушивали под воздействием СВЧ-излучения. Химические составы добавок в системе  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  и  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$  представлены в табл. 1.

Термообработку подготовленных таким образом ксерогелей проводили в электропечи при свободной засыпке порошков в тигли. Температура синтеза для обеих систем составила 900 °C.

Для определения основных кристаллических фаз, слагающих полученные порошки, проведен рентгенофазовый анализ. По данным РФА основной фазой в системе  $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$  является алюмоиттриевый гранат ( $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ). При этом стоит отметить, что фаза алюмомагнезиальной шпинели не определяется РФА из-за повышенной дефектности кристаллической структуры. В системе  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$  идентифицированы следующие фазы: алюмоиттриевый гранат, а также алюминаты кальция состава  $3xCaO \cdot 2yAl_2O_3$ .

Фотографии микроструктур синтезированных таким образом добавок представлены на рис. 1 и рис. 2.

Таблица 1 Химический состав добавок в системе  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  и  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$

Система	Обозначение	(МI)	(МII)
$MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$		$MgSO_4, Al(NO_3)_3, Y(NO_3)_3$	$MgCl_2, Al(NO_3)_3, YCl_3$
Система	Обозначение	(CI)	(CII)
$CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$		$Ca(NO_3)_2, Al(NO_3)_3, Y(NO_3)_3$	$CaCl_2, Al(NO_3)_3, YCl_3$

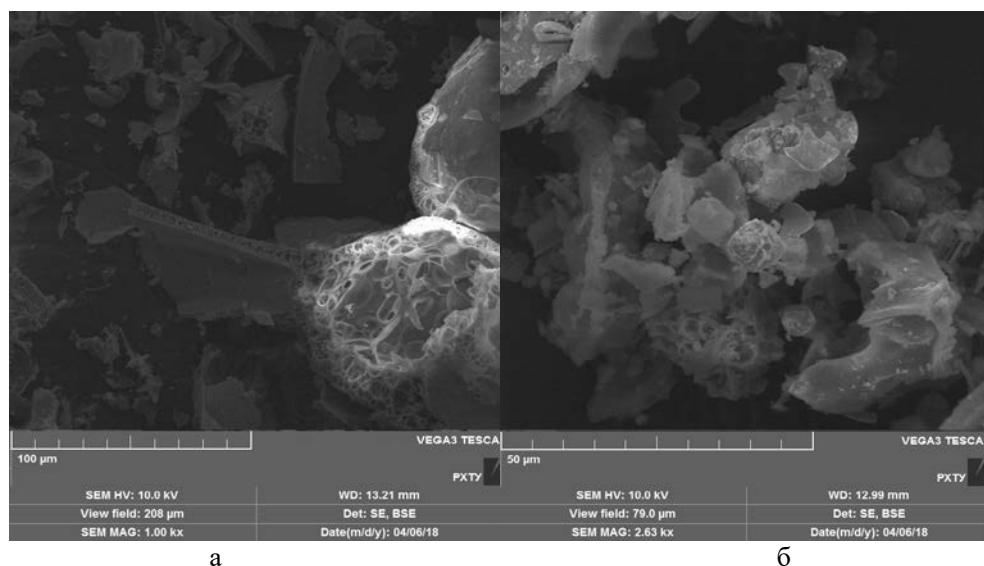


Рис.1 Фотографии микроструктуры  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  в составе М(I) (а) и М(II) (б) полученных при 900°C



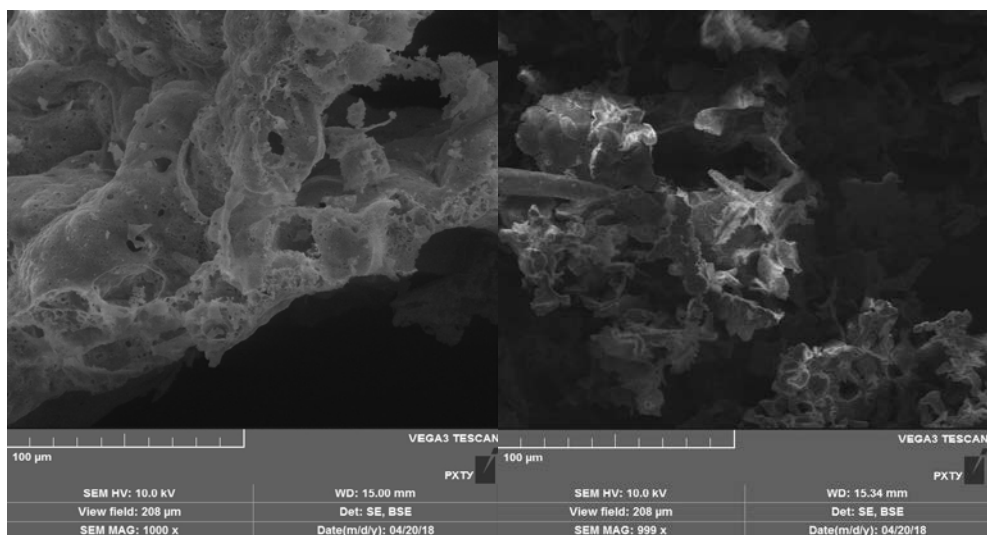


Рис.2 Фотографии микроструктуры  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  в составе С(І) (а) и С(ІІ) (б) полученных при 900 °С

Замена нитрата иттрия и сульфата магния на хлорид иттрия и хлорид магния соответственно приводит к тому, что синтезированный порошок обладает более плотной структурой, а также возможно выделение отдельных частиц с огранкой и локальных уплотнений. Структура локальных уплотнений представляет собой структуру “сэндвича”, плотные слои с пористым наполнением.

Оценивая влияние аниона на микроструктуру полученных спекающих добавок, можно сделать вывод, что при использовании в качестве прекурсоров нитратов кальция, алюминия и иттрия образуется дефектная рыхлая структура, обладающая высокой удельной поверхностью, выделить индивидуальные частицы не представляется возможным. При замене нитрата кальция и иттрия на соответствующие хлориды, микроструктура порошка добавки изменяется на менее дефектную, появляются индивидуальные частицы, как правило, пластинчатой формы.

### Выводы.

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

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

### Список литературы

1. Гаршин А. П. *Керамика для машиностроения*. М.: Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
2. Перевислов С. Н., Пантелеев И. Б., Вихман С. В., Томкович М. В. Влияние методов предварительного синтеза сложных оксидов на уплотняемость жидкофазноспеченных карбидкремниевых материалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2015. № 7 – 8. С. 30 – 35.
3. Житнюк С. В. *Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава: дис. ... канд. техн. наук*. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 174 с.
4. Huang Z. H., Jia D. C., Liu Y. G. A new sintering additive for silicon carbide ceramic // *Ceramics International*. 2003. V. 29. N 1. P. 13 – 17.
5. Ваганова М. Л., Гращенко Д. В., Солнцев С. С. Модифицирующие компоненты для повышения эксплуатационных свойств высокотемпературных композиционных материалов конструкционного назначения // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2013. №. 6. С. 12 – 18.
6. Беков Н. Н., Досовицкий В. И. Нетрадиционные методы синтеза сегнетоматериалов на основе ЦТС // *Химическая промышленность*. 1990. № 1. С. 27 – 29.
7. Макаров Н. А. и др. Термодинамический анализ как способ выбора модификаторов в технологии керамики из карбида кремния / Н. А. Макаров, М. А. Вартамян, Д. Ю. Жуков, Д. О. Лемешев, Е. Е. Назаров // *Стекло и керамика*. 2016. № 12. С. 18 – 22.
8. Макаров Н. А., Вартамян М. А., Яровая О. В., Назаров Е. Е. Изучение смачивания карбида кремния оксидными расплавами // *Техника и технология силикатов*. 2016. № 4. С. 7 – 17.
10. Файков П. П. Синтез и спекаемость порошков в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ . полученных золь-гель методом: дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 163 с.

УДК 666.1.001.5: 666.11.016.2

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

## ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДОВ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛА В ЩЕЛОЧНОГАЛЛИЕВОСИЛИКОГЕРМАНАТНОЙ СИСТЕМЕ

**Голубев Никита Владиславович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов, e-mail: golubev\_muctr@mail.ru;

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

**Ибатуллина Альфира Ильдусовна**, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Козлова Елена Олеговна**, студентка 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

*В квазитройной системе  $Me_2O-Ga_2O_3-XO_2$  ( $Me = Li, Na$ ;  $X = Si, Ge$ ) исследованы составы при сохранении мольных отношений  $Ga_2O_3/Me_2O = 2$ ,  $XO_2/Me_2O = 7$  и  $XO_2/Ga_2O_3 = 3,5$ , характерных для стекла  $10Me_2O-20Ga_2O_3-70XO_2$  ( $Li_2O/Na_2O = 3$ ,  $SiO_2/GeO_2 = 1$ ), на основе которого нами получена прозрачная люминесцирующая стеклокерамика. Определены предельные концентрации оксидов, обеспечивающие синтез стекла ниже  $1500^\circ C$ .*

**Ключевые слова:** стеклообразование,  $Ga_2O_3$ -содержащие стекла, нанокристаллы.

## OXIDES LIMIT CONCENTRATIONS THAT ENSURE THE PRODUCTION OF GLASS IN AN ALKALI-GALLIUM-SILICOGERMANATE SYSTEM

Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Ibatullina A.I., Kozlova E.O., Sigaev V.N.

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

*In quasi-ternary system  $Me_2O-Ga_2O_3-XO_2$  ( $Me = Li, Na$ ;  $X = Si, Ge$ ) the compositions were studied with molar ratios  $Ga_2O_3/Me_2O = 2$ ,  $XO_2/Me_2O = 7$  and  $XO_2/Ga_2O_3 = 3,5$  typical of glass  $10Me_2O-20Ga_2O_3-70XO_2$  ( $Li_2O/Na_2O = 3$ ,  $SiO_2/GeO_2 = 1$ ), on the basis of which transparent luminescent glass-ceramics were fabricated. The limiting concentrations of the components for glass melting below  $1500^\circ C$  were determined.*

**Keywords:** glass formation,  $Ga_2O_3$ -containing glass, nanocrystals.

Оптическим свойствам стекол, содержащих нанокристаллы нужной фазы, в последние годы посвящено значительное количество работ [1-6]. Обычно перспективность данных стекол, иногда называемых наноструктурированными, обусловлена сочетанием уникальных оптических характеристик, присущих кристаллическим средам, и возможности изготовления изделий больших размеров и разной формы, что, как правило, отсутствует у кристаллов. Особый интерес представляют наноструктурированные стекла на основе кристаллов  $\gamma-Ga_2O_3$ , которые характеризуются большой шириной запрещенной зоны ( $E_g \sim 4,4$  эВ) и способностью люминесцировать в широкой области длин волн видимой части спектра. Нанокристаллы  $\gamma-Ga_2O_3$  могут быть выделены в малощелочных галлиевосиликатных стеклах. Ранее нами было показано, что полная замена  $SiO_2$  на  $GeO_2$  в этих стеклах приводит к существенному снижению температуры их варки [1]. Например, стекло  $3,4Na_2O-3,3K_2O-13,3Ga_2O_3-80GeO_2$  сварено нами при  $1450^\circ C$  (40 мин), тогда как аналогичное силикатное стекло может быть получено лишь при  $1580^\circ C$  (5 ч) [5]. Вообще, в системах  $Me_2O-Ga_2O_3-$

$GeO_2$  ( $Me = Li, Na$  и  $K$ ) согласно нашим данным и работы [7] температура варки не превышает  $1450^\circ C$ , что, как минимум, на  $100^\circ C$  ниже, чем для стекол похожих силикатных систем:  $1580^\circ C$  [5,6],  $1550^\circ C$  [8],  $1573^\circ C$  [9]. При этом, однако, в стеклах систем  $Me_2O-Ga_2O_3-GeO_2$  ( $Me = Li, Na$  и  $K$ ) нами наблюдалось выделение нежелательных фаз, в том числе галлиевогерманатных, кристаллизация которых подавлена за счет уменьшения общего содержания  $GeO_2$ , участвующего в формировании первично выделяющейся фазы, с одновременной заменой части  $GeO_2$  на  $SiO_2$ , а также совместного введения оксидов щелочных металлов ( $Li_2O, Na_2O$ ) и варьирования их мольного соотношения. В результате разработано целевое стекло состава  $7,5Li_2O-2,5Na_2O-20Ga_2O_3-35SiO_2-35GeO_2$ , кристаллизующееся с выделением нанокристаллов  $\gamma-Ga_2O_3$  и синтез которого оказался возможен при температурах ниже  $1500^\circ C$ . Однако влияние содержания оксидов на стеклообразование в системе  $Li_2O-Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$  при сохранении мольных соотношений, характерных для данного стекла, почти не изучено.

В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали следующие реактивы:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  марки «ос.ч.»,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  квалификации «х.ч.». Каждую порцию шихты рассчитывали на получение 20 г стекла. Реактивы взвешивали, с учетом их влажности и содержания основного вещества, на аналитических весах с погрешностью не более 0,001 г и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. Стекла варили в электрической печи с карбидокремиевыми нагревателями в тиглях из дисперсионно-упрочненной платины объемом ~45 мл при 1480°C в течение 40 мин. По окончании варки расплав выливали из тигля на металлическую плиту и прессовали другой стальной плитой до толщины 1,5-

2 мм. Для возможно более точного совпадения требуемого и действительного составов стекол экспериментально определяли и учитывали количество наиболее летучих компонентов шихты. Массу улетучившегося вещества определяли как разность массы тигля с расчетным количеством стекла и действительной массы тигля со сваренным стеклом. Эта разница во всех случаях не превышала ~1%, что свидетельствует о хорошем соответствии фактического содержания компонентов расчетному. Рентгенофазовый анализ порошков исходных стекол проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker). Расчетные составы (мол.%) синтезированных образцов представлены в Таблице.

Таблица. Расчетные составы стекол

№ состава	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{GeO}_2$
1	7,5	2,5	20	35	35
2	9,3	3,1	25	31,3	31,3
3	11,3	3,7	30	27,5	27,5
4	12,5	4,2	33,3	25	25
5	5	1,7	13,3	40	40
6	9,4	3,0	-	43,8	43,8
7	8,8	3,0	5	41,6	41,6
8	8	2,6	15	37,2	37,2
9	7	2,4	25	32,8	32,8
10	6,6	2,2	30	30,6	30,6
11	21	7	16	28	28
12	26,8	8,9	14,3	25	25

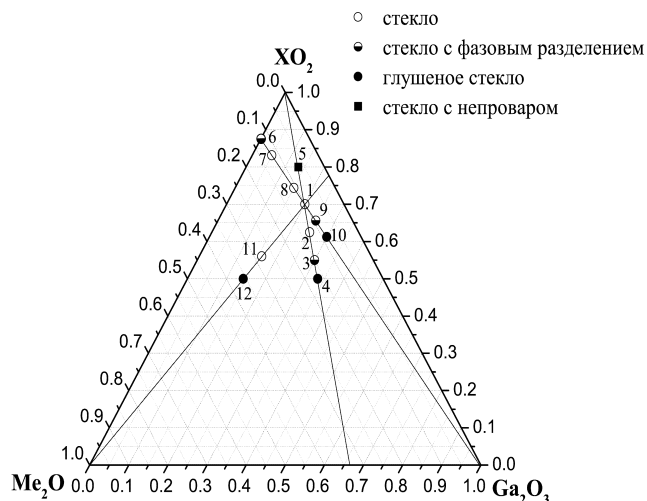
Пределы изменения содержания компонентов (при сохранении мольных соотношений  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 3$  и  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2 = 1$ ) представлены на квазитройной диаграмме  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{XO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) (рисунок). В данной системе выбраны составы стекол по трем основным разрезам, проведенным через исходный состав №1. Указанные на диаграмме линии включают стекла с переменным содержанием одного из компонентов и постоянным отношением двух других: 1)  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O} = 2$  при суммарном содержании  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  50-80 мол.% (составы 1-5), 2)  $\text{XO}_2/\text{Me}_2\text{O} = 7$  при содержании  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  0-30 мол.% (составы 1, 6-10), 3)  $\text{XO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3,5$  при содержании  $\text{Me}_2\text{O}$  10-35,7 мол.% (составы 1, 11, 12). Оценка варочных свойств производилась по следующим категориям: стекло, стекло с фазовым разделением, глушеное стекло, стекло с непроваром.

Мольное отношение  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O}$  в стеклах системы  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{XO}_2$  в значительной степени определяет характер их кристаллизации и состав выделяющихся фаз. Получение прозрачной стеклокерамики на основе фазы  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  возможно только в стеклах с  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O} > 1$ . С уменьшением  $\text{XO}_2$  до 50 мол.% при сохранении  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O} = 2$  склонность стекол к фазовому разделению возрастает. Например, разница между  $T_g$  и температурой начала экзотермического пика на кривых ДСК стекла №3 на ~20°C меньше, чем для стекла №1. Рентгенограмма исходного стекла с 50

мол.%  $\text{XO}_2$  демонстрирует наличие четких брегговских отражений, относящихся к рентгенографически трудно различимым фазам  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ . В наших условиях не удалось получить стекло с высоким (более ~85%) суммарным содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ . При концентрации  $\text{Me}_2\text{O}$  менее ~7 мол.% получались только спеки.

В стекле №6 квазибинарной системы  $\text{Me}_2\text{O}-\text{XO}_2$  наблюдалось фазовое разделение жидкостного типа, характерное для щелочно-силикатных и литиевогерманатных стекол. Добавка небольших количеств  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  оказывает гомогенизирующий эффект, обусловленный образованием соответствующих комплексов (в частности,  $[\text{GaO}_4]$ ), способных встраиваться в смешанную силикогерманатную сетку. В исходное стекло №6 вдоль линии составов с  $\text{XO}_2/\text{Me}_2\text{O} = 7$  удалось ввести 25 мол.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Стекла с 30 мол.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  кристаллизуются при выработке с выделением германата галлия.

С увеличением концентрации оксидов щелочных металлов при  $\text{XO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3,5$  склонность стекол к кристаллизации, как и ожидалось, возрастает и при 35,7 мол.%  $\text{Me}_2\text{O}$  наблюдается фазовое разделение при выработке. При содержании  $\text{Me}_2\text{O}$  менее 10 мол.% стекла плохо провариваются и трудно формируются.



**Рисунок. Положение исследованных составов на треугольнике составов приведенной «тройной системы»  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{XO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ ). Цифры внутри треугольника соответствуют номерам составов в Таблице.**

Таким образом, в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  получены прозрачные стекла, обладающие хорошими технологическими свойствами: они легко вырабатываются, из них тянется волокно. Пределы изменения содержания компонентов (при сохранении мольных соотношений  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 3$  и  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2 = 1$ ) при варке ниже  $1500^\circ\text{C}$  составляют:  $\text{Me}_2\text{O}$  – от ~9 до 28,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  – от 5 до 30,  $\text{XO}_2$  – от 55 до ~83 мол. %.

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

### Список литературы

1. Голубев Н.В. Активированные никелем галлийсодержащие стекла, люминесцирующие в ближнем ИК-диапазоне спектра // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. С. 835-842.
2. Paleari A. Donor-acceptor control in grown-in-glass gallium oxide nanocrystals by crystallization-driven heterovalent doping // ChemPhysChem. 2017. V. 18. P. 662-669.
3. Loiko P.A. Glass-ceramics with  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Co}^{2+}$  nanocrystals: saturable absorber for 1.5-1.7  $\mu\text{m}$  Er lasers // Laser Phys. Lett. 2015. V. 12. 035803 (5pp).
4. J. Qiu. Controlling the metastable states of glasses by external fields // International Journal of Applied Glass Science. 2016. V. 7. No.3. P. 1-15.
5. Wu B. Broadband infrared luminescence from transparent glass-ceramics containing  $\text{Ni}^{2+}$ -doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nanocrystals // Applied Physics B. 2007. V. 87. P. 697-699.
6. Zhou S. Intense infrared luminescence in transparent glass-ceramics containing  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{2+}$  nanocrystals // Journal of Physical Chemistry C. 2007. V. 111. P. 7335-7338.
7. M.R. Murthy, K. Emery. Properties and structure of glasses in the system  $\text{M}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) // Physics and Chemistry of Glasses. 1967. V. 8. P. 26-29.
8. Ceccato R. Nucleation of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanocrystals in the  $\text{K}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass system // Journal of Applied Physics. 2001. V. 90. P. 2522-2527.
9. Suzuki T., Arai Y., Ohishi Y. Crystallization processes of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NiO}$  system glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. P. 36-43.

УДК 620.1:691.3

Захарова Н.С., Клименко Н.Н.

## ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЗОБЖИГОВЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Захарова Наталия Сергеевна**, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: [ZakharovaNataliya2011@yandex.ru](mailto:ZakharovaNataliya2011@yandex.ru);

**Клименко Наталия Николаевна** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

*В работе исследовано влияние плотности жидкостеклового связующего на физико-механические свойства безобжиговых высококремнезёмистых материалов на основе кварцевого песка Раменского ГОКа и доменного шлака ПАО «Тулачермет». Даны рекомендации по выбору плотности жидкого стекла, с целью максимального повышения свойств высококремнезёмистых материалов. Описан комплекс технологических мероприятий, направленных на упрочнение и уплотнение высококремнезёмистых материалов.*

**Ключевые слова:** безобжиговые строительные материалы, высококремнезёмистые материалы, кварцевый песок, доменный шлак, жидкое стекло, плотность.

## THE INFLUENCE OF DENSITY OF LIQUID GLASS BINDER ON THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF LOW-TEMPERATURE CURING HIGH-SILICA MATERIALS

Zakharova N.S, Klimenko N.N.

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

*The effect of the density of a liquid-glass binder on the physical and mechanical properties of low-temperature curing high-silica materials based on the quartz sand of the Ramensky GOK and the blast-furnace slag of the PJSC "Tulachermet" was studied. Recommendations are given on the choice of the density of liquid glass, in order to maximize the properties of high-silica materials. A complex of technological measures aimed at strengthening and compacting high-siliceous materials is described.*

**Keywords:** low-temperature curing building materials, high-silica materials, quartz sand, blast furnace slag, liquid glass, density.

В настоящее время одним из путей «устойчивого развития» является разработка эффективных строительных материалов. Актуальным трендом является расширение производства бесцементных вяжущих с низкими затратами энергетических и природных минеральных сырьевых ресурсов и использованием побочных продуктов и отходов промышленности [1]. Наиболее интенсивно ведутся исследования по разработке щелочеактивированных материалов, которые отличаются от клинкерных вяжущих химическим и минеральным составом; эффективностью в решении проблем ресурсо- и энергосбережения и отсутствием выбросов загрязняющих окружающую среду веществ, в том числе CO<sub>2</sub>; широким диапазоном сырьевой базы; повышенной стойкостью к воздействию атмосферной коррозии, химических сред, высокой температуры и радиации; широтой номенклатуры материалов на их основе и областей применения.

К перспективным ресурсо- и энергоэффективным строительным материалам относятся безобжиговые высококремнезёмистые материалы (ВКМ) на основе отходов промышленности и жидкостеклового связующего, не требующие высокотемпературной обработки и дефицитных сырьевых материалов [2].

Цель настоящей работы - оценка прочности и долговечности разрабатываемых безобжиговых материалов на основе щелочеактивированных высококремнезёмистых композиций; изучение способов упрочнения высококремнезёмистых материалов путём формирования искусственного камня с повышенными физико-механическими свойствами и коррозионной устойчивостью за счёт оптимизации фазового состава и поровой структуры.

Долговечность материалов оценивают по степени изменения их структуры и свойств в результате длительного воздействия различных агрессивных факторов (механических, физических, химических и др.), имитирующих процесс эксплуатации [3]. Поэтому важнейшей задачей является не только достижение повышенных эксплуатационных свойств, но и сохранение уровня механической прочности, износостойкости, водостойкости, морозостойкости и коррозионной стойкости при продолжительном постоянном или циклическом воздействии агрессивных факторов, а также поиск новых эффективных методов и средств защиты безобжиговых материалов от коррозии в том числе еще на этапе разработки составов и технологии изготовления строительных материалов. Особенно актуальными являются исследования, направленные

на разработку комплексного подхода к повышению долговечности, включающего реализацию различных методов воздействия на свойства и структуру материала еще на стадии разработки, т.е. в предэксплуатационный период.

Согласно литературным данным [4, 5], один из серьезных недостатков традиционных цементных вяжущих – это повышенная капиллярная пористость цементного камня и его щелочность ( $pH > 13,0$ ), которые создают условия для взаимодействия с окружающей средой (карбонизации, растворения), что может привести к разрушению цементного камня. На этом основании некоторые исследователи говорят о невысокой прочности и долговечности цементных вяжущих.

Одним из эффективных способов улучшения структуры материалов и, соответственно, повышения их долговечности является применение способа прессования для формования заготовок, при котором достигается максимально плотная упаковка частиц, образуются межзеренные связи и материал приобретает некоторую начальную прочность, что характерно для технологии контактно-конденсационного твердения. Принцип «контактного твердения» основан на способности дисперсных силикатных и алюмосиликатных веществ образовывать прочный и водостойкий материал, причем нарастание прочности происходит за счет сближения и уплотнения частиц. Это явление получило название «эффект упорядочения структуры минеральных веществ» [6]. В отличие от вяжущих гидратационного твердения для образования прочных контактов не всегда требуется связка. Обязательным условием является метастабильное аморфное состояние вещества и высокая дисперсность. Принцип контактного твердения применим к композициям на основе природных и техногенных минеральных материалов, получаемых методом прессования при оптимальной влажности, а также активированным вяжущими и щелочными добавками.

В данной работе с целью повышения прочности и снижения пористости безобжиговых высококремнезёмистых материалов на жидкостекольном связующем выбран метод полусухого прессования, который позволяет максимально уплотнить частицы наполнителя, снизить расход связующего и избежать расслоения сырьевой смеси по сравнению с методом вибролитья. В качестве дополнительного способа повышения прочности и плотности высококремнезёмистых материалов использовали повышение плотности жидкого стекла, так как известно, что с повышением плотности жидкого стекла повышается его прочность как связующего.

Объектом исследования являются высококремнезёмистые композиционные материалы безобжигового твердения на основе природного кварцевого песка (Раменский ГОК; ГОСТ 8736-93), гранулированного доменного шлака (ПАО «Тулачермет»; ГОСТ 3476-74) и щелочного связующего – натриевого жидкого стекла (ООО «Быт

Сервис Аква»; ГОСТ 13078-81), синтезированные с использованием энергоэффективной безобжиговой технологии и комплексной активации сырьевых смесей (механической, химической, термической). С целью повышения технологических свойств сырьевой смеси в качестве модифицирующей добавки использовали Этилсиликат-40 (ООО «Пента-91» ГОСТ 6371-84).

Кварцевый песок и доменный шлак подвергались совместному сухому помолу в планетарной мельнице в соотношении 25:75 до удельной поверхности  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$  (по данным ПСХ-11 (SP) и среднего размера частиц 17 мкм (по данным лазерной гранулометрии Fritsch Analyzette 22 (рис. 1)). Стадия совместного помола играет решающую роль в достижении гомогенности сырьевой смеси и является необходимым условием для получения материала с однородной структурой и, соответственно, изотропными физико-механическими свойствами. Совместный помол кварцевого песка и доменного шлака приводит к большей активации поверхности песка, поскольку увеличивается площадь контакта частиц и достигается более однородное перемешивание компонентов. Степень измельчения песка и шлака отличается из-за разной твердости материалов. Благодаря этому гранулометрический состав сырьевой смеси обладает выраженной бимодальностью, что увеличивает его полидисперсность и способствует более плотной упаковке частиц в процессе последующего прессования. Кроме того, при измельчении шлака возникает проблема получения тонкодисперсных порошков из-за агрегации частиц при помолу, что повышает энергозатраты на процесс измельчения. Совместный помол кварцевого песка и доменного шлака позволяет решить эту проблему.

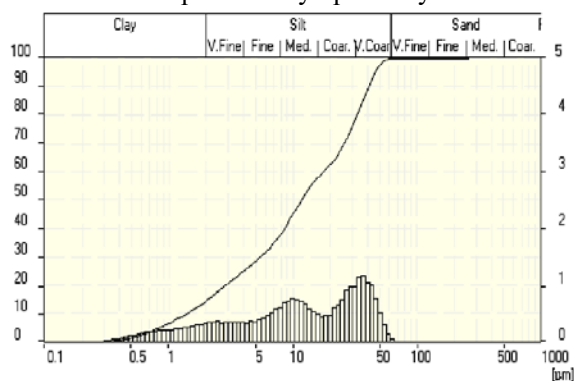


Рис. 1. Результаты гранулометрического анализа сырьевой смеси кварцевый песок – доменный шлак после совместного помола (лазерный гранулометр Fritsch Analyzette 22)

Для затворения сырьевых смесей использовались специально приготовленные путём выпаривания водные растворы силиката натрия плотностью  $1300 \text{ кг}/\text{м}^3$  (исходное жидкое стекло),  $1380 \text{ кг}/\text{м}^3$  и  $1480 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Отпрессованные образцы подвергались тепловлажностной обработке при температуре  $95 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Для синтезированных образцов определили влияние плотности связующего (жидкого стекла) на их физико-механические свойства (табл. 1).



Таблица 1. Влияние плотности жидкого стекла на физико-механические свойства высококремнезёмистых материалов

Свойства ВКМ	Плотность жидкого стекла, кг/м <sup>3</sup>		
	1300	1380	1480
Предел прочности при сжатии, МПа	47	54	9
Предел прочности при изгибе, МПа	17	25	13
Водостойкость (коэфф. размягчения)	0,85	1	0,92
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,32	2,31	2,19
Пористость, %	16	14	19
Водопоглощение, %	7	6	10

Прочность материалов на жидкостекольном связующем зависит от многих факторов: природы заполнителя, физико-химических свойств жидкого стекла, времени твердения, количественного соотношения компонентов и др. Доменный шлак и кварцевый песок хорошо смачиваются жидким стеклом, что обуславливает повышенную адгезию связующего к зернам наполнителя в затвердевшем состоянии. Поэтому разрушение жидкостекольных композиций преимущественно носит когезионный характер и происходит по связующему. Повышение плотности жидкого стекла, согласно литературным данным [7], повышает прочность связующего и композиции в целом. Результаты эксперимента по установлению влияния плотности жидкого стекла на физико-механические свойства высококремнезёмистых материалов согласуются с литературными данными – повышение плотности жидкого стекла с 1300 до 1380 кг/м<sup>3</sup> влечет за собой повышение прочности, плотности и водостойкости высококремнезёмистых композиций. Однако дальнейшее повышение плотности жидкого стекла приводит к значительному снижению значений свойств, что можно объяснить возрастанием вязкости жидкого стекла, вследствие чего затрудняется равномерное распределение связующего в сырьевой смеси, а, следовательно, снижается однородность материала.

Еще одним фактором, снижающим прочность жидкого стекла, является пористость, образующаяся вследствие удаления воды в процессе твердения. При повышенной плотности и вязкости жидкого стекла сложно получить тонкую клеящую плёнку между зёрнами наполнителя. В результате образуется слой связующего, имеющего довольно большую толщину и, соответственно, невысокую механическую прочность из-за наличия крупных пор, возникающих за счет уменьшения объёма жидкого стекла в процессе испарения воды. То есть для повышения прочности материала следует стремиться к снижению толщины слоя связующего с целью создания в нём мелкопористой структуры, повышающей его прочность.

Таким образом, в ходе работы исследовано влияние плотности жидкостекольного связующего

на физико-механические свойства безобжиговых высококремнезёмистых материалов на основе кварцевого песка и доменного шлака. При выборе значений плотности жидкого стекла следует стремиться к максимально высокой плотности, при которой возможно получение однородной сырьевой смеси и создание тонкой плёнки связующего вокруг зёрен наполнителя.

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

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2018.*

#### Список литературы

1. Pacheco-Torgal F. Eco-efficient construction and building materials research under the EU Framework Programme Horizon 2020 // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 51. – p. 151-162.
2. Клименко Н.Н., Колокольчиков И.Ю., Михайленко Н.Ю., Орлова Л.А., Сигаев В.Н. Новые строительные материалы с повышенной прочностью на основе отходов металлургии. // Стекло и керамика. – 2018. – № 5. – с. 44-48.
3. Zhang J. et al. Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies // Construction and Building Materials. 2017. T. 152. P. 598-613.
4. Provis J. L. Alkali-activated materials // Cement and Concrete Research. – 2017.
5. Velandia D. F. et al. Optimum Green Concrete Using Different High Volume Fly Ash Activated Systems // Concrete Durability. – Springer International Publishing, 2017. – С. 145-153.
6. Глуховский В.Д., Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова [и др.]. Киев: Выща шк. - 1991. - 242 с.
7. Корнеев В.И., Жидкое и растворимое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. - СПб.: Стройиздат, 1996. – 215 с.

УДК 691-405.8:666.9-127: 661.683.3

Зин Мин Хтет, Тихомирова И.Н.

## ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЯ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА И ЖИДКОГО СТЕКЛА

**Зин Мин Хтет**, аспирант (Мьянма), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: [demonwitch2222@gmail.com](mailto:demonwitch2222@gmail.com)

**Тихомирова Ирина Николаевна**, доцент кафедры общей технологии силикатов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: [tichom\\_ots@mail.ru](mailto:tichom_ots@mail.ru)

*Статья посвящена проблеме создания эффективного огнестойкого минерального теплоизоляционного материала на основе минерального связующего, основу которого составляет гель кремневой кислоты, получаемый объемным отверждением вспененного натриевого жидкого стекла, и волластонит. Получены материалы с коэффициентом теплопроводности от 0,096 до 0,11 Вт/м·°К при прочности 2-3 МПа, что делает их конкурентноспособными на рынке теплоизоляции..*

**Ключевые слова:** теплоизоляционные материалы, натриевое жидкое стекло, волластонит, пенообразователь, отвердитель.

## THERMAL INSULATION BASED ON WOLLASTONITE AND LIQUID GLASS

Zin Min Htet, Tikhomirova I. N.

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

*The article is focusing to the problem of creating an effective fire-resistant mineral thermal insulation material on the basis of mineral binder, which is based on a gel of silicic acid, obtained by volumetric curing of foamed sodium liquid glass and wollastonite. We obtained materials with coefficient of thermal conductivity from 0.096 to 0.11 W/m·°K at a strength of 2-3 MPa, which makes them competitive in the market of thermal insulation.*

**Key words:** heat-insulating materials, sodium liquid glass, wollastonite, foaming agent, hardener

Многие отрасли индустрии испытывают потребность в негорючих и огнестойких теплоизоляционных материалах [1]. Эффективными с точки зрения теплозащитных свойств и стоимости являются материалы органического характера. Однако главными их недостатками являются невысокие механические свойства и пожарная опасность, которая выражается не только в их горючести, но и выделении при горении крайне опасных удушливых газов, что ведет в экстремальных случаях к гибели людей не столько от огня, сколько от отравлений и быстрой потере сознания. В связи с этим весьма актуальным является задача создания новых минеральных теплоизоляционных материалов[2-3], которые найдут свое применение в строительной индустрии, области ЖКХ, в теплоэнергетике, в оборонной промышленности, при возведении сооружений в Арктике и т. д.

Такие материалы могут быть созданы на основе легких минеральных наполнителей, спектр которых достаточно широк – диатомиты, трепела, вспученные перлиты и вермикулиты, некоторые виды отходов (шлаки, кремнегели и пр.). Важным является вопрос о выборе связующего в этих композициях. Выбор жаропрочных минеральных вяжущих ограничен алюминатными цементами и композициями на основе жидких стекол. Композиционные материалы на основе жидкого

стекла является перспективными для создания эффективной теплоизоляции. Они пожаробезопасны, водостойчивы, коррозионностойки, негорючи, нетоксичны, обладают хорошей формоустойчивостью, не испаряют пожароопасных летучих компонентов и не ухудшают окружающую среду в процессе эксплуатации[4-5].

Целью данного исследования является создание и исследование свойств композиционных материалов для теплоизоляции на основе вспененного натриевого отверждённого жидкого стекла и волластонита, хотя последний и нельзя в полной мере отнести к легким материалам, его истинная плотность индивидуального кристалла составляет 2,9 г/см<sup>3</sup>. Выбор такого наполнителя обусловлен тем, что высокопористая матрица геля кремневой кислоты является недостаточно прочной и хрупкой, а введение в состав игольчатых кристаллов волластонита армирует и упрочняет композит, поскольку он проявляет высокие показатели прочности на растяжение, сжатие, изгиб, эластичность, ударную стойкость и жесткость, твердость по Моосу 4-5.

В работе использовали натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81) с модулем 2,62 и плотностью 1,335 г/см<sup>3</sup> и высокодисперсный порошок волластонита марки М325 (производство США) со средним размером частиц 12 мкм и насыпной плотностью 0,75 г/см<sup>3</sup> (рис. 1). В качестве отвердителя



применяли кремнефтористый натрий ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) в количестве 15% от массы жидкого стекла. Высокая пористость является основной характеристикой теплоизоляционных материалов. Матрица геля кремневой кислоты обладает развитой микропористостью, создание макропористости обеспечивали механическим вспениванием жидкого стекла с использованием пенообразователя ПБ-Люкс (1 масс.% от массы жидкого стекла).

Методика приготовления теплоизоляционного материала состояла в следующем: в жидкое стекло дозировали пенообразователь, отвердитель и взбивали бытовым миксером до получения устойчивой пены в течение 2 минут. При этом коэффициент вспенивания ( $K_v$ ) составил 4. Затем в жидкое стекло вмешивали порошок волластонита, следя за тем, чтобы не происходило снижения объема и расслаивания массы. Приготовленную литьевую массу заливали в формы размером 4x4x16 см и 10x10x2,5 см. Твердели образцы при комнатной температуре в течение 14 и 28 суток.

По истечении этого срока образцы-балочки испытывали на прочность при сжатии с помощью



Рис. 1 Микроглы волластонита X1700

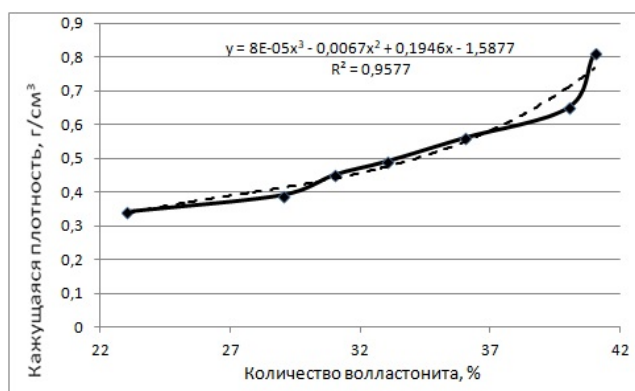


Рис. 3 Влияние количества волластонита на кажущуюся плотность теплоизоляционного материала

прибора ПРГ-1 (рис. 2). Кроме того через месяц твердения на образцах, высушенных до постоянной массы при температуре 120°C, определяли кажущуюся плотность (рис. 3) и теплопроводность (рис. 4). Коэффициент теплопроводности определяли на приборе ИТП-МГ4 «100», принцип работы которого основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно к лицевым граням образца, измерении толщины образца, плотности теплового потока и температуры противоположных лицевых граней.

В исследованной области составов увеличение количества волластонита приводит к закономерному монотонному увеличению кажущейся плотности и коэффициента теплопроводности. На рис. 2-4 помимо экспериментальных данных приведены линии аппроксимации и уравнения регрессии, которые описывают результаты с высокой степенью достоверности.

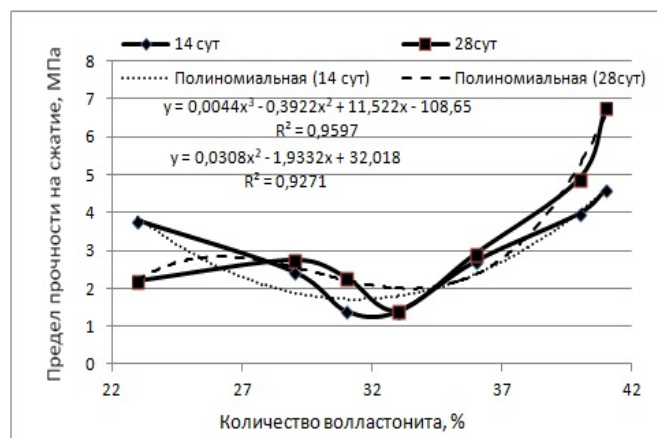


Рис. 2 Зависимость предела прочности при сжатии материала, твердевшего в течение 14 и 28 суток, в зависимости от содержания в нем волластонита ( $K_v=4$ )

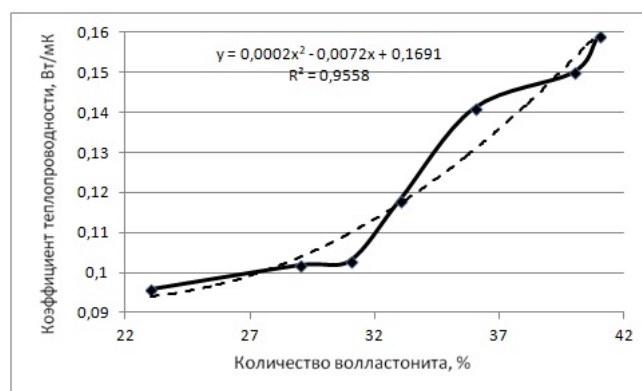


Рис. 4 Влияние количества волластонита на коэффициент теплопроводности материала на основе вспененного жидкого стекла (модуль 2,62, плотность 1,335 г/см³) при коэффициенте вспенивания – 4,

Влияние доли волластонита в составе формовочной массы на прочность при сжатии не столь однозначно. В целом с увеличением количества наполнителя прочность растет. Это подтверждается и ранее полученными данными (рис.5) на основе масс с более высоким содержанием волластонита (32-43%), но при более высоком  $K_v=5$ . Для масс с  $K_v=4$  в диапазоне концентраций волластонита 28-33% наблюдается спад прочности и в ранние и в поздние сроки твердения. Объяснить этот факт достаточно трудно. Можно предположить, что формирующаяся в пеномассе структура, помимо всего прочего, зависит от устойчивости пены и ее несущей способности. Необходимо заметить, что наполнитель добавлялся при взбивании жидкого стекла порционно. Несущая способность и в принципе устойчивость взбиваемой массы по мере загустевания пены при введении в нее наполнителя возрастает. Однако кристаллы волластонита все-таки достаточно тяжелы, имеют игольчатый габитус и способны прорывать пену, то при определенном соотношении пены и наполнителя происходит усиление деструктивных процессов, отрицательно сказывающиеся на прочности.

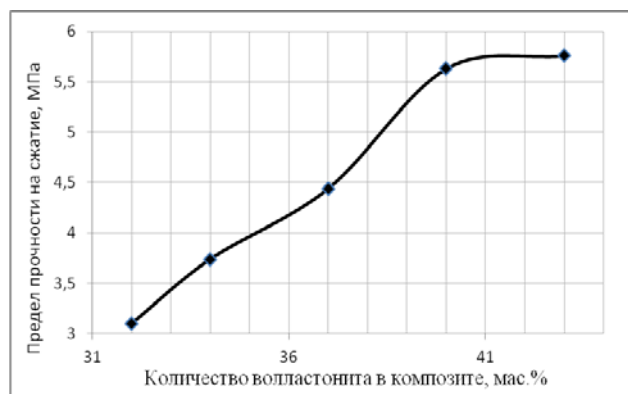


Рис. 5 Зависимость предела прочности при сжатии материала, твердевшего 28 суток, в зависимости от содержания в нем волластонита ( $K_v=5$ )



Рис. 6 Внешний вид образцов теплоизоляционного материала.

Мы ставили перед собой задачу получить теплоизоляционный материал с коэффициентом теплопроводности менее  $0,1 \text{ Вт/м}\cdot\text{°К}$  при прочности на уровне 1-2 МПа. Такие материалы будут конкурентно способными на рынке теплоизоляции. В итоге при  $K_v=4$  и содержании волластонита в массе 23% желаемых теплофизических свойств мы добились, а прочность при этом составила примерно 3,5МПа, что дает нам основания продолжить оптимизацию составов, снижая количество волластонита до приемлемых значений прочности, но при этом снижая и коэффициент теплопроводности.

Необходимо отметить, что образцы такой теплоизоляции были представлены нами на выставке-форуме "Госзаказ. За честные закупки", которая состоялась на ВДНХ 25-27 апреля в рамках экспозиции РХТУ им.Д.И. Менделеева, по итогам которой можно констатировать серьезный интерес к подобным материалам со стороны представителей из разных отраслей экономики.

#### Список литературы

1. Gajanan Deshmukh, Preeti Birwal, Rupesh Datir and Saurabh Patel. Thermal Insulation Materials: A Tool for Energy Conservation // J Food Process Technol. 2017. Volume 8 • Issue 4. pp. 1-4.
2. Zhigulina A., Building Envelopes: An Objective Measure of Comfort in Residential Buildings, Urban Planning, № 1, 2012, pp. 80-81.
3. Korenkova S., Filled Foam Concretes in Building Envelope Construction, Building Materials, № 8, 2000, pp. 12-14.
4. Кудрявцев П.Г., Вольхин В.В. Золь-гель процессы и некоторые его технологические приложения, Золь-гель процессы получения неорганических материалов, тез. докл. семинара, Пермь, 1991, с.3-5.
5. Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. – М.: Стройиздат, 1988. – 205 с.

УДК 691.3

Зинин Е.В., Сычева Л.И.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТАВА ГИПСОЦЕМЕНТО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАЛИВНЫХ ПОЛОВ

**Зинин Евгений Владимирович**, магистрант факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: laer1994@mail.ru;

**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

*Рассмотрено влияние различных добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Подобраны составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с исследуемыми добавками, для дальнейшего использования данного состава для изготовления наливных полов.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, водостойкость, добавки, гипс.

## MODIFICATION OF THE COMPOSITION OF GYPSUMCEMENT-POZZOLANIC BINDER FOR THE PRODUCTION OF SELF-LEVELING FLOORS

Zinin E.V., Sycheva L.I.

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

*The influence of various additives on the properties of gypsum-cement-pozzolanic binders is considered. The compositions of the gypsum cement-pozzolanic binder with the test additives are selected, for further use of this composition for the production of self-leveling floors.*

**Keywords:** gypsum-cement-pozzolanic binder, water resistance, additives, gypsum.

В настоящее время сухие строительные смеси для изготовления оснований и стяжек наливного пола находят широкое применение в жилищном строительстве. Это в полной мере относится к гипсовым и гипсосодержащим смесям, в процессе перемешивания которых с водой и рядом добавок образуются высокоподвижные растворные смеси с регулируемыми сроками схватывания, а после затвердевания - высокопрочные основания и стяжки пола. Существенным недостатком таких смесей является их высокая стоимость, в связи с применением импортных наполнителей и функциональных добавок.

Как показывает зарубежный и отечественный опыт, одной из областей для массового применения гипсовых и ангидридовых вяжущих является механизированное устройство самонивелирующихся стяжек и облегченных оснований полов.

При устройстве монолитных стяжек и оснований полов с использованием гипсовых вяжущих, помимо прочности и твердости поверхностного слоя, большое значение имеет остаточная влажность стяжек. Высокое В/Т отношение растворной смеси требует длительной сушки, ведет к повышению влажности стен, перегородок и панелей перекрытий.

Гипсовые стяжки характеризуются быстрым набором прочности, не проявляют деформаций усадки. Недостатком гипсовых стяжек является их непригодность для службы в помещениях с повышенной влажностью, так как гипсовые вяжущие не водостойки.

Целью настоящей работы являлось модифицирование состава гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) различными добавками для дальнейшего использования в качестве состава для наливных полов.

В соответствии с методикой МИСИ им. В.В. Куйбышева был определен состав ГЦПВ с активной минеральной добавкой метакеолина [1]. Содержание компонентов смеси составило: гипсовое вяжущее - 55%, портландцемент - 34,5%, метакеолин - 10,5%.

ГЦПВ данного состава имело нормальную плотность 47% (по прибору Вика). Сроки схватывания: начало - 3 минут, конец - 5 минут. На 28 сутки твердения прочность образцов достигла 8 и 16 МПа на изгиб и сжатие соответственно. Коэффициент размягчения составил 0,8, что говорит о том, что вяжущее является водостойким.

Одним из важнейших показателей для наливных полов является расплыв смеси. Для определения расплыва смеси, использовались два метода: первый метод - подбор расплыва на малом вискозиметре Суттарда, второй - по ГОСТ 310.3, по кольцу прибора Вика (таблица 1) [2, 3].

Для получения самовыравнивающегося основания пола расплыв строительной смеси должен быть 180 мм по вискозиметру Суттарда или 130-150 мм по кольцу Вика.

Стандартный расплыв по вискозиметру Суттарда (ф - 50 мм, h - 100 мм) равен 180 мм и соответствует расплыву 80 мм по малому вискозиметру Суттарда.

Таблица 1. Таблица 1. Влияние В/Т отношения на распыл и сроки схватывания ГЦПВ

В/Т	Р, мм.	Сроки схватывания, мин.	
		начало	конец
0,65	58	4,5	7
0,67	71	5	7,5
0,7	80	5,5	8

При полученных значениях В/Т были заформованы образцы ГЦПВ для испытаний на прочность. Испытания проводили на 1,7,14,28 сут. воздушно-влажного твердения образцов (рис 1).

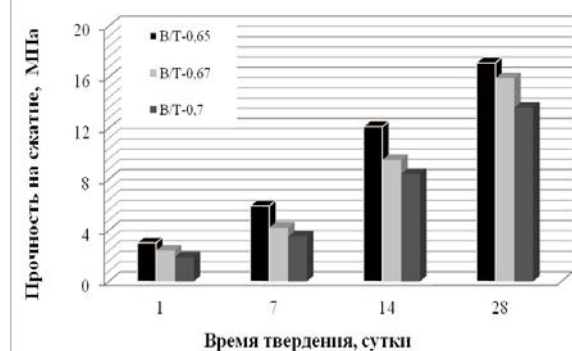


Рисунок 1 – Прочность гипсоцементно-пуццолановых вяжущих с повышенным В/Т отношением

Чем выше В/Т отношение, тем меньше прочностные характеристики образцов. Для достижения более высоких прочностных характеристик и уменьшения В/Т отношения в состав ГЦПВ вводились добавки.

Добавка суперпластификатора обеспечивает повышенную подвижность растворной смеси при одновременном снижении В/Т, повышает прочность камня, улучшает перекачиваемость растворной смеси.

Для изучения влияния пластификатора на свойства ГЦПВ была выбрана добавка Sika ViscoCrete G-2.

Оптимальная концентрация добавки была выбрана с учетом рекомендаций производителя и на основе результатов ранее проведенных исследований и составила 0,1 % масс. [4].

При введении добавки пластификатора в состав ГЦПВ, НГ снизилась с 70 % до 68 %, а сроки схватывания немного увеличились и составили: начало – 6,5 минут, конец – 9,5 минут.

По результатам испытаний прочностные характеристики на 28 суток твердения составили 4,8 МПа на изгиб и 14,8 МПа на сжатие.

Так как сроки схватывания ГЦПВ с добавкой метакаолина и пластификатора короткие (начало – 6,5 минут, конец – 9,5 минут), что не технологично для изготовления самовыравнивающихся стяжек, поэтому в вяжущее необходимо вводить добавку замедлитель схватывания.

В качестве добавок замедлителей схватывания были выбраны, добавка винной кислоты, Sika PlastRetard XPC и Sika Retarder.

Механизм действия добавок-замедлителей схватывания заключается в торможении процессов

гидратации клинкерных минералов, т.е. обуславливает замедленное выделение свободного гидроксида кальция извести в раствор и замедляет процессы коагуляции и сближения зерен цемента и его гидратных новообразований. Вследствие этого интенсивность схватывания затворенных водой клинкерных цементов замедляется.

Влияние добавок на В/Т отношение и сроки схватывания представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние добавок замедлителей схватывания на свойства ГЦПВ

Добавка	Содержание, %	В/Т	Время схватывания, мин	
			начало	конец
-	-	0,7	5	7
G-2	0,01	0,68	6,5	9,5
Винная к-та	0,04	0,64	14	20
Sika Retarder	0,1	0,67	6,5	9,5
	0,3	0,66	8	11
	0,5	0,66	10	13
Sika PlastRetard	0,01	0,62	22	30
	0,02	0,6	40	46

Добавка PlastRetard XPC оказала наибольший эффект на ГЦПВ, снизив В/Т отношение на 8 % и удлинив сроки схватывания состава примерно в 3 раза. Добавка винной кислоты снизила В/Т отношение на 6 % и удлинила сроки схватывания состава в 2 раза. Добавка Sika Retarder проявила себя в меньшей степени, по сравнению с двумя другими добавками и снизила В/Т отношение на 3 % и удлинила сроки схватывания на 3 минуты.

Таким образом для дальнейших исследований были выбраны добавка винной кислоты с концентрацией 0,04 масс.% и добавка Sika PlastRetard XPC с концентрацией 0,01 %.

Составы для самовыравнивающихся полов обязательно содержат добавку РПП, выполняющую роль дополнительного связующего, которое сдерживает деформации усадки. Введение РПП приводит к удлинению сроков схватывания, повышает подвижность смеси на 10 – 15 %, увеличивает прочность при сжатии и повышает прочность сцепления с основанием [5].

В качестве добавки РПП использовалась добавка Vinnapas 8031 Н.

Комплексное влияние добавок позволило снизить В/Т отношение на 15 % по сравнению с бездобавочным (70 %) составом и значительно удлинить сроки схватывания. При этом прочность в возрасте 1 суток твердения для большинства составов превысила 1,5 МПа, что позволяет сделать вывод о том, что данные составы пригодны для хождения после первых суток твердения, что позволит проводить дальнейшие строительные работы в помещении (Таблица 3).

Таблица 3. Комплексное влияние добавок на свойства ГЦПВ

Добавки				В/Т	Р, мм	Сроки схватывания, мин.		G <sub>сжатие</sub> , МПа
G-2, масс. %	Вин. к-та, масс. %	РПП, масс. %	PlastPetard, масс. %			начало	конец	
0,1	0,04	0,5	-	0,61	80	16	22	0,7
0,1	0,04	1	-	0,6	80	18	23	1,4
0,1	0,04	1,5	-	0,59	80	20	26	1,9
0,1	-	0,5	0,01	0,59	80	25	32	2
0,1	-	1	0,01	0,57	80	27	35	2,3
0,1	-	1,5	0,01	0,55	80	28	36	2,7

В ходе работы был получен состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего для производства стяжек или оснований пола, модифицированный различными добавками и исследованы его свойства.

Установлено, что при введении добавок было снижено В/Т отношение с 70 % до 55 %, и увеличены сроки схватывания до начало – 28 мин., конец – 36 мин.

#### Литература

1. Волженский, А.В. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. - Москва: Стройиздат, 1971. – 318 с.

2. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. - Москва: Высшая школа, - 1973. - 504 с.

3. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема.- Москва: Издательство стандартов, 1978. – 2 с.

4. Зинин Е.В., Сычева Л.И., Влияние активных минеральных добавок на свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Том 31, № 1. – С. 28-30.

5. Корнеев В.И., Зозуля П.В. Сухие строительные смеси (состав и свойства) М.: ООО РИФ `Стройматериалы. Москва, 2010. – 318 с.

УДК 666.1.031.11

Зиятдинова М.З., Уткин К.А., Игнатъева Е.С., Голубев Н.В., Сигаев В.Н.

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ШИХТЫ И ЗАМЕНЫ $Al(OH)_3$ НА $Al_2O_3$ НА СОДЕРЖАНИЕ ОН-ГРУПП В ХАНТИТОПОДОБНОМ СТЕКЛЕ

**Зиятдинова Мариям Зиннуровна**, инженер международного центра лазерных технологий;

**Уткин Кирилл Андреевич**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

**Голубев Никита Владиславович**, к.х.н., доцент, доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов, e-mail: golubev\_muctr@mail.ru;

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

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

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

*Синтезированы стекла в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$  близкие по составу к хантитоподобному кристаллу  $YAl_3(BO_3)_4$ . Показано, что спекание шихты и замена  $Al(OH)_3$  на  $Al_2O_3$  не приводит к существенному изменению содержания ОН-групп в исследованных стеклах.*

**Ключевые слова:** иттрий-алюмоборатное стекло, ОН-группы, спекание шихты.

## EFFECT OF PRELIMINARY BATCH HEAT TREATMENT AND SUBSTITUTION OF $Al(OH)_3$ FOR $Al_2O_3$ ON THE OH-GROUPS CONTENT IN HUNTITE-LIKE GLASS

Ziyatdinova M.Z., Utkin K.A., Ignat'eva E.S., Golubev N.V., Sigaev V.N.

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

*Huntite-like glasses of the  $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$  system have been synthesized. Sintering of the batch or  $Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$  substitution do not lead to a significant variation in the content of OH-groups in the studied glasses.*

**Keywords:** yttrium-alumoborate glass, OH-groups, batch sintering.

Возможность введения в иттрий-алюмоборатную матрицу больших количеств оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) без выраженной сегрегации делает ее перспективной для разработки высоколегированных стекол [1, 2]. Иттрий-алюмоборатные стекла близкие по структуре к хантитоподобному кристаллу  $YAl_3(BO_3)_4$  характеризуются рекордным среди оксидных матриц минимальным расстоянием активатор-активатор (0,67 нм) и при введении ионов  $Sm^{3+}$  продемонстрировали больший квантовый выход по сравнению с поликристаллами того же состава [1, 3]. Известно, что электрон-фононное взаимодействие электронных уровней активатора с уровнями колебаний связей О-Н и О-атом стеклообразователя является одним из основных каналов тушения люминесценции РЗЭ в стеклах [4]. Частота основного валентного колебания ОН-групп составляет  $\sim 3555 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 2800 \text{ нм}$ ), что значительно выше колебательных частот для структурных элементов основы боратных стекол, для которых эта величина составляет 1100 ( $[BO_4]$ ) и 1300 ( $[BO_3]$ )  $\text{см}^{-1}$ . Благодаря меньшему порядку процесса многофононной релаксации ОН-осцилляторы, несмотря на относительно невысокую их концентрацию в стекле, могут конкурировать с колебаниями сетки стекла как тушители люминесценции многих редкоземельных ионов. Эффективность процесса тушения определяется

силами осцилляторов в полосах поглощения тушителя, степенью перекрытия полос поглощения тушителя и полос люминесценции активатора, содержанием активатора и тушителя.

Уменьшение интенсивности полосы поглощения ОН-групп в оксидных стеклах с помощью вакуумирования, дейтерирования, применения операции бурления расплава осушенным кислородом сложно технологически [5, 6]. С практической точки зрения представляется интересным оценить возможность снижения концентрации воды также за счет обработки шихты и используемых реактивов. Настоящая работа посвящена исследованию влияния предварительной термообработки шихты и замены  $Al(OH)_3$  на  $Al_2O_3$  на содержание ОН-групп в стекле расчетного состава  $10Y_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3$  (мол.%).

В качестве реактивов для варки стекол использовали  $Y_2O_3$  (ос.ч.),  $H_3BO_3$  (х.ч.),  $Al(OH)_3$  (ч.д.а.) и  $Al_2O_3$  (ч.д.а.). Каждую порцию шихты рассчитывали на получение 20 г стекла. Компоненты взвешивали, с учетом их влажности и содержания основного вещества, на аналитических весах с погрешностью не более 0,001 г и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. Для возможно более точного совпадения расчетного и действительного составов стекол экспериментально определяли и учитывали количество наиболее летучих компонентов шихты. Массу улетучившегося



вещества определяли, как разность массы тигля с теоретическим количеством стекла и действительной массы тигля со сваренным стеклом. Эта разница во всех случаях не превышала 1,5%, что свидетельствует о хорошем соответствии фактического содержания компонентов расчетному. В ходе работы было проведено три синтеза: 1) с использованием  $Y_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $H_3BO_3$ ; 2) с использованием  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $H_3BO_3$ ; 3) с применением предварительной обработки шихты, включающей  $Y_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$  и  $H_3BO_3$ . Спекание шихты проводили в варочной печи. Сразу после спекания тигель с шихтой переставляли в другую варочную печь, разогретую до  $200^\circ C$ , чтобы избежать взаимодействия компонентов шихты с атмосферной влагой. Варку всех стекол проводили в лабораторной печи с карбидокремиевыми нагревателями при температуре  $1480^\circ C$  в течение 1 часа. По окончании варки расплав выливали на металлическую плиту и прессовали другой стальной плитой до толщины  $\sim 2$  мм. Отжиг полученных стекол проводили в муфельной печи при температуре  $660^\circ C$  в течение 3 часов.

Термогравиметрический анализ и ДСК проводили с помощью высокотемпературного термоанализатора Netzsch STA 449F3 для образцов массой  $\sim 15$  мг в токе аргона в режиме равномерного подъема температуры со скоростью  $10$  град/мин в платиновых тиглях. В качестве эталонного образца использовали пустой платиновый тигель.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходной и термообработанной шихты проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker) с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения. Кристаллические фазы идентифицировали путем сравнения относительных интенсивностей брэгговских отражений на рентгенограмме и соответствующих им межплоскостных расстояний с данными электронного каталога дифрактограмм ICDD PDF2.

Из синтезированных стекол отбирали наиболее однородные фрагменты, из которых на установке Nitech Eurore изготавливали образцы для измерения спектров светоослабления: плоскопараллельные полированные пластины толщиной  $\sim 1$  мм. Регистрацию спектров осуществляли при комнатной температуре на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu) в диапазоне  $2000-3000$  нм. Изменение концентрации ОН-групп контролировали по значению натурального показателя поглощения в максимуме полосы валентных колебаний связи О-Н ( $\sim 2900$  нм).

На рисунке 1 представлена кривая ДСК и зависимость изменения массы шихты для стекла состава  $10Y_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3$  (мол.%). Видно, что максимумы наиболее интенсивных эндотермических пиков, обусловленных разложения  $H_3BO_3$  и  $Al(OH)_3$ , расположены ниже  $\sim 400^\circ C$  [7]. Действительно, наиболее интенсивная дегидратация указанных соединений протекает при  $\sim 100-200^\circ C$  с удалением более 90 % химически связанной воды [8].

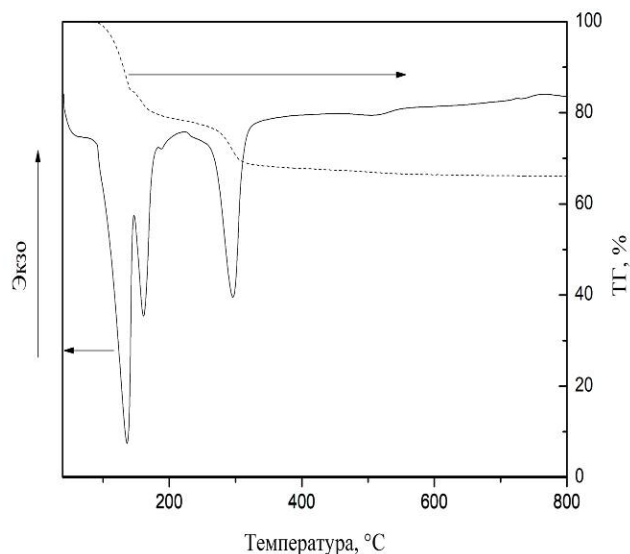


Рисунок 1. Кривые ТГ и ДСК шихты для стекла состава  $10Y_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3$

Режим предварительного спекания шихты включал ее нагрев со скоростью  $10$  град/мин до температуры  $730^\circ C$  и выдержку в течение  $10$  мин. Данная температура выбрана на основе данных РФА, согласно которым при этой температуре практически полностью исчезают брэгговские отражения, относящиеся к  $H_3BO_3$  и продуктам ее разложения (рис. 2). Напротив, при более низких температурах обработки на рентгенограммах шихты фиксируются рефлексы, отвечающие  $H_3BO_3$  и  $Al(OH)_3$ . Кроме того, при этих температурах на кривой ТГ наблюдается существенное изменение массы шихты, обусловленное протеканием процессов дегидратации ее компонентов.

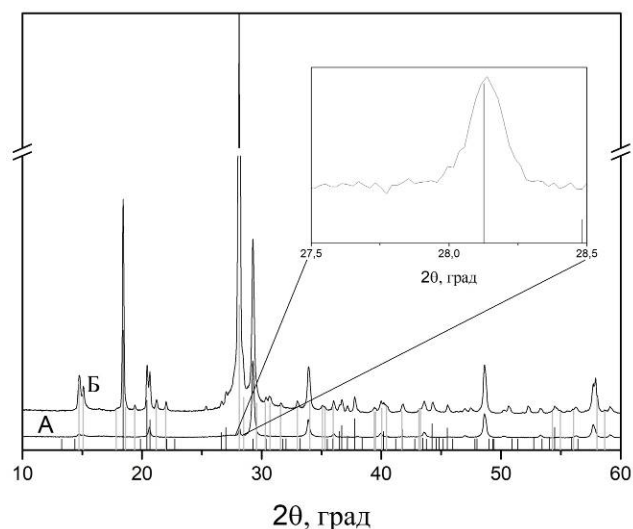
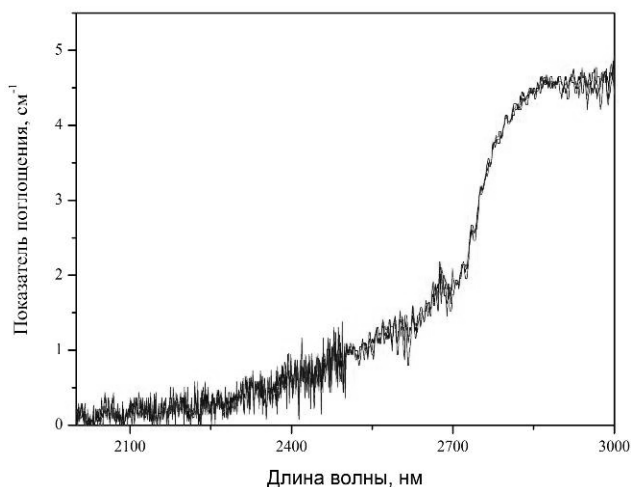


Рисунок 2. Рентгенограмма исходной (А) и термообработанной (Б) шихты стекла состава  $10Y_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3$ , штрих-рентгенограммами обозначены карточки 00-030-0199  $H_3BO_3$  (серый) и  $Al(OH)_3$  01-070-2038 (черный). Вставка: 100% пик брэгговского отражения для  $H_3BO_3$  в термообработанной шихте

На рисунке 3 представлены спектральные кривые показателя поглощения в средней ИК области для синтезированных стекол. Каждая кривая



– результат усреднения трех измерений в разных участках образца. Приведенные экспериментальные данные указывают, что в применяемых нами условиях варки содержание ОН-групп примерно одинаково.



**Рисунок 3. Спектры светоослабления для образцов стекла состава  $10\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3$ , синтезированных с использованием  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или предварительной термообработкой шихты**

Таким образом, применение предварительного спекания шихты и замена  $\text{Al}(\text{OH})_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет получить стекла с показателем поглощения не более  $4,5 \text{ см}^{-1}$  при 2900 нм. В дальнейшем планируется оценить уровень фона на спектрах светоослабления синтезированных стекол и добиться существенного уменьшения концентрации ОН-групп использованием фторирования и бурления расплава стекла осушенным кислородом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 14.Z50.31.0009.*

### Список литературы

1. Г. Е. Малашкевич, Оксидное стекло с минимальным расстоянием 0,67 нм между редкоземельными активаторами // Стекло и керамика, 2013. №4. С. 33-34.
2. Lorenzi R. Radio- and photoluminescence properties of Ce/Tb co-doped glasses with huntite-like composition // Optical Materials, 2018. V. 78. P. 247-252.
3. Malashkevich G.E. Spectroscopic properties of Sm-containing yttrium-aluminoborate glasses and analogous huntite-like polycrystals // Materials Chemistry and Physics, 2012. V. 137. P. 48-54.
4. Алексеев Н.Е. Лазерные фосфатные стекла / под ред. Жаботинского М.Е., М.: Наука, 1980. 352 с.
5. Галант Е.И. Влияние дейтерирования на люминесцентные и оптические свойства активированных стекол // Физика и химия стекла, 1976. Т. 2. №4. С. 351-355.
6. Алексеев Н.Е. Влияние гидроксильных групп на люминесцентные свойства фосфатных стекол, активированных редкоземельными ионами // Неорганические материалы, 1975. Т. 11. №2. С. 323-327.
7. Гринвуд Н.Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах. М., 2008. Т. 2. 601 с.
8. Демкина Л.И. Физико-химические основы производства оптического стекла. Спб.: Химия, 1976. 456 с.

УДК 666.3/7:539.2/6

Зо Е Мо У, А. В. Беляков, Н.А.Попова, Йе Аунг Мин,

## ПОРИСТАЯ ПРОНИЦАЕМАЯ КЕРАМИКА С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ ТРЕХФРАКЦИОННОГО ЭПК И ФАРФОРОВОЙ СВЯЗОЙ

**Зо Е Мо У**, к. х. н. докторант с кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва. e-mail: [zawyemawoo@gmail.com](mailto:zawyemawoo@gmail.com)

**А. В. Беляков**, д. х. н. профессор, заведующий кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Н. А. Попова**, старш. преп. кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

**Йе Аунг Мин**, аспирант с кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

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

*Изучены пористые проницаемые материалы, получаемык подбором зерновых составов с наполнителем из электроплавленного корунда (ЭПК) марок: F-180 (60 – 80 мкм); F-360 (20 – 40 мкм) и F-600 (10 – 20 мкм) с фарфоровой связкой из массы ПФЛ-1. Испытуемые образцы в виде балочек 60x15x5 мм и в виде дисков диаметром 20 мм и высотой 5 мм получали одноосным полусухим прессованием под давлением 25 МПа. Обжиг образцов проводили на воздухе при температурах от 1450 до 1500 °С. Открытая пористость испытуемых образцов изменялась от 39 до 45 %, предел прочности при изгибе – от 8,2 до 18,2 МПа и коэффициент газопроницаемости – от 0,81 до 1,45 мкм<sup>2</sup>. Полученная пористая проницаемая керамика перспективна для применения в виде фильтров и подложек керамических мембран.*

**Ключевые слова:** открытая пористость, прочность, электроплавленный корунд, коэффициент газопроницаемости.

## POROUS PERMEABLE CERAMIC WITH A FILLER OF THREE-FRACTION EFC AND PORCELAIN BINDER

Zaw Ye Maw Oo, Belyakov A.V., Popova N.A., Ye Aung Min

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

*The porous permeable materials obtained by the selection of grain compositions with electrically fused corundum filler (EFC) grades: F-180 (60-80 μm); F-360 (20-40 μm) and F-600 (10-20 μm) with semi-porcelain binder. Test specimens in the form of beads 60x15x5 mm and in the form of disks with a diameter of 20 mm and a height of 5 mm were obtained by uniaxial semi-dry pressing under a pressure of 25 MPa. The samples were fired in air at temperatures from 1450 to 1500 °C. The open porosity of the test samples varied from 39 to 45 %, the flexural strength varied from 8.2 to 18.2 MPa, and the coefficient of gas permeability from 0.81 to 1.45 μm<sup>2</sup>. The resulting porous permeable ceramic is promising for use as filters and substrates of ceramic membranes.*

**Key words:** open porosity, flexural strength, electrofused corundum, coefficient of gas permeability.

Развитие новых областей техники потребовало создания материалов с высокими эксплуатационными параметрами. Одним из таких материалов является пористая керамика, которая наряду с достаточной проницаемостью, имеет высокоогнеупорные свойства. Такая керамика необходима для изготовления высокотемпературных фильтров, диафрагм для электролитических процессов и продувки газами расплавленных металлов и сплавов, матриц для пропитки их катализаторами и электролитами для проведения химических и электрохимических реакций, керамических элементов для разделительных устройств и ряда других целей. Применяемая в различных отраслях промышленности высокоогнеупорная проницаемая керамика должна удовлетворять все более возрастающими и усложняющимся

требованиям в отношении механической прочности при различных температурах; коррозионной стойкости к кислотным и щелочным средам, расплавленным металлам и солям; химической чистоты. Кроме этого, пористая керамика должна иметь один или несколько определенных интервалов размеров пор и открытую, сообщающуюся пористость [1 – 3].

Целью данной работы является получение пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с фарфоровой связкой и исследование ее свойств в зависимости от содержания связки. Для применения в качестве фильтрующего элемента особенно подходят пористые проницаемые материалы с узким распределением пор по размерам и средний размер пор 4 – 6 мкм [4].

Для исследования были изготовлены образцы с наполнителями из трёхфракционных порошков ЭПК. В качестве связки использовали порошки фарфоровой массы (Гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ-1 (ПФЛ – полуфарфор литейный) [5]. Высушенную фарфоровую массу (далее фарфор) смешивали с ЭПК сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч, соотношение мелющие шары на материал 1:1. Давление прессования заготовок составляло 25 МПа, а температуры их спекания 1450 и 1500 °С. Содержание связки из фарфора составляло 3 и 5 % сверх 100 % наполнителя.

Для композиционных составов были выбраны составы трех фракций ЭПК: крупной, средней и мелкой. В качестве временной технологической связки для приготовления формовочной массы использовали водный раствор поливинилового спирта (5 %). Временную

технологическую связку вводили в количестве 7 % от массы шихты. Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Из полученных формовочных масс прессовали методом одноосного полусухого прессования балочки размером 60x15x6,5 мм и диски диаметром 20 мм и высотой 5 мм. Образцы сушили при температуре 80 °С в течение 24 ч. Затем образцы обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. У спеченных образцов определяли открытую пористость ( $P_{отк}$ ), среднюю плотность ( $\rho_{ср}$ ), прочность при 3-х точечном изгибе ( $\sigma_{изг}$ ) и коэффициент газопроницаемости ( $K_{газ}$ ) по методикам, описанным в [6]. В таблице 1 приведены режимы прессования и обжига образцов, состоящих из смеси трёхфракционного наполнителя из электроплавленного корунда и фарфоровой связки.

**Таблица 1. Режимы обжига образцов, состоящих из смеси трёхфракционного наполнителя из электроплавленного корунда и фарфоровой связки и отпрессованных при давлении 25 МПа**

Состав	Наполнитель			Упрочняющая связка	Содержание связки сверх 100 % наполнителя	Т обжига, (°С)
	ЭПК (10 – 20 мкм) (%)	ЭПК (20 – 40 мкм) (%)	ЭПК (60 – 80 мкм) (%)			
1	40	10	50	Фарфор, ПФЛ-1	5 %	1450, 1500
2	40	10	50	Фарфор, ПФЛ-1	3 %	1450, 1500
3	80	15	5	Фарфор, ПФЛ-1	5 %	1450, 1500
4	80	15	5	Фарфор, ПФЛ-1	3 %	1450, 1500

Свойства образцов из трёхфракционных порошков на основе ЭПК с фарфоровой связкой, обожженных при температуре обжига 1450 и 1500 °С, представлены в таблице 2. Анализ данных, приведенных в таблице 2, показывает, что при температуре обжига 1450 и 1500 °С в зависимости от соотношения фракций ЭПК (образцы 40/10/50 и 80/15/5 с фарфоровой связкой) газопроницаемость образцов, отпрессованных под давлением прессования 25 МПа, существенно различалась. Максимальную газопроницаемость (1,45 мкм<sup>2</sup>) показали образцы 40/10/50 со связкой из фарфора 3 %, обожженные при температуре обжига 1450 °С. Их открытая пористость составила 44 %, но прочность при изгибе была невелика (8,2 МПа). Более предпочтительны образцы 80/15/5 со связкой из фарфора 3 %, обожженные при температуре

спекания 1500 °С. Они имели газопроницаемость 0,91 мкм<sup>2</sup>, прочность при изгибе 13,4 МПа и открытую пористость 41 %.

В трёхфракционных смесях ЭПК (образцы 40/10/50) с фарфоровой связкой (3 и 5 % сверх 100 %) коэффициент газопроницаемости образцов изменялся от 0,91 до 1,45 мкм<sup>2</sup>. При повышении температуры спекания (с 1450 до 1500 °С) значительно возрастала их прочность. При 3 % связки прочность при изгибе увеличивалась от 8,2 до 8,6 МПа, а при 5 % от 8,8 до 9,4 МПа. Для образцов 80/15/5 с фарфоровой связкой (3 и 5 % сверх 100 %) коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры спекания с 1450 до 1500 °С изменялся от 0,81 до 1,02 мкм<sup>2</sup>. При этом прочность при изгибе увеличивалась от 14,6 до 18,2 МПа при 5 % связки и от 10,7 до 13,4 МПа при 3 %.

Таблица 2. Коэффициент газопроницаемости и керамические свойства трёхфракционных образцов со связкой из фарфора, изготовленных при давлении прессования 25 МПа и обожженных при температурах 1450 и 1500°C

Соотношение фракций наполнителя: ЭПК (10 – 20 мкм) / ЭПК (20 – 40 мкм) / ЭПК (60 – 80 мкм)	Содержание связки сверх 100 % наполнителя	$K_{\text{газ}_2}$ (мкм)	$P_{\text{отк}}$ (%)	$R_{\text{пор}}$ (мкм)	$\sigma_{\text{изг}}$ (МПа)	T обжига, (°C)
40 / 10 / 50	Фарфор ПФЛ-1 5 %	1,12	43	1,92	8,8	1450
40 / 10 / 50	Фарфор ПФЛ-1 3 %	1,45	44	2,14	8,2	1450
80 / 15 / 5	Фарфор ПФЛ-1 5 %	0,85	44	1,67	14,6	1450
80 / 15 / 5	Фарфор ПФЛ-1 3 %	1,02	45	1,81	10,7	1450
40 / 10 / 50	Фарфор ПФЛ-1 5 %	0,91	39	1,83	9,4	1500
40 / 10 / 50	Фарфор ПФЛ-1 3 %	1,26	40	2,13	8,6	1500
80 / 15 / 5	Фарфор ПФЛ-1 5 %	0,81	39	1,78	18,2	1500
80 / 15 / 5	Фарфор ПФЛ-1 3 %	0,91	41	1,79	13,4	1500

В результате работы для трёхфракционных составов наполнителя из ЭПК установлено, что повышение прочности пористой керамики и снижение температуры обжига возможно с помощью активных к спеканию связок. Для исследованных составов прочность пористой керамики возрастала с увеличением содержания тонких фракций в наполнителе, повышении содержания связки и температуры обжига. Образцы из трёхфракционных составов наполнителя из ЭПК показали наиболее высокую прочность с фарфоровой связкой. При этом открытая проницаемая пористость образцов находилась в пределах 39 – 45 %.

#### Выводы:

Применение в качестве наполнителя смеси трёх составов ЭПК (F-180; F-360 и F-600) позволило изготовить проницаемую прочную керамику спеканием на воздухе при температурах 1450 – 1550 °C с упрочняющей связкой из фарфора (3 или 5 % сверх 100 % по отношению к наполнителю). Полученные виды пористой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.

#### Литература

1. Rice, R. W. Porosity of ceramics. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998. 539 pp.
2. Hatsuki, S., Taro, S., Yoshihiro, H. Analysis of gas permeability of porous alumina powder compacts // Journal of Asian Ceramic Societies. 2013. Vol. 1. P. 368 – 373.
3. Toshihiro, I., Yoshikazu, K., Akira, N. Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores // Journal of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. P. 53 – 59.
4. Беркман, А. С. Пористая проницаемая керамика. М.: Стройиздат, 1969. 170 с.
5. Viral:[сайт].URL:<https://ceramgzhel.ru/katalog/keramicheskie-massyi/668.html>
6. Андрианов, Н. Т. Практикум по химической технологии керамики: учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]; под ред. И. Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. 336 с.

УДК 666.914.56

Зырянов М.С., Потапова Е.Н.

## РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ С РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

**Зырянов Михаил Сергеевич**, студент 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: [chuck5621@mail.ru](mailto:chuck5621@mail.ru);

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

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

*Разработаны составы композиционного гипсового вяжущего с различными активными минеральными добавками. Показано, что введение добавок в оптимальном количестве повышает эксплуатационные характеристики композиционного гипсового камня, такие как прочность при изгибе и при сжатии, водостойкость, а также снижает пористость и водопоглощение вяжущего. На основании проведенных исследований выбраны оптимальными составы с различными активными минеральными добавками, которые могут быть использованы для сухих строительных смесей для внутренней и наружной отделки помещений, а также для создания элементов несущих конструкций малоэтажных зданий.*

**Ключевые слова:** активная минеральная добавка, метакаолин, цеолиты, прочностные характеристики, водостойкость, пористость.

## DEVELOPMENT OF COMPOSITE GYPSUM BINDERS WITH DIFFERENT MINERAL ADDITIVES

Zyryanov M.S., Potapova E.N.

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

*The composite gypsum binders with different active mineral additives were developed. It was found out that adding additives in the optimal amount is necessary to increase the strength characteristics of the binder and to decrease the porosity and the water absorption of the composite gypsum binder. Based on the studies carried out, the optimal compositions of composite gypsum binders with different mineral additives were selected, which can be used to create dry construction mixtures for interior and exterior decoration premises, as well as for creating elements of load-bearing structures of low-rise buildings.*

**Keywords:** active mineral additive, metakaolin, zeolites, strength characteristics, water absorption, porosity.

Вяжущие вещества на основе гипса обладают рядом преимуществ по сравнению с другими вяжущими веществами: экологически чистые материалы, которые не содержат токсичных компонентов. Они обладают высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Однако недостаточная водостойкость ограничивает область их применения.

В настоящее время доказано, что одним из основных путей повышения водостойкости гипсовых вяжущих является введение в него веществ, вступающих с ним в химическое взаимодействие с образованием водостойких и твердеющих в воде продуктов, как в результате химической реакции с гипсовым вяжущим, так и вследствие собственной гидратации. Такими веществами являются портландцемент и активные минеральные добавки [1-2].

Последней разработкой в данной области является создание композиционное гипсового вяжущего – водостойкого гипсового вяжущего, способного к гидравлическому твердению, которое используют для получения водостойких бетонов и растворов [3]. Композиционные гипсовые вяжущие (КГВ) получают путем смешивания гипсового вяжущего (ГВ) (60-85%) с органоминеральным модификатором, в который входят портландцемент (ПЦ), активная минеральная

добавка (АМД), пластифицирующая и другие добавки в определенном соотношении, подвергнутые механохимической активации в помольном агрегате.

Целью данной работы является разработка составов водостойких композиционных гипсовых вяжущих с активными минеральными добавками природного и искусственного происхождения, которые могут быть использованы для создания сухих строительных смесей, а также для создания элементов несущих конструкций малоэтажных зданий.

При изготовлении композиционного гипсового вяжущего были использованы следующие материалы: ЦЕМ I 52,5 Н ООО «ХайдельбергЦемент Рус», гипсовое вяжущее Г-6 Б II «Пешеланский гипсовый завод», активные минеральные добавки: метакаолин «МетаРус», цеолиты (Якутия), винная кислота (ВК), пластифицирующая добавка Sika ViscoCrete 510 (ПП).

На первом этапе работы экспериментально определяли оптимальное содержание компонентов в составе КГВ. Для КГВ с метакаолином: 65% ГВ, 21% ПЦ, 14% АМД, с цеолитами: 80% ГВ, 12% ПЦ, 8% АМД.

На втором этапе работы было изучено влияние винной кислоты на свойства композиционных гипсовых вяжущих. Было приготовлено 10 составов (таблица 1).

Таблица 1. Влияние винной кислоты на свойства композиционного гипсового вяжущего

№ состава	Концентрация ВК, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин		П <sub>отк</sub> %	W, %	K <sub>в</sub>
			Начало	Конец			
1.1	0,05	44,0	3,5	6,0	3,3	9,2	0,79
1.2	0,07	44,5	3,5	7,5	2,7	7,1	0,83
1.3	0,1	44,5	4,5	9,0	3,6	8,4	0,82
1.4	0,2	44,5	8,0	18,0	4,8	9,0	0,78
1.5	0,3	45,0	9,0	21,0	5,2	9,5	0,77
2.1	0,05	42,0	5,5	7,5	2,0	10,4	0,77
2.2	0,07	42,0	5,5	8,5	2,1	12,3	0,76
2.3	0,1	42,5	6,0	12,0	2,2	12,5	0,74
2.4	0,2	43,0	10,0	24,0	4,6	13,7	0,72
2.5	0,3	43,0	11,5	26,0	5,4	14,3	0,70

Содержание винной кислоты в КГВ не оказывает существенное влияние на нормальную густоту КГ теста. Сроки схватывания КГ теста увеличиваются с повышением концентрации ВК.

Полученные результаты открытой пористости КГВ хорошо коррелируют с результатами водопоглощения. Так составы 1.2 и 2.1 характеризуются наименьшей открытой пористостью 2,7% и 2,0%, что соответствует водопоглощению 7,1% для КГВ с метакаолином и 10,4% для КГВ с цеолитами. Состав 1.2 характеризуется высоким коэффициентом водостойкости  $K_v > 0,8$ , тогда как состав 2.1 не позволяет отнести КГВ с цеолитами к водостойким вяжущим  $0,6 < K_v < 0,8$ .

Изучено влияние винной кислоты на прочностные характеристики композиционного гипсового камня (рисунок 1). Прочность КГ камня возрастает со временем твердения. Составы КГВ с метакаолином обладают большей прочностью при сжатии по сравнению с КГВ с цеолитами. Так для КГВ с метакаолином наибольшей прочностью при сжатии обладает состав 1.2 – 41,3 МПа, а для КГВ с цеолитами – состав 2.1 – 22,5 МПа. Все составы КГВ характеризуются низкой прочностью при изгибе.

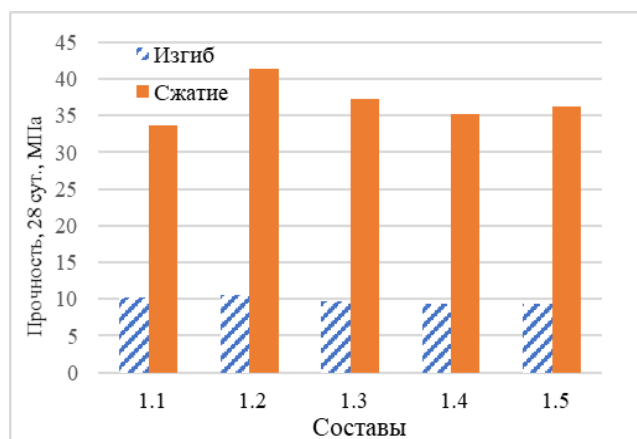


Рис. 1. Прочностные характеристики композиционного гипсового камня с метакаолином

Таким образом, для дальнейшего исследования были выбраны составы 1.2 и 2.1.

На третьем этапе было изучено влияние комплекса добавок ВК+ГП на свойства композиционного гипсового вяжущего (таблица 2).

Введение комплекса добавок оказывает существенное влияние на водопотребность вяжущего. Так для КГВ с метакаолином увеличение содержания ГП до 0,5% снижает водопотребность на 11,5% по сравнению с составом 1.2, для КГВ с цеолитами – снижает водопотребность на 14,0% по сравнению с составом 2.1.

Введение комплекса добавок незначительно увеличивает сроки схватывания вяжущего для КГВ с метакаолином при концентрации ГП – 0,1-0,3%. Увеличение ГП до 0,5% оказывает существенное влияние на сроки схватывания КГВ.

Введение комплекса добавок в КГВ с цеолитами незначительно уменьшает сроки схватывания вяжущего при концентрации ГП – 0,1-0,2%. При дальнейшем увеличении ГП сроки схватывания вяжущего увеличиваются.

Небольшое добавление ГП в КГВ увеличивает открытую пористость КГ камня и водопоглощение. Дальнейшее увеличение ГП в составе КГВ снижает пористость и водопоглощение КГ камня. Так наименьшей открытой пористостью обладают составы 3.4 и 4.4 – 2,3% и 1,6%, а водопоглощение данных составов составляет 5,8% и 9,2%.

Введение ГП позволило увеличить коэффициент водостойкости КГВ, что позволяет отнести составы КГВ с метакаолином к водостойким гипсовым вяжущим  $K_v > 0,8$ . Наибольший коэффициентом водостойкости обладает состав 3.4 – 0,92.

КГВ с цеолитами характеризуется различными коэффициентами водостойкости: так составы 4.1 и 4.2 относятся к вяжущим повышенной водостойкости  $K_v$  равен 0,75 и 0,79, тогда для составов 4.3 и 4.4  $K_v$  равен 0,81 и 0,85, что позволяет отнести их к водостойким гипсовым вяжущим.

Таблица 2. Влияние комплекса добавок ВК+ГП на свойства композиционного гипсового вяжущего

№ состава	Концентрация добавок ВК+ГП, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин		P <sub>отк</sub> %	W, %	K <sub>в</sub>
			Начало	Конец			
1.2	0,07	44,5	3,5	7,5	2,7	7,1	0,83
3.1	0,07+0,1	40,0	4,0	6,5	3,2	7,7	0,85
3.2	0,07+0,2	37,0	4,5	7,5	2,9	7,5	0,87
3.3	0,07+0,3	35,0	5,0	12,0	2,7	7,2	0,89
3.4	0,07+0,5	33,0	10,5	15,5	2,3	5,8	0,92
2.1	0,05	42,0	5,5	7,5	2,0	10,4	0,77
4.1	0,05+0,1	37,0	3,0	5,0	2,2	10,8	0,75
4.2	0,05+0,2	33,0	4,0	7,0	1,9	10,0	0,79
4.3	0,05+0,3	30,0	4,5	9,5	1,8	9,4	0,81
4.4	0,05+0,5	28,0	8,0	14,0	1,6	9,2	0,85

Изучено влияние комплекса добавок (ВК+ГП) на прочностные свойства КГ камня (рисунок 2). Введение небольшого количества ГП оказывает отрицательное воздействие на прочность КГВ камня. Так составы 3.1 и 4.1, содержащие 0,1% ГП имеют меньшую прочность по сравнению с исходными составами 1.2 и 2.1.

Наилучшей прочностью при сжатии обладают составы 3.4 и 4.4 – 48,7 МПа и 35,7 МПа. Прочность составов при изгибе практически не меняется.

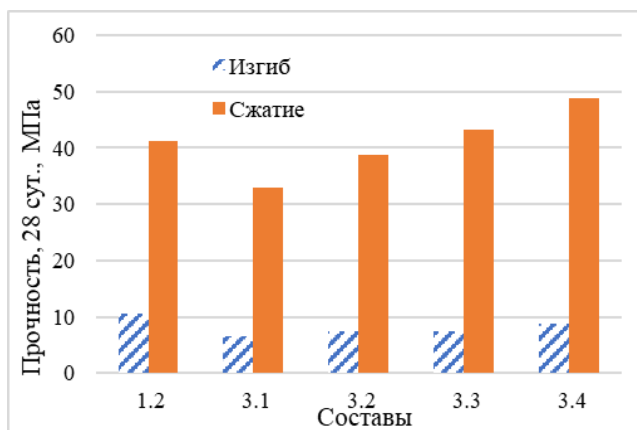


Рис. 2. Прочностные характеристики композиционного гипсового камня с комплексом добавок с метакаолином

Таким образом, в ходе исследования были разработаны составы КГВ с активными минеральными добавками метакаолином и цеолитами, обладающие высокими коэффициентами водостойкости, которые могут быть использованы для создания сухих строительных смесей и для элементов конструкций малоэтажных зданий.

#### Список литературы

1. Зырянов М.С., Манушина А.С., Потапова Е.Н. Влияние вида метакаолина на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 3 (184). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – С. 40-42.
2. Манушина А.С., Зырянов М.С., Потапова Е.Н. Влияние вида цемента на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 3 (184). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – С. 63-65.
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.



УДК 666.6

Иконникова О.П., Попова Н.А.

**КЕРАМИКА ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА СВЯЗКЕ ИЗ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ**

**Иконникова Ольга Павловна**, студентка 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: dimpaws@gmail.com;

**Попова Нелля Александровна**, к.т.н. старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

*В работе рассматривается получение керамоматричного композиционного материала из карбида кремния на связке из алюмомагнезиальной шпинели методом горячего прессования. Изучено влияние температуры спекания на конечные конструкционные свойства. Подобран оптимальный состав исходных компонентов для получения композиционного материала с высоким уровнем физико-механических свойств.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, алюмомагнезиальная шпинель, композиционный материал, горячее прессование, прочность.

**CERAMICS FROM SILICON CARBIDE BINDING FROM ALUMOMAGNETIC SPINEL**

Ikonnikova O.P., Popova N.A.

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

*Research the fabricating of the ceramic matrix composites «SiC – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>» was studied. The influence of the sintering temperature on the final structural properties was studied. The optimal composition of the initial components was selected to produce a composite material with a high level of physico-mechanical properties.*

**Key words:** silicon carbide, aluminum-magnesia spinel, composite material, hot pressing, strength.

Перед современным материаловедением стоит сложная задача разработки высокотемпературных конструкционных материалов, способных работать в условиях знакопеременных температур и в агрессивных средах, сохраняя при этом высокие физико-механические свойства. Большую область для экспериментов в этом направлении открывает керамика на основе таких бескислородных тугоплавких соединений как бориды, карбиды, нитриды, силициды. В отличие от металлических сплавов, керамические материалы не снижают свою жаропрочность с ростом температуры. Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее перспективных бескислородных тугоплавких соединений для получения конструкционных материалов высокотемпературного применения. Наличие гибризированной  $sp^3$  связи с тетраэдрической пространственной конфигурацией обуславливает его высокую прочность. В качестве конструкционного материала для аэрокосмической промышленности карбид кремния интересен тем, что помимо высоких механических свойств, он обладает низкой плотностью ( $3,21 \text{ г/см}^3$ ) и высокой теплопроводностью. Теплопроводность в карбиде кремния осуществляется преимущественно за счёт фононов. У монокристаллов SiC теплопроводность приближается к теплопроводности алмаза, кремния и других ковалентных кристаллов.

Отдельное внимание уделяется способам спекания керамики на основе карбида кремния. Спекание и уплотнение порошка SiC возможно без приложения давлений, если он обладает высокой дисперсностью. Но такой процесс будет протекать при температурах, превышающих  $2100^\circ\text{C}$ , когда достигается значительная

величина упругости паров. Эти пары будут диффундировать в область контактного перешейка, при этом вещество будет испаряться с выпуклых участков поверхности, образуя в газовой фазе комплексы  $\text{SiC}_2$  и  $\text{Si}_2\text{C}$ , и конденсироваться на вогнутых участках и в материале обязательно наличие системы непрерывных пор, иначе перенос газовой фазы будет невозможен и процесс прекратится. Высокая пористость уменьшает механические свойства, увеличивая окисления карбида кремния при высоких температурах. [2]

Широкое распространение получил метод горячего прессования карбидокремниевой керамики. Особенность метода – приложение внешнего давления, благодаря которому одновременно протекают два процесса: спекание и прессование. Реализовать эти технологические стадии по отдельности для любых тугоплавких соединений сложно. Однократное прессование не позволяет достичь необходимой минимальной пористости, а многократная пропрессовка не возможна. Карбид кремния в чистом виде не образует жидкой фазы, поэтому его уплотнение происходит за счёт пластических деформаций кристаллической решетки и перемещения частиц друг относительно друга. Пластические деформации при высоких температурах реализуются незначительно, поэтому для эффективного спекания приложенное давление должно быть порядка 7 ГПа. Тем не менее, давление, которое необходимо приложить для реализации горячего прессования на порядки меньше, чем давление прессования, поскольку с увеличением температуры величина сопротивления материала деформированию уменьшается. [1]

Проблемой при использовании карбида кремния в качестве конструкционного материала становится его склонность к окислению. Плёнка  $\text{SiO}_2$  на поверхности  $\text{SiC}$  может появляться уже при  $700^\circ\text{C}$  [3], поэтому в чистом виде его применение затруднено. Решить задачу повышения окислительной стойкости возможно за счёт так называемого эффекта экранирования, который заключается в окружении частиц окислительно нестойкого вещества более мелкими частицами окислительно стойкой добавки. В данной работе, по совокупности характеристик, в качестве экранирующего вещества выбрана алюмомагнезиальная шпинель  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ . Алюмомагнезиальная шпинель представляет собой кубическую плотноупакованную решетку ионов кислорода, в октаэдрических и тетраэдрических пустотах которой находятся ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Выбор  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  основан на следующих характеристиках: температура плавления -  $2105^\circ\text{C}$ , термический коэффициент линейного расширения -  $8 \cdot 10^{-6}$ , плотность -  $3,58 \text{ г/см}^3$ . Алюмомагнезиальная шпинель химически устойчива к агрессивному воздействию различных реагентов и металлургических шлаков, что позволяет использовать ее в огнеупорной и цементной промышленности. [4] Таким образом, алюмомагнезиальная шпинель вводится в состав с двумя целями: придать композиту на основе  $\text{SiC}$  окислительную стойкость и упрочнить материал за счёт активации процессов спекания.

В данной работе керамику из карбида кремния на связке из алюмомагнезиальной шпинели получали методом горячего прессования из предварительно подготовленной шихты. Подробно исследовали влияние концентрации связки на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства керамики.

В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок  $\alpha\text{-SiC}$  Волжского абразивного завода, марки F-1200, измельченный до размера ( $D_{50} = 1,5 \text{ мкм}$ ) и алюмомагнезиальную шпинель. Прекурсор алюмомагнезиальной шпинели получали обратным гетерофазным соосаждением из насыщенного водного раствора солей  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{MgCl}_2$  стехиометрического состава при катионном соотношении  $\text{Mg}:\text{Al} = 1:1$ . Полученные гидроксиды  $\text{MgAlO}(\text{OH})_3$  измельчали на планетарной мельнице в течение 60 мин, затем термообработывали на воздухе при температуре  $1200^\circ\text{C}$ .

Для введения экранирующей добавки алюмомагнезиальной шпинели в карбид кремния применяли метод высокоэнергетической обработки на планетарной мельнице в среде этанола, далее шихту высушивали при температуре  $60^\circ\text{C}$  с выдержкой 4 ч. Концентрация вводимой алюмомагнезиальной шпинели составила 20, 40 и 60 мас. %. Подготовленную таким способом шихту помещали в графитовую пресс-форму с внешним диаметром 85 мм и внутренним диаметром 30 мм. и обжигали при температурах  $1700$  и  $1750^\circ\text{C}$  в среде аргона (20мбар) с выдержкой 30 мин. методом одноосного горячего прессования. Фотографии микроструктуры исходных порошков и шихты получали с помощью автоэлектронной сканирующей микроскопии (SEM,

модель VEGA3, Tescan, Чехия). Микроструктуру образцов изучали на сколах методом SEM (модель VEGA3, Tescan, Чехия). Размеры частиц в спеченных образцах оценивали по фотографиям микроструктуры методом секущей (более чем по 100 зернам). Кажущуюся плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Твердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере HV-1000 (TIME Group, Китай) при нагрузке, равной 300 г. на полированных образцах.

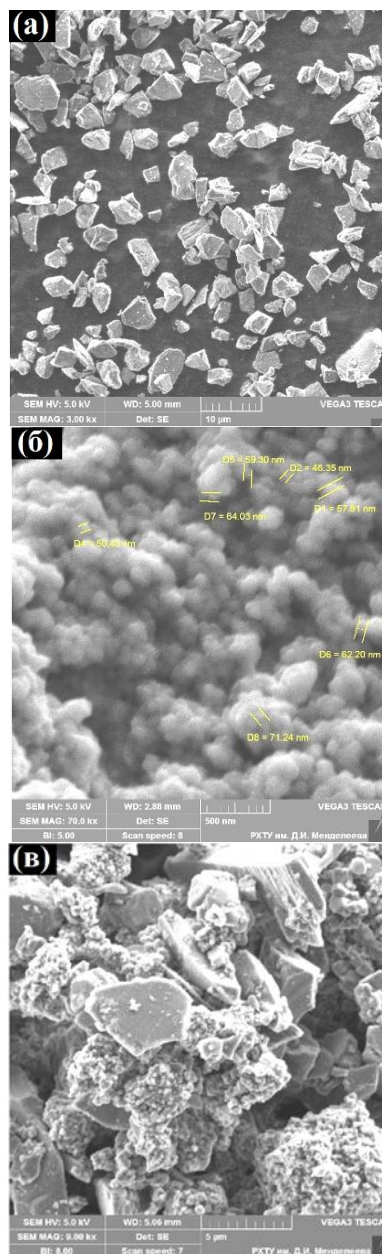


Рис. 1. Фотографии микроструктуры порошков (а)  $\alpha\text{-SiC}$ , (б) алюмомагнезиальная шпинель, и (в) шихты после высокоэнергетической обработки на планетарной мельнице.

На рис. 1 показана микроструктура исходных порошков и шихты после планетарной мельницы. Порошок  $\alpha\text{-SiC}$  состоит из мелких угловатых кристаллами, средний размер которых составляет порядка  $1,5 \text{ мкм}$  (см. рис. 1, а). Частицы порошка шпинели агломерированы, формируя вторичные агрегаты размером порядка  $2 \text{ мкм}$  (рис. 1, б). В планетарной мельнице произошло разрушение

крупных агломератов шпинели на более мелкие фрагменты, как показано на рис. 1,в, где среди высокодисперсной шпинели наблюдаются сравнительно большие кристаллы  $\alpha$ -SiC. Порошки смешивали в различном массовом соотношении SiC/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> которое по результатам химического анализа составило 0,74; 1,43 и 4,12 соответственно. На обожженных образцах при температурах 1750°C и 1800°C с выдержкой 30 минут были определены средняя плотность и пористость, полученные результаты приведены в табл.1.

В табл. 1 приведены значения открытой пористости, полученных при различных температурах обжига, с разным содержанием экранирующей добавки. Установлено, что наименьшее значение открытой пористости показали образцы состава 1 обожженные при температуре 1750°C. Но в результате термоудара, в материале могут образоваться трещины,

распространение которых происходит по твердой фазе и по порам. А в порах трещины гасятся, поэтому, материал должен быть прочным, но иметь некоторую пористость.

Наиболее высокие значения открытой пористости показали образцы под номером 3. Объяснить это можно недостаточным количеством мелкодисперсного наполнителя в каркасе матрицы. Маленькое количество экранирующей добавки в данных образцах позволило карбиду кремния интенсивно рекристаллизоваться, между крупными агрегатами образовывались поры, которые ничем не заполнялись.

В табл. 2 приведены значения прочности, твердости и трещиностойкости образцов, полученных при температуре обжига 1750°C в среде аргона, имеющих различное значение пористости.

Таблица 1 Свойства образцов керамики, обожженной при различных температурах

Массовое соотношение исходных компонентов		T <sub>обж.</sub> , °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %
№	SiC / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
1	0,74	1750	3,23	1,5
		1800	3,13	3,1
2	1,43	1750	3,23	1,4
		1800	3,22	2,6
3	4,12	1750	3,11	3,2
		1800	3,06	4,1

Таблица 2. Свойства керамики в системе SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Массовый состав исходных компонентов, % мас.			T <sub>обж.</sub> , °C	Прочность при изгибе, МПа	HV (300 г), ГПа	K <sub>1с</sub> (1000 г), МПа·м <sup>1/2</sup>
№	SiC	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
1	80,5	19,5	1750	380	14,5	5,5
2	58,9	41,1	1750	450	25,5	6,0
3	38,6	61,4	1750	320	23,2	5,2

Композиционный материал состава 2 (58,9% мас. SiC – 41,1% мас. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, T=1750°C) показал наиболее высокое значение прочности, микротвердости и трещиностойкости.(450 МПа, 25,50 ГПа, 6,00 МПа·м<sup>1/2</sup>)

#### Заключение

Подобран оптимальный гранулометрический состав керамической матрицы композита из карбида кремния. Средний размер частиц составил 1,5 мкм. Химическим методом обратного соосаждения получена добавка из алюмомагнезиальной шпинели. Синтезируемые частицы имеют округлую форму, средний размер 60 нм. Изучено влияние добавки алюмомагнезиальной шпинели на конечные свойства композиционного материала. Оптимальным является состав, содержащий 41,1% мас. MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлена оптимальная температура обжига образцов, которая составила 1750°C, полученные образцы имеют остаточную пористость менее 2%. Получен композиционный материал на основе SiC, с содержанием 41,1% мас. MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с прочностью на изгиб 450 МПа, открытой

пористостью 1,4%, HV = 25,5 ГПа, трещиностойкостью 6 МПа·м<sup>1/2</sup>. Проведенные газодинамические испытания подтвердили способность данного композиционного материала выдерживать T = 1900°C с нулевым уносом.

#### Список литературы

1. Самсонов Г.В., Ковальченко М.С. Горячее прессование. Киев: Государственное издательство технической литературы УССР, 1962. - 212 с.
2. Šajgalík P., Sedláček J., Lencés Z., Dusa J., Lin H.-T. Additive-free hot-pressed silicon carbide ceramics - A material with exceptional mechanical properties. Journal of the European Ceramic Society. Volume 36, Issue 6, May 2016, Pages 1333-1341
3. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. — 216 с.
4. Tripathia H.S., Mukherjee B., Dasb S., Haldara M.K., Dasa S.K., Ghosha A. Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity. Journal Ceramics International. Volume 29, Issue 8, Pages 915-918. 2003.

УДК 691-405.8: 666.189.3

Карпенко М.А., Тихомирова И.Н.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЕНОСТЕКЛА

**Карпенко Марина Анатольевна**, обучающийся факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: [marishkakarp@yandex.ru](mailto:marishkakarp@yandex.ru)

**Тихомирова Ирина Николаевна**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры общей технологии силикатов, e-mail: [tichom\\_ots@mail.ru](mailto:tichom_ots@mail.ru)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, тел: 89653284782

*Работа посвящена разработке составов долговечного негорючего теплоизоляционного материала на основе гранулированного пеностекла и объемно отвержденного жидкостекляного связующего. Получены материалы с коэффициентом теплопроводности от 0,095 Вт/м·К при прочности на сжатие 2,0 МПа.*

**Ключевые слова:** гранулированное пеностекло; теплоизоляционные материалы; жидкое стекло; коэффициент теплопроводности; кажущаяся плотность; прочность.

## OPTIMIZATION OF COMPOSITIONS OF HEAT-INSULATING MATERIAL BASED ON GRANULATED FOAMGLASS

Karpenko M.A., Tikhomirova I.N.

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

*The work is devoted to the development of compositions and a method for obtaining a durable nonflammable heat-insulating material based on granular foam glass and a volume-hardened liquid-glass binder. Materials with a coefficient of thermal conductivity from 0.095 W / m • K were obtained with a compressive strength of 2.0 MPa.*

**Keywords:** granular foam glass; heat-insulating materials; liquid glass; thermal conductivity coefficient; apparent density; strength.

Тепло- и звукоизоляция в современном строительстве и промышленности играет важную роль. С ее помощью решают вопросы жизнеобеспечения, организации технологических процессов, экономии энергоресурсов.

Теплоизоляционные конструкции являются важным составляющим элементом защитных элементов промышленного оборудования, трубопроводов, частей жилых, общественных и промышленных зданий. Благодаря теплоизоляции значительно повышаются надежность, долговечность и эффективность эксплуатации зданий, сооружений и оборудования.

В последнее время были приняты новые регламенты по уровню теплозащиты зданий и сооружений, которые повышают требования к их теплоизоляции. Для повышения теплоизоляции строители стали широко применять органические теплоизоляционные материалы, и участились случаи пожаров за счет возгорания самой теплоизоляции, причем люди гибли не от огня, а от отравления продуктами горения, которое приводило к быстрой потере сознания. В связи с этим, назрела необходимость создание новых эффективных тепло- и звукоизоляционных материалов на основе композиций с негорючими минеральными составляющими.

Долговечным и негорючим тепло- и звукоизоляционным материалом является блочное пеностекло [1], но оно отличается высокой ценой. В последнее время на территории РФ были

организованы производства по выпуску гранулированного пеностекла, которое существенно дешевле и обладает хорошим комплексом технологических свойств, позволяющим использовать его в качестве заполнителя в композиционных материалах. Области применения изделий из гранулированного пеностекла различны. За счет низких показателей теплопроводности такой теплоизоляционный материал можно использовать в строительстве в качестве утепления стен и полов, термоизоляции газопроводов и трубопроводов. За счет низкой плотности снижается нагрузка на фундамент. Благодаря своей огнестойкости и негорючести его можно использовать для создания огнезаградительных конструкций и использовать в качестве изоляции оборудования, работающего при высоких температурах. Пеностекло не подвержено гниению и разрушению, является экологически безопасным материалом. Применение такого теплоизоляционного материала удешевляет строительство на 20-25%.

Однако области применения пеногранул ограничены, так как потребители ориентированы в основном на изделия разной (иногда и очень сложной) формы. Поэтому возникает необходимость выбора и разработки составов минеральных связующих, на основе которых можно сформировать такие изделия. При этом, само связующее должно быть достаточно низкоплотным, низко теплопроводным, прочным, негорючим, долговечным, огнестойким, и оно не должно вызывать коррозии поверхности пеногранул и



обладать высокой адгезией к ним. В связи с этим в проекте предусматривается разработка состава связующего на основе жидкого натриевого стекла и отвердителя, при этом наполнителем может являться комбинация пеногранул с другими заполнителями, что позволит обеспечить оптимальные соотношения между теплопроводностью, плотностью и прочностными характеристиками. Силикатное связующее доступно, имеет низкую плотность и само по себе, обладая высокой микропористостью, проявляет свойства теплоизоляционного материала. При его объемном отверждении с помощью добавок, материал становится водостойким [2].

Первый этап работы предусматривал подбор сырьевых материалов для создания теплоизоляционного материала и определение их характеристик. В работе были использованы следующие материалы:

связующий компонент – натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81),

легкий заполнитель – пеногранулы производителя *Vaugran* с разной гранулометрией. Внешний вид гранул представлен на рисунке 1.



Рис.1. Гранулы производителя *Vaugran*

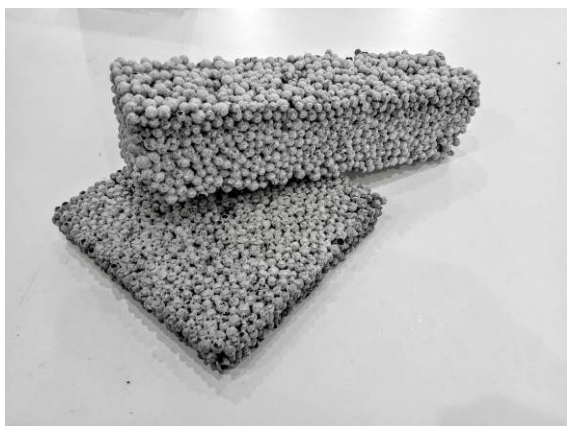


Рис.2. Образцы теплоизоляционного материала

Второй этап предусматривал разработку составов и методики изготовления образцов теплоизоляционного материала на основе пеногранул. При выборе связующего вещества ориентировались на то, что оно должно быть водостойким, жаростойким и иметь низкую истинную плотность. С этой точки зрения удачной является связка на основе ксерогеля кремневой кислоты, получаемой в результате объемного отверждения жидкого стекла при его нейтрализации соединениями кислого характера. В этой работе было использовано натриевое жидкое стекло с модулем 2,73 и плотностью 1,429 г/см<sup>3</sup>, в качестве отвердителя применяли Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в количестве 15% от массы жидкого стекла. Для повышения прочности связки вводили пылевидный кварц (маршалит) в соотношении с жидким стеклом 1:1.

В работе использовали гранулы диаметром 2,5-5 мм в разном количестве и при различном соотношении связки и гранул. Экспериментально установлено, что оптимальное соотношение между связующим и гранулами составляет 1:1. Такие образцы имели достаточно хорошую прочность при невысокой плотности. Прочность достигала 2 МПа на сжатие при плотности 0,265 г/см<sup>3</sup>. Более прочный материал можно получать, увеличивая количество связующего, но это будет происходить в ущерб теплоизоляционным свойствам.

Внешний вид полученных образцов теплоизоляционного материала представлен на рисунке 2, а свойства материалов – в табл. 1.

Прототипом для наших образцов являлся материал, изготовленный в Италии по патенту Оскара Лучини, Саронно (ИТ), запатентованное в США US 20070029699A1 BINDING RESIN, PARTICULARLY FOR BUILDING AND TRANSPORTATION, METHOD FOR PREPARING THE SAM AND ARTICLES OBTAINABLE WITH 1 RESINinventor. Образец такого материала был исследован нами. Прототипа показал следующие результаты: Теплопроводность:  $\lambda = 0,139$  Вт/(м·К); тепловое сопротивление  $R = 0,171$  (м<sup>2</sup>·К)/Вт при толщине слоя 23,9 мм.; предел прочности при сжатии, определённый на основе двух измерений пластинок размерами: 50x67x29 мм.  $R_{сж} = 2,2$  МПа; кажущаяся плотность:  $\rho_{каж} = 0,43$  г/см<sup>3</sup>, морозостойкость – F20. Материалы, полученные нами на сходных по размерам гранулах отечественного производства, оказались прочнее и имели меньший коэффициент теплопроводности. Кроме этого наши образцы имели большую морозостойкость.

Таблица 1. Основные технические показатели теплоизоляционного материала на основе жидкостекольной композиции и пеногранул

Свойство	Единицы измерения	Величина
Предел прочности при сжатии	МПа	0,35-5,0
Кажущаяся плотность	г/см <sup>3</sup>	0,23-0,5
Общая пористость	%	0,76-0,89
Коэффициент теплопроводности	Вт/м·К	0,095 - 0,14
Кислотостойкость по отношению к кислотам (за исключением HF)	%	не менее 85
Воздушная усадка	%	не более 0,10
Водостойкость	%	не менее 80
Класс морозостойкости F	Число циклов замораживания-оттаивания	F20 F75-100
• без гидрофобизации		
• с поверхностной гидрофобизацией		
Горючесть	-	Не горюч
Огнестойкость		Высокая

Таким образом, в ходе исследований удалось получить образцы эффективного негорючего теплоизоляционного материала на основе гранулированного пеностекла и объемно отвержденного жидкостекольного связующего. Лучшие образцы имели коэффициент теплопроводности 0,095 Вт/м·К при прочности на сжатие 2,0 МПа и плотности 0,265 г/см<sup>3</sup>, что позволяет отнести их к перспективным для использования в качестве тепло- и звукоизоляционным материалам [3] в самых разных областях, особенно, если учесть его долговечность и жаростойкость.

Свойства композиционного материала определяются конкретным составом вяжущей композиции, количественным соотношением между связкой и пеногранулами, а также их гранулометрией. От этого зависят и оценочные расходы на сырьевые материалы при производстве 1м<sup>3</sup> материала – от 4000 до 7500 руб (табл.2).

Таблица 2. Оценочная стоимость теплоизоляционных изделий на основе пеногранул и жидкостекольного связующего

Оценочные расходы на сырьевые материалы при производстве 1м <sup>3</sup> материала в зависимости от плотности	4-7,5 Тыс.руб/м <sup>3</sup>
Полные затраты на выпуск для плотности 0,25 г/см <sup>3</sup>	11,08 Тыс.руб/м <sup>3</sup>
Полные затраты на выпуск для плотности 0,3 г/см <sup>3</sup>	13,3 Тыс.руб/м <sup>3</sup>

#### Список литературы

1. Демидович Б.К. Пеностекло. Издательство: Наука и техника — Минск, 1975— 248 с.
2. Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. – М.: Стройиздат, 1988. – 205 с.
3. Зарубина Л.П. Теплоизоляция зданий и сооружений: Материалы и технологии. 2-е изд. Издательство: СПб.:БХВ — Петербург, 2012.—406 с.

УДК 666.3.015.4:666.366

Ким К.А., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Лемешев Д.О., Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф.

**АРМИРОВАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ**Ким Константин Александрович, студент 1 курса магистратуры группы МН-14 Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, e-mail: [const552@gmail.com](mailto:const552@gmail.com).

*Были получены керамические образцы на основе карбида кремния с добавлением карбидокремниевых волокон. Предполагалось, что добавление волокон в матрицу карбида кремния позволит получить композитный материал и повысит механические свойства материала. В качестве исходных материалов использовали карбид кремния с размером зерна 1 мкм, волокна карбида кремния. Используя метод горячего прессования удалось получить уплотненный композитный материал с высокими физико-механическими свойствами, что делает данный материал пригодным в использовании при высоких нагрузках и агрессивных средах.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, армирование, композит, керамика, волокна, прочность.

**REINFORCING OF CERAMICS BASED ON SILICON CARBIDE**Kim Konstantin Aleksandrovich, first year magistracy student MN-14 of Moscow University of chemical technology in Russia, e-mail: [const552@gmail.com](mailto:const552@gmail.com).

*Ceramic samples based on silicon carbide with the addition of silicon carbide fibers were obtained. It was assumed that the addition of fibers to the matrix of silicon carbide would yield a composite material and enhance the mechanical properties of the material. Silicon carbide with a grain size of 1 μm, silicon carbide fibers was used as the starting materials. Using the method of hot pressing it was possible to obtain a densified composite material with high physical and mechanical properties, which makes this material suitable for use under high loads and aggressive environment.*

**Keywords:** silicon carbide, reinforcing, composite, ceramics, fibers, durability.

Карбид кремния SiC является бинарным соединением углерода и кремния, который в природе встречается крайне редко и является синтезируемым материалом, который существует в двух модификациях. Высокотемпературной модификацией считается – α-SiC, а низкотемпературной – β-SiC. Переход от низкотемпературной модификации к высокотемпературной осуществляется при температуре 2100 °С. Карбид кремния является универсальным конструкционным материалом, так как обладает рядом высоких физико-химических свойств, такими как высокая твердость, прочность, износостойкость, низкая плотность, устойчивость в окислительных средах и при высоких температурах, а также полупроводимостью. Благодаря своим свойствам материалы на основе карбида кремния успешно эксплуатируются в химической, аэрокосмической, металлургической промышленности, в качестве абразивных и режущих материалов, в микроэлектронике.

Использование высокоэффективных искусственных волокон, к которым относят волокна из карбида кремния SiC<sub>f</sub>, является перспективным направлением в области разработок волоконной индустрии. Волокна карбида кремния, несмотря на малый диаметр 0,01 – 2 мкм, обладают высокой прочностью при упругих деформациях и растяжении и могут эксплуатироваться при температуре до 1600 °С [1]. Благодаря высокой поверхностной энергии обеспечивается совместимость с металлическими, полимерными и керамическими матрицами. Материалы, армированные волокнами SiC, имеют превосходящие физико-механические свойства по сравнению с неармированными.

Получение карбидокремниевой керамики, независимо от метода, невозможно без высоких

температур, при которых развиваются процессы спекания, рекристаллизации, диссоциации и сублимации. Однако от выбранного метода получения зависят конечные свойства керамики, что будет определять пригодность применения. Для получения конструкционной керамики необходимо добиться плотной, беспористой структуры. Метод горячего прессования заключается в одновременном приложении давления в 30 – 70 МПа в графитовой форме при температуре 1800 – 1950 °С в вакууме либо в атмосфере аргона или азота. Приложение давления во время обжига позволяет максимально уплотнить материал, тем самым увеличить общую поверхность контакта между зернами за счет перемещения и равномерного распределения зерен SiC [2]. Происходит уменьшение пористости, тем самым получаемый материал имеет однородную структуру и повышенные физико-механические характеристики, однако при горячем прессовании без спекающих добавок получают высокопористые изделия, порядка 30 – 52 %. Даже небольшое количество добавок, создающих жидкую фазу при спекании, способно значительно ускорить и улучшить процесс.

Известно, что агрегация частиц может происходить не только на ранних стадиях спекания, но и во время прессования заготовок, что приводит к локальному росту зерен и неравности плотностей [3]. Метод горячего прессования исключает данный недостаток. По сравнению с обычным спеканием, получают высокоплотный, песпористый материал с мелкодисперсной структурой.

Для получения образцов конструкционной керамики использовали порошки карбида кремния α-SiC со средним размером зерна 1 мкм, (рис.1, рис.2, рис.3), волокна SiC, которые предварительно нарезали



отрезками длиной 3-5 мм. Для изучения влияния содержания волокон на механическую прочность были приготовлены смеси с различным содержанием волокна SiC, таб. 1. В составе порошка SiC так же присутствуют спекающие добавки: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 5,5 мас.% и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 3,5 мас.%.

Таб.1. Содержание компонентов в смеси.

Содержание SiC, мас. %	Содержание волокон SiC, мас. %
100	0
99	1
97	3
95	5
93	7
90	10

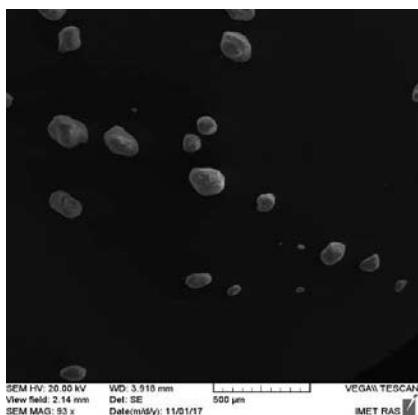


Рис.1. Фотография микроструктуры кристаллов SiC.

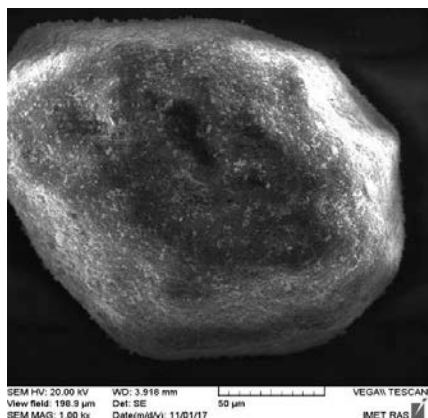


Рис.2. Фотография микроструктуры кристаллов SiC.

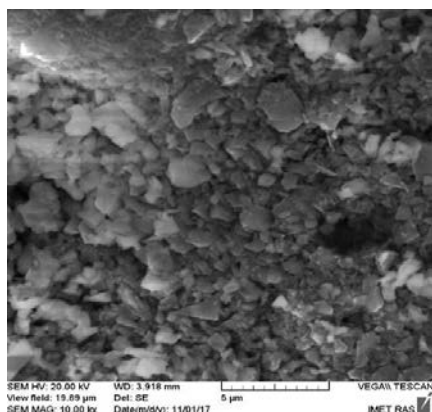


Рис.3. Фотография микроструктуры кристаллов SiC.

Полученные смеси интенсивно смешивали в планетарной мельнице в присутствии изопропилового спирта, высушивали и гранулировали при помощи сита с размером ячейки 0,5 мм. Давление прессования заготовок составило 30 МПа, для того чтобы избежать возникновения дефектов и перепрессовочных трещин. Выбранный нами режим горячего прессования с давлением 30 МПа и температурой 1850 °С, позволил получить беспористый материал с однородной структурой.

Исследование материалов на плотность, микротвердость и прочность на изгиб позволяет выявить влияние количественного содержания армирующего компонента на данные свойства. Для начала испытаний полученные образцы в виде таблеток с диаметром 25 мм и высотой 5 мм предварительно шлифовали на вращающемся диске и распиливали на бруски с равной высотой и шириной.

Согласно испытаниям, образцы с наибольшим содержанием волокон SiC имеют наивысшую плотность – 3,19 г/см<sup>3</sup>, а, следовательно, высокую микротвердость по Виккерсу – 24 ГПа. Так же с увеличением содержания волокон SiC растет прочность на изгиб – 500 – 550 МПа. К примеру, образец без содержания волокон имеет плотность – 3,12 г/см<sup>3</sup>, микротвердость 20 ГПа и прочность на изгиб – 350 – 380 МПа. Введение более 10 мас.% волокон SiC не целесообразно, поскольку по объему они во много раз превышают объем порошка SiC и предварительное прессование заготовок весьма затруднительно. Происходит хаотичность упаковки волокон при формовании, что препятствует образованию плотной упаковки, кроме того длина волокон также влияет на физико-механические свойства и не должна превышать 10 мм [4].

Анализируя полученные результаты, можно сказать о высокой прочности полученных образцов керамики. Увеличение содержания волокон карбида кремния способствует повышению механической прочности, плотности и микротвердости, однако избыточное содержание волокон в составе нежелательно, так как нарушается гомогенизация волокон в матрице SiC и целостность структуры.

*Автор выражает благодарность к.т.н., с.н.с. ИМЕТ РАН, Лысенкову Антону Сергеевичу.*

#### Список литературы

1. Тель Р. Применение нитевидных кристаллов для упрочнения огнеупоров //Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – №. 11-12. – С. 53-58.
2. Первислов С. Н., Несмелов Д. Д. Жидкофазноспеченый карбид кремния: спекание, структура, механические свойства //Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №. 4-5. – С. 3-13.
3. Беляков А. В. Особенности внедрения наноматериалов и нанотехнологий на керамических предприятиях //Стекло и керамика. – 2010. – №. 7. – С. 7-12.
4. Park J. S. et al. Fabrication of short SiC fiber reinforced SiC matrix composites with high fiber volume fraction //Fusion Engineering and Design. – 2016. – Т. 109. – С. 1174-1178.

УДК 666.3-13

Киселев М.М., Родимов О.И., Сетракова Е.С., Вартамян М.А.

## РАЗРАБОТКА СОСТАВА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕЗВИСМУТОВОЙ ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ

**Киселев Максим Михайлович**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Родимов Олег Игоревич**, аспирант 1 года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Сетракова Елена Сергеевна**, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

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

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

*В статье выполнен анализ динамики научных публикаций по свойствам и способам получения керамики на основе оксида цинка и оксида ванадия. Установлено, что материалы на основе оксида цинка с добавлением оксидов ванадия, марганца (IV), ниобия и гадолиния являются перспективными для изготовления варисторов нового поколения. Показана возможность использования в такой керамике оксида празеодима.*

**Ключевые слова:** оксид цинка, оксид ванадия, варистор, керамика.

## DEVELOPMENT OF A COMPOSITION FOR NON-BISMUTH VARISTOR CERAMICS PRODUCTION

M.M. Kiselev, O.I. Rodimov, E.S. Setrakova, M.A. Vartanyan

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

*The paper presents analysis of the references dynamics on obtaining and properties of ceramics based on zinc oxide and vanadium oxide. It is shown that properties of ceramics based on zinc oxide with the addition of vanadium, manganese, niobium and gadolinium oxides are acceptable. An opportunity of using praseodymium oxide additives is investigated.*

**Keywords:** zinc oxide, vanadium oxide, varistor, ceramic.

Керамические материалы на основе оксида цинка, с добавками небольшого количества ряда других оксидов, содержащих тяжелые ионы, обладают нелинейной вольт-амперной характеристикой [1,2]. Данное свойство предопределило использование таких материалов в качестве варисторов. При низком напряжении варисторы не пропускают ток, обладая значительным сопротивлением, через который проходит только ток утечки. Однако при увеличении напряжения до некоторого критического уровня, варистор становится проводником, тем самым пропуская ток через себя. Это дает возможность защищать объекты от коммутационных и грозовых перенапряжений.

Нелинейные свойства варисторов можно объяснить с помощью модели барьера Шоттки [3]. Согласно данной модели, на границе раздела фаз между зерном оксида цинка и межзеренной прослойкой, которая образуется в процессе обжига, возникает потенциальный барьер. Таким образом, при прохождении тока через границу раздела фаз, происходит уменьшение напряжения. Так как керамические варисторы являются поликристаллическими, а следовательно обладают протяженной границей раздела фаз, при протекании импульсного тока через варистор происходит падение напряжения. При этом энергия рассеивается в виде тепла.

Важнейшими характеристиками варисторов являются классификационное напряжение ( $U_{кл}$ ), напряжение пробоя ( $U_b$ ), коэффициент нелинейности ( $\alpha$ ) и плотность тока утечки ( $I_L$ ). Классификационное напряжение – это напряжение, при котором резко уменьшается сопротивление и возрастает проходящий ток. Классификационное напряжение, отнесенное к толщине варистора, называется напряжением пробоя. Типичные значения для промышленных варисторов составляют  $\alpha=40-50$ ,  $U_b=200-400$  В/мм. Так же важной характеристикой является фазовый состав.

Для изготовления варисторной керамики на основе оксида цинка необходимо добавлять ряд других оксидов металлов, для управления электрическими характеристиками материала. Как правило, это добавки оксидов таких металлов, как Bi, Sb, Mn, Co, Cr, Si. Добавки играют различную роль в управлении электрическими характеристиками. Установлено, что варисторная керамика с такими добавками спекается по жидкофазному механизму [1]. Образование жидкой фазы в процессе обжига изделия происходит за счет плавления эвтектических составов в системах ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температуры плавления эвтектических составов 735 °С и 655 °С соответственно. Равномерное распределение добавок достигается за счет их растворения в эвтектическом расплаве.

Оксид висмута и оксид сурьмы, применяемые в технологии оксидноцинковой варисторной керамики пагубно влияют на природу и организм человека. В связи с этим, появляется необходимость замены вредных соединений на менее токсичные. В мировой литературе имеются сведения о существовании составов, не содержащих оксиды висмута и сурьмы, но обладающими аналогичными варисторными свойствами. Эти материалы, полученные в системе ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержат и ряд других оксидов, позволяющих управлять электрофизическими свойствами варисторов.

Авторы работы [4] исследовали свойства керамики на основе оксида цинка с различным содержанием оксида ванадия. Результаты

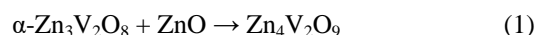
исследования приведены в табл. 1. Установлено, что данные материалы спекаются по жидкофазному механизму за счет процесса растворения-кристаллизации. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) было выявлено, что в материале присутствует вторая фаза Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Образование жидкой фазы происходит за счет плавления эвтектического состава между Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и ZnO, температура плавления которого составляет 890° С. Электрофизические свойства с увеличением количества оксида ванадия и температуры спекания ухудшаются. Это связано с ростом зерна оксида цинка, а соответственно с уменьшением протяженности границы раздела фаз.

Таблица 1. Свойства керамики в системе ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [4]

Состав	T <sub>спек</sub> , °С	τ, ч	ρ <sub>ср</sub> , г/см <sup>3</sup>	d <sub>зерна</sub> , мкм	U <sub>b</sub> В/мм	α
ZnO	900	2	5,45	3,1	-	1
ZnO-0,25 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	900	2	5,49	6,6	234	4,6
ZnO-0,5 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	900	2	5,44	7,7	107	4,2
ZnO-1 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	900	2	5,35	8,9	21,3	1,9
ZnO-2 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	900	2	5,17	7,5	19,3	1,8
ZnO-0,25 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	950	2	5,46	12,1	45,5	2,5
ZnO-0,25 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1000	2	5,44	22,2	9,3	2,0
ZnO-0,25 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1050	2	5,44	29,3	9,6	2,1
ZnO-0,25 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1100	2	5,44	38,5	11,6	2,3

Ванадий является переходным элементом, и соответственно, может обладать переменной валентностью. Авторы работы [5] исследовали влияние степени окисления в оксиде ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и температуры обжига на микроструктуру оксидно-цинковой керамики. Количество оксида ванадия составляло 0,5, 1,0, 3,0 и 5,0 мол. %. При введении 0,5 мол. % керамика, полученная при температуре 900° С, преимущественно содержит зерна 2-5 мкм, среди которых встречаются крупные зерна размером 15-20 мкм. Последующее увеличение содержания оксида ванадия интенсифицирует рост зерна оксида цинка. Керамика преимущественно состоит из зерен размером 15-20 мкм. Степень окисления ванадия (V<sup>3+</sup> или V<sup>5+</sup>) на микроструктуру не оказывает заметного влияния, так как в процессе обжига в воздушной среде происходит окисление V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. По данным РФА, помимо оксида цинка, в керамике выявлены кристаллические фазы ванадийсодержащих соединений. До температуры 900 °С в керамике присутствует α-Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Увеличение температуры приводит к образованию фазы Zn<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub> за счет реакции (1):



В целях улучшения электрофизических свойств варисторов применяют различные добавки. В табл. 2 представлены свойства керамики из оксида цинка с добавлением оксида ванадия, содержащей в качестве добавки различные оксиды. При введении рассмотренных добавок, улучшаются электрофизические свойства. Однако в случае с оксидом кобальта, этот эффект выражен слабо. Результаты EDS-анализа свидетельствуют о том, что вводимые оксиды распределяются в межзеренной прослойке. Таким образом, межзеренная прослойка модифицируется, улучшая тем самым электрофизические свойства варисторов. Расплав, образующийся в процессе спекания, позволяет равномерно распределить добавки за счет растворения. Отсутствие характерных пиков оксидов на рентгенограммах свидетельствует о том, что они образуют твердые растворы с Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

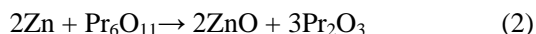
Таблица 2. Свойства керамики систем ZnO - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

Состав*	T <sub>спек</sub> , °С	τ, ч	d <sub>зерна</sub> , мкм	U <sub>кл</sub> , В/см	J <sub>L</sub> , А/см <sup>2</sup>	α	Источник
ZnO-0.5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2.0 MnO <sub>2</sub>	900	4	9,8	300	6×10 <sup>-4</sup>	31,8	[6]
ZnO-0,5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -1MnO <sub>2</sub>	900	4	4,6	1350	2×10 <sup>-5</sup>	18,6	[7]
ZnO-0,25V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -1Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	900	4	8,4	550	25×10 <sup>-5</sup>	6,4	[7]
ZnO-0,5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2MnO <sub>2</sub>	900	3	5,2	992	32,9×10 <sup>-6</sup>	27,2	[8]
ZnO-0,5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -4Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	4	5,0	2000	4×10 <sup>-4</sup>	17,2	[9]
ZnO-0.5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,9 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	900	1	2,6	-	-	21,9	[10]

\* Количество оксидов модификаторов выражено в мольных процентах

Согласно работе [11], выявлено сорбирование оксида празеодима на поверхности зерен. В результате взаимодействия ZnO с Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит образование твердого раствора. Сеточная структура представляет собой фазы Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующие переходы между множеством зерен.

При температуре 300 °С фаза Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воздухе окисляется до Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Фаза Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая была образована при высокой температуре, при понижении температуры будет также окисляться до Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, однако фаза Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в матрице оксида цинка продолжает оставаться стабильной. Таким образом, можно сделать вывод, что матрица ZnO ведет себя как восстанавливающая фаза, где межузельные атомы Zn играют роль восстановителя по реакции:



В связи с тем, что атомы Zn в кристалле оксида цинка играют роль доноров, то окисление межузельных атомов Zn в итоге приведет к понижению концентрации доноров ZnO в области границ зерен, что в результате повлияет на электрические свойства.

Наличие оксида празеодима (III) влияет на свойства границ зерен варисторов на основе ZnO – Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Пороговое напряжение барьера полученных варисторов сильно зависит от концентрации доноров.

Варисторы на основе ZnO, содержащие оксид висмута, не лишены недостатков, в связи с чем необходимо искать способы замены данного компонента. Согласно работе [12] оксид висмута может быть заменен на Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. На данную тему еще необходимо проводить исследования, но уже сегодня эта область довольно подробно изучается.

#### Список литературы

1. D. R. Clarke. Varistor ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 3. P. 485-502.

2. О.Г. Громов, Ю.А. Савельев, Е.Л. Тихомирова и др. Разработка технологии получения ZnO-варисторной керамике с низким током утечки // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 312-317.
3. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х кн. Кн. 1. Пер. с англ. – 2-е перераб. и доп. изд. М.: Мир, 1984. 456 с.
4. J.-K. Tsai, T.-B. Wu. Microstructure and Non-Ohmic Properties of ZnO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. № 12A. P. 6452-6457.
5. K.E. Rady, O. A. Desouky. Study of the effect of substitution by MnO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the microstructure, electrical and dielectric characteristics of zinc oxide ceramics // Eur. Phys. J. Plus. V. 131. № 12. Art. 444.
6. H.H. Hng, P.L. Chan. Effects of MnO<sub>2</sub> doping in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped ZnO varistor system // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 75. № 1-3. P. 61-66.
7. H.H. Hng, K.M. Knowles. Microstructure and Current-Voltage Characteristics of Multicomponent Vanadium-Doped Zinc Oxide Varistors // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 10. P. 2455-2462.
8. C.-W. Nahm. Microstructure and varistor properties of ZnO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – MnO<sub>2</sub>-based ceramics // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 19. P. 8370-8373.
9. H. H. Nng, P. L. Chan. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping in ZnO – 0.5 mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varistor ceramics // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 1. P. 409-413.
10. C.S. Chen. Effect of dopant valence state of Mn-ions on the microstructures and nonlinear properties of microwave sintered ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Varistors // J. Mat. Sci. 2003. V. 38. P. 1033-1038.
11. Bruckner W., Bather K. H., Moldenhouer W., Wolf M., Lange F. // Phys. Status Solid. 1980. A. 59. K. 1-4.
12. C.-W. Nahm. The nonlinear properties and stability of ZnO – Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> – CoO – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic varistors // Materials Letters. 2001. Vol. 47(3). P. 182-187.

УДК 666.9-4

Корчунов И.В., Торшин А.О., Перепелицына С.Е., Потапова Е.Н.

## ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

**Корчунов Иван Васильевич**, студент 2 курса магистратуры, e-mail: [johan1994@mail.ru](mailto:johan1994@mail.ru);

**Торшин Антон Олегович**, студент 2 курса магистратуры;

**Перепелицына Светлана Евгеньевна**, студентка 3 курса бакалавриата;

**Потапова Екатерина Николаевна**, доктор технических наук, профессор, профессор факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

*Изучено влияние пластифицирующих добавок компании BASF на свойства цемента. Показано влияние добавок на сроки схватывания цементного теста, кинетику твердения, пористость, морозо- и коррозионную стойкость цементного камня. Установлено, что изученные добавки являются многофункциональными. Это позволяет подбирать нужную добавку с определенной концентрацией для использования в различных по назначению растворах и бетонах. При этом не стоит забывать и про добавки на основе лигносульфонатов (например, MasterPozzolith MR55), которые значительно дешевле поликарбоксилатных добавок, но по своим свойствам не сильно уступают им.*

**Ключевые слова:** пластификатор, водоредуцирующая добавка, прочность, морозостойкость.

## EFFECT OF THE TYPE OF WATER-REDUCING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CEMENT

Korchunov I.V., Torshin A.O., Perpelitsyna S.E., Potapova E.N.

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

*Influence of BASF plasticizing additives on cement properties is studied. It is shown the influence of additives on the setting time of cement paste, strength, porosity, frost- and corrosion resistance of cement. It is established that the studied additives are multifunctional. This fact allows select the admixture with exact concentration for use in various solutions and concretes. At the same time, do not forget about additives based on lignosulfonates (for example, MasterPozzolith MR55), which are much cheaper than polycarboxylate additives, but their properties are not much worse.*

**Keywords:** plasticizer, admixtures, cements strength, frost-resistance.

**Предпосылки** **популяризации**  
**пластификаторов.** Еще за много столетий до нашего времени древними мастерами практиковалось применение различных добавок для повышения водостойкости воздушной извести.

Жиры, масла и некоторые другие органические соединения, обладающие гидрофобными свойствами, широко распространены в животном и растительном мире. Повседневно встречая такие вещества в окружающей природе, человек с давних пор применял их не только для питания, но так же и для различных бытовых и строительных надобностей. Так, например, в древнем Риме к извести добавляли свиное сало и свернувшуюся кровь животных, а в древней Руси – творог, льняную сечку вместе с льняными семенами, отвар еловой коры и другие вещества.

По сути, использование этих средств в качестве добавок в известковые растворы и бетоны позволило сохранить до настоящего времени храмы древних российских городов Владимира и Суздаля, мечети Бухары и Самарканда, знаменитый Карлов мост в Праге и другие. Однако, с появлением гидравлических вяжущих модифицированные добавки, применявшиеся мастерами в старину, отошли на второй план и были незаслуженно забыты. И только с начала 30-х гг. XX в. использование модифицирующих добавок в бетонах и растворах вновь входит в практику строителей [1].

К настоящему моменту известно великое множество различных добавок, используемых в строительстве при возведении сооружений различного назначения. Прогресс не стоит на месте и постепенно широко известные модификаторы замещаются еще более новыми видами добавок комплексного действия. Данную тенденцию мы предлагаем рассмотреть на примере пластифицирующих добавок. Не так много времени прошло с тех пор, как в строительстве повсеместно использовались пластифицирующие добавки на лигносульфонатной основе, которые считались непревзойденными на тот момент. Они позволяли снижать водопотребность бетонной смеси на 5-15%, что соответственно положительно сказывалось на долговечности конструкций. Помимо этого данные добавки придавали и ряд других положительных свойств готовому продукту. Но вот уже XXI в. – и разработаны и супер- и гиперпластификаторы, которые намного более популярны нежели обычные пластификаторы но, и существенно дороже, ввиду их большей эффективности и отличной природы. Ввиду вышесказанного хотелось ответить на один вопрос: так ли безнадежно устарели обычные пластификаторы и целесообразно ли использовать их на настоящий момент при условии наличия наиболее дорогих и популярных аналогов? Ведь данные пластификаторы производятся и по сей день, в частности компанией BASF, на примере

исследования добавок которой мы и постараемся ответить на данный вопрос [2,3].

**Материалы.** Для исследования были выбраны водоредуцирующие добавки (пластификаторы) компании BASF: Master Rheobuild 1000 (на основе нафталинсульфоната, далее СП 1), Master Glenium 116 (на основе поликарбоксилатного эфира, СП 2), Master Glenium ACE 430 (на основе эфира поликарбоксилата, СП 3), Master Pozzolith MR55 (на основе лигносульфоната, СП 4) а так же воздухововлекающая добавка Master Air 125 (далее ВВ). Специфическая особенность новых типов пластифицирующих добавок (супер- и гиперпластификаторов) обусловлена строением их молекул и действием функциональных групп последних, обеспечивающих адсорбцию, а так же длиной боковых цепей (как у поликарбоксилатов), вызывающих дополнительное стерическое отталкивание. Именно этот факт является определяющим, когда мы говорим о большей эффективности поликарбоксилатных добавок по сравнению с простыми пластификаторами. В качестве вяжущего был выбран цемент производства “Тулацемент” ЦЕМ I 52,5 Н.

**Обсуждение результатов.** На первом этапе оценка эффективности предложенных добавок производилась на основе данных, полученных при испытании водопотребности и скорости схватывания модифицированных составов. Безусловно, с повышением содержания пластифицирующей добавки – снижается водопотребность смеси в целом. Добавки

поликарбоксилатной природы (СП 2, СП 3) обладают большим водоотнимающим действием. С их помощью становится возможным добиться сокращения В/Ц с 32 до 24,5%, что весьма существенно. Добавки СП 1 и СП 4 не столь эффективны в этом плане. Они позволяют снизить В/Ц от 32 максимум до 27%, что в принципе тоже является приемлемым результатом.

Сроки схватывания цементного теста неразрывно связаны с количеством воды затворения, а так же с типом и количеством используемых пластифицирующих добавок. Адсорбируясь на поверхности зерен цемента добавки образуют моно-, би- и более молекулярные слои, играющие роль смазки между частицами цемента и обеспечивающие пластичность теста при меньшем количестве воды затворения. Толщина слоя зависит от количества добавки. Безусловно, с увеличением толщины адсорбционного слоя и максимальном уменьшении водопотребности смеси оболочка будет играть отрицательную роль в формировании цементного камня. Так, возможно замедление процесса гидратации, если не на начальном этапе твердения (так как слой добавки все же водопроницаем и позволяет частицам цемента частично гидратироваться), то в перспективе – на 3 сут и более. Поэтому не рекомендуется использовать более чем 0,7 масс. % добавки. Представленные в таблице 1 данные иллюстрируют зависимость изменения водопотребности и схватывания цементного теста при различной дозировке добавки.

Таблица 1. Характеристики цементного теста

Добавка	Параметры	Дозировка добавки (масс.%)					
		0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5
СП 1	Водопотребность, %	32,0	31,0	30,5	30,0	30,0	28,0
	Конец схватывания, мин	175	175	170	165	180	195
СП 2	Водопотребность, %	32,0	31,5	30,0	30,0	30,0	29,5
	Конец схватывания, мин	130	135	140	150	160	185
СП 3	Водопотребность, %	31,5	31,0	29,0	28,0	27,0	26,5
	Конец схватывания, мин	175	170	160	165	160	155
СП 4	Водопотребность, %	31,5	30,0	28,0	28,0	28,0	28,0
	Конец схватывания, мин	155	145	130	115	90	95

Замедление конца схватывания в случае добавок СП 1, СП 2, СП 3 составляет от 15 до 35 мин в зависимости от дозировки. Наиболее интересным оказалось поведение добавки СП 4 в количестве более 0,5 масс. %. С повышением концентрации добавки наблюдается ускорение схватывания, причем тем существеннее, чем больше вводится добавки. Объяснено это может быть тем, что при мгновенной адсорбции на поверхности частиц цемента молекулы добавки быстро растворяются в воде, тем самым вызванное дефлокулирующее действие, оказываемое на зерна цемента, ускоряет процесс гидратации, увеличивая зону контакта цемента с водой. Поэтому процесс твердения составов с добавкой СП 4 происходит значительно быстрее, т. к. частицы высокомолекулярных

поликарбоксилатных добавок СП 2 и СП 3 в воде растворяются с меньшей скоростью, тем самым некоторое время поверхностная пленка притормаживает процесс гидратации.

В ходе исследования была установлена оптимальная дозировка добавок для исследуемого цемента равная 0,5 % по массе вяжущего. Основываясь на этом факте – были разработаны составы моно и комплексных добавок для установления основных характеристик цементного камня [4].

Так, для улучшения долговечности конструкции рекомендуется при максимальном сокращении водопотребности смеси (что в последствии приведет к уплотнению структуры) обеспечить все таки наличие определенного количества сферических

микропор в структуре цементного камня. Порозовое пространство в целом отрицательно сказывается на прочности композиции. Но наличие некоторого количества пор все же необходимо для нормального протекания процесса перемещения и агрегатного превращения поровой жидкости в структуре цемента, а так же для амортизации избыточных напряжений, возникающих в процессе эксплуатации. Поэтому было принято решение совместного ввода воздухововлекающих и пластифицирующих добавок. Это позволило добиться наряду с повышением прочности образцов от 20 до 40% увеличение морозостойкости образцов в 2 раза.

Присутствие добавки ВВ не зависимо от дозировки никак не отражалось на водопотребности и схватывании. Но максимальные показатели

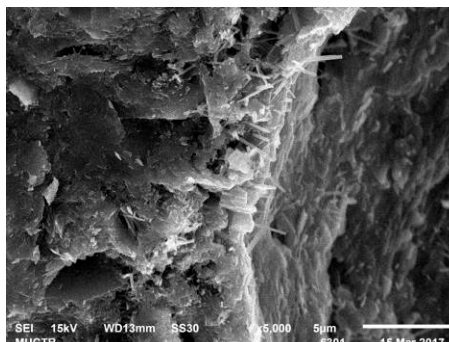
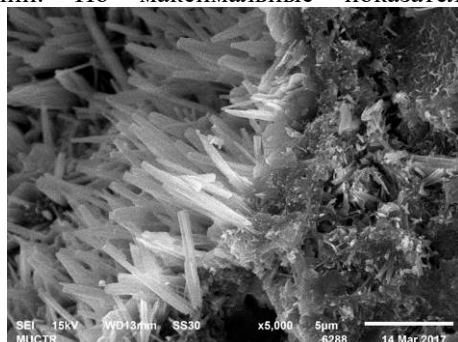


Рисунок 1. Структура образцов с добавкой СП 3 (слева) и бездобавочного состава (справа)

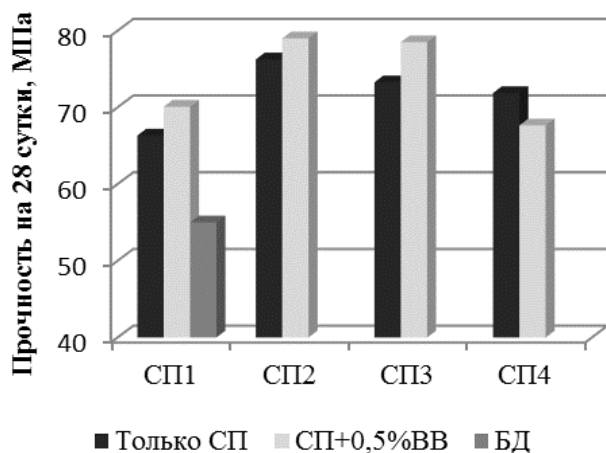


Рисунок 2. Прочностные характеристики образцов в возрасте 28 сут

**Заключение.** Пластификаторы способны при существенном снижении водотвердого отношения цементного раствора обеспечивать нормальную консистенцию без потери прочностных качеств со временем. При работе важно соблюдать дозировку пластифицирующих добавок, так как превышение необходимого количества добавки существенно влияет на процесс гидратации цемента с

коррозионной и морозостойкости были получены при 0,5 % по массе цемента. Поэтому далее использовалась добавка вида СП (0,5%) + ВВ (0,5%). Как мы видим на рисунке 1 (слева) – использование данного сочетания добавок способствует зарастанию“ дефектных мест, в структуре цемента гидратными новообразованиями (в частности кристаллами эттрингита игольчатой формы от 4 до 5 мкм). Данное обстоятельство объясняет меньшую пористость образцов и соответственно лучшую их стойкость в агрессивных средах. Помимо этого образцы модифицированные комплексом обладали повышенной прочностью даже по отношению к составам, в которых использовались только пластификаторы (рис.2).

непоправимым ухудшением прочностных характеристик. Добавки на поликарбоксилатной основе во многих аспектах опережают давно известные и общедоступные пластификаторы. Но не безнадежно, так как лигносульфонаты так же способны показывать достойные результаты в плане прочности конструкции и ее долговечности.

#### Список литературы

1. Потапова Е. Н. История технологий вяжущих материалов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, – 2014. – 152 с.
2. Штарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона/Пер. с нем. – А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. – Киев : Оранта, 2004. – 301 с.
3. Kong F.R., Pan L.S, Wang C.M., Zhang D.L., Xu N. Effect of polycarboxylate superplasticizers with different molecular on the hydration behavior of cement paste // Construction and Building Materials. – 2016. – 105. – P. 545-553
4. Корчунов И.В., Потапова Е.Н., Курдюмова С.Е., Дмитриева Е.А. - Влияние эффективных водоредуцирующих добавок на свойства цемента// Сухие строительные смеси. — 2017. — № 2. — С. 31-35.



УДК 666.973.6

Костенко А.Р., Сивков С.П.

## РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИОННО-ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЕНОГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Костенко Антон Романович**, студент 1 курса магистратуры факультета химической технологии вяжущих и композиционных материалов, e-mail: kostenko.anton@mail.ru;

**Сивков Сергей Павлович**, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой химическая технология композиционных и вяжущих материалов

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

*Методом симплекс-планирования эксперимента подобран состав гипсовой вяжущей системы, отвечающий максимальным прочностным характеристикам. С помощью органоминеральных добавок проведена модификация полученной композиции и изучены ее физико-механические свойства.*

**Ключевые слова:** метакраолин, водостойкость, пеногипс, минеральные добавки, пенообразователь.

## DEVELOPMENT OF CONSTRUCTION-THERMAL INSULATION MATERIAL BASED ON FOAM GYPSUM BENDING

Kostenko A.R., Sivkov S.P.

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

*By the method of simplex-planning of the experiment, the composition of the gypsum binding system was selected, which corresponds to the maximum strength characteristics. With the help of organomineral additives, the obtained composition was modified and its physical and mechanical properties were studied.*

**Key words:** metakaolin, water resistance, foam gypsum, mineral additives, foam agent.

В настоящее время для строительства сооружений разного назначения вместо традиционного цементного вяжущего все чаще используется гипс. Его применение обосновано рядом причин, а именно: производство гипса нетоксично, менее энергетически затратное (расход топлива в 4 раза меньше, по сравнению с цементным производством). Гипсовые материалы характеризуются хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами, огнестойки и пожаробезопасны, а так же обладают прекрасными отделочными свойствами и архитектурной выразительностью. Однако, наряду с преимуществами, гипсовые системы демонстрируют и отрицательные стороны. Прежде всего стоит выделить их низкую водостойкость, которая проявляется в неспособности выдерживать эксплуатацию во влажных условиях среды. Падение прочности при увлажнении позволяет применять гипс только для внутренней отделки зданий. Кроме того, гипсовые вяжущие характеризуются невысокой прочностью (25 МПа для марки Г-25) и короткими сроками схватывания (2-10 мин). Ввиду вышесказанного целесообразно применение гипсовой системы с добавлением цемента и активной минеральной добавки (АМД). Такие гипсоцементно-пуццолановые вяжущие имеют большую прочность и долговечность по сравнению с гипсовыми материалами, и могут применяться для

наружных работ, строительства небольших жилых и технических сооружений.

Перспективным направлением в современном строительстве является теплоизоляция конструкций, причем, помимо теплоизоляции готовых сооружений, ведутся разработки конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных материалов, которые, кроме обеспечения несущей способности, либо не требуют дальнейшей теплоизоляции, либо минимизируют затраты на нее [1,2]. Такие материалы называют ячеистыми, ввиду их развитой пористой структуры. Принципиальная разница состоит в действии порообразователя; в газобетоне поры создаются за счет выделения газовой фазы одним из компонентов смеси (как правило используется алюминиевая пудра), тогда как в пенобетоне поры образуются за счет вовлечения воздуха из окружающей среды. Простота изготовления пенобетона делает его производство более доступным в отличии от его конкурента, который изготавливается на заводах при помощи специализированного оборудования.

В настоящей работе была изучена возможность получения пенобетона на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Для подбора состава ГЦПВ использовался метод симплекс планирования эксперимента. Матрица планирования эксперимента представлена на рисунке 1.

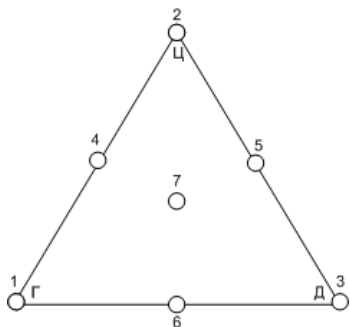


Рисунок 1 Матрица планирования эксперимента

В качестве независимых переменных использовались:

– содержание гипса ( $X_1$ ), масс. %:  
min – 50, max – 70;

– содержание цемента ( $X_2$ ), масс. %:  
min – 20, max – 40;

– содержание АМД ( $X_3$ ), масс. %:  
min – 10, max – 20;

Уравнение регрессии (1), представляющее собой зависимость свойства материала (прочность, объемный вес) от его состава, для данного плана представляется в виде:

$$Y = a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_1X_2 + a_5X_1X_3 + a_6X_2X_3 + a_7X_1X_2X_3 \quad (1)$$

где  $a_1 \dots a_7$  – коэффициенты уравнения регрессии;  
 $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  – условное содержание соответствующего компонента (соответственно, гипса, цемента и АМД) в смеси, относительные единицы.

Составы исследованных композиций (в условных и реальных координатах) представлены в таблице 1.

Целью данного эксперимента был подбор состава, отвечающего максимальным прочностным характеристикам конечного материала. Установлено, что в ранние сроки твердения (до 3-х суток) прочность материала пропорциональна содержанию гипса в составе смеси. Однако после 3 суток твердения на свойства материала все большее влияние начинает оказывать портландцемент, а также продукты взаимодействия портландцемента и АМД – гидросиликаты кальция.

Таблица 1. План эксперимента

№ опыта	Условные координаты			Состав материала, масс. %		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Г	Ц	Д
1	1	0	0	70	20	10
2	0	1	0	50	40	10
3	0	0	1	55	25	20
4	0,5	0,5	0	60	30	10
5	0	0,5	0,5	55	30	15
6	0,5	0	0,5	60	25	15
7	0,33	0,33	0,33	58	29	13

Где Г, Ц и Д- гипс, цемент, АМД соответственно

Расчет по уравнению регрессии показал, что максимальными прочностными характеристиками в возрасте 28 суток будет обладать материал, близкий по составу к смеси № 7 (далее – состав 1.1), который и был использован для дальнейших исследований. Основные характеристики материала: прочность при сжатии – 23 МПа, при изгибе – 6 МПа, объемный вес – 1520 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент водостойкости – 0,63.

Полученный состав ГЦПВ не является водостойким, быстро схватывается и имеет невысокую марочную прочность. Поэтому, на следующем этапе работы была проведена модификация состава при помощи специальных функциональных добавок.

Для увеличения сроков схватывания в качестве добавки использовалась винная кислота. Опытным путем была выбрана концентрация кислоты 0,025 % от массы композиции, обеспечивающая оптимальные для работы с материалом сроки схватывания: начало -17,5 минут; конец- 21 минута. Основываясь на исследованиях [3,4], для повышения  $K_p$  и прочности материала были применены пластификаторы Melflux 2651F (состав 1.2), Sika ViscoCrete 225 VP (состав 1.3), которые добавлялись к составу с подобранной концентрацией замедлителя схватывания. При определении свойств материала изготавливались образцы из теста стандартной консистенции (величина расплыва теста на приборе Сутгарда 180 мм).

Свойства полученных составов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Строительно-технические свойства раствора и затвердевшего камня

Состав	C <sub>пл</sub> , %	Сроки схватывания, мин	В/Т	Прочность на сжатие/изгиб, МПа				P <sub>v</sub> , кг/м <sup>3</sup>	K <sub>p</sub>	W, %
				2 часа	1 сутки	7 суток	28 суток			
1.1	-	Н-3,5;К-7,0	0,50	3,4/2,7	8,5/4,1	10,6/5,5	23,1/6,1	1520	0,63	14,4
1.2	0,29	Н-17,5;К-21	0,33	5,6/2,8	13,8/4,7	23,4/6,3	39,3/6,5	1760	0,76	5,5
1.3	0,18	Н-17,5;К-21	0,33	5,0/2,8	14,3/4,5	24,8/6,2	43,9/5,6	1780	0,7	5,1

Где C<sub>пл</sub>, K<sub>p</sub> и W – концентрация пластификатора, коэффициент размягчения и водопоглощение материала соответственно

Как видно из полученных результатов, добавки - модификаторы увеличивают марочную прочность материала на 70%. Коэффициент водостойкости с добавлением пластификаторов Melflux 5521 F и Sika 225 увеличивается с 0,64 до 0,76 и 0,70 соответственно. Водопоглощение материала снижается с 15 до 5 %, что коррелирует с увеличением объёмного веса и указывает на уменьшение пористости материала. Полученный материал нельзя отнести к водостойким, так как K<sub>p</sub> < 0,8. Планируется провести дополнительное модифицирование смеси добавкой РПП (редиспергируемый полимерный порошок) Vinnapas 8031H, который обладает гидрофобизирующим эффектом и снижает проникновение воды в материал.

На заключительном этапе работы планируется провести серию опытов, направленных на создание пеногипсового материала. За основу будет взят разработанный ранее состав гипсоцементнопуццоланового вяжущего, модифицированный полимерами и отвечающий требованиям по необходимым физико-механическим свойствам. В качестве пенообразователя будут использованы 3 марки порообразователей : ASCO 93 (Анионный ПАВ), Esaron 1214 (Лаурил сульфат натрия) и Esaron 1850 (Неионогенный ПАВ).

Свойства пор сильно зависят от способа приготовления пеноматериала (режим замешивания, скорость вращения лопастей миксера, способ введения порообразователя и др.). Ввиду

неустойчивости системы, целесообразно исследовать кратность (отношение объема пены к объему раствора пенообразователя, содержащегося в ней) и стойкость пены (свойство пены длительное время сохранять свою структуру без разрушения).

*Авторы выражают благодарность ООО «Метакрит» за предоставление необходимого оборудования и материалов.*

#### Список литературы

- 1) Петропавловская В. Б. и др. Пеногипсовые материалы на основе протеинового пенообразователя Ufapog //Интернет-вестник ВолгГАСУ. – 2014. – №. 2. – С. 7-7.
- 2) Садуакасов М. С., Шойбекова А. М., Токмаджешвили Г. Г. Монолитная теплоизоляция на основе быстротвердеющей легкобетонной смеси //Технологии бетонов. – 2016. – №. 1-2. – С. 27-29.
- 3) Нуриев М. И. и др. Влияние пластифицирующих добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего //Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 6.
- 4) Сивков С. П. и др. Влияние полимерных добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с метаксаолином в качестве активной минеральной добавки //Сухие строительные смеси. – 2014. – №. 3. – С. 20-23.

УДК 666.3.022.4

Крахматова В.Ю., Захаров А.И., Гаврилова Н.Н.

## СУСПЕНЗИЯ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ФОРМОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Крахматова Виктория Юрьевна**, магистрант 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail:krahmatovav@gmail.com

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул.

Героев Панфиловцев, д.20

**Захаров Александр Иванович**, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой Общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Гаврилова Наталья Николаевна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*В работе представлены результаты исследования коллоидных и реологических свойств композиций на основе частично стабилизированного диоксида циркония, связующим компонентом которых является гидрозоль  $ZrO_2$  с добавкой. Отражены численные значения физических, реологических параметров, что является определяющим при подготовке композиций керамических коллоидных систем и контроля поддержания их устойчивости. Актуальность представленной работы обусловлена возможностью создания вариаций керамических моделей, конструктивных элементов любой степени сложности. Полученный состав соответствует требованиям суспензий для трехмерной печати.*

**Ключевые слова:** керамика, суспензии, реология.

## SUSPENSION BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE FOR ADDITIVE FORMING

Krahmatova Viktoria Juryevna\*, Zakharov Alexander Ivanovich, Gavrilova Natalia Nikolaevna

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

*The paper presents the results of the investigation of the colloidal and rheological properties of compositions based on partially stabilized zirconia, the binding component of which is  $ZrO_2$  hydrosol with an additive. The numerical values of physical, rheological parameters are reflected, which is decisive in the preparation of compositions of ceramic colloidal systems and control of their maintaining stability. The relevance of the presented work is due to the possibility of creating variations of ceramic models, structural elements of any complexity. The obtained composition congruence to the requirements of suspensions for three-dimensional printing.*

**Keywords:** ceramics, suspension, rheology

Диоксид циркония является одним из перспективных керамических материалов для широкого спектра конструктивных и трибологических применений благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, с одной стороны, и доступности – с другой. Диоксид циркония используют в качестве сырья для создания биокерамических и конструктивных изделий методами аддитивных технологий, позволяющими изготовить в сравнительно короткие сроки изделия любой степени сложности и точности внутренней и внешней поверхности без предварительных затрат на подготовку оснастки.

Целью работы является создание печатной композиции на основе зелей частично стабилизированного диоксида циркония с использованием полидисперсных частиц диоксида циркония в качестве наполнителя.

Печать коллоидных систем на трехпозиционном принтере включает в себя последовательное осаждение капель керамической суспензии или экструдирование керамических паст и гелей. В процессе и после формования в относительно короткие сроки происходит испарение растворителя за счет протекания химических и физических процессов (например, твердения расплавов полимеров) или путем охлаждения (например, путем кристаллизации или

остекловывания) [1,2]. Для контроля режимов печати могут быть использованы тепловые, пьезоэлектрические, электростатические и акустические методы [3]. Формование целостной керамической структуры зависит от реологических свойств суспензии и от частичной сушки отдельных слоев. Требуемые реологические свойства предполагают снижение вязкости при увеличении напряжения сдвига, для того чтобы суспензия проходила через форсунку печатной головки, а при отсутствии напряжений вязкость должна увеличиваться для закрепления материала на четко установленном месте, что делает процесс формования контролируемым.

Работа включала в себя синтез порошков  $ZrO_2$ , стабилизированных оксидом иттрия (3%), по технологии совместного осаждения из солей [4], синтез золя на основе  $ZrO_2$  [5], приготовление композиций суспензий с регулируемыми свойствами.

В работе использовался высокодисперсный порошок диоксид циркония (средний  $d$  частиц = 10 мкм), частично стабилизированный оксидом иттрия. Стабилизация оксидом иттрия производится для предотвращения перехода тетрагональной сингонии с более низкую – моноклинную, а также для создания твердого раствора замещения, что обеспечивает регулирование параметров

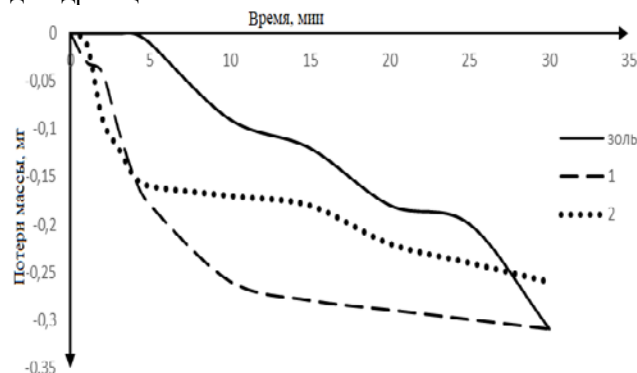
кристаллической решетки. Связка представляет собой сложную систему, состоящую из водного золя диоксида циркония, наполненного твердыми частицами  $ZrO_2$ . Предполагалось, что золь должен обеспечивать заданные свойства суспензий для печати, гарантирующие качество полученных изделий, а также быть совместимым с исходным порошком и другими компонентами, входящими в состав связующего. Помимо этого, вводился порошок ксерогеля диоксида циркония. Керамическая суспензия содержала 70-90 масс. % твердой фазы.

Указанный способ получения керамической суспензии для аддитивного формования, включает наполнение связки золя дисперсным порошком с применением ультразвуковой обработки. Полученный золь характеризуется электровязкостным эффектом – существенным нарастанием вязкости при незначительном нарастании концентрации частиц ксерогеля.

В ходе исследований производилась оценка двух основных критериев: структурной вязкости и скорости потери влаги каплями суспензии.

Суспензии подвергались испытаниям в течение 24 ч после изготовления. Их подвергали перемешиванию в течение 1 ч и перед анализом подвергали пятиминутному ультразвуковому воздействию в 60 W ультразвуковой ванне.

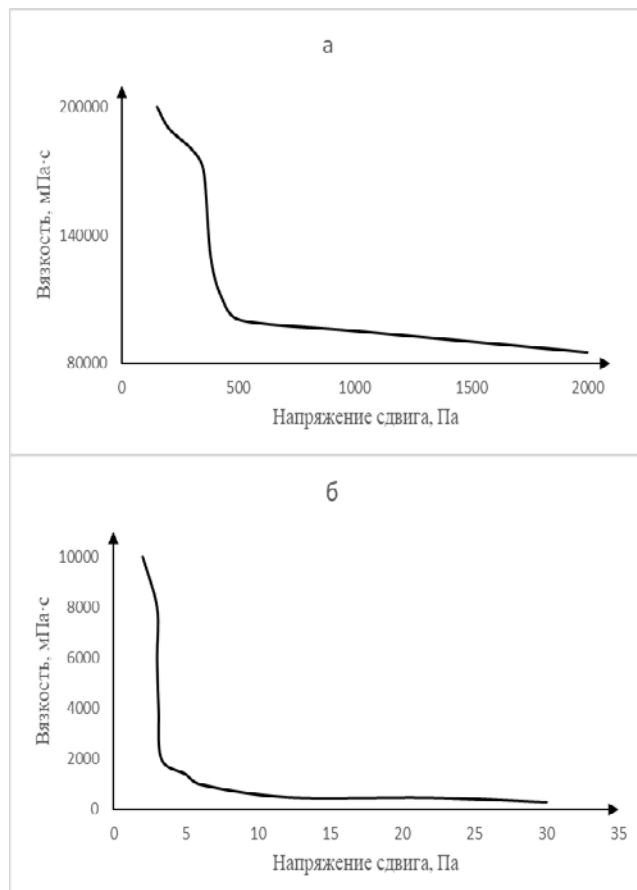
В результате термогравиметрических испытаний были зафиксированы изменения масс капли суспензий различных составов в зависимости от времени. Метод предполагает регистрацию кривых потери массы при постоянной температуре (комнатной). Потеря массы образцов объясняется наличием двух эндотермических эффектов: удалением физической влаги, а также дегидратацией золя.



**Рисунок 1** Результаты термогравиметрического анализа для золя, композиций: 1.  $ZrO_2$ -90, золь-5, ксерогель-1, неполярный растворитель-4. 2.  $ZrO_2$ -85, золь-8, ксерогель-2, неполярный растворитель-5

Большее содержание золя для образцов состава 2 по сравнению с образцами состава 1 обеспечивает более равномерную, но длительную сушку.

Были измерены реологические свойства суспензий. Измерение вязкости проводили с помощью ротационного вискозиметра Rheotest RV2.1 Вискозиметр был снабжен термостатируемой ячейкой и измерительным цилиндром Н, диапазон измерения вязкости для которого составляет от 100 до 18 000 000 мПа·с. Измерения проводили при 20 °С. Результаты представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2** Кривые зависимости вязкости от напряжения сдвига (а, б) для суспензий с различной концентрацией дисперсной фазы: 90 мас. % (а), 85 мас. % (б).

Из приведенных данных, представленных на рисунке 2, следует, что все исследованные системы ведут себя как псевдопластические структурированные. Также результаты кривых отражают, что при увеличении степени насыщения системы твердым компонентом значения вязкости были увеличены на порядок, а значения напряжения сдвига увеличились на два порядка, что требует дополнительных воздействий для реализации печати, поэтому необходимо использовать пьезоэлементы большей мощности, чтобы спровоцировать движение потока через сопло печатной головки. Для направленного регулирования свойств более предпочтительной будет являться композиция, обладающая меньшими значениями дифференциальной вязкости, т.е. большей текучестью.

Был проведен анализ равновесного краевого угла смачивания для исследуемых систем. Угол смачивания является косвенным свидетельством корреляции таких свойств как структурная вязкость и скорость потери влаги. В роли подложки выступал плотно спеченный образец из полностью стабилизированного диоксида циркония, относительная плотность которого близка к 100%. На основании данных, представленных в таблице 1, можно сделать вывод о повышении гидрофобности композиции с увеличением степени наполнения диоксидом циркония и со снижением содержания в составе композиции добавки, регулирующей поверхностное натяжение.

Таблица 1 Краевой угол смачивания

Содержание, масс. %			Краевой угол смачивания подложки, $\Theta$ , град	Краевой угол смачивания высохшей капли, $\Theta$ , град
частиц диоксида циркония	золя	добавки		
90	5	5	80,9	164,8
85	8	7	68,4	106,9

В результате уменьшения содержания частиц порошка диоксида циркония в системе наблюдалось снижение значений угла смачивания, следовательно, можно говорить об увеличении поверхностной энергии и гидрофильных свойств. Была решена проблема проявления избирательности смачивания: в результате чего из нескольких жидкостей смачивать твердую поверхность будет в первую очередь та, у которой разность полярностей с поверхностью наименьшая. Снижение разности полярностей позволит увеличить адгезионное взаимодействие между слоями.

Наиболее важным при сушке полуфабрикатов является влияние капиллярного давления, которое определяется поверхностным натяжением (прямая зависимость) и радиусом мениска (обратная зависимость) [6]. Поэтому термодинамически выгодным будет являться снижение поверхностного натяжения, что достигается введением в систему более длинноцепочечного, высококипящего растворителя 3-5 масс. %. Чтобы не подвергать частицы воздействию, добавка вводится в композицию в последнюю очередь. Такое решение позволяет увеличить смачивание и предотвратить проблемы межслоевой адгезии.

На основании проведенных исследований, наиболее эффективной для технологии аддитивного производства была признана композиция состава 2, обладающая необходимой для рассматриваемой

технологии текучестью, сравнительно лучшей смачиваемостью, большей равномерностью процесса сушки.

#### Список литературы

1. M. Faes, J. Vleugels, F. Vogeler, E. Ferraris, / Extrusion-based additive manufacturing of ZrO<sub>2</sub> using photoinitiated polymerization/ CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology Volume 14, August 2016, Pages 28–34
2. Sang-in Park, David W. Rosen/ Quantifying effects of material extrusion additive manufacturing process on mechanical properties of lattice structures using as-fabricated voxel modeling/ Additive Manufacturing, Volume 12, Part B, October 2016, Pages 265–273
3. R. Melcher, N. Travitzky, C. Zollfrank, P. Greil, J. Mater. Sci. 2011, 46, 1203.
4. Лукин Е.С., Н.А. Попова, Н.И. Здвижкова Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония // Стекло и керамика. 1993. №9 10. С. 25-29.
5. Gorokhova E.V., Nazarov V.V., Medvedkova N.G., Kagramanov G.G., Frolov Yu.G. Synthesis and properties of zirconia hydrosol, obtained by hydrolysis of zirconium oxychloride // Colloid Journal. 1993, Volume 55, № 1. Pages 30-34.
6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1982. - 400 с.

УДК 666.3.015.4:666.366

Крыльцов И.С., Вершинин Д.И., Макаров Н.А.

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ ОКСИДОВ $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ С ДОБАВКАМИ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

**Крыльцов Игорь Сергеевич**, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [igorkrilcov@yandex.ru](mailto:igorkrilcov@yandex.ru);

**Вершинин Дмитрий Игоревич**, ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

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

*В системе оксидов  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$  с эвтектической добавкой на основе системы оксидов  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$  синтезирован материал для микроволновых областей применения. Исследованы интегрально-структурные и электрофизические характеристики полученного материала. Определено, что наилучшие электрофизические свойства (диэлектрическая проницаемость 17,7, фактор диэлектрической добротности 407 МГц, тангенс диэлектрических потерь  $2,45 \cdot 10^{-3}$ ) достигаются при использовании добавки в количестве 5,0 масс. %, полученной методом расплавления с последующей закалкой. Синтезированный материал обладает температурой спекания 950 °С, что позволяет применять его в технологии керамики низкотемпературного совместного обжига.*

**Ключевые слова:** керамические материалы, беспроводные технологии, микроволновые устройства, низкотемпературный сообжиг, эвтектическая добавка, диэлектрическая проницаемость, фактор добротности, резонансная частота.

## CERAMIC MATERIALS IN THE $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ OXIDE SYSTEM WITH THE EUTECTIC ADDITIVES

Kryltsov I.S., Vershinin D.I., Makarov N.A.

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

*In the  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$  oxide system with an eutectic additive based on the  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$  oxide system the material was synthesized for microwave applications. Integrated-structural and electrophysical characteristics of the formed material were investigated. It is defined, that the best electrophysical properties (dielectric constant 17,7, quality factor 407 MHz, dielectric loss tangent  $2,45 \cdot 10^{-3}$ ) are achieved with using the 5 wt% additive, created by melting with following quenching. The sintering temperature of the synthesized material is 950 °C that allows to use it in the Low Temperature Cofired Ceramics technology.*

**Keywords:** ceramic materials, wireless technologies, microwave devices, low-temperature cofiring, eutectic additive, dielectric constant, quality factor, resonance frequency.

### Введение

В современном мире практически невозможно представить какую-либо деятельность без использования разнообразных электронных устройств и компонентов. Стремительное развитие микроволновой техники и беспроводной связи, в частности, телекоммуникационной, мобильной связей, предопределилось именно благодаря использованию керамических материалов, которые, в свою очередь, обеспечивают требуемую для данной области совокупность механических и электрофизических (микроволновых) характеристик.

Технологию, позволяющую получать данные керамические материалы, общепринято называют технологией совместного обжига. Изначально реализовывался только высокотемпературный сообжиговый класс материалов, но, ввиду необходимости миниатюризировать многослойные микроволновые компоненты и ускорить пропускную способность электронных устройств, был осуществлен переход к низкотемпературному сообжиговому классу,

где в качестве проводящего электрода выбран металл серебро на смену высокотемпературным металлам вольфраму ( $T_{\text{плавл}} = 3422$  °С) и молибдену ( $T_{\text{плавл}} = 2623$  °С). Температура плавления серебра составляет 961 °С, что определяет температурную границу технологии низкотемпературной керамики совместного обжига («Low Temperature Cofired Ceramics technology» в иностранной литературе). Отсюда следует, что температура спекания керамического материала не должна превышать данный предел [1].

В технологии керамики известно 3 метода снижения температуры спекания материала: уменьшение размеров частиц спекающегося порошка, увеличение степени дефектности кристаллической решетки, введение добавок-модификаторов эвтектического состава, образующих жидкую фазу при спекании. Последний метод является наиболее эффективным для настоящего исследования [2]. В связи с этим авторами поставлена следующая цель работы: синтезировать материал с температурой спекания ниже 961 °С с сохранением необходимого



для работы в СВЧ-диапазоне уровня микроволновых свойств, а именно относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$ , не ниже 17-20, фактора диэлектрической добротности  $Q \times f$  порядка 60000 – 70000 ГГц (где  $Q$  – величина, обратная тангенсу угла диэлектрических потерь  $tg\delta$ , а  $f$  – частота измерения) и минимального тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  [1,3].

#### Экспериментальная часть

Карбонат лития  $Li_2CO_3$ , оксид цинка  $ZnO$  и оксид титана  $TiO_2$  (квалификации не ниже «чда») являются исходными материалами для синтеза конечного материала в системе оксидов  $Li_2O - ZnO - TiO_2$ . Исходные вещества, с учетом стехиометрии и потерь при прокаливании, в течение 8 часов подвергались измельчению в шаровой мельнице при помощи корундовых шаров в среде ацетона в соотношении 1:1:2. Полученная суспензия поступала на сушку в конвективную сушилку при комнатной температуре; после чего порошок перетирали через сито с размером ячеек 0,5 мм.

Исходя из литературных данных [1], образование порошка необходимого состава происходит уже при температуре 900 °С. Однако для оптимизации параметров сушки и гомогенизации состава, прокалывание смеси порошков осуществляли не только при 900 °С, но и при 1000 °С (с двухчасовой выдержкой и скоростью нагрева 3 град/мин). В первом эксперименте, при 900 °С происходит образование одной фазы состава  $Li_2O \cdot 3ZnO \cdot 4TiO_2$ . Вместе с этим, по результатам рентгенофазового анализа, наблюдается смещение пиков интенсивностей влево, по сравнению с карточкой данного соединения JCPDS 86-1512, что говорит о высокой дефектности синтезированного материала, которая и определила дальнейшее исследование используемого материала. Во втором эксперименте, при 1000 °С наблюдалось схватывание частиц прокалываемого порошка, что может быть следствием взаимопревращений оксидов с последующим образованием фазы состава  $Li_2O \cdot ZnO \cdot 3TiO_2$ . Пики интенсивностей на дифрактограмме полностью совпадают с пиками соответствующей карточки соединения JCPDS 44-1038, что говорит о совершенстве кристаллической решетки.

Карбонат лития  $Li_2CO_3$ , оксид цинка  $ZnO$  и оксид бора  $B_2O_3$  (квалификации не ниже «чда») являются исходными материалами для синтеза эвтектической добавки. Метод плавления с последующей закалкой обеспечил получение порошка модификатора в системе оксидов  $Li_2O - ZnO - B_2O_3$ . Исходные вещества, с учетом стехиометрии и потерь при прокаливании, в течении 8 часов подвергались измельчению в шаровой мельнице при помощи корундовых шаров в среде ацетона в соотношении 1:1:2. После чего суспензию направляли на сушку при комнатной температуре в конвективную сушилку; полученный порошок перетирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. Затем гомогенизированную смесь отправляли на плавление в корундовых тиглях при температуре 1000 °С с одночасовой выдержкой. Полученный расплав выливали из тиглей в сосуд с

проточной водой. Закаленный материал подвергался измельчению в планетарной мельнице шарами из диоксида циркония в дистиллированной воде. Соотношение материал : вода : шары составляло 1:1:5. После помола, порошок высушивали при температуре 85 °С и перетирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. На результатах исследования модификатора при помощи рентгенофазового анализа установлено гало, что говорит о наличии остаточной стеклофазы. Это, по мнению авторов, обусловлено тем, что система выпадает из точки эвтектики, вследствие чего образуется расплав.

В работах [1,3] использовали составы, содержащие модификатор в количестве 5,0 масс. %. Модифицирующая добавка синтезирована двумя способами – с расплавлением и последующей закалкой, а также непосредственно во время обжига отпрессованных образцов. Смешивание материала в системе оксидов  $Li_2O - ZnO - TiO_2$  и модификатора в системе оксидов  $Li_2O - ZnO - B_2O_3$  осуществлялось в шаровой мельнице при помощи корундовых мелющих тел в среде ацетона продолжительностью 8 часов. Соотношение материал : ацетон : шары составляло 1:1:2. Суспензия направлялась на гомогенизацию и сушку в конвективную сушилку при комнатной температуре. Полученный порошок перетирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. Раствор поливинилового спирта с концентрацией 5 масс. % был выбран как временно технологическая связка для пресс-порошка. После грануляции пресс-порошка, из него формовались образцы в виде балочек размером 40×6×4 мм методом одноосного двустороннего прессования при давлении прессования 100 МПа. Впоследствии, образцы обжигали при температурах 900 – 950 °С с шагом 25 °С в печи с нагревателями из карбида кремния (при двухчасовой выдержке и скорости нагрева 2 град/мин в воздушной среде). На обожженных образцах исследовались интегрально-структурные характеристики. В дальнейшем, образцы состава, содержащего 5,0 масс. % модификатора, формовали в виде таблеток  $\varnothing 22 \times 5$  мм и обжигали при температурах 900-950 °С. После нанесения на поверхность обожженных образцов серебряной металлизации, определяли электрофизические характеристики.

#### Обсуждение результатов

В ходе работы анализировали интегрально-структурные (линейную усадку после обжига, среднюю плотность, открытую пористость, предел прочности образцов при трехточечном изгибе) и электрофизические свойства (относительную диэлектрическую проницаемость, фактор диэлектрической добротности, тангенс диэлектрических потерь).

Результаты механических исследований показывают, что с повышением температуры обжига наблюдается закономерный рост линейной усадки образцов, средней плотности, предела прочности при трехточечном изгибе, а также уменьшение открытой пористости образцов, содержащих как предварительно синтезированную добавку, так и синтезированную при обжиге. В случае, когда добавка была получена без

расплавления и последующей закалки, керамика спекается недостаточно. Значения линейной усадки и средней плотности образцов, содержащих добавку, полученную непосредственно в ходе обжига, ниже показателей образцов, содержащих заранее синтезированную добавку. Это объясняется тем, что в ходе обжига часть избыточной энергии расходуется, прежде всего, на образование фазы добавки, отвечающей эвтектической точке, а затем, оставшаяся энергия затрачивается непосредственно на спекание образцов. В случае заранее синтезированной добавки, вся избыточная энергия затрачивается на спекание – уплотнение образцов и залечивание пор, о чем свидетельствуют результаты проведенных исследований. Наиболее прочным материалом является керамика, полученная при 950 °С и содержащая добавку, полученную расплавлением, предел прочности которой составил  $104 \pm 15$  МПа. Увеличение предела прочности объясняется уплотнением материала, залечиванием дефектов, наибольшей степенью кристаллизации добавки. Низкие значения предела прочности керамики, содержащей добавку, полученную без расплавления, обусловлены большим количеством пор, недостаточно высокой температурой обжига и наличием остаточной стеклофазы в материале, имеющей меньшую прочность по сравнению с кристаллами. При температурах обжига 900 °С и 925 °С достичь плотно спекшегося состояния не удастся – открытая пористость и средняя плотность при 925 °С составляют 0,9 % и  $4,0 \text{ г/см}^3$  соответственно. Наименьшей пористости и наибольшей плотности удастся достичь при температуре обжига 950 °С – 0,4 % и  $4,02 \text{ г/см}^3$  соответственно.

Результаты электрофизических исследований показывают, что с увеличением температуры обжига наблюдается закономерный рост, диэлектрической проницаемости, фактора диэлектрической добротности и уменьшение тангенса диэлектрических потерь образцов, содержащих как предварительно синтезированную добавку, так и синтезированную при обжиге. Снижение диэлектрических потерь связано с интенсивным уплотнением материала и снижением пористости, так как границы зерен и поры являются источниками диэлектрических потерь. Таким образом, рост кристаллов и залечивание пор в ходе спекания положительно сказываются на электрофизических свойствах материалов. Наилучшие электрофизические свойства ( $\epsilon_r = 17,7$ ,  $Q \times f = 407$  МГц,  $\text{tg} \delta = 2,45 \cdot 10^{-3}$ ) проявляют образцы, содержащие модификатор, синтезированный расплавлением и закалкой, при температуре обжига 950 °С. Также исследована зависимость микроволновых свойств исследуемых материалов от частоты электрического поля при различных температурах обжига. Результаты исследований показывают, что с ростом частоты электрического поля уменьшаются значения относительной диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрической добротности, в то время как тангенс диэлектрических потерь увеличивается.

В отечественной литературе (по сравнению с иностранными исследованиями керамических материалов) крайне мало внимания уделено последнему, но не менее важному, микроволновому свойству под названием температурный коэффициент резонансной частоты (ТКРЧ), для определения которого необходимо знать термический коэффициент линейного расширения материала (ТКЛР). Поэтому в настоящей работе в качестве первого этапа для дальнейшего изучения всех микроволновых свойств был измерен ТКЛР материала с наилучшими электрофизическими свойствами dilatометрическим методом. Для использования полученного материала в микроволновой технике необходимо чтобы ТКЛР данного материала был максимально близок к ТКЛР применяемой в LTCC - технологии металлизации – серебряной и золотой, ТКЛР которых составляет  $20,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  и  $14,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  соответственно. После обработки данных установлено, что термический коэффициент линейного расширения материала в системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$  составляет  $11,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

#### Выводы

В системе оксидов  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$  синтезирован материал с температурой спекания 950 °С для технологии керамики низкотемпературного совместного обжига, который в дальнейшем может быть применен для производства электронных компонентов. В качестве спекающей добавки использовали состав, отвечающий одной из эвтектических точек в системе оксидов  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Использование заранее синтезированной добавки в количестве 5,0 масс. % позволяет уже при температуре 950 °С достичь плотности  $4,02 \text{ г/см}^3$  (составляющей 98,5 % от теоретической), открытой пористости 0,4 %, предела прочности при изгибе  $104 \pm 15$  МПа и наилучших электрофизических свойств ( $\epsilon_r = 17,7$ ,  $Q \times f = 407$  МГц,  $\text{tg} \delta = 2,45 \cdot 10^{-3}$ ).

Впоследствии авторами поставлены задачи по исследованию влияния отдельных оксидов на свойства и структуру керамических материалов в двухкомпонентных и трехкомпонентных системах и получению полной совокупности микроволновых свойств.

#### Список литературы

1. Sayyadi-Shahraki A., Taheri-Nassaj E., Hassanzadeh-Tabrizi S. A., Barzegar-Bafrooei H. Microwave dielectric properties and chemical compatibility with silver electrode of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ceramic with  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$  glass additive // *Physica B: Cond. Mat.* – 2015. Vol. 457. № 15. – P. 57-61.
2. Макаров Н.А. Керамика на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ , модифицированная добавками эвтектических составов: дис. ... д.т.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 394 с.
3. Вершинин Д. И., Макаров Н. А. Керамика в системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$  с добавкой эвтектического состава // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2016. – Т. 30, №. 7. – С. 30-31.

УДК 666.112.2

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

## СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ НАНОРЕШЕТОК, СФОРМИРОВАННЫХ В ОБЪЕМЕ НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Курина Алёна Игоревна, магистр кафедры химической технологии стекла и ситаллов [alena\\_kurina@mail.ru](mailto:alena_kurina@mail.ru)

Федотов Сергей Сергеевич, к.х.н., инженер Международного центра лазерных технологий

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

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

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

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

*В объеме стекла состава  $23\text{Na}_2\text{O}\cdot 77\text{SiO}_2$  фемтосекундным лазерным пучком записаны треки, образованные двулучепреломляющими нанорешетками. Продемонстрировано, что записанные нанорешетки обладают пониженной стойкостью к воздействию 0,05 мас. % раствора HF, но селективность их травления существенно ниже, чем в кварцевом стекле. При определенных параметрах записывающего лазерного пучка скорость травления нанорешеток, ориентированных вдоль линии, оказывается в 1,2-1,4 раза выше, чем для нанорешеток с поперечной ориентацией.*

**Ключевые слова:** щелочносиликатные стекла, фемтосекундное лазерное модифицирование, поляризационно – зависимое двулучепреломление, нанорешетки, фазовый сдвиг, селективное травление, микрофлюидика, наноканалы.

## SELECTIVE ETCHING OF NANOGRATING FORMED INTO VOLUME OF SODIUM SILICATE GLASS

Kurina A.I., Fedotov S.S., Lotarev S.V., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russian, Moscow, Russia

*Tracks with birefringent nanogratings was written by the femtosecond laser beam in the volume of  $23\text{Na}_2\text{O}\cdot 77\text{SiO}_2$  glass. The written nanogratings have been shown to possess lower etching resistance to 0.05 wt. % water solution of HF but their etching selectivity is significantly lower than that of silica glass. At certain parameters of the writing laser beam, the etching rate of the nanogratings oriented along the track is 1.2-1.4 times higher than for nanogratings with a transverse orientation.*

**Keywords:** sodium silicate glass, femtosecond laser modification, nanograting, birefringence, retardance, selective etching, microfluidics, nanochannels.

В настоящее время активно развиваются исследования в области трехмерного микромодифицирования материалов с помощью фемтосекундных лазеров. Особый интерес для применения этого метода представляют прозрачные диэлектрики, и в частности стекла, в объеме которых фемтосекундные лазерные импульсы позволяют формировать микроразмерные компоненты и устройства для применений в фотонике, интегральной оптике и микрофлюидике. На сегодня известен целый ряд возможных видов модификаций, которые могут быть получены в оксидных стеклах при различных параметрах лазерного воздействия: изотропное изменение показателя преломления, анизотропные двулучепреломляющие структуры, «пузыри», кристаллические образования, полупроводниковые наночастицы и квантовые точки. Особое внимание исследователей привлекают нанорешетки – самоорганизующиеся структуры с нанопериодическим варьированием плотности. Они обладают двулучепреломлением, величина которого зависит от энергии и количества лазерных импульсов, формирующих нанорешетку, а

ориентация медленной оси всегда перпендикулярна плоскости поляризации записывающих импульсов [1]. Нанорешетки уже применяются для создания изделий со сложным профилем двулучепреломления, в голографии, в сверхстабильной оптической памяти с многоуровневым кодированием. Еще одна важная особенность нанорешеток заключается в их пониженной по сравнению с исходным стеклом химической стойкости, позволяющей селективно вытравливать их в стекле и таким образом формировать в нем микроканальные структуры и элементы со сложной геометрией [2]. Этот метод имеет большое значение для разработки микросистем полного анализа (так называемых «лабораторий на чипе»). До недавних пор нанорешетки формировали и исследовали в кварцевом стекле. Исследования формирования микроканалов в стеклах за счет селективного травления нанорешеток проводились только в кварцевом стекле с использованием раствора плавиковой кислоты в качестве травильного агента. Недавно мы продемонстрировали возможность

формирования нанорешеток в бинарных натриевосиликатных стеклах, которое может сопровождаться химической дифференциацией с миграцией значительной части ионов натрия за пределы модифицируемой лазером области и концентрацией оставшейся их части вблизи формирующей нанорешетки так называемых наноплоскостей - высокодефектных слоев толщиной 10-20 нм, разделенных слоями стекла, близкого по составу к  $\text{SiO}_2$ , толщиной 200-250 нм. Вблизи обогащенных натрием наноплоскостей наблюдалось выделение нанокристаллов дисиликата натрия [3].

В настоящей работе мы исследовали возможность селективного травления нанорешеток в натриевосиликатном стекле. Эксперименты проводились на стекле состава  $23\text{Na}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$  (мол. %). Для его синтеза использовались аморфный  $\text{SiO}_2$  и карбонат натрия категории хч. Варка проводилась в корундовом тигле при температуре  $1550^\circ\text{C}$  в течение 7 ч. Образцы для лазерного модифицирования были отшлифованы и отполированы до зеркального блеска в виде плоскопараллельных пластин. В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный лазер Pharos SP (Light Conversion Ltd.) в режиме генерации импульсов длительностью 600 фс с частотой следования 200 кГц на длине волны 1030 нм. Энергия импульсов варьировалась в диапазоне от 30 до 190 нДж. Ориентация плоскости

поляризации пучка варьировалась с помощью полуволновой пластины. Лазерный пучок фокусировался в объем стекла на глубине 30 мкм от поверхности объективом с числовой апертурой 0,65, что соответствует диаметру перетяжки пучка около 1,8 мкм с учетом показателя преломления стекла. При записи треков, содержащих нанорешетки, образец перемещался относительно лазерного пучка с помощью прецизионного трансляционного стола Aerotech ABL1000 со скоростью 35 мкм/с. Анализ записанных треков с помощью оптического микроскопа Olympus VX61 с приставкой для количественного микроанализа двулучепреломления CRi Abrio Microbirefringence показал наличие поляризационно-зависимого двулучепреломления, свидетельствующего об образовании нанорешеток, в треках, записанных в интервале энергии импульсов от 40 до 80 нДж. Для экспериментов по травлению нанорешеток треки были записаны в этом интервале энергий с шагом 10 нДж при двух ориентациях плоскости записывающего поляризации пучка:  $\vec{E} \perp \vec{s}$  и  $\vec{E} \parallel \vec{s}$ , где  $\vec{s}$  – направление сканирования лазерным пучком. В первом случае направление медленной оси двулучепреломления и ориентация слоев в нанорешетках были параллельны, а во втором – перпендикулярны направлению трека. После выведения торцов треков на поверхность образца путем шлифовки боковой грани, образец поместили в 0,05 мас. % водный раствор HF на 10 мин.

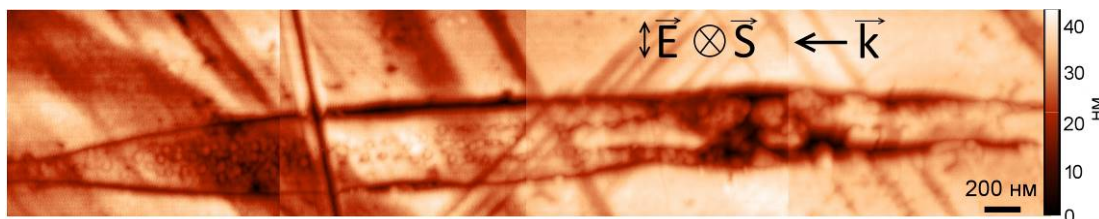


Рисунок 1 – Псевдоцветовая карта рельефа торца трека, записанного импульсами с энергией 40 нДж и протравленного в 0,05 мас. % водном растворе HF в течение 10 мин;  $\vec{k}$  – вектор распространения лазерного луча в объеме образца,  $\vec{E}$  – поляризация падающего лазерного луча,  $\vec{s}$  – направление сканирования образца.

На рис. 1 представлена полученная на атомно-силовом микроскопе псевдоцветовая карта рельефа торца одного из записанных треков на боковой грани образца стекла. Поляризация записывающего пучка определяла ориентацию слоев нанорешетки в нем, перпендикулярную поверхности торца. Видно, что наиболее эффективно вытравлен периметр сечения линии, что, учитывая литературные данные [3], может быть обусловлено миграцией катионов натрия на периферию модифицированной области с соответствующим понижением химической стойкости периферийной зоны. Аналогичный рельеф на границе модифицированной области ранее демонстрировался для содержащего ионы натрия многокомпонентного промышленного стекла Schott BK7 [2], в котором однако авторам указанной работы не удалось сформировать нанорешетки. На торце исследованного нами трека наблюдались регулярные цепочки кольцевых углублений

диаметром 30-40 нм. Ориентация этих цепочек и шаг между ними соответствуют ожидаемым параметрам наноплоскостей, которые, по всей видимости, и проявились на протравленной поверхности торца трека таким образом.

Далее исследуемый образец был помещен в 0,05 мас. % водный раствор HF на 1 час. За это время вытравился поверхностный слой образца толщиной около 30 мкм, а в местах выхода треков на поверхность образовались каналы конической формы (рис. 2).

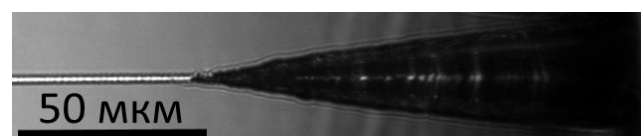


Рисунок 2 – Оптическая микрофотография трека, записанный импульсами с энергией 60 нДж и канал, протравленный в нем за 1 час в 0,05 мас. % водном растворе HF (вид сбоку).

Анализ размеров каналов показал, что области с нанорешетками вытравливаются в 3-5 раз быстрее, чем немодифицированное стекло, причем скорость травления нанорешеток, записанных при разных энергиях импульса, несколько различается. Начиная с энергии импульса 60 нДж также наблюдается превышение в 1,2-1,4 раза скорости травления нанорешеток, ориентированных вдоль трека, над скоростью травления нанорешеток, ориентированных перпендикулярно треку (рис. 3(б)), тогда как при записи импульсами с меньшей энергией эти скорости практически совпадают.

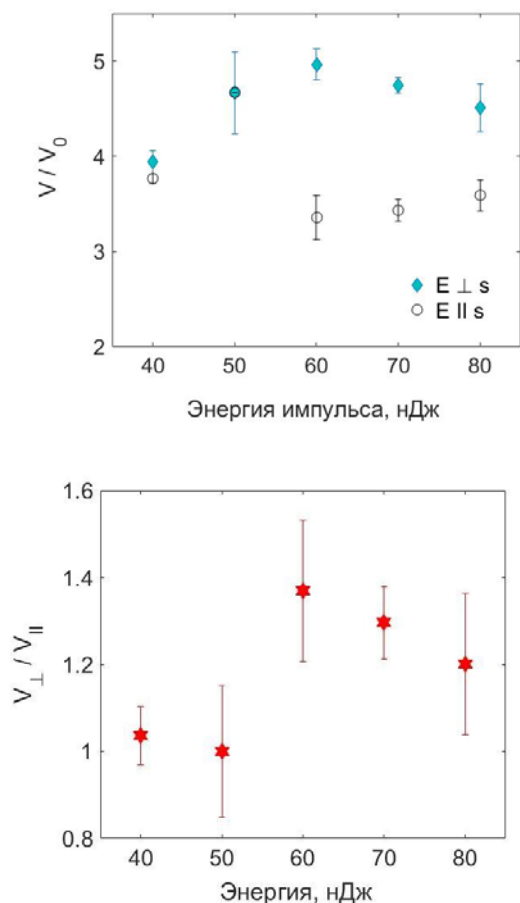


Рисунок 3 – а) Зависимость отношения скорости травления стекла к скорости травления треков с нанорешетками от энергии импульсов. Каждая точка отображает среднее значение для трех каналов; б) Зависимость отношения скорости травления нанорешеток, ориентированных вдоль трека,  $V_{\perp}$  ( $\vec{E} \perp \vec{s}$ ), к скорости травления нанорешеток, ориентированных перпендикулярно треку,  $V_{\parallel}$  ( $\vec{E} \parallel \vec{s}$ ) от энергии импульсов

Такое различие связано с тем, что наноплоскости обладают меньшей химической стойкостью, что может быть обусловлено повышенным содержанием ионов натрия. Кислота вытравливает наноплоскости эффективнее и распространяется по ним быстрее, чем в случае, когда они ориентированы перпендикулярно треку и чередуются с областями высокосиликатного стекла на пути кислоты. Аналогичный эффект наблюдался для кварцевого стекла, где наноплоскости пронизаны порами и трещинами, облегчающими проникновение кислоты, что при некоторых условиях обуславливает отношение этих скоростей более 70 [2]. Можно предположить, что эффект сосредоточения катионов натрия в наноплоскостях при использованном режиме записи треков эффективно реализуется, при их записи импульсами начиная с энергии 60 нДж.

В данной работе продемонстрировано селективное травление нанорешеток, записанных в стекле  $23\text{Na}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$  фемтосекундными лазерными импульсами. Установлено, что избирательность травления плавиковой кислотой существенно ниже, чем в кварцевом стекле, и скорость их травления лишь в 3-5 раз выше, по сравнению с исходным стеклом. Скорость травления нанорешеток вдоль наноплоскостей начиная с определенной энергии записи повышается по сравнению с травлением поперек наноплоскостей, но этот эффект выражен слабее, чем в кварцевом стекле. В дальнейшем планируется исследовать возможность селективного травления нанорешеток в этом стекле другими реагентами, которые позволили бы повысить избирательность травления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 17-03-01363, 16-03-00541).

#### Список литературы

1. Y. Shimotsuma, *et al.* Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses. 2003 // *Phys. Rev. Lett.* V. 91. P. 247405.
2. С. Hnatovsky, *et al.* Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching // *Appl. Phys. A.* 2006. V. 84. P. 47-61.
3. S. V. Lotarev, *et al.* Light-driven nanoperiodical modulation of alkaline cation distribution inside silicate glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 479. P.49-54.

УДК 666:11.01:54.03:536.425

Липатьев А.С., Моисеев И.А., Лотарев С.В., Пресняков М.Ю., Сигаев В.Н.

**СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТРЕКОВ  $Ba_2TiSi_2O_8$ , СФОРМИРОВАННЫХ В СТЕКЛЕ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ**

**Липатьев Алексей Сергеевич**, к.х.н., ведущий инженер Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла имени П.Д. Саркисова РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: lipatievas@yandex.ru;

**Моисеев Иван Алексеевич**, студент 4 курса факультета неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Лотарев Сергей Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Пресняков Михаил Юрьевич**, к.т.н., руководитель Ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии КК НБИКС - природоподобных технологий НИЦ "Курчатовский институт" Россия, Москва.

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

*Методами оптической микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии детально изучена структура полученных под действием фемтосекундных лазерных импульсов кристаллических треков в бариевотитаносиликатном стекле состава  $40BaO \cdot 20TiO_2 \cdot 40SiO_2$  (мол.). В треках установлено наличие блоков фресноита  $Ba_2TiSi_2O_8$ . Применение призматического телескопа уменьшает дефектность структуры кристаллических треков. Получение высококачественных кристаллических треков на основе нелинейно-оптического фресноита представляет интерес для создания активных волноводных элементов интегральной оптики.*

**Ключевые слова:** бариевотитаносиликатное стекло, фресноит  $Ba_2TiSi_2O_8$ , лазер, спектроскопия комбинационного рассеяния, просвечивающая электронная микроскопия.

**THE STRUCTURE OF THE CRYSTALLINE TRACKS  $Ba_2TiSi_2O_8$  FORMED IN GLASS BY A LASER BEAM**

Lipatiev A.S., Moiseev I.A., Lotarev S.V., Presnyakov M.Yu.\*, Sigaev V.N.

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

\*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

*Optical microscopy, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy were used to study in detail the structure of the femtosecond laser-induced crystalline tracks in the barium titanosilicate glass of  $40BaO \cdot 20TiO_2 \cdot 40SiO_2$  (mol.%) composition. The presence of crystalline blocks of fresnoite  $Ba_2TiSi_2O_8$  in the structure of laser-written tracks is demonstrated. It is shown that the use of anamorphic prism pairs reduces the defectiveness of structure of the crystalline tracks. Obtaining high-quality crystalline tracks consisting of nonlinear optical fresnoite phase is perspective in terms of development of active waveguide elements for integrated optics.*

**Key words:** barium titanosilicate glass, fresnoite, femtosecond laser,  $Ba_2TiSi_2O_8$ , Raman spectroscopy, transmission electron microscopy.

Микромодифицирование структуры стекол лазерным излучением, интенсивно изучающееся в настоящее время, позволяет в локальных областях на поверхности и в объеме стекла не только изменять по заданному закону показатель преломления, но и инициировать кристаллизационные процессы вплоть до формирования кристаллических фрагментов сложной архитектуры. Наибольший интерес для фотоники представляют случаи выделения в стекле кристаллических фаз с выраженными нелинейно-оптическими свойствами.

В этой связи стекла бариевотитаносиликатной (БТС) системы интересуют исследователей для создания в объеме канальных структур заданной геометрии, состоящих из фресноита  $Ba_2TiSi_2O_8$ , обладающего заметной квадратичной оптической восприимчивостью. Исследования процессов выделения кристаллической фазы с помощью лазерного

излучения также проводились и для стекол бариевотитаногерманатной (БТГ) системы, в которой можно выделить фресноитоподобную фазу  $Ba_2TiGe_2O_8$  [1,2]. В работах [1,2] применяли непрерывный лазер и изучали локальную кристаллизацию стекла на его поверхности. Особенности локальной кристаллизации в объеме стекла изучены не столь подробно. В работе [3] проводились исследования выделения фресноита в точечных и линейных структурах с помощью фемтосекундного лазера с подтверждением выделившейся кристаллической фазы спектрами комбинационного рассеяния света (КР). Выпадение фресноита в объеме БТС стекла, допированного редкоземельными ионами [4], также представляет особый интерес. Однако практическая реализация волноводного эффекта в подобных треках требует снижения оптических потерь при прохождении излучения, которые напрямую зависят от однородности кристаллической структуры.



В данной работе изучена структура кристаллических треков, сформированных в стекле пучком фемтосекундного лазера и состоящих из фазы фресноита, а также предложены возможные пути повышения качества структуры кристаллических треков.

Состав исходного стекла соответствовал стехиометрии кристалла фресноита, а именно  $40\text{BaO} \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 40\text{SiO}_2$  (мол %). Варка стекла производилась в электрической печи при температуре  $1480^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в платиновом тигле с расчетом на 20 г стекла. Практический выход стекломассы составил более 99 мас.%, что было обусловлено низким улетучиванием компонентов. Расплав вырабатывали на стальную плиту с быстрым прессованием другой стальной плитой. Отжиг стекла производился при температуре  $640^\circ\text{C}$  в течение 2 ч с последующим инерционным охлаждением печи. Полученные образцы шлифовались и полировались до зеркального блеска поверхности.

В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный лазер Pharos SP в режиме генерации импульсов с длиной волны 1030 нм, энергией 150 нДж, частотой следования 200 кГц и длительностью 300 фс. Лазерный пучок фокусировался в образец стекла на глубину 100 мкм с помощью объектива Olympus 50X (числовая апертура 0.65). Для повышения качества

кристаллических треков был опробован метод кристаллизации стекла перетяжкой пучка с эллиптическим сечением, ранее хорошо зарекомендовавший себя при лазерной кристаллизации лантаноборогерманатного стекла [5]. Эллиптическое сечение перетяжки сфокусированного лазерного пучка формировалось установленным перед объективом призматическим телескопом с увеличением  $\sim 3,5:1$ . Кристаллические треки в объеме БТС стекла записывались путем перемещения образца, установленного на трехкоординатный моторизованный стол, относительно перетяжки фемтосекундного лазерного пучка со скоростью от 5 до 100 мкм/с с шагом 5 мкм/с.

Для детального анализа структуры были выбраны треки, записанные пучком с энергией импульсов 150 нДж при скорости сканирования 5 мкм/с и имеющие наиболее однородное распределение кристаллической фазы по длине по данным оптической микроскопии (рис. 1).

Методами оптической микроскопии и спектроскопии КР были исследованы торцы выбранных треков (рис. 2) путем картирования интегральной интенсивности пика КР в области  $840\text{--}880\text{ см}^{-1}$ , характерного для кристалла фресноита. Методика картирования и условия съёмки подробно описаны в статье [5].

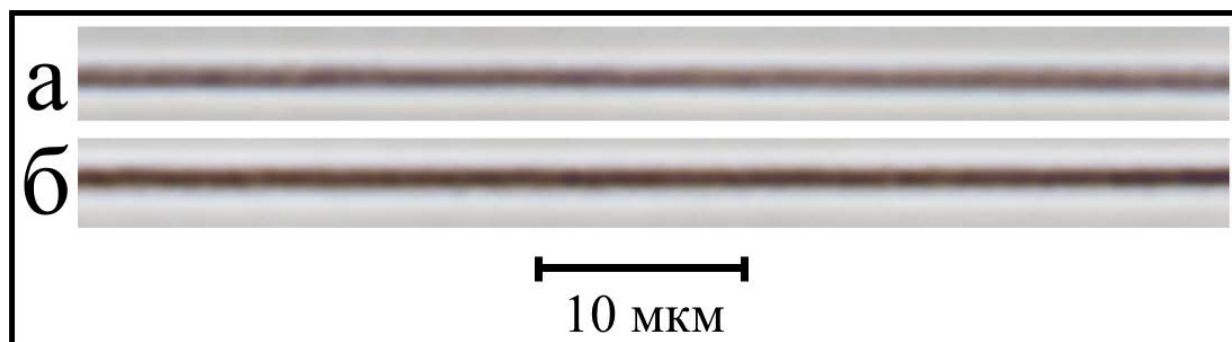


Рис. 1. Оптические фотографии кристаллических треков, сформированных в БТС стекле при энергии импульса 150 нДж и скорости сканирования 5 мкм/с, а – без применения призматического телескопа, б – с применением призматического телескопа

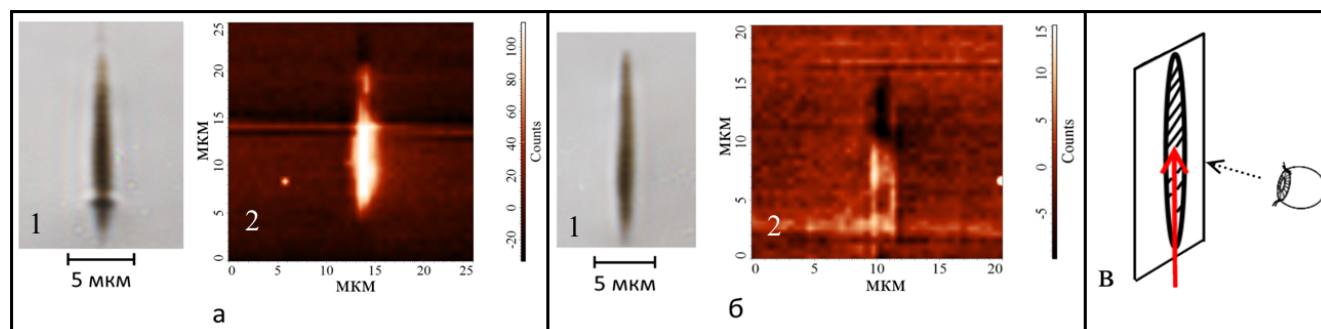


Рис. 2. 1 – оптические фотографии и 2 – карты КР поперечного сечения треков, полученных при энергии импульса 150 нДж и скорости сканирования 5 мкм/с, а – без применения призматического телескопа, б – с применением призматического телескопа, в – схема распространения лазерного пучка при записи трека относительно наблюдателя



Оптические фотографии (Рис. 1) демонстрируют, что треки имеют ровные границы, а также визуальную однородную структуру. Оптические фотографии (Рис. 1) и карты КР (Рис. 2) показывают форму профиля полученных кристаллических треков, а также распределение кристаллической фазы преимущественно в верхней

части трека (Рис. 2а-2б), со стороны распространения луча лазера.

Образцы для ПЭМ вырезались из торцевой части трека и исследовались на просвечивающем электронном микроскопе Titan 80-300 S/TEM (FEI). Изображения продольного сечений треков, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), представлены на Рис. 3.

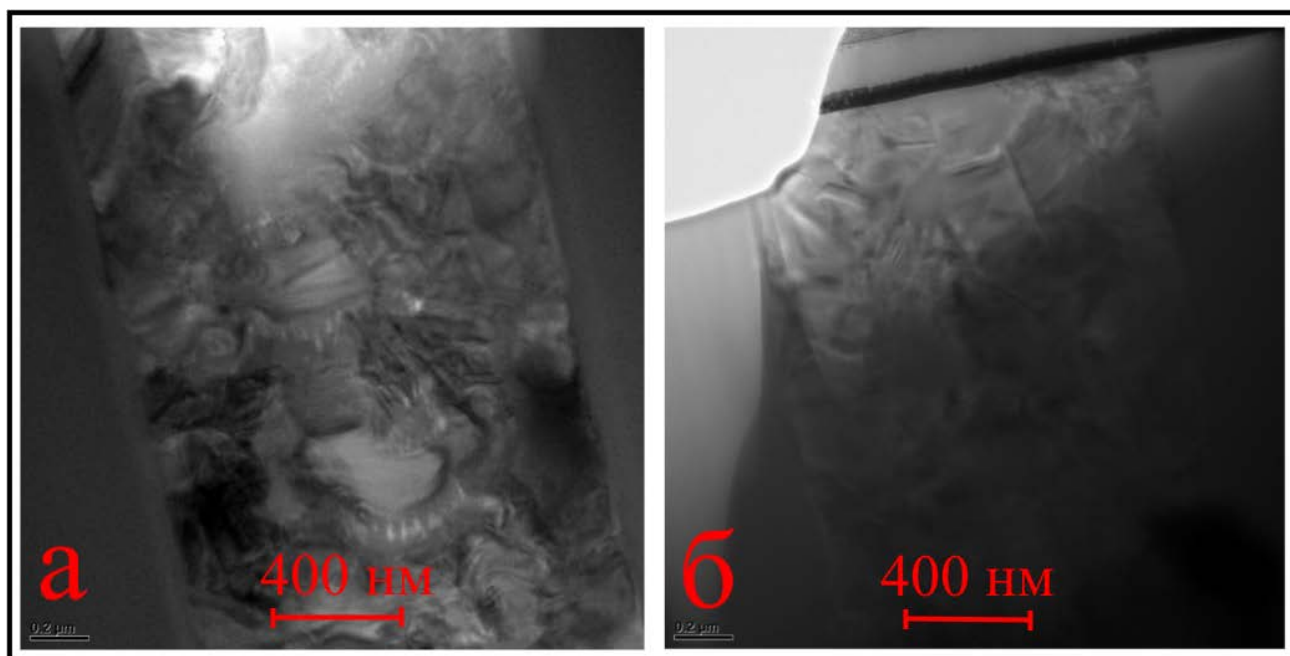


Рис.3 Фотография ПЭМ кристаллических треков, полученных при энергии 150 нДж и скорости записи 5 мкм/с а – без призматического телескопа, б – с использованием призматического телескопа

Данные ПЭМ (Рис. 3) показывают, что структура кристаллического трека не является однородной как в случае применения призматического телескопа (Рис. 3б), так и без него (Рис. 3а). Структура, очевидно, представлена блоками – отдельными монокристаллами, имеющими границу раздела. Можно предположить, что наблюдаемая структура треков определяется процессами неизотермической кристаллизации стекла под действием лазерного пучка в условиях формирования значительных механических напряжений за счет больших температурных градиентов. В случае применения призматической пары границы раздела кристаллических блоков имеют менее отчетливый характер, что позволяет сделать вывод о повышении качества структуры кристаллического трека.

Дальнейшая работа будет направлена на поиск путей улучшения однородности получаемых кристаллических треков с целью реализации в них волноводного эффекта и минимизации уровня потерь на распространение по ним света.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-33-60081, 16-03-00541) и Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0009).

#### Список литературы

1. T. Komatsu, R. Ihara, T. Honma, and etc. Patterning of Non-Linear Optical Crystals in Glass by Laser-Induced Crystallization // Journal of American Ceramic Society, 2007, Vol. 90, Iss. 3, P. 699–705.
2. Ye Dai, H. Ma, Bo Lu, and etc. Femtosecond laser-induced oriented precipitation of  $Ba_2TiGe_2O_8$  crystals in glass // Optics Express, 2008, Vol. 16, No. 6, P. 3912.
3. Ye Dai, B. Zhu, J. Qiu, H. Ma and ect. Direct writing three-dimensional  $Ba_2TiSi_2O_8$  crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser // Applied Physics Letters, 2007, V. 90, Iss.18, P. 1109.
4. L.L. Martin, S. Rnos, I.R. Martyn. Nanocrystal formation using laser irradiation on  $Nd^{3+}$  doped barium titanium silicate glasses // Journal of Alloys and Compounds, 2013, Vol. 553, P. 35–39.
5. А.С. Липатьев, Т.О. Липатьева, С.В. Лотарев и др. Особенности кристаллизации лантаноборогерманатного стекла фемтосекундным лазерным пучком // Стекло и керамика, 2016, № 12, С. 8-13.

УДК 666.3.015.4:666.366

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

## КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-MgO-TiO}_2$ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

**Макаров Денис Анатольевич**, магистр 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, email: vip.zero9494@mail.ru

**Вершинин Дмитрий Игоревич**, ассистент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

**Макаров Николай Александрович**, д.т.н., профессор, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

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

*На данном этапе работы исследовано влияние времени помола шихты на структуру материала и его физико-механические свойства, а также подобрана оптимальная температура обжига керамики в системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ . При дополнительном 24 часовом помолу шихты значения физико-механических свойств керамики превосходят значения образцов, помол шихты которых составил 24 ч до прокаливания. В дальнейшем будут исследованы электрофизические свойства, а также подобрана добавка для понижения температуры спекания.*

**Ключевые слова:** *LTCC, микроволновые диэлектрики, механоактивация.*

## CERAMICS IN THE SYSTEM OF $\text{Li}_2\text{O-MgO-TiO}_2$ FOR THE PRODUCTION OF ELECTRONIC COMPONENTS

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

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

*At this stage of work, the influence of the milling time on the material structure and its physico-mechanical properties was investigated, and the optimum ceramic firing temperature in the  $\text{Li}_2\text{O-MgO-TiO}_2$  system was selected. With an additional 24 hours of grinding, the values of the physicomachanical properties of the ceramics exceed the values of the samples, the grinding of which was 24 hours before calcination. In the future, the electrophysical properties will be investigated, as well as an additive to reduce the sintering temperature.*

**Key words:** *LTCC, microwave dielectrics, mechanoactivation.*

В последние десятилетия наряду с быстрым прогрессом в области беспроводной и сотовой связи был разработан ряд микроволновых устройств, таких как фильтры, дуплексоры, резонаторы и антенны [1]. Современные электронные устройства должны быть миниатюрными и переносными, поэтому для обеспечения высокой интегрируемости и производительности требуются соответствующие электронные компоненты в основе которых лежит керамическая составляющая [2-3].

Технология низкотемпературной со-обжиговой керамики (LTCC) позволяет сделать компактную многослойную керамическую структуру в которую интегрированы различные электронные компоненты и устройства с использованием высокопроводящих металлов. Для реализации обжига с серебряным электродом температура спекания этих керамических материалов должна быть ниже 961 °С.

Высокий уровень диэлектрических свойств для керамики достигается путем получения высокоплотной структуры содержащей минимальное количество открытых и закрытых пор [4]. Таким образом, для разработки материала по технологии LTCC необходимо достичь максимальной плотности и минимальной пористости.

Целью исследования является синтез керамики с температурой спекания ниже 961 °С для технологии LTCC. На данном этапе работы осуществлен подбор материала с достаточным уровнем физико-механических свойств: относительная плотность 95% и более, пористость менее 5%, а так же определение оптимальной температуры обжига для данной системы.

Одной из перспективных систем для создания керамических диэлектриков, по мнению авторов, является система  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ . Для синтеза порошка в качестве исходных материалов использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  квалификации не ниже «чда». Смесь порошков исходных компонентов измельчали в шаровой мельнице в течение 24 ч в ацетоне корундовыми шарами. Суспензию высушивали в сушильном шкафу при температуре 90°С, порошок впоследствии дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. После сушки и гомогенизации, смесь прокаливали в течении 4 часов при температуре 900°С. Фазовый состав определяли при помощи рентгенофазового анализа. Согласно результатам РФА, в ходе прокаливания образовалась одна фаза состава  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{TiO}_2$ .

Полученный порошок разделили на две части, одну из которых подвергали дополнительному помолу в течение 24 ч в ацетоне. В качестве временной технологической связки для прессования использовали 5 мас. % раствор поливинилового спирта. После грануляции порошка, из него прессовали образцы в виде балочек при давлении 100 МПа. Затем, образцы обжигали при температурах 1050 – 1100 °С с шагом 25 °С в силитовой печи в воздушной среде. Выдержка при конечной температуре обжига составила 2 ч.

Данные, полученные после 48 ч помола показывают, что с ростом температуры обжига с 1050 до 1100 °С открытая пористость уменьшается с 7,4% до 4,4% (рис. 1, а), средняя плотность увеличивается с 3,06 до 3,14 г/см<sup>3</sup> (рис.1, б). При 24 ч помоле шихты открытая пористость уменьшается с 20,3% до 17,0% (рис.1, а), средняя плотность увеличивается с 2,73 до 2,76 г/см<sup>3</sup> (рис.1, б).

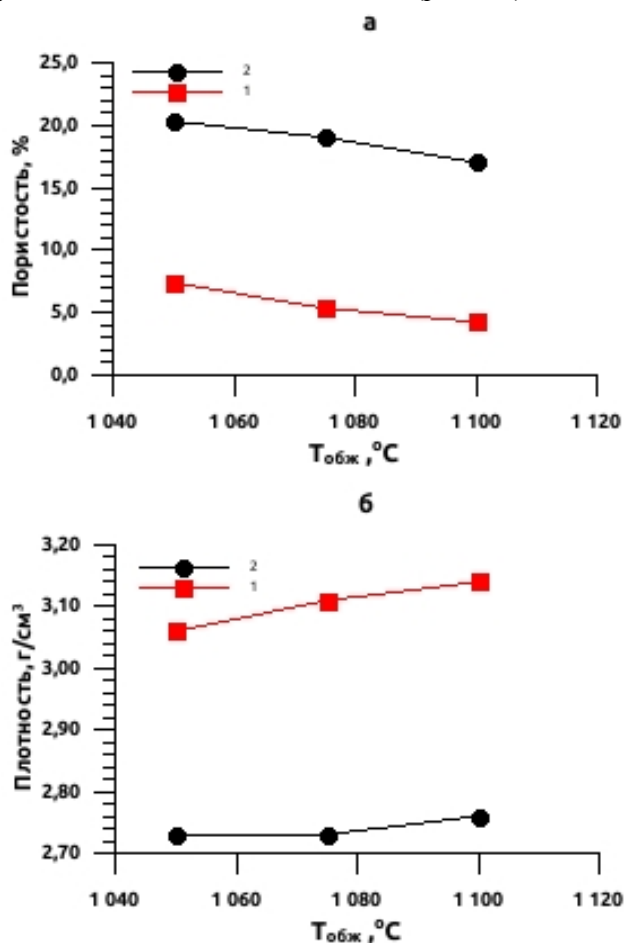


Рис.1 Зависимость открытой пористости (а) и средней плотности (б) от температуры: 1 - 48 ч, 2 - 24 ч помол

Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине. Согласно результатам определения (рис. 2), с ростом температуры обжига с 1050 до 1100 °С предел прочности для 48 ч помола уменьшается с 28 до 15 МПа, а для 24 ч помола с 18 до 13 МПа соответственно. Вероятно, это обусловлено слишком высокими температурами обжига, что приводит к образованию стеклофазы.

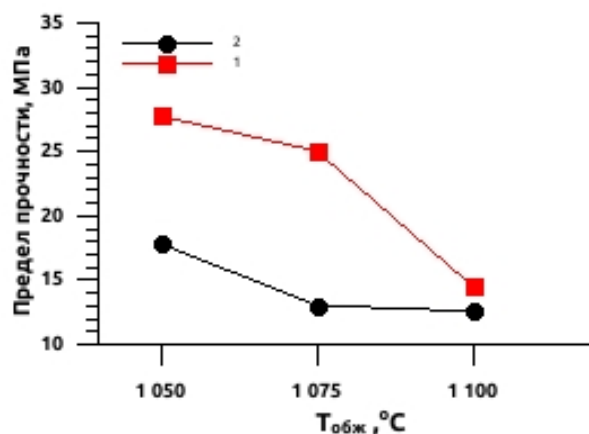


Рис. 2 Зависимость предела прочности от температуры: 1 - 48 ч помол, 2 - 24 ч помол

В дальнейшем необходимо провести рентгенофазовый анализ полученных образцов, с целью выявления наличия либо отсутствия стеклофазы в материале. Также предполагается определить электрофизические свойства образцов.

### Выводы

1. Дополнительный помол положительно влияет на значения средней плотности и открытой пористости керамики в системе Li<sub>2</sub>O – MgO – TiO<sub>2</sub>.

2. Необходимо провести рентгенофазовый анализ полученных образцов, с целью выявления наличия либо отсутствия стеклофазы в материале.

3. Необходимо провести исследование по определению оптимальной температуры обжига в диапазоне температур 800-1050 °С, так как при обжиге выше 1050 °С по всей видимости происходит разложение фазы образцов с образованием стекла, что приводит к резкому снижению предела прочности керамики.

4. В дальнейшем необходимо определить электрофизические свойства полученной керамики.

### Список литературы

1. Imanaka Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology, Fujitsu Laboratories, Ltd. Japan Qt - Springer., 2004. p.-229
2. Imanaka Y., Material Technology of LTCC for High Frequency Application, Material Integration. Vol. 15, No. 12 (2002) pp. 44-48.
3. Burger W.G., Weigel C.W., Multi-Layer Ceramic Manufacturing, IBM J. Res. Develop.. Vol. 27, No. 1 Jan. (1983), pp. 11-19.
4. Chen X.L., Zhou H.F., Fang L., Liu X.B., Wang Y.L. Microwave dielectric properties and its compatibility with silver electrode of Li<sub>2</sub>MgTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ceramics [J]. J Alloys Compd, 2011, 509(19): pp. 5829-5832.

УДК 666.972.1

Малахин С.С., Кривобородов Ю.Р.

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ШЛАКА НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

**Малахин Сергей Сергеевич**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

*Повышение качества цемента с одновременным снижением энергетических затрат на его производство является одной из важнейших задач цементной промышленности. В данной работе изучено влияние дисперсности доменного шлака на свойства шлакопортландцемента. Установлено, что повышение содержания оксида алюминия в шлаке и его дисперсность позволяют получить шлакопортландцемент с повышенной активностью.*

**Ключевые слова:** шлакопортландцемент, доменный гранулированный шлак, дисперсность, прочностные свойства.

## EFFECT OF FINENESS OF SLAG ON PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT

Malakhin S.S. Krivoborodov Y.R.

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

*Improving the quality of cement with a simultaneous reduction in energy costs for its production is one of the most important tasks of the cement industry. In this paper, the influence of dispersion of blast furnace slag on the properties of slag Portland cement has been studied. It was found that an increase in the content of aluminum oxide in the slag and its dispersity make it possible to obtain slag Portland cement with increased activity.*

**Key words:** slag Portland cement, blast-furnace granular slag, dispersity, strength properties.

Повышение качества цемента с одновременным снижением энергетических затрат на его производство является одной из важнейших задач цементной промышленности. Длительное время работы, направленные на повышение качества цемента, предусматривали изыскание оптимального минералогического состава клинкера. Однако выпуск высококачественного клинкера с сохранением технико-экономических показателей связан с большими трудностями. Как правило, выпуск качественного клинкера сопровождается несколько большим расходом топлива и требует использование сырья с повышенной реакционной способностью [1-4].

Существует и другое направление создания высокомарочных цементов – введение в состав цемента определенных добавок. Эти добавки ускоряют процессы гидратации клинкерных минералов и обеспечивают создание оптимальной структуры и фазового состава цементного камня [5-7]. К числу этих добавок относится доменный гранулированный шлак.

Частицы добавки шлака могут выполнять роль центров кристаллизации продуктов гидратации. Введение доменного гранулированного шлака оказывает положительное влияние на процессы гидратации мономинеральных веществ и портландцемента, а именно: интенсифицирует

процесс гидратации и способствует синтезу низкоосновных гидросиликатов с высокой степенью полимеризации кремнекислородных ионов – основных цементирующих фаз, модифицирует морфологию гидратных фаз (преимущество волокнистых), снижает пористость геля.

Работами многих исследователей установлено, что добавка доменного гранулированного шлака увеличивает прочность при длительном твердении цементного материала, повышает водонепроницаемость твердеющего камня [8-10]. Эта добавка способствует созданию более равномерной структуры цементного камня, уменьшает содержание и размер капиллярных пор, улучшает химическую стойкость, а, следовательно, увеличивает прочность цементного камня.

Однако, в силу меньшей гидратационной активности по сравнению с клинкерными минералами добавка шлака приводит к некоторому замедлению набора прочности камня на ранних этапах твердения. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования по разработке способов повышения ранней прочности шлакопортландцемента и установлению характера влияния шлака с добавками на процессы гидратации портландцемента.

Цель работы. Определить влияние вида и дисперсности доменного гранулированного шлака

на свойства шлакопортландцемента. Определить оптимальный состав быстротвердеющего композиционного цемента.

В работе были использованы: портландцемент М500Д0 производства ОАО Подольск-Цемент, доменные гранулированные шлаки производства ОАО «Северсталь» и Челябинского металлургического комбината (ОАО МЕЧЕЛ). Химический состав исходных материалов представлен в табл. 1.

На первом этапе работы были приготовлены пробы измельченного доменного гранулированного шлака. Измельчение исходного шлака осуществляли в мельнице АПР в течение 2-5 минут до достижения дисперсности, характеризуемой удельной поверхностью в пределах 3000, 4000, 5000 см<sup>2</sup>/г. Затем приготовление цементов осуществляли смешением портландцемента и размолотого доменного шлака в соотношении 1:1 в пластмассовом барабане на валковой мельнице.

До формования балочек-образцов для дальнейших испытаний, были определены значения

нормальной густоты и сроков схватывания. Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста проводили на малом приборе Вика (рис.1).

После формования и затвердения цементного теста, были получены балочки-образцы 5 разных составов. Образцы хранились в воздушно-влажных условиях до проведения механических испытаний.

Полученные балочки были испытаны на прочность при изгибе и на сжатие. Результаты испытания на рис. 2 и 3 соответственно.

Исследуемые образцы показали низкую прочность на сжатие и изгиб на первые сутки. На третьи и последующие сроки твердения у образцов цементов с добавкой шлака наблюдается ускорение набора прочности. Опыты показали, что добавление шлака с более высокой дисперсностью положительно повлияли на свойства образцов. Наибольшее ускорение набора прочности наблюдается у составов с добавкой шлака фирмы «Мечел». Очевидно, это связано с тем, что в этом шлаке повышенное количество оксида кальция по сравнению со шлаком АО «Северсталь».

Таблица 1 – Химический состав доменного гранулированного шлака

Производитель	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>	ППП	Сумма
Северсталь	36,71	10,58	1,20	37,00	9,44	0,80	3,70	99,43
Мечел	39,50	7,30	0,67	41,50	9,54	0,20	1,2	99,91

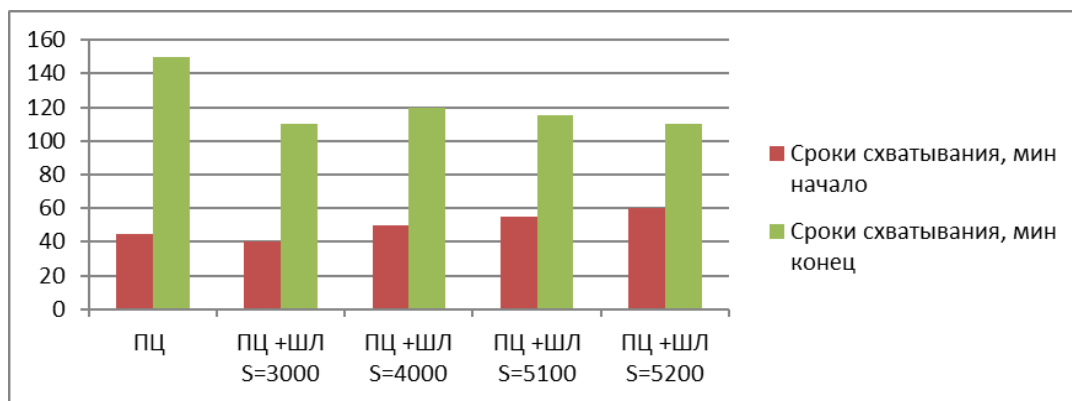


Рисунок.1. Влияние дисперсности шлака на сроки схватывания

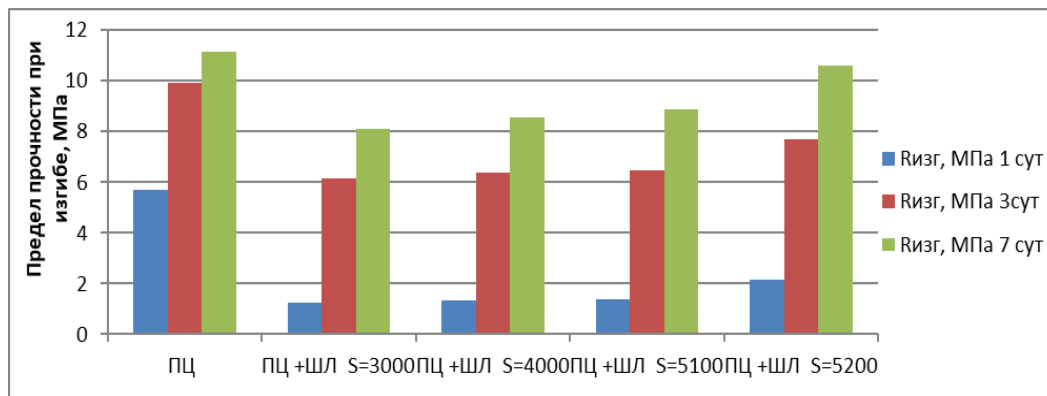


Рисунок.2. Влияние дисперсности шлака на прочность при изгибе

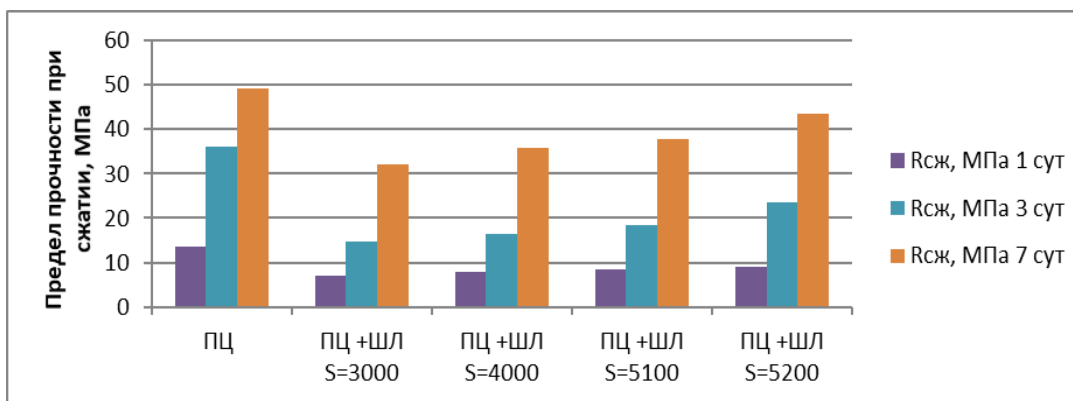


Рисунок.3. Влияние дисперсности шлака на прочность при сжатии

### Выводы

1. Дисперсность доменного гранулированного шлака в составе шлакопортландцемента играет важную роль в обеспечении строительно-технических свойств вяжущего.

2. Увеличение дисперсности шлаковой составляющей шлакопортландцемента не изменяет водопотребность цемента и практически не влияет на сроки схватывания цементного теста.

3. Прочностные свойства шлакопортландцемента в первые сутки твердения существенно ниже, чем у бездобавочного портландцемента. Но в последующий период твердения набор прочности шлакопортландцемента с более дисперсным шлаком выше чем у контрольного цемента и в марочном возрасте возможно достигнет прочности бездобавочного вяжущего.

4. Химический состав шлака также оказывает влияние на прочностные характеристики цементного камня. Чем более основной шлак, тем выше прочность цементного камня.

### Список литературы

- Кривобородов Ю.Р. Свойства клинкеров из высокодисперсных сырьевых смесей // Труды VIII Всесоюзного научно-технического совещания по химии и технологии цемента. М., 1991, С. 135-138
- Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Химия, состав и свойства специальных цементов // Материалы научно-практической конференции «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетия». Томск, 2000. № 1. С. 96-98.
- Samchenko S.V., Krivoborodov Y.R., Zorin D.A. Minerals of expansive and non-shrinkage sulfomineral cements MATEC Web of Conferences 106, 03006 (2017) DOI: 10.1051/mateconf/201710603006 SPbWOSCE-2016.
- Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров: аналит. обзор. Серия 1. Цементная промышленность. – М.: ВНИИЭСМ 1991. – 55 с.
- Самченко, С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. Монография /С.В. Самченко – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>.
- Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Влияние дисперсности специального цемента на структуру твердеющего камня // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. 2003. №5. Ч. II. С. 238 – 240.
- Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В., Потапова Е.Н. Влияние добавок вулканических туфов на свойства цемента / XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 3: тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, – 2016. – С. 296.
- Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р. Состав и свойства специальных цементов // Бетон и железобетон – пути развития. Научные труды 2-ой Всероссийской (Международной) конференции по бетону и железобетону. М.: Дипак, 2005. 579-584 с.
- Гусев Б.В., Ин Иен-Лян С., Кривобородов Ю.Р. Активация твердения шлакопортландцемента // Технологии бетонов. – М., 2012, №7-8, С. 21-24
- Кривобородов Ю.Р., Ясько Д.А. Активация цемента для улучшения свойств бетона // Новая наука: проблемы и перспективы. – Стерлитамак: РИЦА МИ. – 2015. - №3. – С. 39-41



УДК 666.221.6

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

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

**Кошлакова Виктория Алексеевна**, студентка кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, Россия, Москва;

**Ветчинников Максим Павлович**, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, Россия, Москва;

**Лотарев Сергей Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, Россия, Москва;

**Шахгильдян Георгий Юрьевич**, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, Россия, Москва;

**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, e-mail: [vlad.sigayev@gmail.com](mailto:vlad.sigayev@gmail.com);

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

*Формирование полупроводниковых наночастиц в объеме оксидных стекол под действием фемтосекундного лазерного излучения является актуальным направлением фотоники. В работе исследовано влияние концентрации CdS в диапазоне 1-4 масс.% и условий термообработки при температурах от 550 до 750°C на спектрально-люминесцентные свойства силикатных стекол системы  $K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ . Методом спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что для выбранных условий термообработки полупроводниковые наночастицы образуются только для стекол с наибольшей концентрацией CdS.*

**Ключевые слова:** силикатные стекла, квантовые точки сульфида кадмия, квантово-размерный эффект, люминесценция.

## FORMATION OF CADMIUM SULFIDE NANOPARTICLES IN SILICATE GLASSES

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

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

*Formation of semiconductor nanoparticles inside oxide glasses by femtosecond laser radiation is an actual topic of photonics. In present paper, the influence of CdS concentration in the range of 1-4 wt.% and heat treatment conditions at temperatures from 550 to 750 °C on the spectral and luminescent properties of glass of  $K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  system was investigated. It was shown by Raman spectroscopy that semiconductor nanoparticles are formed only in glass with the highest concentration of CdS at selected heat treatment conditions.*

**Keywords:** silicate glasses, cadmium sulfide quantum dots, quantum-size effect, luminescence.

На протяжении последних десятилетий стекла, содержащие в качестве добавки полупроводниковые соединения, привлекают все больший интерес, вызванный возможностью формирования в их объеме особых наноструктур - квантовых точек [1], обладающих квантово-размерными свойствами. Возможность управлять размером наночастиц с помощью термической обработки синтезированных стекол определило их привлекательность для создания материалов с управляемыми линейными и нелинейными оптическими свойствами [2, 3]. В последние годы одним из интенсивно развивающихся направлений в области оптического материаловедения является изучение воздействия сфокусированного лазерного излучения на оптически прозрачные среды, в том числе стекла, в результате которого может происходить

формирование различных микро- и наноструктур [4]. Ожидается, что локальное выделение квантовых точек фемтосекундными лазерными импульсами позволит создавать в объеме стекла различные трехмерные структуры с управляемыми оптическими характеристиками, использование которых перспективно в нанофотонике, лазерной технике, оптоэлектронике и хранении информации [5, 6]. Однако для реализации данного подхода первостепенной целью является определение оптимальных режимов и методов синтеза стекол, а также изучение влияния концентрации введенной красящей добавки на спектрально-люминесцентные и структурные характеристики. Решению этой проблемы посвящена данная работа, а полученные результаты будут использованы в дальнейших экспериментах по лазерному модифицированию



полученных стекол для разработки новых устройств фотоники и оптики.

В качестве объекта исследования были выбраны стекла системы  $K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ , используемой в качестве матрицы при промышленном синтезе цветных оптических стекол марки «ОС» [7], с добавкой 1, 2 и 4 масс.% CdS (сверх 100%), которые далее обозначены как ОС-1CdS, ОС-2CdS и ОС-4CdS, соответственно. Дополнительно было синтезировано стекло без красителя (ОС). Синтез стекол осуществлялся методом варки с последующим отжигом. Шихта готовилась из сырьевых материалов категории не ниже «хч». Варка стекол проводилась в лабораторной электрической печи с нагревателями из карбида кремния в закрытых корундовых тиглях объемом до 100 мл., при температуре 1270°C, при которой расплав выдерживался в течении часа. Выбор данного температурного режима и использование закрытого тигля были обусловлены необходимостью предотвращения улетучивания легколетучих компонентов шихты, в частности серы. Стекла отжигали в муфельной печи при температуре 500°C в течение 4 часов с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры. Отожженные стекла были прозрачными и не имели признаков глушения. При этом стекла ОС-2CdS и ОС-4CdS обладали желтоватым оттенком, свидетельствующим о сохранении в них серы и правильности подхода, используемого при их синтезе. Плотность синтезированных стекол, определенная методом гидростатического взвешивания, составила  $(2,71 \div 2,74) \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ .

По данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), полученным с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter, температура стеклования ( $T_g$ ) исследуемых стекол лежала в области 592-600°C, что говорит о слабой зависимости  $T_g$  от концентрации сульфида кадмия.

Образцы стекол, содержащие CdS, термообработывали в муфельной печи при температурах 550, 600, 650, 700, 750°C в течении двух часов. В результате термообработки стекло ОС-4CdS приобрело желтую окраску, в то время как для остальных стекол подобного эффекта не наблюдалось. В то же время на спектрах поглощения нетермообработанных стекол, записанных на спектрофотометре Shimadzu UV-3600, наблюдалось смещение края поглощения в сторону больших длин волн при увеличении концентрации CdS, что говорит о сохранении серы в полученных стеклах. При этом для стекла ОС-4CdS (Рисунок 1а) четко видна склонность к смещению края поглощения в сторону больших длин волн при повышении температуры термообработки. Спектры люминесценции стекол записывали на спектрально-аналитическом комплексе на базе монохроматора/спектрографа SOLAR MS3504i с возбуждением на 365 нм. Для стекол ОС-1CdS и ОС-2CdS проявление люминесценции не зафиксировано как до термообработки, так и после термообработки при 750°C (рисунок 1б). В то же время для

исходного стекла ОС-4CdS наблюдается люминесценция с максимумом при 575нм, а при увеличении температуры термообработки стекол наблюдается постепенное смещение пика люминесценции в сторону больших длин волн. При температуре термообработки 750°C максимум люминесценции соответствует длине волны 730нм (спектр 4 на рисунке 1б). Описанные изменения спектрально-люминесцентных характеристик в стекле ОС-4CdS свидетельствуют об увеличении размера полупроводниковых наночастиц в процессе термообработки. На основании полученных спектров поглощения исходных стекол (спектры 1-4 на рисунке 1а) можно предположить, что для образования квантовых точек в стеклах ОС-1CdS и ОС-2CdS необходимо проведение более длительных термообработок.

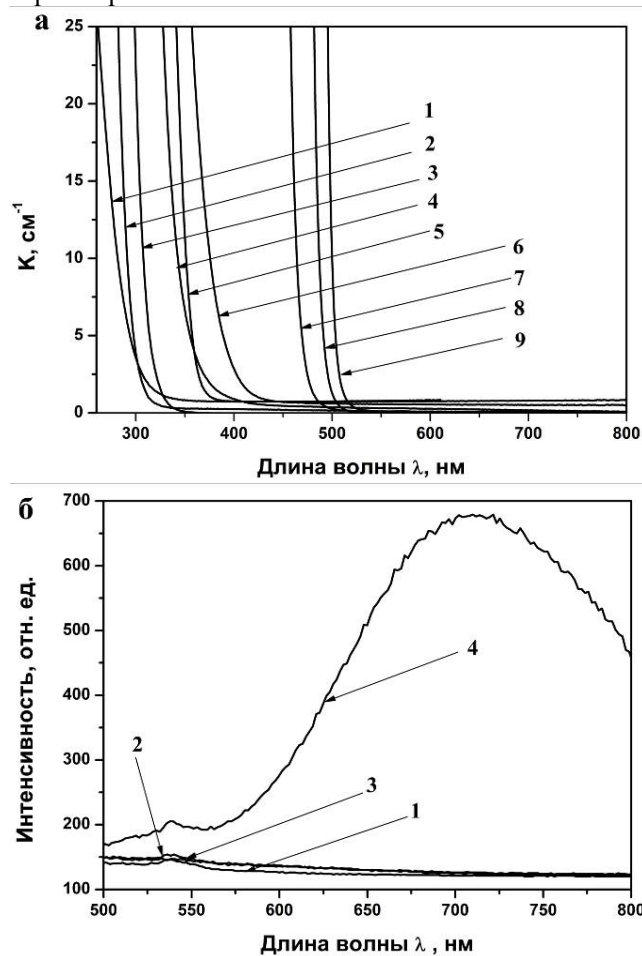


Рисунок 1. а - Спектры поглощения исходных стекол: ОС (1), ОС-1CdS (2), ОС-2CdS (3), ОС-4CdS (4), и стекла ОС-4CdS термообработанного при: 550 °С (5), 600 °С (6), 650 °С (7), 700 °С (8), 750 °С (9); б - Спектры люминесценции стекол ОС (1), ОС-1CdS (2), ОС-2CdS (3), ОС-4CdS (4), термообработанных при 750 °С. Длительность термообработки – 2 ч.

Формирование полупроводниковых наночастиц в исследуемых стеклах было подтверждено с помощью спектров комбинационного рассеяния (КР), записанных на КР-спектрометре ИНТЕГРА Спектра (НТ-МДТ) при комнатной температуре. Для возбуждения КР использовалась зеленая линия аргонового лазера (514,5 нм). Лазерный пучок

фокусировался объективом Mitutoyo 50X с числовой апертурой 0,55.

Путем анализа спектров КР стекла ОС, а также стекол ОС-1CdS и ОС-2CdS, термообработанных при температуре 750°C (спектры 1-3 на рисунке 2), не было выявлено различий между изучаемыми спектрами. В то же время на спектрах КР стекла ОС-4CdS, термообработанного при температурах 650-750°C отчетливо видны полосы при 305 см<sup>-1</sup> и 610 см<sup>-1</sup>, соответствующие продольным фононным колебаниям CdS [8, 9], подтверждающие формирование квантовых точек в стекле данного состава. Причем с ростом температуры термообработки наблюдалась тенденция к постепенному увеличению интенсивности и сужению данных полос, что может быть связано с увеличением размеров квантовых точек CdS. Дополнительно необходимо отметить неизменность значений волновых чисел, соответствующих характеристическим полосам CdS, свидетельствуя о неизменности состава полученных наноструктур.

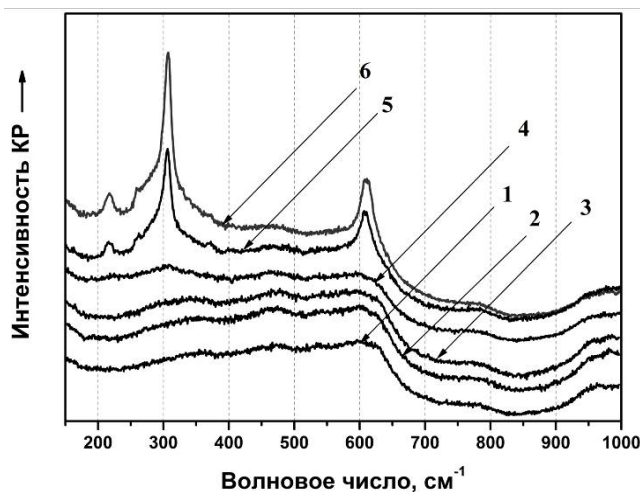


Рисунок 2 – Спектры КР стекла ОС (1), стекол ОС-1CdS (2), ОС-2CdS (3), термообработанных при температуре 750°C и стекла ОС-4CdS, термообработанного при 650°C (4), 5 - 700°C (5), 6 - 750°C (6). Длительность термообработки – 2 ч.

Таким образом, в данной работе исследовано влияние концентрации сульфида кадмия и условий термообработки на спектрально-люминесцентные свойства силикатных стекол. Для стекла ОС-4CdS было продемонстрировано смещение края поглощения и максимума пика люминесценции в длинноволновую область при повышении температуры термообработки, что связано с увеличением размеров квантовых точек. Формирование полупроводниковых наночастиц CdS было подтверждено методом спектроскопии КР

термообработанного стекла ОС-4CdS по наличию характеристических полос при 305 и 610 см<sup>-1</sup>, соответствующих CdS. На основании полученных данных можно заключить, что разработанное стекло состава ОС-4CdS является наиболее перспективным для дальнейших экспериментов по локальному формированию квантовых точек методом фемтосекундного лазерного модифицирования.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры химической технологии стекла и ситаллов асс. Липатьеву А.С., доц. Игнатъевой Е.С. и доц. Голубеву Н.В. за проведение спектроскопических исследований. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-00595) и Минобрнауки РФ (грант 14.Z50.31.0009).

### Список литературы

1. Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. – Т. 34, № 6. – С. 363-366.
2. Екимов А. И., Онущенко А. А. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. – Т. 34, № 8. – С. 337-340.
3. V. A. Karavanskii, V. I. Krasovskii, Yu. N. Petrov, and A. I. Zavalin. Nonlinear Optical Characteristics of Commercial Filters Studied by z-Scan Technique // Laser Physics. – 1993. – No. 6. – С. 1163-1167.
4. Bellec M., Royon A., Bousquet B., Treguer M., Cardinal T., Canioni L. Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass // Optics Express. – 2009. – No17. – С. 10304-10318.
5. J.Y. Zhang, M. Gecevičius, M. Beresna, P. G. Kazansky. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass // Phys Rev Lett – 2014. – Vol. 112. – С. 033901.
6. K. C. Phillips, H. N. Gandhi, E. Mazur, and S. K. Sundaram, Adv. Opt. Photon. – 2015. – V. 7. – P. 684.
7. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4375-79 «Стекло оптическое цветное. Синтетический состав».
8. Han. K. *et al.* Complete inorganic color converter based on quantum-dot-embedded silicate glasses for white light-emitting-diodes // Chemical Communications. – 2016. – Vol. 52, № 17. – P. 3564-3567.
9. Azhniuk Yu. M. *et al.* Thermal diffusion of zinc from zinc-containing borosilicate glass into cadmium chalcogenide nanocrystals // Acta Metallurgica Slovaca. – 2012. – Vol. 18, № 2-3. – P. 100-108.

УДК 666.3.017

Кхин Маунг Сое, Н.А. Попова, Е.С. Лукин

## КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ ОКСИД АЛЮМИНИЯ И ЭВТЕКТИКА В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$

**Кхин Маунг Сое\*** аспирант 3 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва. \*e-mail: khinmgsoe53@gmail.com

**Попова Нелля Александровна** к.т.н., ст. преп. кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Лукин Евгений Степанович** д.т.н., профессор РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Аунг Чжо Мое** аспирант 3 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

*Разработан эффективным методом получения достаточно плотной зернистой керамики из карбида кремния является применение добавок эвтектических составов оксидных систем. Рассмотрено влияние дисперсного порошка эвтектики в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}+\text{SiC}:\text{MgO}$  в зависимости от состава шихты, давления прессования и температуры обжига на показатели спекания керамики. Установлено, что после обжига при  $1400^\circ\text{C}$  при введении в состав керамики 7 масс.%  $\text{SiC}:\text{MgO}$  добавки эвтектики пористость составляет 6,6 %, а прочность при изгибе достигает  $85 \pm 5$  МПа.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, уплотнение, спекание, эвтектическая добавка, конструкционная керамика.

## COMPOSITE CERAMICS ON THE BASIS OF SILICON CARBIDE WITH ADDITIVES OF ALUMINUM OXIDE AND EUTECTIC IN THE SYSTEM $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$

Khin Maung Soe, Popova Nellya Aleksandrovna, Lukin Evgeniy Stepanovich, Aung Kyaw Moe

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

*Developed An effective method of obtaining a sufficiently dense granular ceramics from silicon carbide is the use of additives of eutectic compositions of oxide systems. The effect of a dispersed eutectic powder in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgO} + \text{SiC}:\text{MgO}$  system depending on the composition of the charge, the pressing pressure and the firing temperature on the ceramics sintering parameters is considered. It was found that after calcination at  $1400^\circ\text{C}$ , when the 7% by weight  $\text{SiC}:\text{MgO}$  of the eutectic additive is incorporated into the ceramic composition, the porosity is 6.6% and the bending strength reaches  $85 \pm 5$  MPa.*

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

Интерес к керамике и композитам на основе карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) обусловлен уникальным сочетанием физико-механических свойств этих материалов, которые определяются сохранением высокой конструкционной прочности в высокотемпературном диапазоне ( $1000 - 1500^\circ\text{C}$ ), высокой износостойкостью, стойкостью к многократным теплосменам и агрессивным средам, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой жаростойкостью и теплопроводностью, низким значением коэффициента линейного термического расширения, который позволяет керамике выдерживать термоциклические нагрузки, низкой плотностью и структурной стабильностью при длительных высокотемпературных нагружениях в окислительной атмосфере, доступностью сырьевых материалов для производства керамики [1–3]. Широко применяются в печах с рабочей температурой до  $1500^\circ\text{C}$ , нагреватели из карбида кремния, которые являются основными изделиями для получения указанных температур в воздушной среде.

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

Ультрадисперсные закристаллизованные фазы эвтектики обеспечивают снижение температуры спекания, что придает материалу необходимую прочность, твердость и трещиностойкость.

Цель настоящей работы - выбор состава и количества связующего для получения новых композиционных керамических материалов из зернистого карбида кремния марки F120 с размером зёрен 100 мкм. с введением в состав композита высокодисперсного оксида алюминия содержащего 0,3%  $\text{MgO}$  и эвтектической добавки в системе  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ , при содержании  $\text{MgO} - 35\%$  мас. и  $\text{SiO}_2 - 65\%$ мас. Температура плавления этой эвтектики -  $1543^\circ\text{C}$ . Для получения компонента  $\text{SiO}_2$  использовали дисперсный порошок  $\text{SiC}$  марки М-3 с размером частиц 3 мкм. Порошок  $\text{MgO}$  марки "ЧДА" с порошком  $\text{SiC}$  при соотношении 1:2 перемешивали в сухую в тефлоновом барабане корундовыми шарами на валковой мельнице в течение двух часов. При термообработки  $900^\circ\text{C}$  дисперсный порошок карбида кремния начинает окисляться с образованием высокодисперсного  $\text{SiO}_2$ , который взаимодействует с оксидом магния образуя клиноэнстатит, который в свою очередь с избытком  $\text{SiO}_2$  образует эвтектику указанного состава.

Порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавкой 0,3%мас. $\text{MgO}$  изготавливали с использованием гидроксидов

алюминия в форме гибсита и основного углекислого магния. Исходные компоненты перемешивали на планетарной мельнице в этаноле в тефлоновых барабанах с круглыми шарами из диоксида циркония в течение 60 минут. Суспензию высушивали и затем прокаливали при 1450°C для получения  $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и образования твердого раствора MgO в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученный порошок измельчали на планетарной мельнице в барабанах из тефлона в течение одного часа.

Компоненты композиционного материала карбид кремния, порошок оксида алюминия и добавки SiC-MgO перемешивали в сухую на валковой мельнице в тефлоновых барабанах. Составы композиций приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Составы композиций карбид кремния-оксид алюминия-эвтектическая добавка**

№ состава	Концентрация исходных компонентов, мас.%		
	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	SiC:MgO
1	79	20	1
2	78	20	2
3	77	20	3
4	75	20	5
5	73	20	7

**Таблица 2. Свойства образцов керамики**

Составы образцов	Давление прессования, (МПа)	Исследуемые параметры		
		Плотность, (г/см <sup>3</sup> )	Пористость, (%)	Прочность при изг.(МПа)
SiC + 20 мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 1% мас. SiC:MgO	200	2,38	18,8	41 ±5
SiC + 20 мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 2% мас. SiC:MgO	200	2,42	13,2	52 ±5
SiC + 20мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 3% мас. SiC:MgO	200	2,43	10,4	55±5
SiC + 20мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 5 % мас. SiC:MgO	200	2,44	8,2	64 ±5
SiC + 20 мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO + 7% мас. SiC:MgO	200	2,46	6,6	85 ±5

Следует отметить, что добавка эвтектического состава в системе SiC:MgO оказалось очень эффективной для спекания и упрочнения керамики из зернистого карбида кремния даже при температуре обжига 1400 °С. Повышение содержания добавок SiC:MgO с 1 до 7 мас.% приводит к росту плотности образцов с 2,38 до 2,46 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Введение добавки системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO+SiC:MgO позволяет получить достаточно плотный материал. Синтезированная керамика из зернистого карбида кремния имеет прочность при изгибе до 85 ±5 МПа, пористость 6,6 % при давлении прессования 200 МПа.

Для приготовления формовочной массы в качестве временного технологического связующего применяли водный 5-ти % раствор поливинилового спирта в количестве 7% от массы шихты. Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Из полученной формовочной массы прессовали образцы в виде блочек штабиков 40×6×5 мм, давление прессования 200 МПа. После прессования образцы сушили в сушильном шкафу при 80–100°C в течение 4 ч, затем обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. Образцы нагревали до температуры обжига: до 1400°C со скоростью 200°C/час. Во всех случаях время выдержки при максимальной температуре составляли 3 ч. Свойства образцов, приведены в таблице 2.

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

## Список литературы

1. Somiya S., Inomata Y. Silicon Carbide Ceramic. Berlin: Springer, 1991. P. 305.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 215 с..
3. Практикум по технологии керамики / Под ред. И.Я. Гузмана. М.:ООО РИФ «Стройматериаль», 2004. 195 с.
4. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики. М.: Стройиздат, 1986. 272 с.



УДК 542.06

Нечаева А.В., Лукин Е.С., Попова Н.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Нечаева Анастасия Владимировна, магистрантка 1 курса факультета химической технологии, e-mail: nastya26.10@mail.ru;

Лукин Евгений Степанович, д.т.н., профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: [luhin.1938@mail.ru](mailto:luhin.1938@mail.ru)

Попова Нелля Александровна к.т.н., ст.преп. кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

*В результате работы была проведена термообработка образцов керамики на основе гидроксиапатита с разным содержанием диоксида циркония и гидрофосфата натрия. Процесс обжига происходил при разных температурах. Было выявлено влияние количества спекающей добавки и температуры обжига на механические свойства образцов.*

**Ключевые слова:** биокерамика, гидроксиапатит, диоксид циркония, гидрофосфат натрия.

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ADDITION OF ZIRCONIUM DIOXIDE AND SODIUM HYDROSPHATE ON THE PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON HYDROXYAPATITE

Nechaeva Anastasiia Vladimirovna \*, Lukin Evgeniy Stepanovich

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

\* e-mail: [nastya26.10@mail.ru](mailto:nastya26.10@mail.ru)

*As a result of work, heat treatment of ceramics samples based on hydroxyapatite with different content of zirconia and sodium hydrogen phosphate was carried out. The firing process took place at different temperatures. The influence of the amount of the sintering additive and the firing temperature on the mechanical properties of the samples was revealed.*

**Key words:** bioceramics, hydroxyapatite, zirconium dioxide, sodium hydrophosphate.

Среди синтетических материалов наиболее приближен к натуральной ткани гидроксилапатит. Материалы на его основе изготавливаются уже давно ввиду его положительных биологических свойств. Но механические свойства синтетического ГА далеки от биологической кости, поэтому для увеличения прочности в состав керамики из ГА вводят армирующие добавки.

Наиболее часто в качестве последних используются оксиды титана и циркония. Упрочняющие добавки значительно улучшают свойства полученного композита, который, с одной стороны является биологически совместимым, а с другой – имеет повышенные значения механической прочности [1,2].

Известны работы [3], подтверждающие улучшенные прочностные характеристики композита ГА-ZrO<sub>2</sub> по сравнению с керамикой из ГА без армирующих добавок. А также исследовано влияние концентрации ZrO<sub>2</sub> на свойства данного композита. Результатом этих работ является

определение требуемого количества диоксида циркония для получения максимальной прочности изделия. Но малоизученным остается вопрос о роли спекающей добавки в процессе изготовления материала: ее необходимое количество и подходящие параметры обжига.

Целью данной работы является изучение влияния концентрации спекающей добавки и температуры обжига на свойства плотной керамики из гидроксилпатита, дисперсионно-упрочненной ЧСДЦ.

Гидроксилпатит получали методом соосаждения из водных растворов 4-х водного нитрата кальция и фосфорнокислого аммония 2-замещенного с поддержанием pH > 11-12 при введении 25%-ного водного раствора аммиака. Осадок подвергали старению в маточном растворе в течение 72 часов, затем фильтровали и протирали через сито с размерами ячейки 100 мкм. Полученный порошок анализировали с помощью метода рентгенофазового анализа (рис.1)

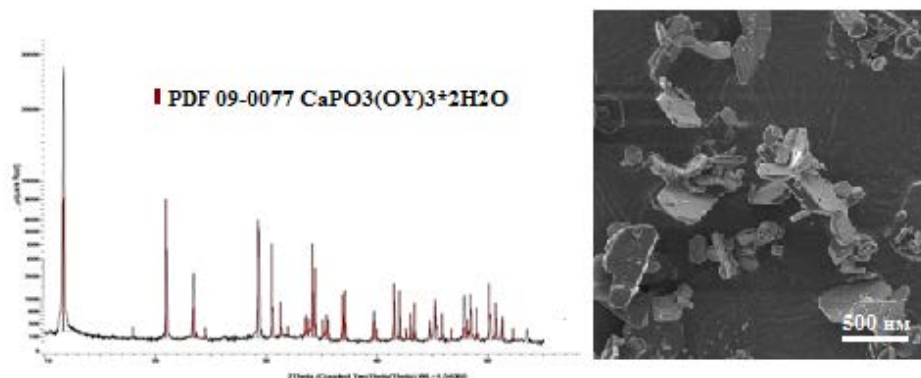


Рисунок 1. Рентгенограмма и микроструктура порошков ГА

Для получения композита ГА-ZrO<sub>2</sub> использовали гидроксилapatит, синтезированный методом соосаждения, и коммерческий порошок частично стабилизированного диоксида циркония, состоящий из 100%-ной тетрагональной фазы, в качестве спекающей добавки использовали гидрофосфат натрия Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Диоксид циркония вводили в количестве 15 масс.%, содержание гидрофосфата натрия составляло 10 масс.% и 15 масс.%. Формование балочек осуществлялось методом одноосного двустороннего прессования при удельном давлении 200 МПа. Обжиг для каждого состава проводился при температурах 950 °С, 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С с 2-часовой изотермической выдержкой.

Были исследованы следующие свойства обожженных образцов: усадка, открытая пористость, средняя плотность, прочность при изгибе (таблица 1).

Исследования свойств образцов показали, что оптимальная температура обжига керамики на

основе ГА, содержащей спекающую добавку Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, составила 1000 °С. Образцы имеют плотность  $\rho_c=2,74$  г/см<sup>3</sup> и пористость  $P_0=8,3\%$ ,  $\sigma_{из}=55,9$  МПа.

Установлено, что увеличение концентрации спекающей добавки Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> уменьшает пористость, что связано с образованием жидкой фазы в процессе обжига и соответственно уплотнением материала. Минимальная пористость была выявлена у образца состава ГА+ZrO<sub>2</sub>(15%)+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(15%) при температуре обжига 1000 °С. Были проведены исследования по определению скорости растворения образцов в дистиллированной воде (таблица 2, рис.2,3). В начальный момент времени прослеживается тенденция резкого увеличения скорости растворения, затем (после 12 часов выдержки) скорость значительно не меняется, растворение идет плавно с выходом на плато.

Таблица 1. Основные свойства образцов, обожженных при различной температуре

Состав смеси	$\Delta l$ , %	$P_0$ , %	$\rho_c$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{из}$ , МПа
Температура обжига 1000°C				
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (10%)	11,43	10,4	2,92	60,8±5
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (15%)	13,45	4,2	3,0	110±5
ГА+ Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (10%)	17,46	9,1	2,68	45,6±5
ГА+ Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (15%)	17,73	8,3	2,74	55,9±5
Температура обжига 1100°C				
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (10%)	12,95	9,2	2,68	100±5
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (15%)	14,73	8,5	2,86	60±5
Температура обжига 1200°C				
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (10%)	12,98	8,5	2,85	80,4±5
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (15%)	14,81	8,6	2,84	40,4±5

Таблица 2. Скорость растворения образцов в дистиллированной воде

Составы	Потеря массы, %				
	3ч	6ч	12ч	24ч	48ч
1000 °C					
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (10%)	6	10	14	15	15
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (15%)	8	12	18	20	21
ГА+ Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (10%)	11	17	25	27	29
ГА+ Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (15%)	13	19	27	30	32
1100 °C					
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (10%)	12	18	26	29	32
ГА+ZrO <sub>2</sub> (15%)+Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (15%)	15	22	30	33	35

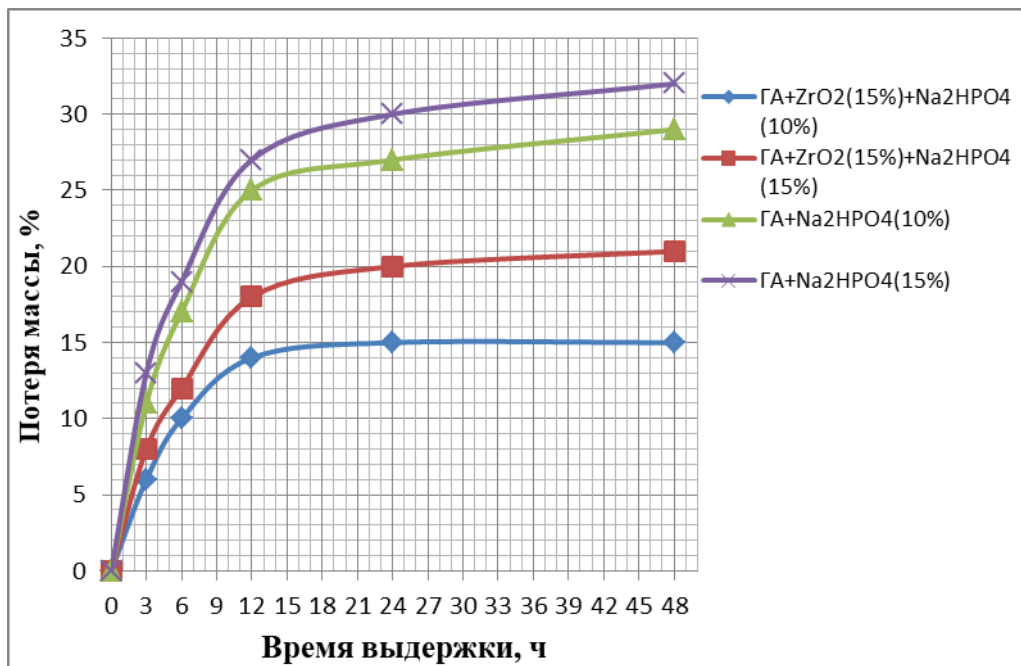


Рисунок 2. Зависимость скорости растворения от времени выдержки в воде образцов, обожженных при 1000°C

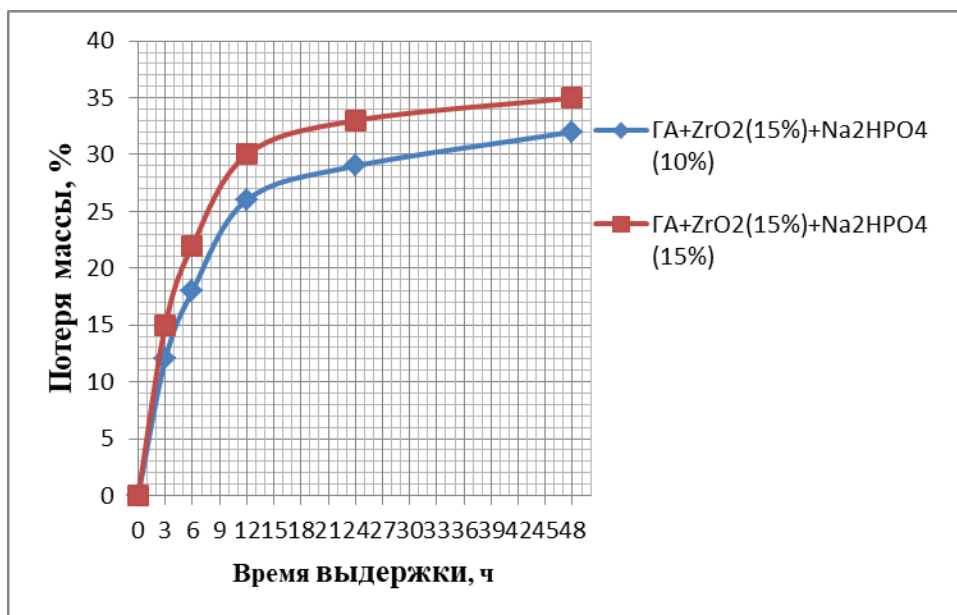


Рисунок 3. Зависимость скорости растворения от времени выдержки в воде образцов, обожженных при 1100°C

Неоднородное растворение композитов приводит, по-видимому, к возникновению внутридиффузионных затруднений, в результате чего увеличивается скорость растворения образцов, содержащих большее количество спекающей добавки. В связи с этим был выстроен следующий ряд увеличения скорости растворения: ГА+ZrO<sub>2</sub>(15%)+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(10%) < ГА+ZrO<sub>2</sub>(15%)+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(15%) < ГА+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(10%) < ГА+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(15%). В результате работы был выявлен состав ГА+ZrO<sub>2</sub>(15%)+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(15%) с наилучшими значениями свойств:  $\rho = 3,0 \text{ г/см}^3$ ,  $P_0 = 4,2\%$ ,  $\sigma_{нз} = 110 \text{ МПа}$ .

#### Список литературы

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
2. Петракова Н.В. Влияние условий синтеза и спекания нанопорошков гидроксилатапата на формирование микроструктуры и свойств керамики: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. М., 2014. 143 с.
3. Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И. Процесс получения композиционного порошка на основе гидроксилатапата и диоксида циркония для нанесения плазменных биокерамических покрытий // Наука и техника. 2013. № 1. С. 31-38.



УДК 666.1.031.055

Мырочкина О.С., Акимова Е.М.

## ДЕКОРАТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛ ПЕНОСТЕКЛА

**Мырочкина Ольга Сергеевна**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов,

**Акимова Елена Максимовна**, к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов, e-mail: akimova-em@bk.ru  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

*Получение и исследование декоративного материала на основе гранулированного пеностекла. В настоящей работе проведено исследование спекания гранул пеностекла с использованием в качестве связующего растворов шихт легкоплавких стекол и изучены возможности декорирования полученного материала стеклянной крошкой цветного стекла. В результате работы были определены составы растворов шихт легкоплавких стекол, отработана технология приготовления растворов и пропитки гранул пеностекла, установлен температурный режим обжига образцов и совместного спекания с крошкой цветного стекла, получены изделия и определены области применения в ландшафтном дизайне.*

**Ключевые слова:** пеностекло, растворная технология, фьюзинг, декорирование, ландшафтный дизайн

## DECORATIVE MATERIAL BASED ON FILM GRANULES

Mirochkina O.S., Akimova E.M.

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

*Obtaining and research of decorative material based on granulated foam glass. In the present work, the sintering of foamed glass beads was studied using both binder solution blends of low-melting glasses and the possibilities of decorating the resulting material with colored glass were studied. As a result of the work, the compositions of solutions of low-melting glass charge batches were determined. The technology is made for the preparation of solutions and impregnation of foam glass beads. The temperature mode of firing the samples and the joint sintering with the colored glass crumb is established. Products are received and areas of application in landscape design are defined.*

**Keywords:** foamed glass, solution technology, fusing, decoration, landscape design

Пеностекло производится в виде гранул различных фракций с различным насыпным весом. Представляет собой материал из легкой твердой пены, обычно черного цвета. Размер гранул колеблется 3 до 25 миллиметров, средняя плотность составляет от 100 до 200 кг/м<sup>3</sup>. Гранулы пеностекла имеют упорядоченную структуру с низким водопоглощением [1].

Гранулированное пеностекло обладает рядом уникальных физико-химических и потребительских свойств. Состав пеностекла автоматически ставит его в один ряд с самыми экологически чистыми наполнителями: на 75–80% состоит из оксида кремния SiO<sub>2</sub> (остаток составляют устойчивые оксиды металлов). Известно, что стекло одно из самых долговечных материалов в мире, и наполнители на его основе наследуют эту особенность. Вот почему потенциальный срок эксплуатации пеностекла — 100 лет без значительных потерь теплопроводности, прочности и размеров. Гранулированное пеностекло обладает классом горючести «НГ» (негорючий) и при продолжительном воздействии температуры не выделяет токсичных элементов. Диапазон применения от -200 до +600 °С. Несмотря на легкость, гранулы пеностекла обладают достаточным запасом прочности, даже для применения их в составе тампонажных растворов под высоким давлением. Пеностекло на 100% состоит из устойчивых оксидов, что обуславливает

высокую химическую стойкостью, устойчиво к воздействию гнили и микроорганизмов и не поддается воздействию грызунов. Легкость гранулированного пеностекла обусловлена его развитой пористой внутренней структурой, что позволяет сохранять теплопроводность гранул в пределах 0,05–0,07 Вт/(м\*С) в зависимости от фракции. Все фракции гранулированного пеностекла имеют сферическую форму, что позволяет максимально эффективно работать гранулам в составе конечных материалов[2].

Однако серый цвет различной интенсивности гранул пеностекла ограничивает его использование в декоративных целях.

Целью данной работы было получение материала объединяющего в себе не только высокие физико-химические, но и эстетические показатели.

В данной работе рассмотрены такие вопросы, как получение растворов для спекания гранул, отработка температурно-временных режимов спекания и декорирование гранул пеностекла с использованием стеклянной крошки, исследование потребительских свойств и применение полученного материала в ландшафтном дизайне в качестве апробации.

При получении материалов на основе гранулированного пеностекла используют различные связующие на основе жидкого стекла. В данной работе исследовали возможность получения стекловидного связующего, полученного по

«растворной технологии» на основе легкоплавких стекол

Для получения стекловидного связующего применяют растворы солей, которые при нагревании разлагаются на летучие составляющие и оксиды, способные войти в состав образуемого стекла. Эти оксиды осаждаются на поверхности покрываемого материала в виде высокодисперсных порошков. Такие солевые растворы называют «растворной керамикой».[3,4]

Растворная технология имеет свою специфику, поэтому к составам получаемых стёкол предъявляют определённые требования. В состав стекла не должен входить  $\text{SiO}_2$ , так как  $\text{SiO}_2$  не имеет соединений, образующих в воде истинный раствор, а только золь кремнекислоты, который через некоторое время необратимо превращается в гель, непригодный для работы. Содержание борного ангидрида в таких стёклах выбиралось минимальное, так как борная кислота, которой вводится в раствор  $\text{B}_2\text{O}_3$ , плохо растворяется в воде при нормальной температуре и рабочий раствор получается сильно разбавленным. Так же не использовали стёкла, имеющие в своём составе компоненты, у которых нет растворимых солей. Предпочтение давалось стёклам, в состав которых входили элементы, имеющие хорошо растворимые в воде соли.

Ещё одним из требований при выборе состава получаемого стекла была его низкая температура варки 600 - 800 $^{\circ}\text{C}$ . , Так как при повышении температуры обжига стекла, может произойти деформация стеклянной подложки. На основании исследований [5] были выбраны легкоплавкие стекла в системе  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ .

Для приготовления растворов использовали  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  Расчет количества исходных продуктов, необходимых для образования стекла проводили, исходя из реакций разложения данных соединений до соответствующих оксидов. Так для получения 100г стекла состава (масс. %)  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 20,8 %,  $\text{PbO}$  -72,7 %,  $\text{ZnO}$  – 6,5 % необходимо:

$$m(\text{H}_3\text{BO}_3)=(2 \cdot 62 \cdot 20,8)/70=36,8 \text{ г}$$

$$m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)=(331 \cdot 72,7)/223=107,9 \text{ г}$$

$$m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=(297 \cdot 6,5)/81=23,8 \text{ г}$$

В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Количество растворителя определялось растворимостью  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при 70  $^{\circ}\text{C}$ . Растворение проводилось при постоянном перемешивании и с подогревом раствора на плитке, в следующем порядке: в минимальном количестве дистиллированной воды растворялись по отдельности все соли компонентов стекла; растворы сливались в один стакан, где так же перемешивались; затем в стакан засыпалась борная кислота. Образующийся раствор нагревали до 70 $^{\circ}\text{C}$  и добавлялась вода до полного растворения  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;

Нанесение состава раствора на гранулы пеностекла проводилось следующим образом: гранулы пеностекла помещались в емкость; затем заливались горячим раствором, гранулы оставались

в растворе на 10-15 минут для пропитки; после чего вынимались из раствора и помещались в формы.

В качестве декорирования была выбрана стеклянная крошка тарного зеленого, синего оптического и американских желтого и зеленого стекла.

На пропитанные раствором гранулы наносилась стеклянная крошка. Гранулы полностью покрывались крошкой при помощи вибрации (на вибростол помещалась чаша с пропитанными раствором гранулами и стеклянной крошкой).

Термообработка образцов проводили по технологии фьюзинга – технология спекания стекла под воздействием высоких температур в специальных печах.

Процессы фьюзинга и технологии спекания состоят из пяти стадий [6]: стадия нагревания – стекло нагревают до температуры, при которой протекают процессы фьюзинга и спекания; стадия выдержки; стадия быстрого охлаждения – температуру резко снижают до уровня, чуть превышающего температуру отжига; этап отжига - снятие напряжения в стекле и фазы охлаждения до комнатной температуры – стекло постепенно остывает.

Для выбора оптимального режима спекания была проведена термообработка образцов по следующему режиму: нагрев до 350  $^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, выдержка при температуре спекания в течение 15 минут, охлаждение до 610  $^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, охлаждение до 490  $^{\circ}\text{C}$  в за 2 часа и постепенное охлаждение до комнатной температуры. Спекание проводили при температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ) 700, 715 и 720. Оценивали целостность спеченных образцов и растекаемость декоративного слоя. Для получения эффекта «капель» нужно чтобы стекло расплавилось на поверхности не полностью. Исследования показали, что оптимальной является температура 715 $^{\circ}\text{C}$ , при которой гранулы пеностекла хорошо спекаются между собой за счет образования из раствора стекловидного связующего, а гранулы цветного стекла стекло оплавляется, но не успевает полностью расплавиться, что обеспечивает хороший декоративный эффект.

Для образцов и изделий использовались гипсовые и глиняные формы. Глиняные формы, были выполнены из красножгущейся глины с последующим обжигом на 1050  $^{\circ}\text{C}$ , и покрыты гипсом.

Были получены следующие результаты. При спекании гранул пеностекла, пропитанных раствором, с крошкой оптического синего стекла осыпавшаяся крошка, заполнила пространство между гранулами, тем самым создала декоративный узор в виде паутины на поверхности образца. Образец достаточно прочный и легкий, в воде не тонет. При спекании гранул пеностекла, пропитанных раствором, с крошкой молотого тарного зеленого стекла крошка стекла заполнила пространство между гранулами на внешней поверхности образца. Образец достаточно прочный и не тонет в воде. При спекании гранул пеностекла с

крошкой красного стекла декоративный слой потемнел и помутнел и слился с подложкой. При обжиге со стеклянной крошкой оранжевого и желтого цвета также произошло изменение окраски до темно-красного, почти черного цвета. Наилучшие результаты были получены при спекании гранул пеностекла, пропитанных раствором, с крошкой зеленого глушенного стекла. Образец достаточно легкий и не тонет в воде. Крошка стекла «застыла» на поверхности образца в виде капель. Светло-зеленый почти прозрачный цвет стеклянной крошки отлично сочетается с темно-серыми гранулами пеностекла.

Проведенные исследования позволили определить оптимальные составы цветных стекол для спекания и декорирования гранул пеностекла

Декоративные искусственные формы наполнения ландшафтного пространства являются главной изюминкой восприятия сада. Общеизвестные приемы такого наполнения широко используются [7], [8], но современный дизайн диктует актуальность в новых технологиях и материалах с учетом климатических и региональных факторов.

Разработанная технология позволяет создавать формы для открытого пространства, которые не разрушаются при неблагоприятных климатических воздействиях, не требуют особых условий эксплуатации и хранения [9]. Оформление прудов и водоёмов и применение на практике этого нового материала, поможет создать красоту и подчеркнуть индивидуальность водного объекта [8].

При разработке технологии в качестве образца были выбраны изделия для декорирования водоема, как наиболее проблемного элемента ландшафтного дизайна: плавающие клумбы, острова, плавающие фигуры (черепаха, лягушка, крокодил, цветок лотоса, лист кувшинки), подсвечники для плавающих свеч.

Само по себе пеностекло наряду с прекрасными конструктивными показателями, плавучестью, не обладает особыми декоративными свойствами из-за проблем, связанными с пигментированием материала [9]. Однако, разработанная технология связующего вещества, позволяет вводить цвет в материал, что существенно повышает его эстетические свойства и делает желанным материалом для дизайна.

Проведенные исследования показали возможность размещения на островах из данного материала возможность размещения небольших декоративных садов с низкорослыми влаголюбивыми растениями, устройство светодиодного освещения как на солнечных батареях, так и с электропитанием от электросети при стационарном размещении плавучих островов [10]. В закрытых ландшафтных пространствах типа зимних садов и больших оранжереях, такие эко островки могут стать излюбленным местом отдыха для черепах, а также подкормки земноводных и рыб. Возможно высадка эксклюзивных растений, которые доминируют в

общем решении дендрологической картины [7]. Островок, покрытый растительностью, выполняет не только декоративную функцию – он может стать своеобразным фильтром для небольшого водоема. Плавающие клумбы просты в изготовлении, их можно убрать или заменить наполнение.

Показатели плавучести и устойчивости потенциально позволяют устроить большие острова и плавающие плоты для размещения небольших построек и отдыха людей, однако точно не выявлено в рамках этой работы.

#### Список литературы:

1. Гранулированное пеностекло. Технология производства. Стр.3 [Электронный ресурс]: офиц. сайт. Москва, Режим доступа: <http://vunivere.ru/work38633> . Дата обращения: 26.04.2017;
2. Сравнительный анализ пеностеклового гранулята с аналогами [Электронный ресурс]: офиц. сайт. Москва, Режим доступа: [http://www.penosytal.com/compare\\_gravel.html](http://www.penosytal.com/compare_gravel.html) . Дата обращения: 26.04.2017;
3. Акимова Е.М., Барина О.П. Волос О.А. Получение декоративных стекловидных покрытий методом растворной технологии Тез. докл конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» М. 2006. С.68-69;
4. Борисенко А.И., Николаева Л.В. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л., Наука, 1970;
5. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. «Энергия», М. 1970;
6. Куценко Л.Е. Сравнительная характеристика декоративного эффекта в изделиях из стекла, выполненных в технологии фьюзинг, влияющие на дизайнопригодность изделий / В сборнике: Молодёжь и современные информационные технологии сборник трудов XV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2018. С. 347-348;
7. Дормидонтова В.В. Минимализм в садово-парковом искусстве / Архитектон: Известия вузов. 2012. № 38. С.;
8. Дормидонтова В.В. Постмодернизм - эклектика нашего времени / Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник. 2015. Т. 19. № 5. С. 51-57 ;
9. Захаров А.И., Коняшкина А.Ю., Безменов А.И. Формобразование изделия в эволюции взаимосвязи технологии и формы в промышленном дизайне. Gaudeamus Igitur. 2016. № 1. С. 5-9.;
10. Коняшкина А.Ю. Применение светодиодов в ландшафтном дизайне // Декоративное искусство и предметно-пространственная среда. Вестник МГХПА. 2012. № 2. С. 109;

УДК 667.2

Назарова Ю.П., Захаров А.И.

## ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Назарова Юлия Петровна, студентка 1 курса магистратуры факультета химическая технология высокотемпературных функциональных материалов

e-mail: juli.nazarova@mail.ru

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

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

Захаров Александр Иванович, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой Общая технология силикатов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

*В результате работы с использованием кремнезема шелухи риса был синтезирован пигмент фиолетового цвета. Для получения кремнезема термообработку рисовой шелухи, обработанной соляной кислотой, проводили при разных температурах. Определены условия синтеза пигмента, получены образцы цветной глазури.*

**Ключевые слова:** рисовая шелуха; кремнезем; кобальт; пигмент;

## PIGMENT BASED ON ASH RICE HUSK

Nazarova Yuliya Petrovna\*, Zaharov Alexander Ivanovich

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

\* e-mail: juli.nazarova@mail.ru

As a result of work with the use of silica rice husk were synthesized pigment violet color. To obtain silica heat treatment of rice husk treated with hydrochloric acid was carried out at different temperatures. The conditions of pigment synthesis were determined, samples of colored glaze were obtained.

**Key words:** rice husks; silica; cobalt; pigment

В процессе обработки риса образуется достаточно большое количество отходов (шелуха, солома), которые можно было бы использовать в различных сферах сельского хозяйства и других отраслях промышленности.

Шелуха риса содержит большое количество аморфного кремнезема (до 20 %), что отличает ее по химическому составу от плодовых оболочек других злаков, и может быть использована для получения ряда кремнийсодержащих соединений [1-3].

Для расширения палитры керамических пигментов, предназначенных для декорирования керамических изделий, проводят синтез пигментов с использованием кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ). Хромофорные оксиды способны образовывать с оксидом кремния при сравнительно низкой температуре обжига пигменты, которые могут быть использованы для декорирования керамики. Для снижения температуры синтеза пигментов вместо оксидов используют соли щелочных металлов, борную кислоту и нитрат аммония [4].

Цель работы - синтезировать керамические пигменты на основе золы рисовой шелухи и оксида кобальта.

В работе использовали золу рисовой шелухи, полученную путем термообработки в окислительной среде при температуре  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  и выдержке 1 ч.

Предварительно образцы были подвергнуты обработке 0.1 н раствором соляной кислоты при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч по методике, изложенной в [5].

В виде добавки использовали оксид кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и минерализатор  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Используемые минерализаторы оказывают большое влияние на цветовые характеристики. Роль ионов бора сводится к компенсации в кристаллической решетке электростатического заряда и обеспечению устойчивости структуры пигмента, а также увеличению количества силикатного расплава.  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  [6].

Полученную смесь исходных компонентов тщательно измельчали, перемешивали, помещали в корундовый тигель и обжигали в печи с нагревателями из карбида кремния при температурах  $1000 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 ч при максимальной температуре.

Полученные образцы золы анализировали элементного (рис.1) и рентгенофазового (рис.2) анализов.

Результаты элементного анализа показали, при повышении температуры синтеза увеличивается количество пиков элемента кобальта (рис.1 а, б)

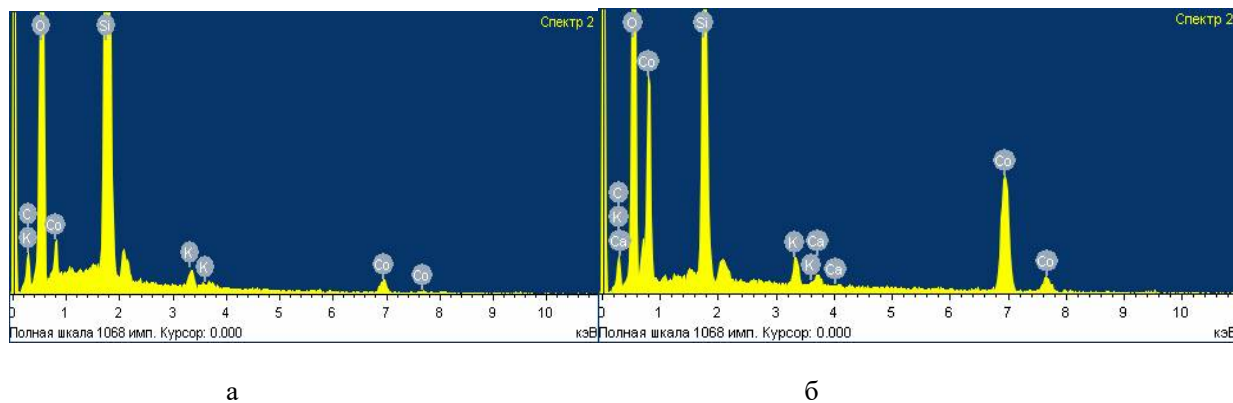


Рисунок 1- Содержание основных элементов в синтезированных образцах, полученных термообработкой при температуре 1000 °С (а) и 1100 °С (б)

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что с повышением температуры синтеза образуется кристаллическая фаза  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Наряду с этой цветонесущей фазой присутствует кристобалит, а также частично остатки красящих оксидов. При повышении температуры синтеза увеличивается количество цветонесущей фазы (рис. 2 а, б).

Используя оксиды  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и в качестве минерализатора  $\text{H}_2\text{BO}_3$ , при температуре 1000 -1100 °С синтезированы пигменты фиолетового цвета.

Далее в работе использовали белую глазурь S-0030 с диапазоном растекания 1200 - 1250 °С [7].

В глазурь вводили 8 % синтезированного пигмента. Полученную смесь исходных компонентов тщательно перемешивали, наносили способом окунания на предварительно обожженные образцы из полуфарфора.

Обжиг глазурованных образцов проводили в печи с нагревателями из карбида кремния при максимальной температуре 1050 °С с выдержкой 1 час.

В результате обжига были получены однородно окрашенные образцы с глазурью синего цвета без видимых дефектов (рис.3).

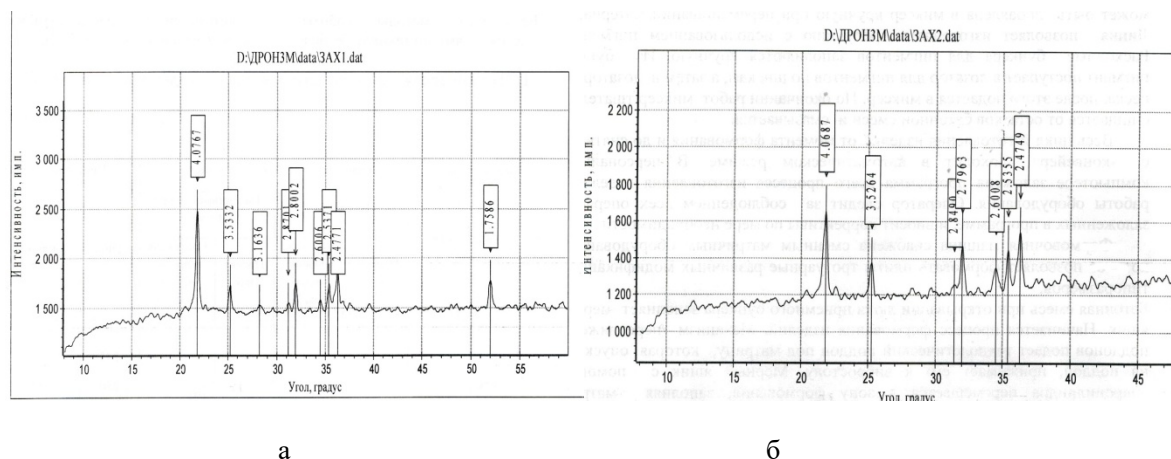


Рисунок 2 – Рентгенограммы синтезированных образцов, полученных термообработкой при температуре 1000 °С (а) и 1100 °С (б) золя рисовой шелухи с добавлением  $\text{Co}_2\text{O}_3$ : кристаллический диоксид кремния в форме  $\alpha$  – кристобалита и  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ .



Рисунок 3 – Полученные образцы синей глазури

Таким образом, силикатные природные минералы могут быть использованы в качестве основы для керамических пигментов широкой палитры с использованием природного сырья и промышленных отходов при относительно низкой температуре.

*Определения методом СЭМ с элементным анализом проводили в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева.*

## Литература

1. Николенко Ю.М.,Холомейдик А.Н.,Земнухова Л.А.,Устинов А.Ю,Полякова Н.В. /Сорбционные материалы /Вестник ДВО РАН. 2012. № 5.— С. 70
2. Вураско А.В.,Шаповалова И.О.,Петров Л.А, Стоянов О.В. Вестник технологического университета. 2015. Т.18, №11.— С. 17
3. Логинов Е. Где применить биогазовые технологии / Е. Логинов // Журнал «Международная биоэнергетика», 2013.
- 4.Пищ И. В., Масленникова Г. Н. Керамические пигменты / издательство ООО РИФ «Стройматериалы»,2009. 224 с.
5. Холомейдик А.Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродосодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса.: дис. канд. хим. наук. — Владивосток, 2016.— С. 34
6. Белякович, И. В. Синтез керамических пигментов с использованием кварца / И. В. Белякович; науч. рук. И. В. Пищ // Новые материалы и технологии их обработки :XI Республиканская студенческая научно-техническая конференция, 20-23 апреля 2010 г. / пред.редкол. Н. И. Иваницкий. – Минск: БНТУ, 2010. - С. 249
7. <https://portalkeramiki.ru/index.php/eshop/materials/glazuri/21> (дата обращения: 24.04.2018)



УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

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

**ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИИ В ЛИТИЕВОНИОБИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ**

**Наумов Андрей Сергеевич** - студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, email: [andreynaum13@mail.ru](mailto:andreynaum13@mail.ru);

**Липатьев Алексей Сергеевич** - к.х.н., инженер Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла имени П.Д. Саркисова РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

**Шевякина Дарья Михайловна** – аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

**Савинков Виталий Иванович** - к.т.н., с.н.с. Международного центра лазерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

**Лотарев Сергей Викторович** - к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

**Сигаев Владимир Николаевич** - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

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

*В работе исследован ряд составов литиево ниобиево силикатных стекол, принадлежащих полю кристаллизации сегнетоэлектрического  $\text{LiNbO}_3$ , с повышенным содержанием стеклообразователя. Эмпирическим методом, при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии, определена тенденция изменения состава ЛНС стекол, направленная на снижение склонности к самопроизвольной кристаллизации. Продемонстрирована возможность формирования кристаллических структур сложной геометрии в объеме стекла  $31,5\text{-Li}_2\text{O-}26,0\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-}42,0\text{-SiO}_2$  (мол. %) под действием фемтосекундных лазерных импульсов.*

**Ключевые слова:** литиево ниобиево силикатное стекло, лазерная кристаллизация, ниобат лития,  $\text{LiNbO}_3$ , АЭС.

**LASER FORMATION OF CRYSTAL STRUCTURES OF COMPLEX GEOMETRY IN LITHIUM NIOBIUM SILICATE GLASS**

Naumov A.S., Lipatiev A.S., Shevyakina D.M., Savinkov V.I., Lotarev S.V., Sigaev V.N.

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

*The work studies a number of compositions of lithium niobium silicate glasses belonging to the crystallization field of ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  with a high content of glass. By empirical method, using atomic-emission spectroscopy, the tendency of changes in the composition of glass LNS aimed at reducing the tendency to spontaneous crystallization is determined. To demonstrate the possibility of formation of the crystal structures of complex geometry in a glass volume of  $31.5\text{-Li}_2\text{O-}26,0\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-}42,0\text{-SiO}_2$  (mol. %) under the action of femtosecond laser pulses.*

**Key words:** lithium niobium silicate glass, laser crystallization, lithium niobate,  $\text{LiNbO}_3$  crystal, AES.

Первые работы по модификации стекол фемтосекундным лазером были опубликованы в 1996 году, в которых авторы сообщили о создании волноводных структур в кварцевом стекле [1]. С тех пор фемтосекундная лазерная микрообработка получила широкое распространение. Возможность создания локальных модификаций с отличным от стекломатрицы показателем преломления фемтосекундным лазерным излучением является перспективным методом развития элементной базы интегральной и волоконной оптики. При этом стекло является традиционным материалом для создания элементов подобных высокотехнологичных устройств, так как обладает нужным набором свойств - высокой технологичностью, прозрачностью, стабильностью свойств и прочее.

На процесс формирования различных видов модификаций определяющим образом влияет химический состав стекла, его кристаллизационные способности, физическая и химическая однородность (отсутствие инородных включений, пузырей, свилей), а также широкий спектр параметров лазерного излучения (энергия, частота

следования импульсов, длительность импульса и т.д.).

Ниобий-содержащие стекла представляют особый интерес для получения локально-закристаллизованных материалов с необычным сочетанием свойств. Среди ниобатов, которые могут быть выделены в стеклах литиево ниобиево силикатной (ЛНС) системы, наиболее привлекателен сегнетоэлектрический кристалл  $\text{LiNbO}_3$ , обладающий огромной квадратичной оптической восприимчивостью и широко используемый в современных оптоэлектронных устройствах. Перспективность метода локальной кристаллизации ЛНС стекол под действием лазерного пучка подтверждается работами последних лет [2,3], в которых были получены точечные и протяженные микрокристаллические, а также периодические нанокристаллические структуры.

В стекле состава  $33\text{Li}_2\text{O-}33\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}34\text{SiO}_2$  (здесь и далее мол.%) показана возможность лазерной записи кристаллических треков с ориентацией медленной оси двулучепреломления, перпендикулярной

поляризации лазерного излучения [3], а в работе [4] нами было определено пороговое значение энергии лазерного излучения, необходимого для зарождения кристалла, которое составило 260 нДж. Однако, исследования проводились на существенно неоднородных образцах стекол с высокой кристаллизационной способностью, которые получали быстрым прессованием расплава между двумя холодными стальными плитами.

С практической точки зрения возникает задача повышения однородности образцов стекла и получения стеклянных отливок массой свыше 50 г. С этой целью нами выбран диапазон составов  $31,0\text{-}32,5\text{Li}_2\text{O}, 26,0\text{-}27,5\text{Nb}_2\text{O}_5, 40\text{-}43\text{SiO}_2$ , лежащий в поле кристаллизации ниобата лития, с повышенным содержанием стеклообразователя.

Варка стекла осуществлялась из шихты, рассчитанной на 100 г. стекломассы, в электрической печи в платиновом тигле при температуре 1430 °С в течение 2 ч. Расплав вырабатывался на разогретую до температуры отжига стальную плиту в отливочную форму с последующим отжигом при температуре 480 °С в течение 6 ч.

Наименьшее количество кристаллических включений в синтезированных стеклах наблюдалось для состава  $31,5\text{-Li}_2\text{O}\text{-}26,0\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-}42,0\text{-SiO}_2$ , однако его склонность к кристаллизации была слишком высока, для того чтобы получить качественную заготовку. При многократном переваре стекла в платиновом тигле при температуре 1430 °С наблюдалось заметное снижение его кристаллизационной способности (очевидно, за счет изменения химического состава – преимущественного улета лития), что способствовало существенному улучшению однородности стекла. После каждого перевара отбирались пробы и методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) устанавливалось качественное изменение состава. Полученные данные позволяют сделать вывод о летучести каждого компонента. Наиболее заметно изменяется содержание оксида лития после первого перевара (рис. 1а).

При выработке расплава стекломассы состава LNS-3 на разогретую металлическую плиту кристаллических включений как в объёме, так и на поверхности отливки не обнаружено. Рентгенофазовый анализ (рис. 1, б) подтвердил аморфность полученного образца. Можно полагать, что усреднение состава и повышение его однородности за счет механического перемешивания расплава позволит получить образцы ЛНС стекол оптического качества массой до 100 г и более. Из полученной отливки стекла изготавливались полированные плоскопараллельные образцы площадью  $\sim 2\text{ см}^2$  и толщиной  $\sim 1,5\text{ мм}$ .

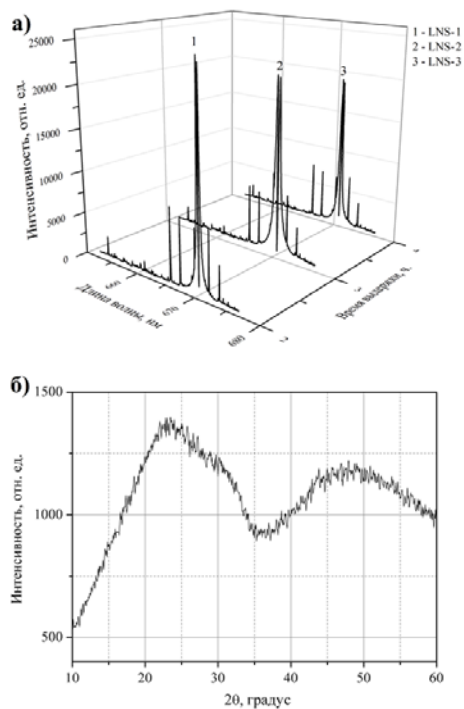


Рис. 1а. Атомно-эмиссионные спектры синтезированных стекол с выделенными характерными спектральными линиями для атомов Li; б) Рентгенограмма образца стекла LNS-3.

Для экспериментов по лазерному модифицированию стекла использовался фемтосекундный лазер Pharos SP, генерирующий импульсы длительностью 180 фс, энергией до 5 мкДж и частотой следования до 1 МГц на длине волны 1030 нм. Лазерный пучок диаметром около 4,5 мм фокусировали в объем образца стекла со сдвигом на 100 мкм от поверхности с помощью объектива Olympus 20X (числовая апертура 0,45).

Кристаллические треки в стекле LNS-3 формировались из предварительно выращенной микрокристаллической затравки. При облучении стекла варьировались энергия, частота следования лазерных импульсов и скорость сканирования лазерным пучком. Полученные кристаллические структуры были изучены с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX61.

Результаты лазерной кристаллизации сравнивались с данными, полученными ранее [4]. Несмотря на то, что состав LNS-3 не кристаллизовался самопроизвольно на стадии выработки, пороговая энергия зарождения кристаллической фазы лазерными импульсами не изменилась по сравнению со стеклом состава  $33\text{Li}_2\text{O}\text{-}33\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}34\text{SiO}_2$ , и составила  $\sim 260$  нДж. Однако стабильный рост поликристаллических треков в объеме исследуемого стекла был возможен только при низких скоростях сканирования (до 5 мкм/с).

На сформированных треках нами была опробована методика «аморфизации», которая позволяет локально «стереть» кристаллическую фазу путем ее расплавления за счет эффекта аккумуляции тепла, возникающего при высокой частоте следования фемтосекундных лазерных импульсов (тепловой режим лазерного воздействия).

Суть методики заключается в перемещении лазерного пучка по винтовой траектории вокруг ранее сформированного кристаллического трека (рис.2,в) и создании температурного поля, которое позволяет расплавить кристалл. Данная методика была успешно применена нами [6] для аморфизации кристаллических треков в лантаноборогерманатном стекле, причем была продемонстрирована возможность их последующей перезаписи в области переплавления.

В отличие от лантаноборогерманатного стекла лазерный пучок с частотой следования импульсов  $\geq 200$  кГц не позволил реализовать «стирание» кристаллического трека ниобата лития (рис.2а). Наоборот, лазерно-индуцированное температурное поле, возникающее при движении лазерного пучка по винтовой траектории, обеспечивало устойчивую кристаллизацию на границе раздела стекломатрица - область модифицирования стекла. Наблюдаемый характер лазерной кристаллизации, по всей

видимости, обусловлен сильной химической дифференциацией, возникшей при выделении фазы ниобата лития. При кратковременном локальном расплавлении под действием лазерного пучка диффузионные процессы не приводят к образованию однородного литиево-ниобиево-силикатного расплава, и при охлаждении обедненных кремнеземом областей расплава восстанавливается кристаллическая структура. Однако при воздействии пучка со спиральной траекторией и на однородное стекло, и на ранее закристаллизованный участок, кристаллические области формируются на некотором удалении от оси спирали. Известно, что при воздействии лазерных импульсов на стекло происходит миграция элементов-модификаторов на периферию области облучения в направлении понижения температуры расплава [7]. В работе [3] было обнаружено, что полученные кристаллические треки также содержат  $\text{SiO}_2$ -обогащенную фазу.

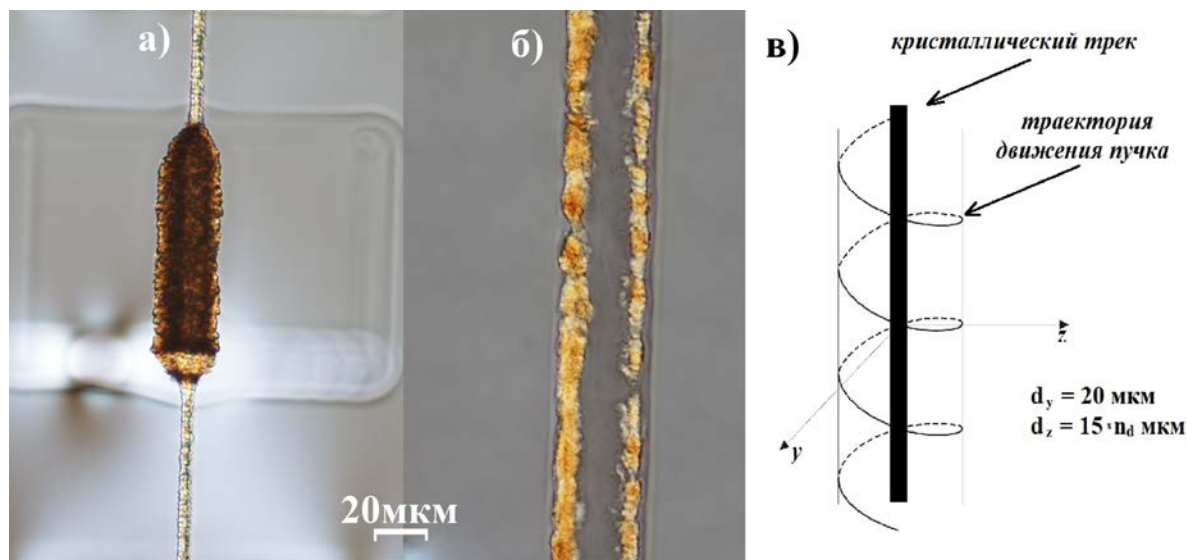


Рис.2. Оптические фотографии в скрещенных поляризаторах кристаллических структур сложной геометрии, полученных в стекле состава LNS-3 при воздействии фемтосекундных импульсов на: а) участок с кристаллическим треком; б) однородное стекло. в) траектория перемещения лазерного пучка.

Таким образом можно предположить, что за счет диффузии элементов в области лазерно-индуцированного температурного градиента образуются участки, обогащенные литием и ниобием, с высокой кристаллизационной способностью, которые при охлаждении кристаллизуются. Полученный тип локальной объемной кристаллизации стекла интересен с точки зрения формирования кристаллических архитектур сложной геометрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-33-60081, 16-03-00541) и Министерства образования и науки РФ (грант №14.Z50.31.0009).

#### Список литературы

1. Davis K. M. et al. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser //Optics letters. – 1996. – Т. 21. – №. 21. – С. 1729-1731;
2. Veenhuizen K. et al. Fabrication of graded index single crystal in glass //Scientific reports. – 2017. – Т. 7. – С. 44327;

3. Cao J. et al. Modifications in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure //JOSA B. – 2017. – Т. 34. – №. 1. – С. 160-168;
4. Наумов А. С. и др. Формирование кристаллических каналов ниобата лития фемтосекундным лазерным пучком //Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 3 (184);
5. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий, 2 изд., - М.: Физматгиз, 1962. 608 с;
6. A.S. Lipatiev, S.V. Lotarev, A.G. Okhrimchuk, T.O. Lipateva, S.S. Fedotov and V.N. Sigaev. Crystal-in-Glass architecture engineering: writing, erasing and rewriting by femtosecond laser beam // CrystEngComm. 2018 - In press;
7. Fernandez T. T. et al. Bespoke photonic devices using ultrafast laser driven ion migration in glasses //Progress in Materials Science. – 2017.

УДК 678.745

Панина А.А., Клименко Н.Н. Нистратов А.В.

## ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ БЕЗОБЖИГОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖИДКОСТЕКОЛЬНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

**Панина Анастасия Андреевна**, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

**Клименко Наталия Николаевна**, к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, klimenko@muctr.ru

**Нистратов Алексей Викторович** к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», 125047 Россия, Москва, Миусская пл. д.9

*В работе произведена оценка перспективности использования вторичного углеродного волокна для армирования безобжиговых высококремнеземистых материалов на основе отходов промышленности и жидкостекольном связующем. Изучено влияние дисперсного армирования на макроструктуру высококремнеземистого материала и исследовано взаимодействие углеродного волокна с высококремнеземистым материалом*

**Ключевые слова:** вторичное углеродное волокно, жидкое стекло, безобжиговая технология, армирование, эксплуатационные свойства

## THE ASSESSMENT OF PERSPECTIVENESS OF THE USE OF RECYCLED CARBON FIBRE FOR THE SYNTHESIS OF CHEMICALLY BONDED COMPOSITE MATERIALS BASED ON LIQUID GLASS BINDER

Panina A.A., Klimenko N.N., Nistratov A.V.

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

*The article evaluates the prospects of using secondary carbon fiber for reinforcing non-firing high silica materials based on industrial wastes and liquid-glass binder. The effect of dispersed reinforcement on the macrostructure of a high-silica material has been studied, and the interaction of a carbon fiber with a highly siliceous material*

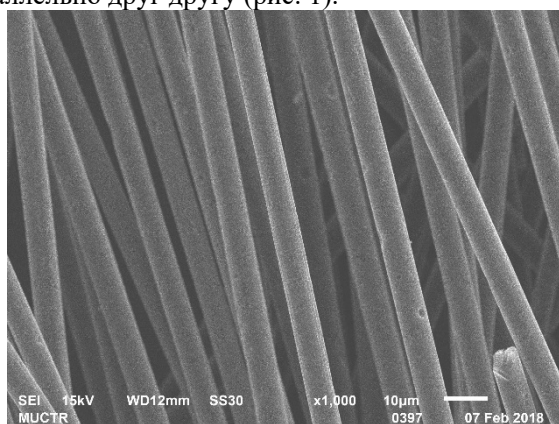
**Keywords:** carbon fiber, liquid glass, low-temperature technology, reinforcing, performance properties

Одним из основных направлений развития современного строительного материаловедения является разработка новых видов эффективных материалов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. С точки зрения энерго- и ресурсоэффективности высококремнеземистые композиты безобжигового твердения на основе природного кварцевого сырья, промышленных отходов и щелочных связующих являются перспективными. Эти материалы обладают комплексом технических, экономических и экологических показателей, обуславливающих повышенный интерес со стороны строительной индустрии. Среди преимуществ высококремнеземистых щелочеактивированных материалов можно выделить следующие: использование дешевых и недефицитных сырьевых материалов, в том числе отходов промышленности; использование несложной технологии, не требующей специального оборудования; отсутствие высокотемпературной обработки; повышенные эксплуатационные свойства (высокая прочность на сжатие, водостойкость, морозостойкость, абразивоустойчивость).

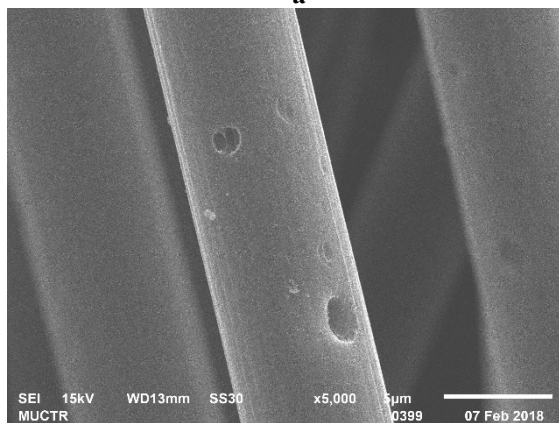
Однако безобжиговая технология синтеза высококремнеземистых материалов не обеспечивает достижения высоких показателей материалов по прочности при изгибе и растяжении, трещиностойкости, упругим деформациям. Для решения этой проблемы требуется научно обоснованная разработка композиционных материалов на основе отходов промышленности и жидкостекольного связующего, армированных наполнителем, повышающим упругие свойства матрицы. Для улучшения показателей перечисленных свойств материалов применяют различные технологические приемы, например, дисперсное армирование волокнами различной природы. Объемное дисперсное армирование безобжиговых материалов способствует эффективному направленному структурообразованию щелочеактивированных композиций, выражающемуся в формировании более упорядоченных и однородных структур. В результате композиты характеризуются повышенным сопротивлением развитию трещин, что снижает вероятность опасного хрупкого разрушения высококремнеземистой матрицы и повышает их

способность к восприятию механических, динамических и сейсмических воздействий [1].

Одним из перспективных для дисперсного армирования видом волокна является углеродное волокно, отличающееся низкой плотностью, высокой удельной прочностью при растяжении, высоким сопротивлением динамическим нагрузкам. В данной работе для армирования безобжиговых композиционных материалов на жидкостекольном связующем использовали вторичное углеродное волокно, полученное пиролизом и термоокислением отходов углепластиков при 700 °С на кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева [2]. Углеродное волокно представляет собой материал, состоящий из тонких нитей диаметром от 3 до 15 микрон, образованных атомами углерода, которые объединены в микроскопические кристаллы, выровненные параллельно друг другу (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки используемого вторичного углеродного волокна, полученного пиролизом при 700 °С отходов углепластиков (а – шкала 10 мкм; б – шкала 5 мкм)

Основной целью работы была оценка перспективности использования вторичного углеродного волокна для армирования безобжиговых высококремнеземистых материалов на основе отходов промышленности и жидкостекольном связующем. В качестве критериев оценки перспективности армирования были выбраны результаты изучения макроструктуры дисперсно-армированного высококремнеземистого материала (расположение и равномерность распределения волокна в матрице, влияние волокна

на окружающую структуру композита) и исследования взаимодействия углеродного волокна с высококремнеземистым материалом, проявляющееся в прочностных характеристиках и плотности получаемой композиции.

Высококремнеземистые материалы получали на основе тонкомолотых ( $S_{уд}=5000 \text{ см}^2/\text{г}$ ) природного кварцевого песка (Раменский ГОК; ГОСТ 8736-93), гранулированного доменного шлака (ПАО «Тулачермет»; ГОСТ 3476-74) и щелочного связующего – натриевого жидкого стекла (ООО «Быт Сервис Аква»; ГОСТ 13078-81) по энергоэффективной безобжиговой технологии [3], путем отверждения отформованной методом прессования сырьевой смеси в результате обработки паром в специальных камерах при температуре  $95 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Вторичное углеродное волокно вводили в сухую шихту в концентрациях 0%, 0.5%, 2.5% и 3.5%. Для синтезированных образцов определили влияние концентрации введенного вторичного углеродного волокна на их физико-механические свойства, такие как: предел прочности, водостойкость, средняя плотность, пористость и водопоглощение (рис.2).

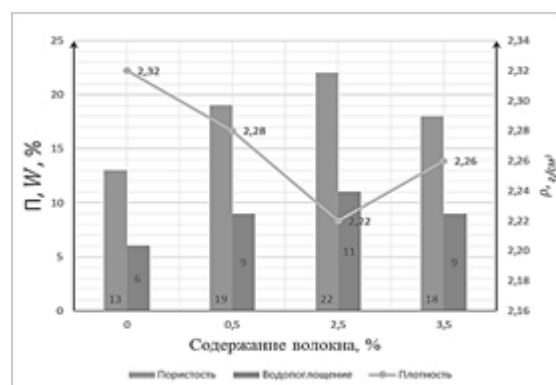
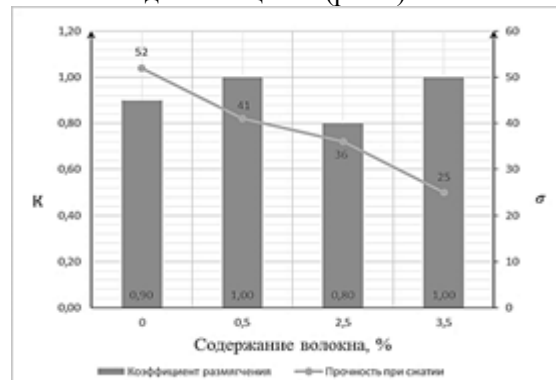
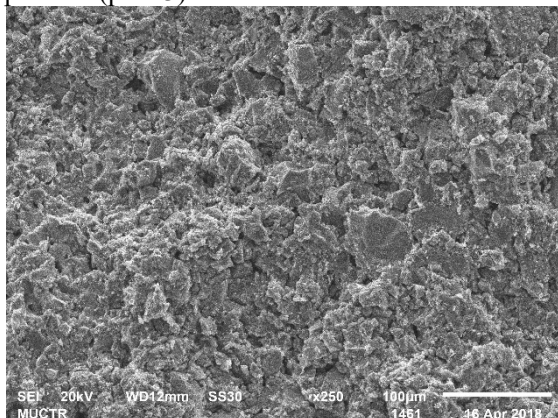


Рис. 2. Влияние концентрации введенного вторичного углеродного волокна на физико-механические свойства композитов: а - прочность при сжатии, водостойкость; б - плотность, пористость, водопоглощение

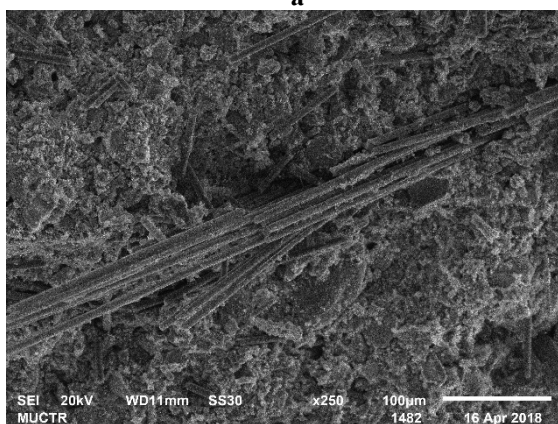
В результате дисперсного армирования вторичным углеродным волокном безобжиговых высококремнеземистых материалов наблюдается снижение прочности и плотности композитов с повышением содержания волокна, однако все составы остаются водостойкими, что может свидетельствовать о физическом разрыхлении высококремнеземистой матрицы и слабом химическом взаимодействии матрицы с волокном,



либо полном его отсутствии. Результаты электронной микроскопии подтверждают предположение об отсутствии взаимодействия между волокном и матрицей и разуплотнении системы по сравнению с исходным неармированным материалом (рис. 3)



а



б

**Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки структуры безобжигового высококремнеземистого композиционного материала (а – исходный материал; б – композит, армированный вторичным углеродным волокном); шкала 100 мкм**

Испытания образцов на изгиб производили на высокоточной универсальной испытательной машине Автограф AGS-X (SHIMADZU) при непрерывном приложении нагрузки со скоростью 1 мм/мин с возможностью в автоматическом режиме вести запись диаграмм деформирования «нагрузка – прогиб», фиксировать время достижения максимума нагружения и физического разрушения. Следует отметить существенное отличие диаграмм деформирования исходных (неармированных) и дисперсно-армированных композитов, на которых наблюдаются количественные и качественные изменения прогибов и напряжений, важнейшими из которых следует считать рост способности к вязкому деформированию, которое предопределяет целесообразность экспериментальной оценки влияния основных параметров дисперсного армирования на кинетику свойств армированных композитов. Изменение характера излома образцов от прямого для неармированных образцов к извилистому для образцов, армированных углеродным волокном также может свидетельствовать об увеличении работы

разрушения и возрастании трещиностойкости образцов.

Таким образом, в результате работы произведена оценка перспективности использования вторичного углеродного волокна для армирования безобжиговых высококремнеземистых материалов на основе отходов промышленности и жидкостекольном связующем. Изучено влияние дисперсного армирования на макроструктуру высококремнеземистого материала и исследовано взаимодействие углеродного волокна с высококремнеземистым материалом (прочностные характеристики, водостойкость, плотность, пористость и водопоглощение). Повышенное содержания волокна приводит к разуплотнению и разрыхлению структуры высококремнеземистого материала, однако изменяет характер излома образцов при приложении изгибающих усилий, что может служить предпосылкой повышения трещиностойкости композитов. Возможно, активация или гидрофилизации углеродного волокна повысит степень его взаимодействия матрицей, а дальнейшая оптимизация концентрации волокна позволит получить композиционный материал с повышенными физико-механическими свойствами.

Композиционные материалы, сочетающие повышенные значения прочности на сжатие, растяжение и изгиб, трещиностойкости, абразивоустойчивости, морозостойкости, водонепроницаемости и коррозионной устойчивости, востребованы при сооружении конструкций новых архитектурных форм, оболочек, тонкостенных панелей со сложным рельефом, резервуаров и др.; при монтаже покрытий взлетно-посадочных полос аэродромов, автомобильных дорог, мостов, трубопроводов коллекторов, тоннелей, напольных покрытий промышленных зданий и т.д.

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

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2018.*

#### Список литературы

1. Lin T. et al. Effects of fibre content on mechanical properties and fracture behaviour of short carbon fibre reinforced geopolymer matrix composites // Bulletin of Materials Science. – 2009. – Т. 32. – №. 1. – С. 77-81.
2. Лонг В. К., Нистратов А. В., Клушин В. Н. Оценка целесообразности переработки отходов углеродных и органопластиков в углеродные адсорбенты // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 9 (190).
3. Михайленко Н. Ю., Клименко Н. Н. Оптимизация технологических параметров синтеза высококремнеземистых жидкостекольных композитов строительного назначения // Стекло и керамика. – 2013. – №. 5. – С. 11-17.



УДК 666.942.3

Немирова В.А., Козлова И.В.

## ПРИМЕНЕНИЕ ШЛАКОВЫХ СУСПЕНЗИЙ В ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТАХ

**Немирова Виктория Александровна**, студентка 3 курса Института Строительства и архитектуры;  
**Козлова Ирина Васильевна**, к.т.н., доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов, e-mail:  
[iv.kozlova@mail.ru](mailto:iv.kozlova@mail.ru);

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ),  
Москва, Россия  
129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26

*Проведение исследований свойств цементных композитов является приоритетным направлением в строительном материаловедении. В настоящей работе исследована устойчивость шлаковых суспензий и их влияние на свойства цементных композитов. В результате работы была определена агрегатная устойчивость частиц ультрадисперсного шлака в водных суспензиях и определены физико-механические характеристики цементного камня. Показано, что водная суспензия ультрадисперсного шлака оказывает положительное влияние на свойства цемента, повышая его прочностные свойства, и обуславливая формирование плотной структуры цементного камня.*

**Ключевые слова:** ультрадисперсный шлак, устойчивость шлаковых суспензий, прочность цементного камня, структура цементного камня.

## USE OF SLAG SUSPENSIONS IN CEMENT COMPOSITES

Nemirova V.A., Kozlova I.V.

Moscow State University of Civil Engineering (MGSU) National Research University, Moscow, Russia

*Conducting research on the properties of cement composites is a priority in building materials science. In the present work, the stability of slag suspensions and their effect on the properties of cement composites are investigated. As a result of the work, the aggregate stability of the particles of the ultradisperse slag in aqueous suspensions was determined and the physics and mechanical characteristics of the cement stone were determined. It is shown that the aqueous suspension of ultradisperse slag has a positive effect on the properties of cement, increasing its strength properties, and causing the formation of a dense structure of cement stone.*

**Key words:** ultradisperse slag, stability of slag suspensions, strength of cement stone, structure of cement stone.

В настоящее время учеными-цементниками проводятся исследования по улучшению качества цемента, изучаются факторы, влияющие на процессы минералообразования, гидратацию цемента, формирование структуры цементного камня, и применяются различные технологические приемы, позволяющие получать новые виды цементов и вяжущих композиций широкого спектра действия [1-4].

Одним из технологических приемов, повышающих качество цемента, является введения в его состав активных минеральных добавок искусственного и природного происхождения [5-7]. В работах [8,9] показано влияние дисперсности различных компонентов на свойства цементов, а в работах [10,11] изучено влияние микронного шлака на свойства портландцемента и шлакопортландцемента. Его вводили в цементную систему в количествах 1, 3, 5% путем сухого смешения. В ходе эксперимента авторами было установлено, что в марочном возрасте образцы, содержащие микронный шлак, показали более высокие показатели по сравнению с бездобавочным цементом (пористость образцов снизилась до 8%,

прочность возросла до 33%). Однако в первые сутки твердения отмечается некоторое замедление набора прочности образцов, содержащих микронный шлак, особенно при введении 5% добавки, что связано с разбавлением цемента.

Проведенные исследования в работах [12,13] по стабилизации водных суспензий с помощью ультразвуковой обработки позволяют предположить получение более высоких значений прочностей образцов при введении в их состав ультрадисперсного шлака в виде суспензий, приготовленных с помощью ультразвуковой обработки. Температура дисперсионной среды не превышала  $t_{дс} = 25 \pm 2$  °С, ультразвуковую обработку суспензий проводили в течение  $\tau = 10 - 30$  мин при частоте колебаний 44 кГц.

В настоящей работе использовали ультрадисперсный шлак с размером частиц от 1 мкм до 5 мкм. Из данного шлака готовили водные суспензии с содержанием шлака 1% (10 г/л), 3% (30 г/л), 5% (50 г/л). Ультразвуковая обработка водных суспензий шлака проводилось на приборе УЗДН-1 при соблюдении условий режима диспергирования согласно описанной в работе [13].

Для установления агрегативной устойчивости частиц ультрадисперсного шлака подготовленные суспензии переливали в цилиндры  $V = 100 \text{ см}^3$  и наблюдали за процессом их седиментации. Исследования показали, что частицы шлака в 5%-суспензии стали оседать через 4 минуты после диспергирования, через 6 и 8 минут – частицы шлака в 3% - и 1%-суспензиях, соответственно. Зависимость скорости оседания частиц микронного шлака от их концентрации показана на рис. 1.

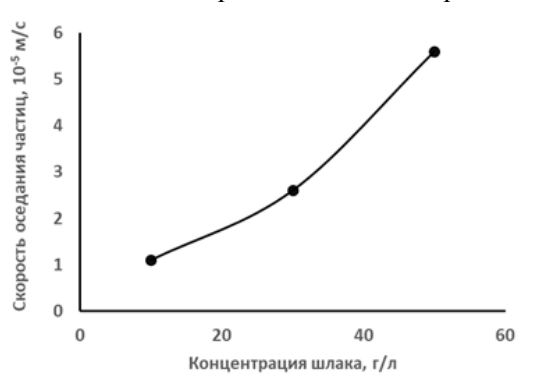


Рис. 1. Зависимость скорости оседания частиц от концентрации ультрадисперсного шлака

Из графика следует, что наиболее быстро коагуляция протекает в суспензии с концентрацией шлака 50 г/л (5%). Следовательно, менее агрегативно устойчива суспензия, содержащая в своем составе 5% микронного шлака.

Для защиты коллоидных частиц шлака от коагуляции был применен суперпластификатор на поликарбоксилатной основе. Его вводили в водную дисперсионную среду в количестве 0,5% вместе с ультрадисперсным шлаком, после чего суспензию подвергали ультразвуковой обработке. Полученными стабилизированными суспензиями шлака затворяли портландцемент марки 500 Д0 (ОАО «Подольск-Цемент»), и готовили образцы размером 20x20x20 мм, которые твердели в нормальных условиях. Физико-механические испытания образцов цементов проводили через 1, 3, 7 и 28 сут. На рис. 2 показана зависимость прочности образцов от времени гидратации.

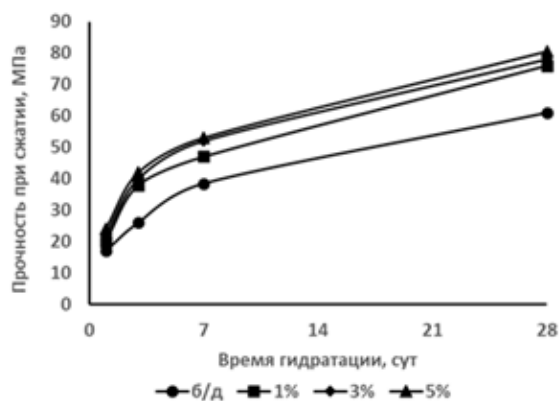


Рис. 2 Зависимость прочности образцов, содержащих стабилизированные суспензии шлака от времени гидратации

В ходе исследований установлено, что в 28 суток твердения прочность образцов, содержащих стабилизированные суспензии ультрадисперсного шлака, сопоставима с прочностью образцов, содержащих шлак в составе портландцемента, и составляет 24 – 31%. Однако в первые сутки твердения образцы, содержащие полимерно-водно-шлаковую суспензию, имеют значительный прирост прочности 39 – 50% по сравнению с бездобавочным цементом, что не наблюдается у образцов, содержащих шлаково-цементный состав.

Из всего выше изложенного можно сделать вывод, что ультрадисперсные шлаки оказывают положительное влияние на свойства цемента, повышая его прочностные свойства, и обуславливают формирование плотной структуры цементного камня. Пористость образцов затвердевшего цемента в возрасте 28 суток снижается на 21-23%.

Таким образом, подтверждено, что суспензия ультрадисперсного шлака подверженная совместному физическому (акустическая кавитация) и химическому (введение пластификатора) воздействию является максимально устойчивой. Устойчивость водной суспензии ультрадисперсного шлака обеспечивается электростатическим и структурно-механическим факторами агрегативной устойчивости.

Подтверждена возможность использования водно-полимерной суспензии ультрадисперсного шлака для повышения прочности, как в раннем, так и в марочном возрасте портландцемента. Прочность цементного камня со стабилизированным ультрадисперсным шлаком в первые сутки возросла на 39 -50% с 17 до 24 МПа, в марочном возрасте (28 суток) - на 34% с 61 до 80,5 МПа. Повышение физико-механических характеристик цементного камня с полимерно-водной суспензии шлака является актуальным с практической точки зрения.

#### Список литературы

1. Самченко, С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. Монография /С.В. Самченко – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>.
2. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Химия, состав и свойства специальных цементов // Материалы научно-практической конференции «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетия». Томск, 2000. № 1. С. 96-98.
3. Самченко С.В. Роль низкоосновных гидросиликатов кальция в синтезе прочности цементного камня // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых академических чтений РААСН. – Ч.1. – Белгород, 2001. С.469- 478.
4. Samchenko S.V., Krivoborodov Y.R., Zorin D.A. Minerals of expansive and non-shrinkage

sulfomineral cements MATEC Web of Conferences 106, 03006 (2017) DOI: 10.1051/mateconf/201710603006 SPbWOSCE-2016.

5. Potapova E.N., Krivoborodov Y.R., Kouznetsova T.V., Samchenko S.V. The new ecological materials using metakaoline // 17th International multidisciplinary scientific geoconference – SGEM 2017, Bulgaria, 2017. – vol. 17, issue 62. – pp. 327-334.

6. Samchenko, S.V. Krivoborodov Y.R., Burlov I.Y. Usage aluminiferous waste in the production of aluminatе cements // 17th International multidisciplinary scientific geoconference – SGEM 2017, Bulgaria, 2017. – vol. 17, issue 62. – pp. 465-472.

7. Potapova E.N., Krivoborodov Y.R., Kouznetsova T.V., Samchenko S.V. Usage of zeolite and volcanic tuffs at cement production // International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGFM/ Ecology, Economics, Education and Legislation Conference Proceedings/ Vol. II – Ecology and Environmental protection – 30 June – 6 July, 2016 – Albena, Bulgaria. – P. 887 – 894.

8. Самченко С.В., Зорин Д.А. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов // Техника и технология силикатов. 2006. Т.13. №2. С. 2 – 7.

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

10. Самченко С.В., Борисенкова И.В. Влияние одномикронного шлака на свойства цемента // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т.25. №6 (122). С.19-22.

11. Самченко С.В., Козлова И.В. Влияние высокодисперсных шлаков на свойства шлакопортландцемента // Строительство – формирование среды жизнедеятельности. XVI международная межвузовская научно-практ. конф. – М.: МГСУ, 2013. – С. 508 – 510.

12. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Стабилизация дисперсий углеродных нанотрубок при ультразвуковой обработке // Техника и технология силикатов. 2014. Т.21. № 3. С. 14 – 18.

13. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Стабилизация углеродных нанотрубок суперпластификаторами на основе эфиров поликарбоксилатных смол (Stabilization of Carbon Nanotubes with Superplasticizers Based on Polycarboxylate Resin Ethers) // Журнал прикладной химии. 2014. Т.87. № 12. С. 1795 – 1800 (Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87. № 12. pp. 1872 – 1876).

УДК 544.421.42:536.755

Преображенский И.И., Шаулов А.Ю.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СВЯЗОК

**Преображенский Илья Иванович**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: preo.ilya@yandex.ru;

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

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

**Шаулов Александр Юханович**, д.х.н., профессор, Российская академия наук Институт химической физики им. Н.Н.Семенова, Москва, Россия

*Существует множество вяжущих на основе неорганических соединений, которые нашли различное применение, благодаря их свойствам. В настоящей работе рассмотрены фосфатные вяжущие материалы получен композиционный материал, были определены прочностные характеристики материала и была исследована поверхность излома с помощью электронной микроскопии.*

**Ключевые слова:** композиционные материалы, фосфатные связующие, прочностные характеристики.

## SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF PHOSPHATE-BASED COMPOSITES

Preobrazhensky I.I., Shaulov A.Y.\*

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

\* Russian Academy Of Sciences Institute of chemical physics. N. N. Semenova, Moscow, Russia

*There are many binders based on inorganic compounds, which have found various applications, due to their properties. In this paper, phosphate binders were considered, strength characteristics were determined and the surface of the fracture was investigated by electron microscopy.*

**Keywords:** composite materials, phosphate binders, strength characteristics.

### Введение

Фосфатные вяжущие, по сравнению с цементами обычного типа, имеют более высокие значения прочности, большую термическую стойкость, лучшую адгезию. Разнообразие и универсальность вещественного и химического составов фосфатных вяжущих систем являются причиной постоянного интереса к их широкому использованию в различных технических целях.

Фосфатные связующие – это растворы фосфорных кислот и их солей..

Огнеупорность многих фосфатов имеет высокие значения. Большинство из них при нагревании разлагается с выделением фосфорного ангидрида и окисла металла, который образует в процессе эксплуатации «вторичную» керамическую связку за счёт спекания.

Наиболее высокие значения эти свойства принимают при использовании композиций на основе фосфатных вяжущих.

Композиционные материалы - это многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, углеродной, керамической или другой основы, так называемой матрицы, армированной наполнителями из волокон,

нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и другими.

Композиционные материалы являются современным видом строительных материалов, позволяющие благодаря аддитивности свойств получать материал с экстраординарными свойствами. Наиболее простыми композиционными материалами являются компоненты, армированные волокнами или сетками.

Целью настоящей работы является получение композиционного материала, основанного на алюмоборфосфатном вяжущем, армированном силикатным волокном, и исследование его свойств, а именно влияние температуры обжига на прочностные характеристики, исследование поверхности излома с помощью электронной микроскопии.

### Материалы и методы исследования

В работе были использованы следующие материалы: связующее АБФ (алюмоборфосфатное вяжущее), синтезированное в РАН ИФХ имени Н.Н. Семёнова; в качестве заполнителя использовался метакаолин; в качестве отвердителей магnezит природный (отвердитель медленный),

фенолкарбамидный олигомер смолы (отвердитель быстрый).

Состав связующего: АБФ – 56%, метакаолин – 18%, вода – 5%, магнезит природный – 16%, фенолкарбамидный олигомер смолы – 5%. В качестве армирующего компонента использовалось силикатное волокно.

**Синтез связующего для композиционного материала.** После взвешивания требуемого количества исходных материалов было произведено перемешивание в течение 15 мин. Образцы силикатного волокна были нарезаны длиной 15 см, шириной 5,5 см и были заклеены края.

**Синтез композиционного материала.** Для предотвращения адгезии к металлическому держателю используют тефлоновую плёнку. На образцы силикатного волокна с двух сторон наносят полученное связующее.

После нанесения была произведена сушка образцов при комнатной температуре в течение 1 часа, затем сушка при 40°C с вентилятором в течение 5 минут. После сушки образцы спрессовывают в 2 слоя. С помощью алмазного диска был произведён раскрой материала до получения образца размеров 5x1,3.

**Определение прочностных характеристик образца.** Образцы подвергли термообработке при 100, 300, 500 и 700 °C в течение 1 часа. Было проведено снятие диаграммы нагрузка-напряжение для термообработанных образцов на машине Lloyd instruments. Скорость деформации 1мм/мин, расстояние между опорами 30 мм.

На рис.1 представлена диаграмме нагрузка-напряжение.

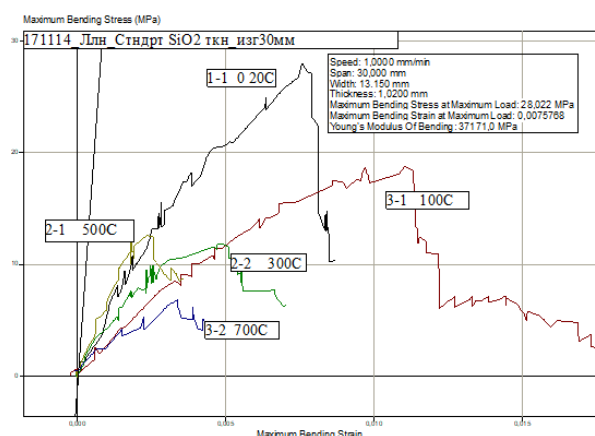


Рис. 2 Диаграмма нагрузка-напряжение

Из диаграммы видно, что разрушение материала носит хрупкий характер вследствие отсутствия зоны пластической деформации. В работе установлено, что максимальная прочность наблюдается у образца, не подвергавшегося термообработке, то есть при 20°C, и она равна

0,00847 мм/м, в то время как для образца, термообработанного при 700°C, она равна 0,00407 мм/м.

На рис.2 представлена зависимость максимальной деформации от температуры обжига.

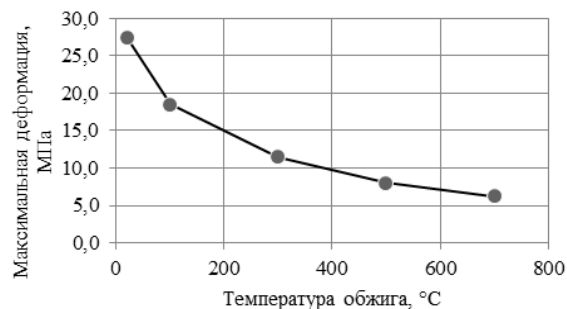


Рис. 3 Зависимость максимальной деформации от температуры обжига

Установлено, что с ростом температуры термообработки максимальная деформация уменьшается. Так при термообработке от 20 до 700°C максимальная деформация уменьшилась более, чем в 4 раза.

Таким образом, наиболее высокими физико-механическими характеристиками обладает композиционный материал, обработанный при 20°C и при 100°C. С повышением температуры термообработки физико-механические характеристики материала ухудшаются, его прочность и модуль упругости падают. Вероятно, что это связано с отсутствием взаимодействия между матрицей и армирующим компонентом, которое произошло вследствие отсутствия предварительного напряжения в армирующем компоненте.

**Электронная микроскопия.** Было произведено исследование микроструктуры композиционного материала, а именно взаимодействие между матрицей и армирующим компонентом, и структура контактной зоны. Анализ проводился на электронном микроскопе Jeol в центре коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Структура поверхности образцов, подвергшиеся термообработке при 100 и 300°C, представлена на рис. 3 - 4.

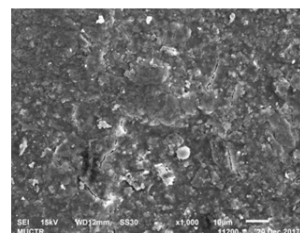


Рис. 3 Структура поверхности образца, термообработанного при 100°C

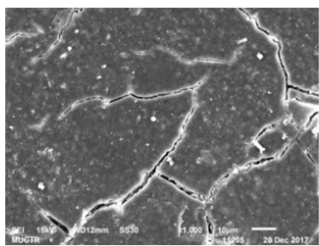


Рис. 4 Структура поверхности образца, термообработанного при 300°C

При повышении температуры на поверхности образцов наблюдается усадка. Причиной усадки при повышении температуры является переход аморфных частиц в кристаллические, имеющие большую плотность, появляются трещины и поры. Вероятно, что это влияет на уменьшение прочности образца. Установлено, что с увеличением температуры улучшается адгезия между фосфатным связующим и силикатным волокном. Также наблюдается у образцов, обработанных при температуре 300°C и выше, образование кристаллических фаз.

#### Выводы по работе

В результате работы был получен композиционный материал на основе фосфатного связующего, армированный силикатным волокном.

Установлено, что при повышении температуры прочностные свойства образца ухудшаются. Понижение прочности при повышении температуры может быть связано с появлением усадки образцов, связанной с переходом аморфных фаз в кристаллические и появлением трещин и пор.

#### Список литературы

1. Копейкин В.А. в кн.: «Материалы на основе металлофосфатов» Издательство «Химия», 1976, с. 14-18.
2. Уайгант Дж. Ф. в кн.: Процессы керамического производства. М., Издательский центр, 1960, с. 210-232.
3. Судакас Л.Г. в кн. «Фосфатные вяжущие системы», РИА «Квинтет», 2008, с. 44.
4. Гольинко – Вольфсон С.Л. и др. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. М. - Л., «Химия», 1968, с. 192;



УДК 661.842.455:61

Потапова Е.С., Свентская Н.В., Лукина Ю.С.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОКСИАПАТИТОВОГО ЦЕМЕНТА

**Свентская Наталья Валерьевна**, доцент кафедры Химической технологии композиционных и вяжущих материалов, кандидат технических наук, e-mail: [s.w.natali@mail.ru](mailto:s.w.natali@mail.ru)

**Потапова Елена Станиславовна**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Лукина Юлия Сергеевна**, доцент кафедры Стандартизации и инженерно-компьютерной графики, кандидат технических наук.

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

*Синтез и исследование гидроксипатитовых цементов являются перспективными направлениями современной медицины. В данной работе исследовано влияние пластифицирующей добавки "Реонол-40" на свойства гидроксипатитовых цементов. Оптимизировано содержание пластифицирующей добавки, приводящее к повышению прочности гидроксипатитовых цементов на 40-50 %.*

**Ключевые слова:** костная ткань, гидроксипатитовый цемент, пластифицирующая добавка, прочность.

## REGULATION MECHANICAL PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE CEMENT'S

Potapova E.S., Svetskaya N.V., Lukina Yu.S.

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

*Synthesis and study of properties of hydroxyapatite cement's are priority of modern medicine. In this study we investigated the influence of additive "Rheonol-40" on the properties hydroxyapatite cements. Optimized the content of the additive, resulting in increased strength hydroxyapatite cement's at 40-50 %.*

**Keywords:** bone tissue, hydroxyapatite cement, additive, mechanical properties.

### Введение

Переход к регенеративной хирургии требует разработки и создания принципиально новых композиционных материалов, активно взаимодействующих с физиологической средой, способных к ремоделированию костной ткани. Ряд костных имплантационных материалов, резорбирующихся под действием физиологических сред организма, ограничен материалами на основе трехкальциевого фосфата, низкоструктурированного карбоната апатита, биодegradирующих фосфатных и силикатных стекол, брyшитовых цементов.

Существуют огромное количество видов имплантационных материалов для костной ткани: биосовместимые микропористые полимеры, биокерамика, биостекло, биоцементы. Создание эндопротезов на основе данных материалов предполагает: получение изделия с заданным уровнем функциональных свойств, этап моделирования костного дефекта и этап изготовления готового изделия.

Применение в костно-пластической хирургии гидроксипатитовых цементов обусловлено их функциональностью и высокой технологичностью. По своему составу гидроксипатитовый цемент близок к минеральной составляющей костной ткани, способен к биорезорбции, участвует в процессах реминерализации костной ткани, обладает микропоровой структурой; в состав цемента могут

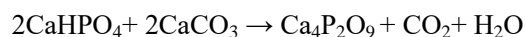
быть введены функциональные добавки, биологические агенты - белки, факторы роста. Гидроксипатитовые цементы просты в применении и технологичны, могут быть установлены непосредственно в костный дефект в виде пасты, подвергающейся последующему затвердеванию.

Целью работы является изучение влияния концентрации пластифицирующей добавки на основе полиакриловой кислоты «Реонол-40» на технологические, химические и механические свойства гидроксипатитового цемента.

### Методика проведения эксперимента

Для получения гидроксипатитовых цементов использовали компоненты: тетракальций фосфат  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  (ТТКФ) и дикальциевый фосфат  $\text{CaHPO}_4$  (ДКФ).

Тетракальций фосфат получали твердофазным методом, путем обжига смеси компонентов ДКФ и карбоната кальция при 1400 °С в течении 1 часа, согласно уравнению реакции:



Получение гидроксипатитовых цементов в данной работе проводили по реакции:



С целью сокращения сроков схватывания и твердения в состав всех цементных смесей вводили кристаллы гидроксиапатита в количестве до 1 % масс. Затворение цемента производили раствором  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  концентрацией 1 моль/л. С целью регулирования прочностных свойств в состав жидкости затворения вводили пластифицирующую

добавку «Реонол 40» в разных количествах. Состав исследуемых цементов представлен в табл. 1.

После формования были получены цементные балочки 4 разных составов, Состав 1.1 – контрольный без добавки «Реонол 40», образцы 1.2-1.4 в составе жидкости затворения содержали пластифицирующую добавку. Образцы хранились в воздушно-влажных условиях до проведения испытаний.

Таблица 1. Составы гидроксиапатитовых цементов

Серия	Состав компонентов							
	Порошковый компонент, г/100 г цементной смеси			Жидкость затворения				
	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	$\text{CaHPO}_4$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1 моль/л	«Реонол 40», мл/100 мл раствора $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
					0	0,8	1,6	2,4
1.1	72,18	26,82	1	+	+	-	-	-
1.2	72,18	26,82	1	+	-	+	-	-
1.3	72,18	26,82	1	+	-	-	+	-
1.4	72,18	26,82	1	+	-	-	-	+

Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементов проводили на малом приборе Вика.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М в режиме «на отражение» с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения; съемку производили на 7 и 28 сутки после затворения цемента.

Определение pH среды, находящейся в контакте с композиционными материалами выполняли на лабораторном иономере И-160М. Отношение массы навески цемента к массе дистиллированной воды составляло 1/10. Измерения pH контактной среды проводили в течении первых 2,5 ч. после схватывания, а также 1, 2 и 7 сут. пребывания образцов в дистиллированной воде.

Оценку изменения массы материалов проводили в дистиллированной воде с pH=6,6 на 1 - 14 сутки.

Прочность образцов определяли на разрывной машине РМ-0,5 после 7, 14 и 28 суток хранения.

Пористость полученных цементов определяли методом гидростатического взвешивания (насыщающая жидкость – керосин) на образцах, высушенных до постоянной массы на 7-е, 14-е и 28-е сутки.

### Результаты и их обсуждение

С увеличением содержания добавки «Реонол-40» в растворе жидкости затворения уменьшается В/Ц отношение с 57 до 55%. Увеличение содержания пластифицирующей добавки одновременно приводит к сокращению сроков схватывания цементов.

Рентгенофазовый анализ составов показал, что в образцах на 7-е сутки твердения присутствуют две минеральные фазы – гидроксиапатит и тетракальций фосфат. Пики тетракальций фосфата имели слабую интенсивность по отношению к пику гидроксиапатита, что свидетельствует о присутствии в материале остаточной непрореагировавшей фазы

ТТКФ. В срок 28 суток РФА показал присутствие в составе образцов единственной фазы гидроксиапатита кальция.

Оценка изменения массы материалов в срок 1-14 сут представлена на рис. 1. График изменения массы соответствует кривой насыщения и типичен для всех рассматриваемых составов, что свидетельствует о протекании в водной среде процессов гидратации гидроксиапатитового камня. При этом образцы с добавкой «Реонол-40» концентрацией 0,8 показывают наибольший прирост массы.

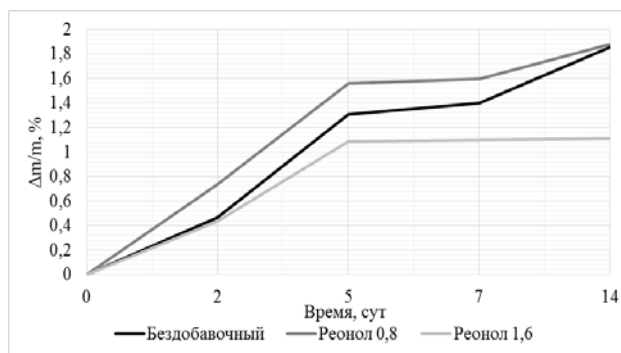


Рис. 1. График изменения массы балочек со временем.

Анализ изменения pH контактной среды свидетельствует, что в первые часы схватывания pH исследуемых составов находится на уровне 7,2-8. Исследование pH в срок до 14 суток свидетельствует о повышении значений до 7,8-9,2. Данные интервалы значений pH благоприятны для формирования в составе цементного камня конечной фазы гидроксиапатита.

Полученные образцы-балочки были испытаны на прочность на сжатие. Результаты испытания на 7, 14 и 28 суток представлены на рисунке 2. Со временем прочность на сжатие бездобавочного цемента уменьшается, в связи с этим и вводят пластифицирующую добавку. «Реонол-40» в

количестве 0,8 мл, добавленного в жидкость для затворения цемента, увеличил прочность образцов почти в два раза на 14 сутки (с 2,6 до 4,7 МПа). Концентрация добавки 1,6 и 2,4 мл показали худшие результаты, поскольку прочность образцов стала ниже прочности бездобавочных образцов. Таким образом, было установлено оптимальное содержание добавки «Реонол-40», соответствующее 0,8 мл/100 мл. раствора гидрофосфата натрия.

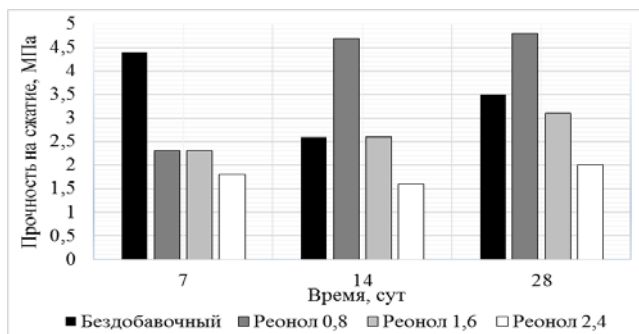


Рис. 2. Гистограмма изменение прочностных свойств образцов

Результаты исследования пористости представлены на рис. 3.

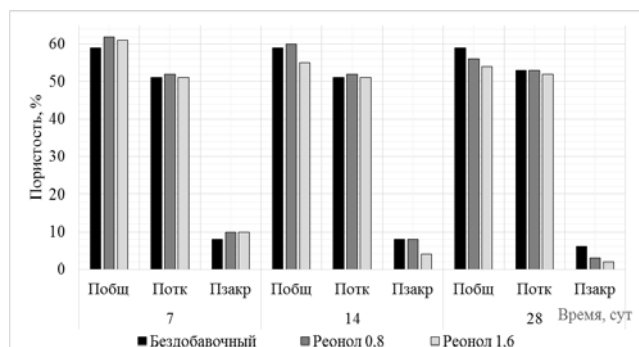


Рис. 3. Гистограмма изменения пористости цементного камня

Со временем, с увеличением концентрации пластифицирующей добавки значения общей,

открытой и закрытой пористости снижается для всех составов. Значения общей пористости находятся в пределах 54-62 %, открытой – 50-54 %, закрытой – 2-10 %, что свидетельствует о присутствии в материале значительной доли открытых пор, что обеспечивает инфильтрацию материала физиологическими средами организма и должно обеспечить достаточную остеоинтеграцию.

### Выводы

В работе получен гидроксиапатитовый цемент на основе порошковой смеси тетракальцийфосфата и дикальцийфосфата с добавлением жидкости затворения - раствора гидрофосфата натрия и пластифицирующей добавки «Реонол-40» различной концентрации. Наиболее высокие значения прочностных характеристик в серии образцов отмечены для составов с добавкой «Реонол-40» в концентрации 0,8 мл/100 мл  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (прочность при сжатии 4,8 МПа на 28 сутки, по сравнению с бездобавочным 3,5 МПа). Исследование изменения массы показывало, что с увеличением времени выдержки гидроксиапатитовых цементов в водной среде в период на 14 сутки происходит рост массы образцов, обусловленный процессами гидратации и присоединения молекул воды. Пористость уменьшается с увеличением концентрации пластифицирующей добавки, что ведет к увеличению прочностных характеристик.

### Список литературы:

1. Материалы для биологических применений, Учебно-методическое пособие. Саратов: СГУ, 2007 – 51 с.
2. Liu C.S, Shen W, Gu Y.F, Hu L.M. Mechanism of the hardening process for a hydroxyapatite cement // J Biomed Mater Res 1997. Vol. 35(1). P. 75–80.
3. Zhang J. et al. Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties // Acta Biomater 2013.

УДК 666.9-129.3.015

Савкина И.С., Попова Н.А., Лукин Е.С

## КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА БОРИД ЦИРКОНИЯ - КАРБИД ЦИРКОНИЯ НА СВЯЗКЕ ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Савкина Ирина Сергеевна**, студент 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: mrs.sirina@gmail.com;

**Лукин Евгений Степанович**, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Попова Нелля Александровна**, старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

*Получен композиционный материал состава борид циркония – карбид циркония. В качестве связки было выбрано соединения диоксида циркония  $ZrO_2$ . Изучено влияние соотношения соединений  $ZrB_2$ - $ZrC$  (90-10 масс.%; 80-20 масс.%; 70-30 масс.%) на свойства готового композита. Определены основные керамические свойства, а так же стойкость к окислению у данного материала. Сделан анализ выбора подходящей температуры спекания.*

**Ключевые слова:** ультравысокотемпературная керамика, карбид циркония, борид циркония, прочность, механические свойства, композиционный материал.

## ZIRCONIUM BORIDE/ZIRCONIUM CARBIDE-BASED CERAMIC WITH THE ADDITION OF ZIRCONIUM DIOXIDE

Savkina I.S., Lykin E.S., Popova N.A.

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

*In this work,  $ZrB_2$ - $ZrC$  based ceramic composite was sintered. The addition of  $ZrO_2$  was chosen. The influence of the  $ZrB_2$ - $ZrC$  compounds ratio (90-10 mass%, 80-20 mass%, 70-30 mass%) on the properties of the eventual composite was studied. The main ceramic properties, as well as oxidation resistance were determined. An analysis of suitable sintering temperature choice was made.*

**Key words:** ultrahigh temperature ceramic, zirconium boride, zirconium carbide, strength, mechanical properties, composite material.

В наши дни аэрокосмическая отрасль как никогда нуждается в новых ультравысокотемпературных материалах. Многочисленные детали различных двигательных систем ракет и самолетов (как твердотопливные, так и жидкотопливные) подвергаются не только экстремальным температурам, которые в совокупности могут превышать 3000°C, но и агрессивному воздействию химической среды топлива. При этом существует не так много материалов, чья температура плавления превышала бы 3000°C –  $ZrB_2$ (3245°C),  $ZrC$ (3530°C),  $HfB_2$ (3380°C),  $HfC$ (3890°C),  $HfN$ (3305°C),  $TiC$ (3250°C),  $NbC$ (3470°C)[1].

Диборид циркония – это бинарное неорганическое соединение бора и циркония с формулой  $ZrB_2$ . Диборид циркония обладает комплексом уникальных физико-механических свойств: высокая температура плавления, высокая теплопроводность, высокая твердость, стойкость к абразивному износу и в агрессивных средах, что позволило ему найти применение во многих отраслях промышленности[2].

Карбид циркония на данный момент является одним из самых многообещающих ультравысокотемпературных соединений. Помимо

высокой температуры плавления(3540°C), по отношению к остальным карбидам (например WC, HfC , TaC) карбид циркония обладает очень низкой плотностью – всего 6,73 г/см<sup>3</sup>, что позволяет широко применять его в авиационной и космической технике[3,4].

Выбранная добавка – диоксид циркония  $ZrO_2$  - является одним из самых тугоплавких оксидов металлов с температурой плавления 2715°C[5]. Помимо основного материала в производстве оксидной керамики, диоксид циркония активно применяется в качестве упрочняющей и экранирующей добавки в бескислородных композиционных материалах. Главным достоинством использования  $ZrO_2$  является его способность защищать композит от пагубного воздействия кислорода. Использование частично стабилизированной тетрагональной формы диоксида циркония позволяет значительно увеличить прочностные характеристики материала, а так же его трещиностойкость[6].

В данной работе рассматривается получение композиционного материала борид циркония – карбид циркония. В качестве связки и экранирующей добавки был выбран диоксид циркония  $ZrO_2$ . Основной целью данной работы

было выявить влияние соотношения ZrB<sub>2</sub>-ZrC на основные керамические свойства, а так же выбрать подходящую температуру обжига данных изделий. Для реализации поставленных задач было решено приготовить три различных состава композиционного материала. Составы приведены в таблице 1. Исходный размер порошка борид циркония составлял ~ 2мкм, а карбида циркония 60~70нм. Такая разница в размерах между ZrB<sub>2</sub> и ZrC не случайна – предполагалось, что введение нанопорошка карбида циркония позволит интенсифицировать процесс спекания и поможет снизить пористость и получить плотноспеченный материал.

Смешивание компонентов шихты производилось методом высокоэнергетического смешения на планетарной мельнице в течение 30 минут. В качестве среды был использован этиловый спирт с круглыми керамическими мелющими телами. Мокрое смешение необходимо для

исключения взаимного помола компонентов шихты, что возможно ввиду высокой твердости карбида кремния.

Формование и спекание образцов осуществлялось методом горячего прессования. Спекание проходило в графитовой форме в среде аргона. Каждый из трех составов спекался при трех температурах – 1750 и 1800°C соответственно, при давлении 25МПа. Все испытания проводились на сформованных и спеченных образцах в виде штабиков размером 60×8×8 мм. В ходе работы были получены образцы, различающихся друг от друга составом и/или температурой обжига. Были определены основные керамические свойства, измерена насыпная плотность (до обжига), средняя плотность и открытая пористость методом гидростатического взвешивания, а так же проведены испытания на определение механической прочности. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица 1. Составы получаемых композитов (масс.%)

Состав 1			Состав 2			Состав 3		
ZrB <sub>2</sub>	ZrC	ZrO <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	ZrC	ZrO <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	ZrC	ZrO <sub>2</sub>
90	10	-	80	20	-	70	30	-
60		40	60		40	60		40

Таблица 2. Основные свойства полученных образцов

Состав, масс.%	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура обжига, °C	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность, МПа
(90%ZrB <sub>2</sub> -10%ZrC)+40% ZrO <sub>2</sub>	1,83	1750	2,86	7,62	374 ± 5
		1800	6,78	5,86	188 ± 3
(80%ZrB <sub>2</sub> -20%ZrC)+40% ZrO <sub>2</sub>	1,74	1750	2,08	7,60	385 ± 7
		1800	6,35	5,28	261 ± 5
(70%ZrB <sub>2</sub> -30%ZrC)+40% ZrO <sub>2</sub>	1,60	1750	1,23	7,80	448 ± 3
		1800	5,45	5,93	161 ± 6

Из приведенных выше экспериментальных данных видно, что наиболее подходящей температурой спекания является 1750°C. Все образцы, спеченные при температуре 1800°C показали гораздо большие значения открытой пористости, что отрицательно сказывается на свойствах данного композита. Исходя из данных, а так же визуального осмотра полученных образцов можно сделать вывод, что при температуре 1800°C наблюдается явление пережога. Эти же предположения можно сделать исходя из данных об испытаниях на механическую прочность – все образцы, спеченные при 1800°C, показали худшие результаты. Так же стоит отметить, что увеличение

содержания карбида циркония в целом положительно сказывается на свойствах материала, способствуя значительному снижению открытой пористости и увеличивая прочностные характеристики.

Для определения стойкости к окислению образцы дважды подвергли нагреву с последующей выдержкой при заданных температурах. Исследования окислительной стойкости полученных композитов проводили в атмосфере «спокойного воздуха». Первый раз образцы нагревали до 1500C со скоростью 200 град/час с последующей выдержкой 1 час и медленным охлаждением. Второй раз образцы нагревали до

1700С со скоростью 200 град/час и последующей выдержкой 2 час и медленным охлаждением. Данные об изменении массы образцов приведены в таблице 3.

К сожалению, полученные данные нельзя назвать хорошими. Все образцы подверглись сильному окислению, а это значит, что использование их как функционального материала

невозможно. Вероятно, это связано с разницей в размерах порошков бориды циркония и карбида циркония. Несмотря на то, что наноразмер порошка ZrC позволил получить плотноспеченный материал, он оказался очень уязвим для окисления на воздухе, и добавки ZrO<sub>2</sub> не хватило, чтобы экранировать материал от разрушающего воздействия кислорода воздуха.

**Таблица 3. Изменение массы образцов при испытании на стойкость к окислению**

Состав, масс. %	Температура обжига, °С	Масса до окисления, гр	Масса после 60 минут, гр	Масса после 2 часа, гр	Изменение массы, масс. %
(90%ZrB <sub>2</sub> - 10%ZrC) + 40% ZrO <sub>2</sub>	1750	1,5872	1,6032	1,6213	+2,15
	1800	1,2717	1,2735	1,2802	+4,67
(80%ZrB <sub>2</sub> - 20%ZrC) + 40% ZrO <sub>2</sub>	1750	1,5227	1,5403	1,5591	+2,39
	1800	1,2626	1,2664	1,2702	+5,60
(70%ZrB <sub>2</sub> - 30%ZrC) + 40% ZrO <sub>2</sub>	1750	2,3040	2,3472	2,3769	+3,16
	1800	2,1001	2,1071	2,1167	+6,79

### Заключение

Таким образом, в данной работе было установлено, что для гомогенизации шихты, содержащей субмикронные и нанопорошки, необходимо высокоэнергетическое мокрое смешение в присутствии ПАВ. Оптимальной температурой горячего прессования (давление прессования 25МПа) для композитов составов 90%масс. ZrB<sub>2</sub> – 10%масс. ZrC; 80%масс. ZrB<sub>2</sub>-20%масс. ZrC; 70%масс. ZrB<sub>2</sub>-30%масс. ZrC , с добавкой 40%масс. ZrO<sub>2</sub> является 1750°С . Было выявлено влияние разного концентрационного количества карбида циркония на термомеханические свойства композиционного материала. Составы, содержащие высокодисперсный порошок карбида циркония более 20 масс.% довольно сильно подвержены окислению, а следовательно, они не удовлетворяют условиям, предъявляемым к ультравысокотемпературной керамике. Данные составы не подходят для использования в аэрокосмических исследованиях. Однако эта система продолжает представлять большой интерес в данной сфере исследований.

### Список литературы

1. И.Ю. Келина, А.С. Шаталина, Л.А. Чевыкалова, И.Л. Михальчик, А.В. Аракчеев. Состояние и перспективы разработки ультравысокотемпературных керамических

материалов для применения в гиперзвуковых авиакосмических объектах // Журнал авиационная промышленность. 2011. №1. С. 40-45.

2. О.Л. Хасанов, И.А. Шулупов, В.В. Полисадова, А.А. Качаев, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева.

ОЖЕ-спектроскопия механоактивированных порошков диборида циркония // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. №2.С.131-136

3. S.P. Lee, H.K. Yoon, J.S. Park, Y. Katoh, A. Kohyama. Processing and properties of SiC and SiC/SiC composite materials by melt infiltration process.2003.№8-9. P. 1833-1838.

4. Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, Е.А. Максимовский, А.В. Ухина, Т.М. Крутская, О.В. Нецкина, В.В. Кузнецова. Синтез высокодисперсного порошка карбида циркония с использованием нановолокнистого углерода // Научный вестник НГТУ.2015.Т.60.№ 3.С. 192–205

5. T. Wang, Q.Yu, J.Kong, C.Wong. Synthesis and heat-insulating properties of yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub> hollow fibers derived from a ceiba template // Ceramics International. 2017. V. 43. №12. P. 9296-9302.

6. M.K. Dehdashti. Improving the oxidation resistance of diboride-based ceramics // Doctoral Dissertations. Missouri university of science and technology. 2014. 152 p.



УДК 666.946.2

Сатыбалдиев А.К., Кривобородов Ю.Р.

## СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГИПСА

**Сатыбалдиев Арген Кененбаевич**, студент 4 курса кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, e-mail : [argen.kenenbajj4@gmail.com](mailto:argen.kenenbajj4@gmail.com);

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

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

*Изучено влияние вещественного состава сульфоалюминатного цемента на прочностные и деформационные свойства цементного камня. Установлено, что при содержании гипса в составе цемента до 5-7 масс. % прочность камня повышается, а при большем содержании сульфата кальция увеличивается расширение, но снижаются прочностные характеристики. При оптимальном содержании гипса (10 масс. %) сульфоалюминатный цемент имеет и высокие прочностные характеристики, и необходимую величину расширения для эффективного омоноличивания сборных железобетонных конструкций.*

**Ключевые слова:** сульфоалюминатный клинкер, вещественный состав цемента, прочность камня, деформационные свойства.

## PROPERTIES OF SULFOALUMINOUS CEMENT WITH DIFFERENT CONTENT OF GYPSUM

Satybaldiev A.K., Krivoborodov Y.R.

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

*The influence of the material composition of sulphoaluminous cement on the strength and deformation properties of cement stone was studied. It was found that with a gypsum content of up to 5-7 wt. percentage the strength of the stone increases, and with a higher content of calcium sulphate, the expansion increases, but the strength characteristics decrease. At the optimum content of gypsum (10 mass %), the sulphoaluminous cement has both high strength characteristics and the necessary expansion value for effective monolithic of precast concrete structures.*

**Keywords:** sulfoaluminous clinker, material composition of cement, stone strength, deformation properties.

Опыт омоноличивания сборных конструкций растворами и бетонами на основе обычного портландцемента показывает, что при этом не достигается необходимая монолитность вследствие усадки цементного камня в процессе схватывания и твердения. В местах соединения с бетонными поверхностями нарушается сцепление из-за трещин, образующихся вследствие усадки. Вода, проникающая в эти трещины, при атмосферном воздействии особенно при попеременном замораживании и оттаивании вызывает дальнейшее разрушение материала, что приводит к нарушению монолитности всего сооружения.

С целью снижения усадочных деформаций варьируют составом бетона, водоцементным отношением, разновидностью заполнителей, температурными и влажностными условиями твердения. Однако наиболее эффективным способом решения проблем усадочных деформаций является использование цементов, компенсирующих усадочные деформации цементного камня и бетона [1].

На протяжении многих лет исследования многих ученых были направлены на поиск ответа, как же избежать усадки цементного камня, как обеспечить расширение цементного камня при твердении,

которое бы компенсировало усадку, какие силы обуславливают это явление. В идеале было бы желательно достичь расширения, равного усадке в любой заданный момент твердения цементного камня. Однако сложные химические, физические и физико-химические процессы, обуславливающие объемные изменения гидратационной структуры цемента, не позволяют прогнозировать величину химической усадки, поэтому предусматривается некоторое превышение деформаций расширения цементного камня над усадкой.

Предложено несколько теорий, объясняющих расширение цементного камня при твердении. Одни ученые считают, что расширение цементного камня вызвано образованием высокодисперсных частиц гидросульфоалюмината кальция (ГСАК), которые появляются в результате взаимодействия раствора гипса с алюминатами кальция в твердой фазе. Формирование структуры протекает в два этапа. На первом этапе формируется каркас кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания между кристалликами, на втором этапе новые кристаллизационные контакты не образуются, а происходит обрастание уже имеющегося каркаса. Если кристаллический скелет структуры не сплошной, а представлен отдельными

блоками, то в камне возможно протекают процессы усадки или набухания (расширения) без нарушения целостности камня и уменьшения прочности [2]. Ряд исследователей [3] связывали расширение с переходом моносульфатной формы гидросульфалоумината кальция в высокосульфатную форму. При взаимодействии  $C_4AH_{13}$  с гипсом образуется моносульфат, который затем перекристаллизовывается в трехсульфатную форму, что и вызывает расширение цементного камня. К существенному недостатку приведенной гипотезы относится отсутствие доказательства перехода моносульфатной формы гидросульфалоумината кальция в трехсульфатную и образования моносульфоалюмината кальция в цементном камне в начальный период его твердения. Т. В. Кузнецовой [4] установлено, что расширение цементного камня вызывается увеличением объема твердой фазы в процессе гидратации, причем той ее части, которая не в состоянии разместиться в поровом пространстве твердеющей системы. Образующаяся твердая фаза воздействует на окружающую среду, и, если она в состоянии уплотниться или переместиться, то расширение гидратационной структуры не происходит. Если окружающая среда не способна уплотниться, то увеличивающаяся в объеме твердая фаза вызывает внутреннее напряжение, приводящее к расширению цементного камня. В зависимости от условий, определяющих кинетику образования гидросульфалоумината кальция в период гидратации цемента, структура может упрочняться, расширяться и даже разрушаться [5].

Образование гидросульфалоумината кальция трехсульфатной формы возможно при взаимодействии алюминатов кальция с водой в присутствии гипса, однако большая скорость образования этtringита наблюдается при гидратации безводного сульфалоумината кальция. Поэтому учеными была разработана технология сульфалоуминатного клинкера [6-8].

Сульфалоуминатный клинкер (САК) представляет собой продукт обжига смеси, рассчитанной на получение в его составе сульфалоумината кальция  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$  ( $C_3A_3C\bar{S}$ ),  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ,  $2CaO \cdot SiO_2$  ( $C_2S$ ).

В качестве сырьевых материалов для получения САК используют известковый компонент, гипс и материалы, содержащие не менее 35%  $Al_2O_3$ . Расчет сырьевой смеси производится по двум модулям: сульфатному  $S_0$  и алюминатному  $A_0$ .

Большое влияние на свойства цемента оказывает соотношение компонентов в нем. В зависимости от количества введенного расширяющегося компонента (сульфоалюминатного клинкера) цемент может быть безусадочным или расширяющимся. Самонапряжение и линейное расширение цемента находятся в прямой зависимости от гипса в цементе. Увеличение его количества в цементе обуславливает значительное повышение величины расширения и самонапряжения. Для получения плотной и прочной

структуры цементного камня необходимо оптимизировать вещественный состав цемента.

В связи с этим целью работы было установление оптимального количества гипса в составе сульфалоуминатного цемента.

В работе использовали:

- сульфалоуминатный клинкер (АО «Подольск-Цемент»);
- природный гипсовый камень Новомосковского месторождения.

Химический состав используемых материалов представлен в табл. 1

Таблица 1 – Химический анализ сульфалоуминатного клинкера

ППП	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>
0,55	10,90	22,9	4,22	54,54	1,67	3,22

Приготовление цементов осуществляли смешением отдельно измельченных в лабораторной мельнице МБЛ сульфалоуминатного клинкера и гипсового камня до дисперсности, характеризующей удельной поверхностью  $\sim 350 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

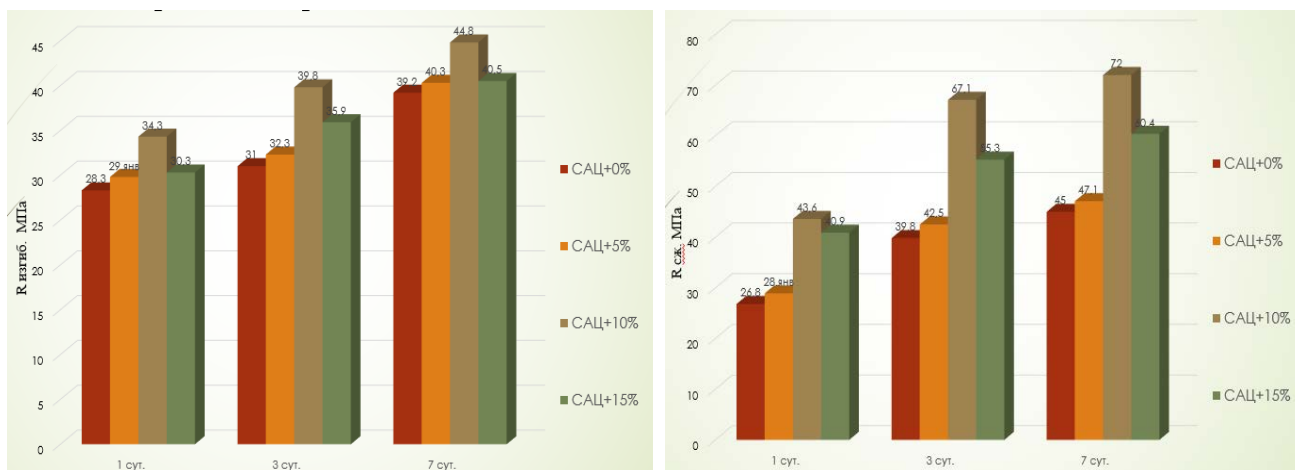
Образцы-балочки размером 1x1x3 см формовались из цементного теста при В/Т соответствующем нормальной густоте (табл. 2). Приготовленные образцы твердели в воздушно-влажностных условиях, и расформовывались через 24 часа, затем помещались в воду для последующего твердения.

Таблица 2 – Нормальная густота сульфалоуминатного цемента с различным содержанием гипса

Содержание гипса, %	0%	5%	10%	15%
Нормальная густота, %	25	26	28	29
Сроки схватывания, мин				
	начало	20	19	16
конец	40	38	24	20

Определение прочностных характеристик цементного камня при изгибе осуществлялось на испытательной машине Р-05 (погрешность измерений составляет  $\pm 0,1$  МПа). Определение прочности на сжатие производилось на гидравлическом прессе П-10 (погрешность измерений составляет  $\pm 0,2$  МПа). Испытания проводились на 1, 3, и 7 сутки твердения на шести образцах-балочках размером 1x1x3 см, прочность на сжатие – соответственно на двенадцати половинках этих же образцах. Определение линейного расширения осуществляли по стандартной методике.

Результаты испытаний представлены на рис. 1 и в табл. 3.



**Рисунок 1** – Прочностные характеристики сульфоалюминатного цемента с различным содержанием гипса (правый рисунок – прочность при изгибе; левый – прочность при сжатии).

**Таблица 3** – Деформационные свойства сульфоалюминатного цемента с различным содержанием гипса

Состав цементов, масс. %		Линейное расширение, %, в возрасте, сут (водное хранение)		
САК	Гипс	2	3	7
100	0	0,05	0,15	0,45
95	5	0,25	0,65	1,15
90	10	0,35	0,85	1,68
85	15	0,57	1,19	2,32

### Выводы

В результате работы установлено, что при увеличении концентрации добавки гипса в сульфоалюминатном цементе:

- увеличивается нормальная плотность цементного теста;
- уменьшается время начала и конца схватывания;
- повышаются прочностные характеристики материала в первые сроки твердения при концентрации гипса до 10 масс. %;
- увеличивается линейное расширение цементного камня, что связано с образованием гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы;
- оптимальное содержание гипса в составе цемента является 10 масс. %, при этом сохраняются высокие прочностные характеристики и достаточно высокие значения линейного расширения.

### Список литературы

1. Кузнецова Т.В. Аллюминатные и сульфоаллюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.
2. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Состав и свойства расширяющихся цементов: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 54 с.
3. Михайлов В.В., Литвер С.Л.
4. Кузнецова Т.В. Химия и технология расширяющихся и напрягающих цементов. – М.: ВНИИЭСМ, 1980. – 60 с.
5. Самченко, С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. Монография / С.В. Самченко – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>.
6. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров: аналит. обзор. Серия 1. Цементная промышленность. – М.: ВНИИЭСМ 1991. – 55 с.
7. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе: монография. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 120 с.
8. S.V. Samchenko, Y.R. Krivoborodov, D.A. Zorin. Minerals of expansive and non-shrinkage sulfomineral cements // MATEC Web of Conferences, SPbWOSCE-2016 “SMART City” 2017. – EDP Sciences, 2017. – С. 03006-03011

УДК 666.9.035

Сапронов А.О., Потапова Е.Н

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОТИВОМОРОЗНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

**Сапронов Антон Олегович**, студент 4 курса кафедры химической технологии вяжущих веществ и композиционных материалов, e-mail: sapronovantonio@gmail.com

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

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

*В настоящее время остро стоит проблема зимнего строительства и бетонирования при отрицательных температурах. Для обеспечения процесса гидратации вводятся специальные противоморозные добавки, которые также могут обладать пластифицирующими и ускоряющими твердение свойствами.*

**Ключевые слова:** портландцемент, противоморозные добавки, твердение цемента.

## STUDY THE INFLUENCE OF ANTIFREEZE ADMIXTURES TO PROPERTIES OF CEMENT

Sapronov A.O., Potapova E.N.

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

*There is actual problem in the winter constructing and concreting in the negative temperature conditions. The special antifreeze additives are using for the process of hydration. They also can have plasticizing and accelerating hardening properties.*

**Keywords:** portland cement, antifreeze additives, cement hardening

Россия является страной с неблагоприятными и сложными условиями для строительства. Зима, длящаяся даже в европейской части страны несколько месяцев, вносит существенные коррективы в строительные процессы.

С понижением температуры (отрицательной) процентное содержание льда в твердеющем цементном камне увеличивается, а жидкости – уменьшается. В этот момент в бетоне происходят структурные изменения, прежде всего, за счет увеличения объема воды, переходящей в лед. Замерзая в бетоне, вода увеличивается в объеме и создает внутривнутреннее давление.

Гидратация цемента и твердение бетона на морозе находятся в прямой зависимости от содержания в них жидкой фазы. Замерзание жидкой прерывает процесс гидратации цемента, а также нарушает физическую структуру цементного камня, особенно сцепление его с заполнителем. [1]

Чем раньше происходит замерзание бетона, тем больше потери прочности, увеличение водопроницаемости и уменьшение морозостойкости

Противоморозные добавки занимают важное место среди других добавок в бетон. Они нашли широкое применение при возведении монолитных и сборно-монолитных бетонных и железобетонных конструкций и сооружений, монолитных частей сборно-монолитных конструкций, включая бетонирование в скользящей опалубке, для замоноличивания стыков сборных

конструкций и при изготовлении сборных бетонных и железобетонных конструкций в условиях строительных площадок и полигонов при установившейся температуре наружного воздуха или грунта ниже +5 °С и минимальной суточной температуре ниже 0 вплоть до -30 °С (температура бетона, при которой он с некоторыми противоморозными добавками, хотя и медленно, но систематически набирает прочность за счет гидратации цемента, составляет -25 °С).

Введение противоморозных добавок - технологически наиболее простой, удобный и экономически выгодный способ зимнего бетонирования. Этот способ в 1,2-1,4 раза экономичнее, чем способ паро-прогрева и бетонирования с предшествующим ограждением сооружения и его утеплением изнутри и в 1,3-1,5 раза экономичнее электропрогрева и электрообогрева.

Зимнее бетонирование с противоморозными добавками не исключает применения и других добавок: газообразующих и воздухововлекающих, призванных повысить морозостойкость бетона, добавок, снижающих водопотребность, и суперпластификаторов.

Современные противоморозные добавки часто являются комплексом, сочетающим в себе различные виды добавок. Так же возможно сочетание использования добавок с различными видами прогрева бетона, подогревом воды [2]

**Экспериментальная часть.** Для работы был взят портландцемент ЦЕМ I 52,5Н и жидкие противоморозные добавки Sika Antifreeze FS-1 и Sika Antifreeze N9 в диапазоне концентраций рекомендованном производителем.

Бездобавочный портландцемент (состав 1) имеет нормальную густоту 36% (табл. 1). Ввод противоморозной добавки Sika Antifreeze FS-1 содержанием до 1% (составы 2 и 3) не влияет на нормальную густоту. Ввод 2,5% добавки (состав 6) снижает нормальную густоту до 33%.

**Таблица 1. Зависимость нормальной густоты и сроков схватывания от содержания добавок**

Состав	Добавка	Содержание %	Нормальная густота %	Сроки схватывания	
				начало мин	конец мин
1	-	-	36	20	150
2	Sika Antifreeze FS-1	0,5	36	18	95
3		1	36	16	90
4		1,5	35	14	70
5		2	34	10	55
6		2,5	33	4	50
7		Sika Antifreeze N9	0,5	34	7
8	1		32	7	80
9	1,5		30	6	40
10	2		29	4	35
11	2,5		27	7	60
12	3		27	8	75
13	3,5		26	15	100
14	4		26	25	120

Противоморозная добавка Sika Antifreeze N9 значительно снижает нормальную густоту. Уже при вводе 0,5% (состав 7) добавки нормальная густота уменьшается до 34%, а при содержании добавки свыше 3% (составы 13 и 14) нормальная густота падает до 26%.

Бездобавочный портландцемент (состав 1) начинает схватываться через 20 мин после затворения. Конец схватывания наступает через 150 минут.

Введение в цемент противоморозной добавки Sika Antifreeze FS-1, содержанием до 2% ускоряет схватывание на несколько минут (составы 2-5). Введение 2,5% (состав 6) добавки приводит к значительному уменьшению времени начала схватывания – до 4 минут.

Увеличение содержания добавки так же ведет к уменьшению времени конца схватывания. Для содержания состава 7, содержащего 0,5% добавки

оно составляет 95 минут, а для состава 6, содержащего 2,5% добавки – 50 минут.

Противоморозная добавка Sika Antifreeze N9 действует, как ускоритель схватывания. Для содержания добавки до 2 % (составы 7-10) приводит к снижению сроков схватывания до 4 минут. Дальнейшее увеличение содержания добавки до 4% приводит к росту времени начала схватывания до 15 мин (состав 14).

Динамика изменения конца схватывания в зависимости от содержания введенной добавки совпадает с динамикой изменения начала схватывания. Так для составов 7-8 конец схватывания происходит через 80 минут, наименьшее время схватывание (35 минут) имеет состав 10, содержащий 2% добавки. Увеличение содержания добавки до 4 % (состав 14) приводит к увеличению времени конца схватывания до 105 мин. Для сохранения технологических свойств при ранних сроках начала схватывания следует использовать дополнительно добавки-замедлители.

Для твердения при отрицательных температурах важно ускорение процессов гидратации цемента, которое характеризуется быстрым набором прочности. В качестве основной качественной характеристики эффективности добавки были выбраны показатели прочности на 1 сут, когда набор прочности особо важен и регламентированная прочность на 28 сут.

При введении добавки Sika Antifreeze FS-1 наибольшую прочность при сжатии на 1 сут имеют составы 3 и 4, содержащие 1% и 1,5% добавки соответственно, имеющие прочность при сжатии 54-55 МПа, в то время как бездобавочный цемент (состав 1) имеет прочность при сжатии порядка 30 МПа.

По прочности составов на 28 сут все составы, содержащие добавку, уступают бездобавочному (состав 1), имеющему прочность на сжатие на 28 сут 90,2 МПа. Наибольшую прочность на 28 сут имеют составы 2-5, имеющие прочность 79,8-83,2 МПа

При введении добавки Sika Antifreeze N9 наибольшую прочность при сжатии на 1 сут имеют составы 11 и 12 (61,9 МПа и 57,2 МПа), содержащие 2,5-3% добавки. Состав 7, содержащий 0,5% добавки на 1 сут превосходит бездобавочный состав 6, но уступает в прочности составам с большим содержанием. При увеличении содержания добавки до 2,5% ранняя прочность нарастает, однако дальнейшее увеличение содержания добавки ведет к последовательному снижению прочности. Тем не менее все составы на 1 сут твердения значительно опережают прочности бездобавочный состав.

Наивысшую прочность при сжатии на 28 сут, равную 106,5 МПа показывает состав 13. Высокую прочность, превышающую прочность бездобавочного цемента, так же показывают составы 11, 12, 14. Прочностные характеристики остальных составов, содержащих добавку, уступают результатам испытаний бездобавочного состава, но не значительно, так как образцы имеют прочность 80

МПа и выше. Зависимости, установленные при испытаниях при сжатии, совпадают с результатами испытаний при изгибе. (рис1, рис2)

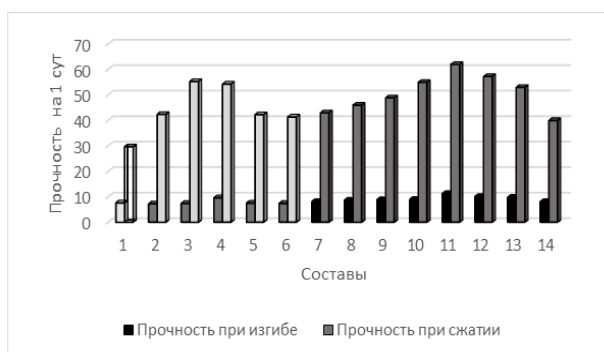


Рисунок 1. Влияние добавок на прочность цемента (1 сут)

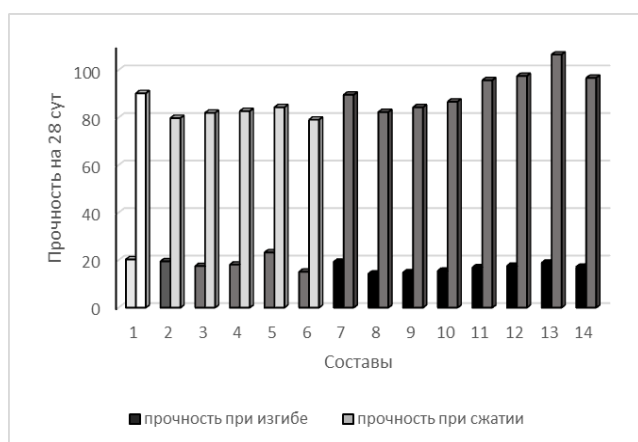


Рисунок 2. Влияние добавок на прочность цемента (28 сут)

**Выводы.** Использование противоморозных добавок уменьшает сроки схватывания цемента и значительно ускоряет набор прочности цемента в ранние этапы твердения. Противоморозная добавка Sika Antifreeze FS-1 оказывает невысокий пластифицирующий эффект. Оптимальное содержание добавки, обеспечивающее максимально высокую раннюю прочность, лежит в диапазоне 1-1,5%. Применение добавки может снижать прочность на 28 сут по сравнению с бездобавочным цементом, при твердении составов при положительных температурах.

Добавка Sika Antifreeze N9 обладает высокими пластифицирующими свойствами, снижает водоцементное отношение, что предположительно ведет к увеличению морозостойкости, коррозионной стойкости и способствует крайне быстрому набору прочности. Оптимальное содержание добавки лежит в диапазоне 2,5-3,5%. Составы с таким содержанием гарантированно опережают по всем прочностным показателям бездобавочный состав.

#### Список литературы

1. В. С Рамачандран, Р. Ф Фельдман, М. Коллерпарди и др. Добавки в бетон: справочное пособие [Под ред. В.С Рамачандрана] // М.: Стройиздат, 1988. – С. 382 – 433.
2. Гныря, А.И. Технология бетонных работ в зимних условиях [Текст] : учеб. пособие / А.И. Гныря, С.В. Коробков. – Томск: Изд-во Том. гос. ар-хит.-строит. ун-та, 2011, – С. 124 - 153.
3. Бутт Ю.М., Тимашев В.В/ Портландцемент Стройиздат, 1974, - С. 233 - 276



УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

Сенина М.О., Лихачева Е.С., Бойко А.В., Педченко М.С., Лемешев Д.О.

**СИНТЕЗ КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ****Сенина Марина Олеговна**, аспирант 3 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: snnmarina@rambler.ru**Лихачева Елена Сергеевна**, обучающийся группы Н-46 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров**Бойко Алена Викторовна**, обучающийся группы Н-46 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров**Педченко Мария Сергеевна**, обучающийся группы ЗДО-51 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров**Лемешев Дмитрий Олегович**, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

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

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

*Рассмотрена актуальность разработки технологии создания прозрачной керамики на основе алюмомагнезиевой шпинели. Методом термического синтеза получен прекурсор шпинели. Показано влияние фазового состава порошка шпинели и спекающей добавки на свойства керамики.***Ключевые слова:** прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагнезиевая шпинель, синтез шпинели, спекающие добавки.**SYNTHESIZING OF CERAMICS OF MAGNESIUM-ALUMINATE SPINEL WITH SINTERING ADDITIVE**

Senina M.O., Likhacheva E.S., Boyko A.V., Pedchenko M.S., Lemeshev D.O.

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

*The relevance of the development of technology for creating transparent ceramics based on aluminum magnesium spinel were considered. The spinel precursor has been obtained by the method of thermal synthesis. The influence of the phase composition of the spinel powder and the sintering additive on the properties of ceramics is shown.***Key words:** transparent ceramics, optical ceramics, magnesium-aluminate spinel, spinel synthesis, sintering additives.

В современных технологиях все больше внимания уделяется проблеме создания материалов, которые обладают целым комплексом функциональных свойств. В частности, интерес представляют материалы броневое назначения, в которых помимо высоких механических характеристик необходима частичная или полная прозрачность в заданном диапазоне спектра. Актуальным является направление развития технологии керамических броневых изделий. В данном направлении на настоящий момент достаточно хорошо изучены технологии создания оптически прозрачной керамики из оксинитрида алюминия и поликристаллического оксида алюминия.

Вышеуказанная керамика обладает высокими эксплуатационными показателями (табл. 1), однако технология ее изготовления является энергозатратной и дорогостоящей, так как для получения требуется использования процессов горячего прессования (ГП) и горячего изостатического прессования (ГИП) при высоких температурах.

На сегодняшний день прозрачная поликристаллическая керамика на основе алюмомагнезиевой шпинели (АМШ) является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления прозрачной брони.

**Таблица 1 - Физические свойства некоторых керамических материалов [1].**

Материал	Прочность, МПа	Твердость по Кнуппу, кг/мм <sup>2</sup>	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/мл	Температура плавления, К
Алон	300	1950	323	3,68	2425
Сапфир	700	1500-2200	345-386	3,98	2300

Алюмомагнезиальная шпинель – бинарное термодинамически устойчивое соединение с кубической кристаллической структурой. Она имеет высокий уровень светопропускания в обширном диапазоне излучений с длиной волны от 180 до 5000 нм, который включает 3 области: ультрафиолетовую (180-400 нм); видимую (400-700 нм) и инфракрасную (740-5000 нм). Шпинель имеет заметное преимущество по сравнению с поликристаллическим сапфиром и  $AlON$  в диапазоне 4500-5500 нм, области, которая имеет особое значение для поисковых систем и систем электрооптической визуализации. Также шпинель обладает высокой термостойкостью, химической стойкостью по отношению к агрессивным средам, температурой плавления выше  $2100^{\circ}C$ . [2, 3]. Кроме того, керамика из  $MgAl_2O_4$  имеет значительное преимущество перед  $AlON$  вследствие большей доступности исходных порошков и меньшей температуры горячего изостатического прессования, в процессе которого происходит спекание [4].

При синтезе шпинели с повышением температуры выше  $1000^{\circ}C$  состав шпинелей существенно меняется. Возникает так называемая  $\gamma$ -нестехиометрия: алюмомагнезиальная шпинель обогащается довольно значительным избытком  $Al_2O_3$  [5]. Оксид алюминия обладает хорошей растворимостью в алюмомагнезиальной шпинели с образованием широкого ряда твердых растворов от  $MgO \cdot Al_2O_3$  до  $MgO \cdot 5Al_2O_3$  (рис. 1) [6].

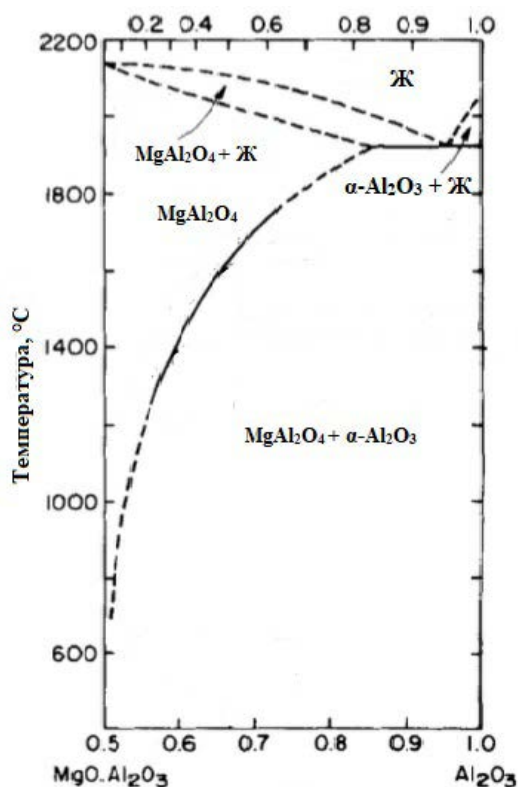


Рис.1 – Фазовая диаграмма системы  $MgO \cdot Al_2O_3 - Al_2O_3$

Получение прозрачной керамики невозможно при несоблюдении многих факторов. Одним из требований при создании прозрачного

керамического материала является его монофазность, наличие же посторонней фазы влечет за собой отсутствие высокого уровня светопропускания в виду различия показателей преломления разных фаз и рассеяния света.

Однако, авторами работы [7] показано получение прозрачной керамики из алюмомагнезиальной шпинели с избытком оксида алюминия ( $MgO \cdot nAl_2O_3$ ,  $n = 1,05-2,5$ ). Светопропускание составило 84%. Следует отметить, что в данной работе применялось горячее изостатическое прессование.

Альтернативой процессам ГП и ГИП является спекание в вакууме, которое является более энергоэффективным.

В настоящей работе исследовалось спекание керамики из алюмомагнезиальной шпинели в среде вакуума.

Исходными материалами являлись карбонат магния, гидроксид алюминия и оксид бора.

Предварительный синтез порошка  $MgAl_2O_4$  осуществлялся методом термического синтеза из смеси карбоната магния и гидроксида алюминия при температуре  $1200^{\circ}C$ .

По данным рентгенофазового анализа основной фазой полученного порошка является алюмомагнезиальная шпинель. Наблюдается также присутствие оксида алюминия в фазе корунда (рис. 2).

Данные РФА подтверждаются фотографиями микроструктуры порошка, на которых видно присутствие гексагональных кристаллов  $Al_2O_3$  (рис. 3).

Спекание керамики из алюмомагнезиальной шпинели до практически беспористого состояния, что также является обязательным для получения прозрачного материала, невозможно без применения спекающих добавок. В качестве такой добавки был выбран оксид бора, который образует на начальных стадиях расплав и тем самым интенсифицирует процесс жидкофазного спекания, а при повышении температуры испаряется.

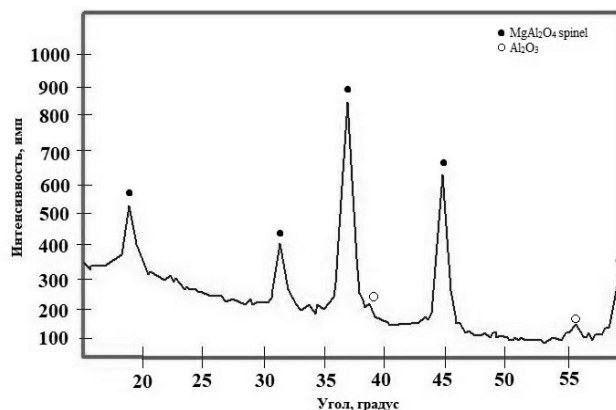


Рис.2 – Рентгенофазовый анализ полученного порошка

$V_2O_3$  в количестве 5 масс.% вводили в шихту сухим способом в планетарной мельнице в течение 0,5 ч.

Заготовки керамики формовали методом полусухого прессования при давлении 100 МПа. Обжиг производился в среде вакуума при температуре 1650 °С в течение 3 ч.

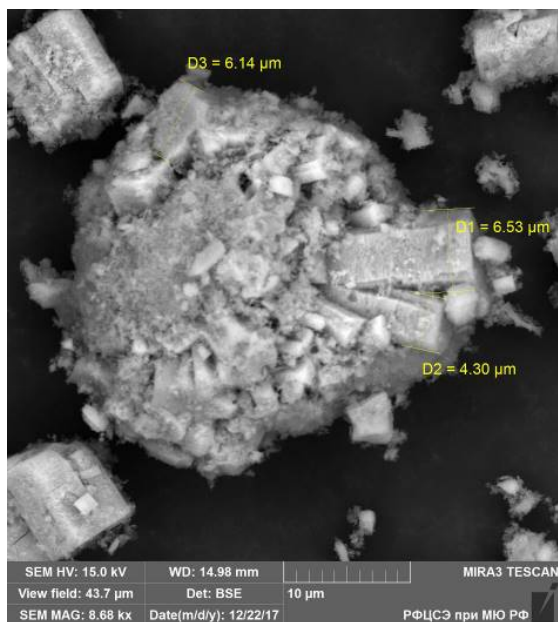


Рис.3 – Фотография микроструктуры полученного порошка

Полученные образцы обладают высокими значениями открытой пористости (26,5 %), что не позволяет достигать прозрачности изделия.

Таким образом, можно сказать, что наличие избытка оксида алюминия в порошке шпинели не позволяет получать прозрачную керамику при применении процесса вакуумного спекания.

### Литература

1. Suárez, M. Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials / M. Suárez, A. Fernández-Camacho, R. Torrecillas, J. L. Menéndez // Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques. – 2012. – p. 527-552.
2. Л.Т. Павлюкова, Е.С. Лукин, Н.А. Попова. Прозрачная керамика из алюмомagneзиальной шпинели // Тезисы докладов «VII конкурс проектов молодых ученых». 2013. с. 28-29.
3. Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов. Прозрачная керамика // М.: Энергия. 1980. С. 97.
4. Легкие баллистические материалы. Под ред. Бхатнагара А. – М.: «Техносфера». – 2011. – 392 с.
5. Ковтуненко П.В. Влияние  $\gamma$ -нестехиометрии на обращение шпинели. Стекло и керамика. 1997. №8. С. 12 – 17.
6. Panda P. C., Raj R. Kinetics of Precipitation of  $\alpha$ - $Al_2O_3$  in Polycrystalline Supersaturated  $MgO$   $2Al_2O_3$  Spinel Solid Solution / Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69. - №5. – p. 365-373.
7. Hana D. Preparation of high-quality transparent Al-rich spinel ceramics by reactive sintering / Hana D., Zhanga J., Liud P., Lia G., Ane L., Wanga S. // Ceramics International. – 2018. - Vol. 44. - №3. – p. 3189-3194.

УДК 666.91

Сергеева Н.А., Сычева Л.И.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА АНГИДРИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО**

**Сергеева Нина Александровна**, студентка 2 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва;

**Сычева Людмила Ивановна**, к.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: [lis@rctu.ru](mailto:lis@rctu.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, стр.4

*Получены гипсовые вяжущие при различных температурах обжига гипсового камня. Изучено влияние добавок – активаторов твердения на свойства ангидритового вяжущего. Установлено, что ускорители твердения благоприятно влияют на свойства ангидритовых вяжущих, полученных при более низких температурах.*

**Ключевые слова:** гипсовый камень, ангидрит, активаторы твердения.

**INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF ANHYDRITE BINDING**

Sergeeva N.A., Sycheva L.I.

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

*Gypsum binders were obtained at different calcination temperatures of gypsum stone. The influence of additives – hardening activators on the properties of anhydrite binder was studied. It has been established that hardening accelerators favorably influence the properties of anhydrite binders obtained at lower temperatures.*

**Keywords:** gypsum stone, anhydrite, hardening activators.

Гипсовые и ангидритовые вяжущие, а также материалы на их основе широко применяются в строительстве. Известно, что состав гипсового вяжущего во многом определяется режимом обжига, регулируя температуру, можно получать вяжущее с различными характеристиками. Однако высокотемпературные гипсовые вяжущие не способны самостоятельно твердеть. Целью работы стало изучение влияния добавок – активаторов твердения на свойства ангидритовых вяжущих, полученных при различных температурах.

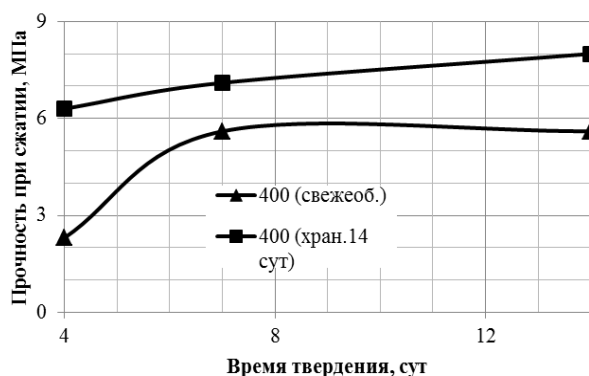
Для изучения влияния активаторов твердения на свойства ангидритового вяжущего был обожжён гипсовый камень при 400 и 750°C. Ангидритовое вяжущее, полученное при 750°C не способно самостоятельно твердеть, поэтому для ускорения набора прочности вяжущего были использованы следующие добавки: Са(ОН)<sub>2</sub> в количестве от 3% до 7% и К<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – от 1 до 2%.

Также с этими ускорителями твердения исследовались свойства гипсового вяжущего, полученного при 400°C. Такое вяжущее состоит не только из нерастворимого ангидрита (НА), но и из растворимого ангидрита (РА), который переходит в полугидрат (ПГ) сульфата кальция в процессе хранения вяжущего (таблица 1) [1].

Вяжущее, полученное при 400°C, самостоятельно твердеет, но прочность у такого вяжущего достаточно низкая, что затрудняет использование его при строительных и отделочных работах (рис.1) [2].

**Таблица 1. Фазовый состав вяжущего, полученного при 400°C**

Время хранения	Фазовый состав, %			
	РА	ПГ	ДГ	НА
Свежеобожженный	21,18	0,00	0,64	75
1 сутки	18,15	1,34	0,32	75,5
3 сутки	9,83	10,21	0,32	76
7 сутки	3,03	15,58	0,64	77



**Рис.1. Прочность вяжущего, полученного при 400°C**

Прочность гипсового вяжущего, полученного при 400°C и хранившегося в течение 14 суток, выше, чем у свежеобожженного вяжущего. Это связано с тем, что при обжиге гипсового камня при 400°C в вяжущем присутствует растворимый ангидрит, который имеет нестабильную структуру и быстро переходит в полугидрат сульфата кальция.

Полугидрат сульфата кальция, образовавшийся из растворимого ангидрита, имеет высокую активность и ускоряет процесс гидратации ангидрита, что приводит к быстрому набору прочности.

Нормальная густота ангидритовых вяжущих определялась на приборе Вика (таблица 2).

Ангидритовое вяжущее, полученное при 750°C, с активаторами твердения, твердело в воздушно – влажных условиях, а ангидритовое вяжущее, полученное при 400°C, с активаторами твердения, твердело на воздухе.

При введении добавки извести в состав ангидрита, полученного при 750°C, нормальная густота увеличивалась, а при введении добавки K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нормальная густота вяжущего практически не изменилась. При добавлении к вяжущему, полученному при 400°C, как Ca(OH)<sub>2</sub>, так и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нормальная густота вяжущего незначительно изменилась.

Следует отметить, что ангидритовое вяжущее, полученное при 400°C, с активатором твердения имеет короткие сроки схватывания, несмотря на то, что нормальная густота у этого ангидрита достаточно высокая. Такая нормальная густота обусловлена наличием растворимого ангидрита, который обладает высокой водопотребностью.

При введении K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в ангидритовое вяжущее, полученное при 750°C, наблюдается быстрый набор прочности уже к 4 суткам твердения. В дальнейшем такие составы плавно набирают прочность (рис.2).

Прочность ангидритового вяжущего, полученного при 750°C, с активатором твердения K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в количестве 2% от массы вяжущего на 7 сутки твердения составила 9,0 МПа, к 28 суткам твердения набирает максимальную прочность при сжатии равную 10,1 МПа.

Наибольшей прочностью как при сжатии так и при изгибе, обладали составы: ангидритовое вяжущее, полученное при 750°C, с 7% Ca(OH)<sub>2</sub> или с 2% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Однако, в присутствии добавки – активатора Ca(OH)<sub>2</sub> происходит более медленный набор прочности, чем в случае добавки K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Так на 7 сутки твердения прочность при сжатии ангидритового вяжущего, обожженного при 750°C, с 7% Ca(OH)<sub>2</sub> составляет 1,5 МПа, а на 28 сутки – 8,1 МПа.

Целесообразно в дальнейшем использовать добавки – ускорители твердения в количестве 7% Ca(OH)<sub>2</sub> или 2% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для ангидритового вяжущего, полученного при 750°C.

Наибольшей прочностью как при сжатии так и при изгибе, обладали составы: ангидритовое вяжущее, полученное при 400°C, с 7% Ca(OH)<sub>2</sub> или с 2% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

При добавлении Ca(OH)<sub>2</sub> к ангидритовому вяжущему, полученному при 400°C, наблюдается быстрый прирост прочности. К 7 суткам твердения вяжущее такого состава имеет прочность при сжатии 16,1 МПа, в то время как бездобавочное вяжущее – 7,1 МПа (рис.3).

Таблица 2. Нормальная густота гипсовых вяжущих с активаторами твердения

Состав вяжущего	Нормальная густота, %	Состав вяжущего	Нормальная густота, %
АВ <sub>750°С</sub>	42	АВ <sub>400°С</sub>	45
+7% Ca(OH) <sub>2</sub>	46	+7% Ca(OH) <sub>2</sub>	45
+5% Ca(OH) <sub>2</sub>	45	+5% Ca(OH) <sub>2</sub>	44
+3% Ca(OH) <sub>2</sub>	44	+3% Ca(OH) <sub>2</sub>	42
+2% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41	+2% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45
+1,5% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41,5	+1,5% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44,5
+1% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41,5	+1% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44,5

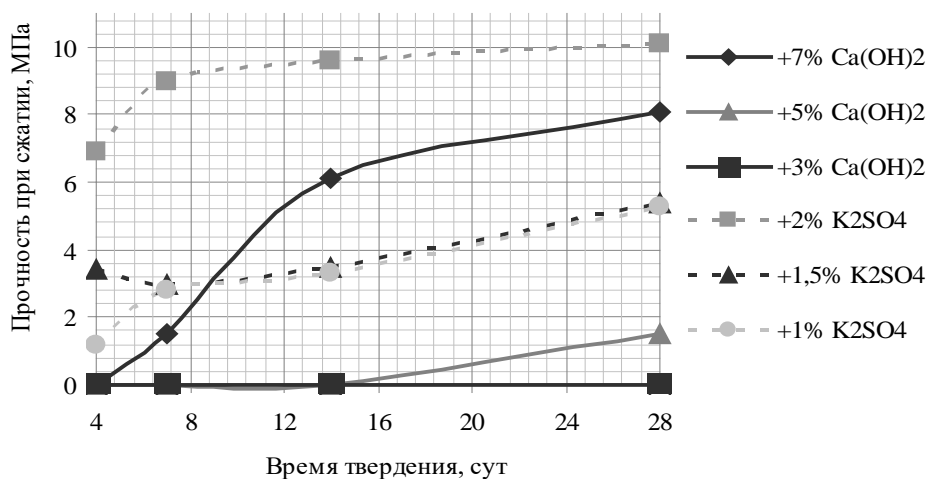


Рис.2. Прочность ангидрита, полученного при 750°C, с добавками – активаторами твердения

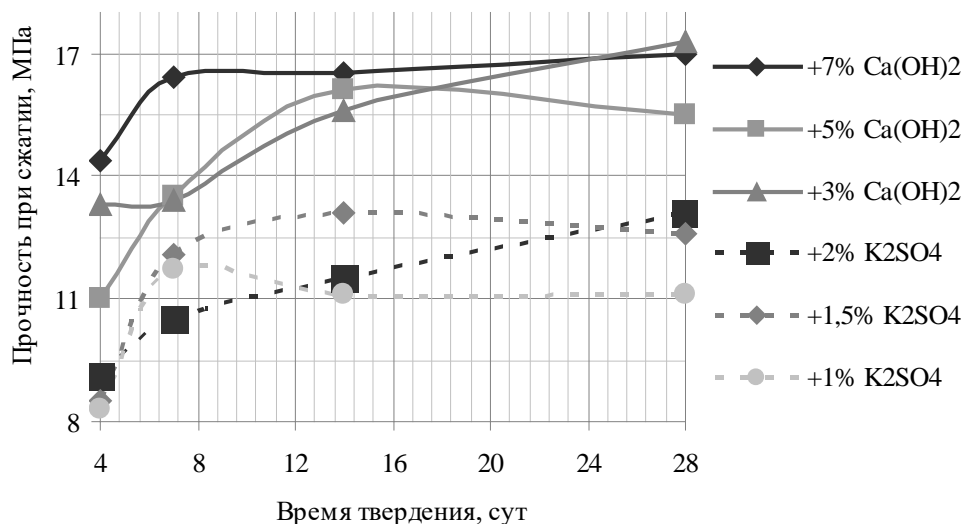


Рис.3. Прочность ангидрита, полученного при 400°C, с добавками – активаторами твердения

Ангидритовое вяжущее, полученному при 400°C, с K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеет прочность ниже, чем ангидритовое вяжущее, полученному при 400°C, с Ca(OH)<sub>2</sub>.

В результате исследований установлено, что наибольшей прочностью при сжатии обладает ангидритовое вяжущее, полученное при 400°C, с 7% Ca(OH)<sub>2</sub> и ангидритовое вяжущее, полученное при 750°C, с 2% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В заключении следует отметить, что активаторы твердения K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Ca(OH)<sub>2</sub> благоприятно влияют на скорости твердения ангидритовых вяжущих.

#### Список литературы

1. Амелина Д.В. Влияние фазового состава на свойства гипсовых вяжущих / Д.В. Амелина, В.В. Федорова, Л.И. Сычева // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – №8. – с. 8 – 10.
2. Сергеева Н.А. Получение и свойства многофазовых гипсовых вяжущих / Н.А. Сергеева, Л.И. Сычева // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – №7. – с. 104 – 106.



УДК 666.1.001.5

Скворцов М.В., Михайленко Н.Ю., Стефановский С.В., Шумихина А.А.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ИХ ИММОБИЛИЗАЦИИ

**Скворцов Михаил Владимирович**, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов E-mail: shtak@inbox.ru

**Михайленко Наталья Юрьевна**, к.т.н., профессор кафедры «Химическая технология стекла и ситаллов» E-mail: nataly-44@mail.ru

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

**Стефановский Сергей Владимирович**, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).  
Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем, 119071 г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4,  
Тел.: (495) 954-86-73 E-mail: serge.stefanovsky@yandex.com

**Шумихина Алина Александровна**, магистрант 2 курс факультета экологии и техносферной безопасности  
Российский государственный социальный университет, Россия, Москва, Москва, улица Вильгельма Пика, 4, стр. 1

*В настоящей работе исследовано влияние имитаторов ВАО ядерных реакторов типа ВВЭР на свойства и структуру стекла. В результате работы определены химическая устойчивость, структурные особенности, а также склонность стекол к кристаллизации как одного из факторов, определяющих химическую устойчивость стекломатрицы для захоронения ядерных отходов.*

**Ключевые слова:** боросиликатные стекла, имитаторы высокоактивных ядерных отходов, иммобилизация ВАО.

## THE EFFECT OF THE CONCENTRATION OF RADIOACTIVE WASTES ON THE CHARACTERISTICS OF BOROSILICATE GLASS FOR IMMOBILIZATION

Skvortsov, M. V., Mikhailenko N. Y., Stefanovsky S. V.\* Shumikhina A.A.\*\*.

D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

\*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry (IPCE), Russian Academy of Sciences, Federal Agency of Science Organizations,

\*\*Russian State Social University, Moscow, Russia

*In this paper, the influence of WANO simulators of WWER type nuclear reactors on the properties and structure of glass is investigated. As a result of the work, the chemical resistance, structural features, as well as the tendency of glasses to crystallization as one of the factors determining the chemical resistance of glass matrix for nuclear waste disposal are determined.*

**Keywords:** borosilicate, simulators high-level nuclear waste, immobilization of HLW

В настоящее время в связи с развитием атомной энергетики в мире происходит образование большого количества радиоактивных отходов (РАО). В связи с этим встает проблема их утилизации для безопасного хранения в течении периода полураспада. Наиболее перспективный метод их утилизации – иммобилизация в матрицу.

Существует несколько типов матриц для иммобилизации: цемент и другие силикатные материалы, битум. Для иммобилизации средне- и высокоактивных (ВАО) отходов используют метод остекловывания, так как химическая стойкость стекла в 5 раз превышает стойкость цемента и битума. Кроме того, при использовании метода остекловывания максимально возможное содержание оксидов РАО в конечном продукте увеличивается в 2,5 раза по сравнению с другими методами. Для остекловывания ВАО используют в основном боросиликатные стекла [1].

Цель настоящего исследования – оценка возможности использования стёкол для иммобилизации ВАО и исследование их физико-химических свойств.

Стеклообразные материалы с имитаторами высокоактивных отходов в количестве 20 - 35 масс.% (в пересчете на оксиды) синтезировали на основе боросиликатной системы (табл.1). Стекла варили в лабораторных условиях в электропечах при температуре 1200°C с выдержкой при данной температуре 1 час. Расплав частично отливали на металлическую подложку (закаленные образцы), оставшуюся часть расплава охлаждали в выключенной печи (отожженные образцы).

Упрощенные составы ВАО (в пересчете на оксиды, масс.%) составляют: Cs<sub>2</sub>O – 8,14; BaO – 5,64; SrO – 3,63; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1,7; ZrO<sub>2</sub> – 8,23; Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,25; RuO<sub>2</sub> – 6,2; REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 34,54 (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); NiO – 0,5;

$Fe_2O_3$  – 1,1;  $Cr_2O_3$  – 3,13;  $Na_2O$  – 14,64 (в скобках - оксиды-имитаторы ВАО). Содержание оксидов ВАО и стеклообразующих добавок приведено в табл. 1.

Таблица 1 – Составы боросиликатных стекол

Оксиды	Содержание компонентов стекла, масс. %			
ВАО	20,00	25,00	30,00	35,00
$B_2O_3$	19,6	18,375	17,15	15,925
$SiO_2$	44	41,25	38,5	35,75
$K_2O$	10	9,375	8,75	8,125
$Na_2O$	6,4	6	5,6	5,2

Синтезированные образцы как после закалки, так и после отжига подвержены частичной кристаллизации (визуальный осмотр и рентгенофазовый анализ). Закаленные образцы с содержанием оксидов ВАО до 25 масс.% остаются однородными, а при большем содержании оксидов ВАО в них наблюдается поверхностная кристаллизация (рис. 1). На поверхности и в объеме обнаружены две кристаллические фазы - бадделит ( $ZrO_2$ ) и кварц ( $SiO_2$ ) (рис. 2). При увеличении концентрации отходов интенсивность пиков бадделита возрастает, а кварца понижается, что связано с увеличением концентрации  $ZrO_2$  и

уменьшением  $SiO_2$ . Из этого следует, что бадделит является продуктом кальцинации ВАО, а кварц – продуктом неполного растворения кремнезема в боросиликатном расплаве.



Рис. 1. Внешний вид закаленных образцов

Табл. 2. Выход элементов,  $г/м^2$ , по методике РСТ (90 °С, 7 сут.)

Оксиды ВАО	Na	Оксиды ВАО	Na
20	0,53	30	0,66
25	0,42	35	0,88

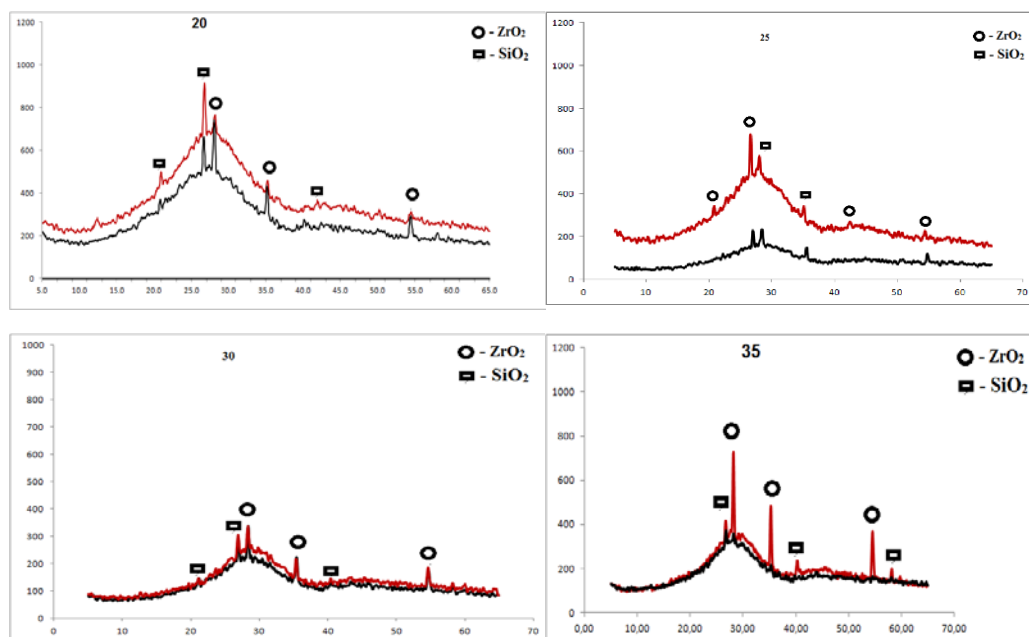


Рис. 2. Дифрактограммы отожженных образцов с различным содержанием оксидов ВАО

В ИК-спектрах стекол (рис. 3, 4) наблюдаются интенсивные полосы в диапазонах  $750-1200\text{ см}^{-1}$  и  $400-550\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным и деформационным колебаниям в кремнекислородной сетке стекла, и полосы с максимумами при  $\sim 1400, 1280$  и  $720\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей О-В-О в борокислородных группах с трехкоординированным бором. При

увеличении содержания имитатора ВАО от 20 до 35 масс.% максимумы полос поглощения в диапазонах  $850-1250\text{ см}^{-1}$  и  $700-800\text{ см}^{-1}$  незначительно смещаются в сторону меньших волновых чисел, демонстрируя повышение доли тетраэдров  $SiO_4$  с меньшим числом мостиковых ионов кислорода, что указывает на общее понижение степени связности структурной сетки стекла.

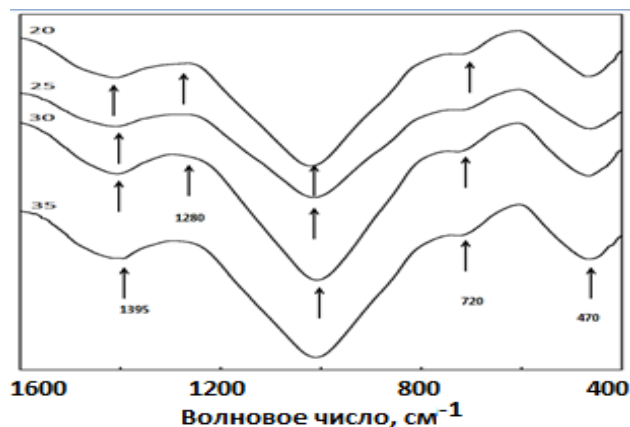


Рис. 3. ИК спектры стекол с различным содержанием оксидов ВАО

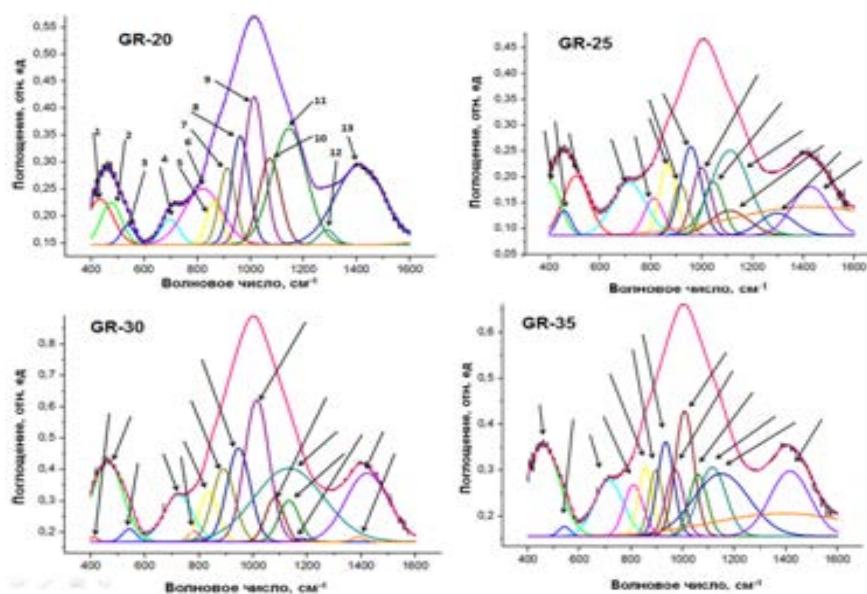


Рис. 4. Компьютерное разложение ИК спектров стекол с различным содержанием оксидов ВАО.

В результате выполнения экспериментов установлено, что в процессе остекловывания имитатора ВАО образуются стекломатериалы. При увеличении концентрации ВАО химическая стойкость (по выходу Na) снижается. В процессе синтеза стекла происходит частичная кристаллизация расплава и выделяются две кристаллические фазы - бадделеит и кварц. Бадделеит является продуктом кальцинации ВАО, а кварц – продуктом неполного растворения кремнезема в боросиликатном расплаве. При увеличении концентрации ВАО в составе стекольной

шихты степень связанности структуры стекла снижается.

Таким образом, показано, что содержание ВАО, иммобилизуемое в щелочборосиликатную матрицу синтезированного состава, достигает 30 мас. %.

#### Список литературы:

1. I.W. Donald. Waste Immobilisation in Glass and Ceramic Based Hosts. Wiley, Chichester, 2010.

УДК 691.5

Торшин А.О., Боровикова С.О., Корчунов И.В., Потапова Е.Н.

## РАЗРАБОТКА СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

**Торшин Антон Олегович**, студент 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [antoni-94@mail.ru](mailto:antoni-94@mail.ru);

**Боровикова Светлана Олеговна**, студентка 1 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Корчунов Иван Васильевич**, студент 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

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

*Основным препятствием, тормозящим проекты по широкому распространению технологии 3D-печати, является отсутствие строительного материала, который был бы прочным, быстро схватывался и держал форму. Традиционные бетон и кирпич здесь не подходят, а новые материалы требуют тщательных и долговременных испытаний. В результате проведенных исследований, был получен состав на основе портландцемента с комплексом функциональных добавок и заполнителем, который может использоваться в 3D-технологии.*

**Ключевые слова:** цементное вяжущее, 3D-печать, добавки.

## DEVELOPMENT OF CONSTRUCTION MIXTURE FOR 3D-PRINTING

Torshin A.O., Borovikova S.O., Korchunov I.V., Potapova E.N.

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

*The main obstacle hindering projects using 3D printing technology is the lack of building material that would be strong, with quick setting and kept in shape. Traditional concrete and brick are not suitable here, and new materials require thorough and long-term testing. As a result of the studies, a Portland cement-based composition was developed with a complex of functional additives and a filler that can be used in 3D technology.*

**Keywords:** cement binder, 3D-printing, additives.

Развитие бетонной печати началось в середине 1990-х гг. в Калифорнии, США, когда Хошневис представил технологию, называемую «Контурная печать». В качестве автоматизированного процесса строительства «Контурная печать» стремится к повышению стандартов безопасности (как для жителей, так и для рабочих) и эффективности строительства. В последние годы новаторскую работу провели Университет Лафборо, Великобритания, китайская компания Winsun, Xtree из Франции, Aris cor в России и команда Minibuilders в Институте передовой архитектуры Каталонии, с целью обеспечения доступного жилья для людей, живущих во всем мире.

Несмотря на то, что интерес к 3D-печати растёт невероятно быстро, возникают сомнения, связанные со свойствами возводимых, по такой технологии, объектов, так как она отличается от стандартной. Вместо заливки бетона в заранее заготовленную опалубку, бетон экструдируется слой за слоем. Поэтому свойства раствора и параметры печати, такие как время печати, скорость и т.д., играют важную роль в прочностных характеристиках

печатаемого объекта. Поскольку при данной технологии строительства не требуется опалубка, а материал должен выдавливаться (подаваться) из сопла по заранее спроектированной форме, то реология раствора играет важную роль.

Так как при 3D-печати не используется ни какая опалубка, то традиционный бетон нельзя использовать. Для обеспечения минимальной деформации или её полного отсутствия в слоях требуется нулевая осадка, но сам бетон должен спокойно перекачиваться насосом.

При использовании таких бетонов уделяется особое внимание гранулометрическому составу. Другим важным реологическим свойством является тиксотропия. Это снижение вязкости при воздействии на материал, а потом восстановление этого показателя при прекращении воздействия. Тиксотропия важна, поскольку материал нужно свободно перекачивать через сопло, а с другой стороны, он должен набирать достаточную прочность для переноса нагрузки при дальнейшей печати. Механическая прочность экструдированных образцов может быть выше, чем литых. Это

объясняется образованием более плотной матрицы в процессе экструзии, так как определенное давление прикладывается к материалу, что приводит к уменьшению пустотности и увеличению прочности. Однако для многочисленных слоёв этот механизм может не доминировать, так как другие факторы (форма сопла, сложность объекта, время прохождения слоёв) также оказывают значительное влияние на конечные свойства материала [1].

Время печати между слоями является одним из наиболее важных свойств, определяющих прочность напечатанных структур. Это зависит от периметра строящегося здания и скорости печати. Роль скорости печати была изучена многими исследователями, однако при бетонной печати этот эффект заметнее из-за более толстой ширины борта по сравнению с другим процессом печати на основе экструзии. В общем, оптимальную скорость печати можно определить, учитывая свойства свежего материала и скорость его подачи. Баланс между этими параметрами обеспечивает постоянную ширину борта в процессе печати. Можно предположить, что более высокая скорость печати (более чем оптимальная скорость), возможно, создает микропустоты в осажденном непрерывном слое, которые иногда влияют на прочностные свойства материала [2].

По сравнению с традиционным строительством, можно понять, что при 3D-печати происходит меньше материальных потерь, минимизируется использование человеческих ресурсов и снижается стоимость опалубки, что составляет около 40% от общего бюджета. Потенциал автоматизации, устранения опалубки, сокращение или устранение отходов и производство сложных геометрий делает 3D-печать интересной перспективой для строительной отрасли.

Это могло бы привести к интенсивным исследованиям и разработкам для того, чтобы довести технологию до реализации и повсеместного использования [3].

Наконец, для принятия 3D-печати как новой технологии строительства, требуются стандарты для используемых материалов, спецификации и т.д. Эти стандарты и их надлежащее применение при проектировании и строительстве должны

обеспечивать достижение соответствующих уровней надежности.

Поэтому целью данной работы решено было поставить создание состава на основе портландцемента с функциональными добавками, который мог бы использоваться в технологии 3D-печати.

На основании ранее проведенных исследований [4] было решено создать состав с комплексом добавок, изменяющих реологию вяжущего. Были определены оптимальные концентрации добавок для создания комплекса. Гиперпластификатор Melflux 1641 (ГП) показывает наилучшие показатели при содержании добавки в количестве 0,3%, редуцирующий полимерный порошок (РПП) так же при 0,3 %. Наилучшие показатели продемонстрировали эфиры целлюлозы FMC 21010 (ЭЦ) в количестве 0,1 %. Модификатор реологии Obtibent 1056 (MP) служит для придания растворной смеси вязкости. Но в отличие от эфиров, он не снижает прочностные показатели цементного камня, а по заверению производителей, модификатор реологии и эфиры целлюлозы обладают синергетическим воздействием при совместном введении, что подтверждается проведенными исследованиями по измерению вязкости раствор (таблица 1).

Совместное введение модификатора реологии и эфиров целлюлозы дало очень сильный эффект, смесь получилась очень вязкой и неудобноукладываемой.

Таким образом, было решено приготовить комплекс, включающий в себя такие добавки как, гиперпластификатор Melflux, редуцирующий порошок VINNAPAS, эфир целлюлозы FMC 21010 и модификатор реологии Obtibent. Характеристики растворной смеси, основанной на данном комплексе, приведены в таблице 2.

Далее было решено модифицировать состав заполнителем, так как он позволяет сократить расход вяжущего и уменьшает деформации конструкций под нагрузкой, а также ползучесть бетона — что имеет высокое значение при разработке состава для строительной 3D-печати.

Были приготовлены составы с заполнителем с различным цементно-песчаным отношением (таблица 3).

**Таблица 1. Вязкость растворной смеси**

Добавки	Б/Д	0,3 % ГП	0,3 % РПП	0,2 % MP	0,1 % ЭЦ	ЭЦ+MP	Комплекс
Вязкость, Па·с	0,156	0,05	0,084	1,223	0,834	2,314	1,526

**Таблица 2. Характеристики растворной смеси**

Нормальная густота, %	Сроки схватывания		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, Па·с
	начало	конец		
27	45	120	2,276	1,526

Таблица 3. Составы с заполнителем

Номер состава		1	2	3	4
Соотношение	Цемент/ песок	2/1	1/1	1/2	1/3

Для данных составов были измерены сроки схватывания (таблица 4). При введении заполнителя в соотношении 2/1 и 1/1 наблюдается увеличение сроков схватывания, но при увеличении количества заполнителя сроки снижаются, это может быть связано с тем, что при увеличении количества заполнителя отношение воды к цементу остаётся неизменным, но к общей массе уменьшается.

Цементно-песчаные составы с разным соотношением цемент/ песок характеризуются разной прочностью (рисунок). Наибольшая прочность характерна для состава 2, содержавшего равное количество цемента и песка.

Таблица 4. Характеристики растворной смеси

Свойства	Составы				
	Компл	1	2	3	4
В/Ц, %	27	50			
Сроки схватывания, мин					
Начало	45	70	60	45	40
Конец	100	150	120	95	100

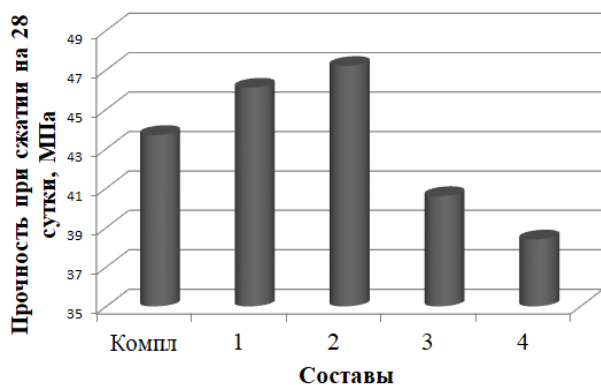


Рисунок. Влияние вида песка на прочность вяжущего (28 сут)

Таким образом, установлено, что оптимальными являются составы 1 и 2, так как они позволяют сократить расход вяжущего, а так же демонстрируют

увеличение прочностных показателей на 28 сут (46,1 и 47,2 МПа соответственно).

Далее была измерена осадка цементного теста. Опыт проводился на конусе для измерения растекаемости цемента, высотой 60 мм, диаметрами нижнего и верхнего отверстия 64 и 36 мм соответственно.

Состав 1 характеризуется большей усадкой (6 мм), чем комплекс без заполнителя (4 мм), что может быть связано с большим количеством воды затворения, так как бралось 50 % от массы цемента, которого в составе 2/3. Состав 2 продемонстрировал минимальную усадку (1 мм) и совсем не подвергся растеканию.

Таким образом, был разработан состав с комплексом добавок (гиперпластификатора Melflux в количестве 0,3 %, 0,3 % редиспергирующего порошок VINNAPAS, 0,1 % эфиров целлюлозы FMC 21010 и 0,2 % модификата реологии Obtibent) и заполнителем с соотношением цемента и песка 1:1. Данный состав обладает малой растекаемостью (1 мм), высокой вязкостью (1,526 Па·с) и является удобоукладываемым. Для него характерна повышенная прочность (на сжатие 47,2 МПа на 28 сутки твердения) в сравнении с составом без заполнителя (42,7 МПа).

#### Список литературы

1. Suvash Chandra Paul, Yi Wei Daniel Tay, Biranchi Panda, Ming Jen Tan, Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction // Archives of Civil and Mechanical Engineering. -2018. – С. 311-319.
2. Ali Kazemian, Xiao Yuan, Ryan Meier, Evan Cochran, Behrokh Khoshnevis, Construction-scale 3d printing: shape stability of fresh printing concrete // 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference, -2017. – С. 1-5
3. Biranchi Panda, Suvash Chandra Paul, Nisar Ahamed Noor Mohamed, Yi Wei Daniel Tay, Ming Jen Tan Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymers mortar // Measurement. - 2018. - 113. – С. 108-116.
4. Торшин А.О., Боровикова С.О., Потапова Е.Н. Изменение реологических свойств цементных растворов в присутствии добавок. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 1 (182). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, –2017. –С. 46-48.



УДК 691.335

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

## ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Урбанов Андрей Витальевич**, студент 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [bobatru96@gmail.com](mailto:bobatru96@gmail.com);

**Дмитриева Екатерина Алексеевна**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

*Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее является перспективным, но мало изученным строительным материалом, в связи с этим в работе исследованы способы повышения эксплуатационных характеристик данного вяжущего. В работе изучено влияние модифицирующих добавок первой и второй очереди на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Выявлена роль базальтового и полипропиленового волокна.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, модифицирующие добавки, волокна, прочность, пористость.

## WAYS OF INCREASING PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF PRODUCTS BASED ON GYPSOTSEMENTNO-PUZZOLANIC BINDING

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

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

*Gypsum cement-pozzolanic binder is a promising but poorly studied building material, therefore, the methods of increasing the performance characteristics of this binder have been investigated. The effect of modifying additives of the first and second stages on the properties of a gypsum cement-pozzolanic binder was studied. The role of basalt and polypropylene fibers in the astringent is revealed.*

**Keywords:** gypsum cement-pozzolanic binder, modifying additives, fibers, strength, porosity.

Наиболее широкое применение в строительстве получили два вида вяжущего: цементное и гипсовое, но каждое из них имеет как положительные, так и отрицательные качества. Так, цементное вяжущее после твердения характеризуется высокой прочностью и водостойкостью, но имеет высокую плотность и способность к образованию усадочных трещин. Гипсовое вяжущее не подвергается усадке в процессе твердения, имеет сравнительно низкие сроки схватывания, а также довольно низкую теплопроводность, однако, есть и негативные моменты, из-за которых их применение ограничено. Так, гипсовый камень имеет низкие значения водостойкости и морозостойкости [1]. Данные свойства делают невозможным использование различных строительных смесей на гипсовой основе в наружных и несущих конструкциях [2]. В настоящее время доказано, что одним из основных путей повышения водостойкости гипсовых вяжущих является введение в него веществ, вступающих с ним в химическое взаимодействие с образованием водостойких и твердеющих в воде продуктов, как в результате химической реакции с гипсовым вяжущим, так и вследствие собственной гидратации. Такими веществами являются портландцемент и молотые активные минеральные добавки. Исследования показали [3], что наиболее устойчива

композиция, состоящая из гипсового вяжущего (полуhydrата сульфата кальция), портландцемента и надлежащего количества активных минеральных добавок (метакаолин, трепел, кремнегель). Однако, до сих пор данный материал не получил широкого применения, так как малоизучено влияние различных добавок на его свойства. Поэтому целью работы является изучение характеристик ГЦПВ, модифицированного комплексом добавок и армирующим агентом.

Для проведения исследований применяли гипсовое вяжущее Г-6 Б II ООО «Пешеланский гипсовый завод» (далее, ГВ), портландцемент ЦЕМ I 52,5 Н ООО «ХайдельбергЦемент Рус» (ПЦ), активную минеральную добавку – метакаолин ООО «Пласт – Рифей» (АМД), гиперпластификатор - Zika VC-225 (ГП), редиспергируемый полимерный порошок - Vinnapas 5111 L (РПП), эфиры целлюлозы - Kelco-Crete DG-S (ЭЦ), модификатор схватывания – винная кислота (ВК), полипропиленовое волокно (l = 4 мм, d=12 мкм) (ППВ) и базальтовое волокно СБ 13 p-3-НС (l = 4 мм, d = 12 мкм) (БВ).

Соотношение компонентов в ГЦПВ было подобрано в предыдущей работе [4]. На первом этапе работы изучено влияние добавок первой и второй очереди на свойства ГЦПВ. Такими добавками являются: водоредуцирующая (ГП),

водоудерживающая (ЭЦ), редиспергируемые порошки (РПП), модификатор схватывания (ВК).

Для уменьшения водопотребности вяжущего и повышению прочности ГЦП камня в состав вводили гиперпластификатор Zika VC-225 содержанием 0,05 – 0,5%. Введение ГП уменьшает водопотребность смеси с 42 до 30%, увеличивает прочность при

изгибе и сжатии, снижает пористость, тем самым достигается уменьшение водопоглощения, а как следствие - увеличивается водостойкость образцов до 0,92 ( $K_v$  бездобавочного состава составляет 0,80). Наилучшими характеристиками обладает состав, содержащий 0,5% ГП (табл. 1).

Таблица 1. Влияние состава композиционного гипсового вяжущего на его свойства

№ состава	Функциональные добавки				Волокно		НГ, %	W, %	$K_v$	П, %
	ГП	РПП	ЭЦ	ВК	БВ	ППВ				
1.1	-	-	-	-	-	-	41,5	15,4	0,80	14,1
1.2	+	-	-	-	-	-	26,0	7,3	0,93	8,5
1.3	-	+	-	-	-	-	42,5	17,7	0,92	16,1
1.4	-	-	+	-	-	-	54,0	21,7	0,76	15,6
1.5	-	-	-	+	-	-	41,5	14,1	0,83	15,2
1.6	+	+	+	+	-	-	40,0	2,3	0,86	6,2
1.7	+	+	+	+	+	-	41,5	1,4	0,94	3,1
1.8	+	+	+	+	-	+	45,5	4,9	0,89	6,4

Для улучшения реологических свойств в смесь вводили редиспергируемый полимерный порошок Vinparas 5111 L содержанием от 0,5 до 2%. На водопотребность и сроки схватывания РПП не оказывает сильно выраженного влияния. Прочность образцов, содержащих РПП несколько ниже прочности бездобавочного состава (рис. 1). Данные по прочности хорошо коррелируют с результатами пористости. Так, при введении добавки наблюдается увеличение пористости на 10% по сравнению с БД составом. Исследовано влияние редиспергируемого полимерного порошка на водопоглощение образцов (табл. 1). Так, бездобавочный состав характеризуется водопоглощением равным 15,4%. При введении РПП от (0,5 – 1,5)% наблюдается незначительное увеличение водопоглощения до 17,7%, при повышении содержания добавки от (1,5 – 2,0)% значение водопоглощения возрастает до 23,4%. Наибольшей удобоукладываемостью, а также наименьшей потерей прочности, пористости характеризуется состав 1.3, содержащий 1,5% РПП.

В качестве данной добавки использовали Kelco-Crete DG-S. Добавку вводили от 0,01 до 0,15% от массы вяжущего. Увеличение водоудерживающей способности смеси немного снижает прочность и водостойкость гипсоцементно-пуццоланового камня, но введение добавки необходимо для предотвращения расслоения раствора. Наименьшей потерей прочности и водостойкости ( $K_v = 0,76$ ) характеризуется состав, содержащий 0,03% ЭЦ.

Сроки схватывания (время потери пластичности) и скорость твердения (температура набора прочности) различных смесей являются основными характеристиками, определяющими условия их применения в строительстве [5]. Добавки - замедлители схватывания достаточно эффективны в небольших концентрациях, при этом замедление схватывания вызывается адсорбцией добавок на продуктах гидратации цемента, особенно на  $Ca(OH)_2$ , а также на поверхности исходных негидратированных минералов. Винная кислота тормозит процессы гидратации ГЦПВ в ранние сроки, но увеличивает степень гидратации вяжущего в более поздние сроки. Поэтому использовали винную кислоту в количестве от 0,1 до 0,5% от массы ГЦПВ. Нормальная густота составов не меняется, но происходит увеличение конечных сроков схватывания до 14 мин – начало, 30 мин – конец, для состава, содержащего 0,5% ВК). Введение ВК способствует увеличению конечной прочности (в возрасте 28 сут.) на сжатие и на изгиб, а также незначительному увеличению пористости и увеличению водостойкости образцов. Таким образом, наибольшей прочностью и водостойкостью, а также наименьшей пористостью и водопоглощением характеризуется состав, содержащий 0,4% ВК.

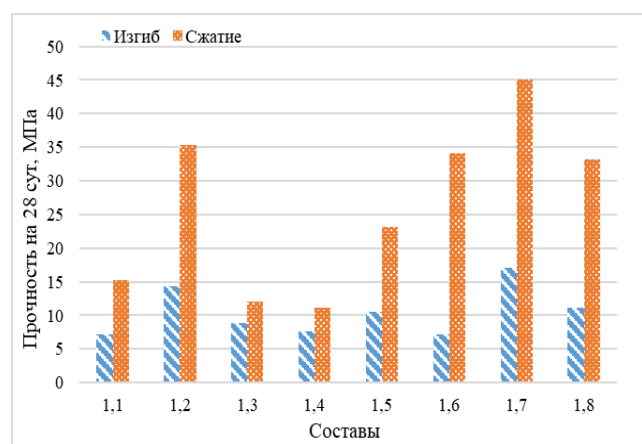


Рис. 1. Прочностные характеристики ГЦПВ

Для удержания воды в различных строительных смесях традиционно используют эфиры целлюлозы.

Возведение современных зданий и сооружений требует применение материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, такими как прочность на сжатие и растяжение,

трещиностойкость и т.д. За последние десять лет технология добавления волокон в растворы и бетоны завоевала огромную популярность [6]. Использование бетона, армированного волокнами, восходит к строительству Римского Колизея, тем не менее, потребовалось несколько веков, чтобы сделать эту технологию широко распространенной. Одним из путей решения задач по совершенствованию эксплуатационных характеристик материалов является их армирование различными видами фибр минерального или органического происхождения. Перспективность использования неметаллических волокон в качестве дисперсного армирования подтверждено исследованиями, выполненными различными зарубежными и отечественными учеными [7].

В качестве фибры минерального происхождения использовали базальтовое волокно, которое вводили в состав вяжущего в количестве (0,5 – 3,0)%. Введение волокна не приводит к повышению водопотребности системы, однако наблюдается повышение сроков схватывания (табл. 1). Это связано с тем, что волокно обладает водозадерживающей способностью. Наибольшей прочностью на изгиб и на сжатие характеризуется состав, содержащий 2% БВ (рис.1). Введение волокна уменьшает пористость, а как следствие и водопоглощение, повышая водостойкость (табл. 1). Наилучшими свойствами: наибольшая прочность и водостойкость, наименьшая пористость и водопоглощение характеризуется состав, содержащий 2% БВ.

Органическое волокно (полипропиленовое) вводили в состав вяжущего в количестве от (0,5 – 3)%. Так как, ППВ характеризуется низкой адгезией к ГЦП матрице, то прочностные показатели несколько ниже, чем составы, содержащие БВ (рис.1). Введение ППВ снижает пористость, водопоглощение образцов по сравнению с бездобавочным составом (табл. 1), при этом происходит повышение водостойкости ( $K_b = 0,89$ ). Наилучшими показателями характеризуется состав, содержащий 1% ППВ.

Таким образом, в ходе проведенных исследований определено влияние добавок первого и второго рода на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Определено, что введение армирующего агента положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках ГЦП камня. Наилучшими показателями характеризуется состав 1.7, содержащий 0,5% гиперпластификатора Zika VC-225, 1,5% релаксанта полимерного

порошка Vinnapas 5111 L, 0,07% эфиров целлюлозы Kelco-Crete DG-S, 0,4% винной кислоты и 25 базальтового волокна (табл. 1). На основании полученных данных можно сказать, что вяжущее приведенного состава можно использовать в качестве основного конструкционного материала, так как оно имеет высокую прочность и водостойкость. Так же данный состав можно использовать в качестве базовой основы при производстве различных сухих строительных смесей.

### Список литературы

1. Ферронская А.В., Коровяков В.Ф. и др. Композиционные гипсовые вяжущие. / Мат. н-т-к «Научно-технический прогресс в технологии строительных материалов». - Алма-Ата. – 1990. - с. 20-22.
2. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под ред. А.В. Ферронской. - М., Изд-во АСВ. - 2004 г. - 488 с.
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. Манушина А.С., Урбанов А.В., Немцев А.Д., Потапова Е.Н. Влияние волокон на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. - Т 30. - № 7. - с. 66-68.
5. Манушина А.С., Урбанов А.В., Потапова Е.Н., Влияние модифицирующих добавок на свойства композиционного гипсового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - Т 31. - № 3. - с. 111-113.
6. Кириллова Д.И., Манушина А.С., Ахметжанов А.М., Урбанов А.В., Потапова Е.Н., Влияние полимерного волокна на свойства плиточного клея // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т 29. - № 7. – с. 38-40.
7. Корнеев В.И., Зозуля П.В. Словарь «Что» есть «что» в сухих строительных смесях. – СПб.: НП «Союз производителей сухих строительных смесей». - 2004. – 312 с.

УДК 691.3

Федотова Н.Д., Панюшкина Т.А.

## ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

**Федотова Наталья Дмитриевна**, магистрант 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: natash-ka.08.94@mail.ru;

**Панюшкина Татьяна Алексеевна**, к.т.н., доцент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

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

*Получено композиционное вяжущее вещество на основе строительного гипса, портландцемента и высокоактивного метакеолина. Исследовано влияние суперпластификатора и редиспергируемых полимерных порошков на технологические и физико-технические свойства вяжущей композиции*

**Ключевые слова:** гипс, гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, активные минеральные добавки, суперпластификатор, редиспергируемый полимерный порошок, прочность, водостойкость.

## INFLUENCE OF FUNCTIONAL ADDITIVES ON PROPERTIES OF COMPOSITE GYPSUM BINDERS

Fedotova N.D., Panushkina T.A.

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

The composite binder was obtained on the basis of building gypsum, Portland cement and high-activity metakaolin. The influence of superplasticizer and redispersible polymer powders in technological and physico-technical properties of the hydration of the composition.

**Keywords:** gypsum, gypsum cement-pozzolan binder, active mineral additives, the superplasticizer, redispersible polymer powder, strength, water resistance.

Гипсовые вяжущие вещества – минеральные вяжущие воздушного твердения, используемые человеком с древних времен. Перечень достоинств этих вяжущих обеспечивает их востребованность до настоящего времени. Главным же недостатком гипсовых вяжущих является их низкая водостойкость, которая существенно ограничивает области практического использования этого традиционного строительного материала. Поэтому в настоящее время по-прежнему ведутся активные исследования, направленные на улучшение строительно-технических характеристик как самих гипсовых вяжущих, так и композиций на их основе [1].

Низкая водостойкость гипсовых изделий предопределена природой затвердевшего гипсового камня и обусловлена его относительно высокой растворимостью: 2,04 г/л  $\text{CaSO}_4$  при 20<sup>0</sup>С. Одним из перспективных направлений повышения водостойкости гипсовых материалов является создание композиций из гипсовых вяжущих, портландцемента и активных минеральных добавок. Эти композиции назвали гипсоцементно-пуццолановыми вяжущими веществами (ГЦПВ). Их твердение представлено целым комплексом физико-химических процессов, обусловленных совместной гидратацией ингредиентов вяжущей композиции. В результате формируется структура искусственного

камня, представленная крупными кристаллами двухводного гипса и цементирующей их связкой, состоящей из продуктов гидратации портландцемента с активной минеральной добавкой. Фазовый состав гидравлической связки согласно теории Волженского А.В. [2] – это низкоосновные гидросиликаты кальция и другие гидратные новообразования, сходные по составу с продуктами гидратации портландцемента. Такие композиции отличаются от гипсовых вяжущих веществ удовлетворительной водостойкостью.

Кроме того, современная строительная индустрия располагает огромным арсеналом различных функциональных добавок, позволяющих в широких пределах изменять свойства материалов, в том числе и на основе гипсовых вяжущих, и создавать композиции с заранее заданными строительно-техническими свойствами. Однако их использование связано с решением проблемы совместимости добавок различного назначения при комплексном использовании.

Целью данной работы было получение композиционного гипсового вяжущего и исследование влияния различных функциональных добавок на его свойства.

В качестве исходных материалов для создания композиционного вяжущего использовали строительный гипс марки Г-5 Пешеланского

гипсового завода; портландцемент ЦЕМ-I 42,5Н производства ОАО «Щуровский цементный завод», в качестве активной минеральной добавки (АМД) использовали высокоактивный метакаолин ВМК-45 производства ООО «Синерго». Кроме того, в работе использованы суперпластификатор (СП) Melment F 15G, состав которого специально скорректирован для вяжущих композиций на основе сульфата кальция, редиспергируемые полимерные порошки (РПП) Vinnapas 4023N (сополимер винилацетата и этилена) и 8031H (термополимер этилена, винилаурата и винилхлорида) производства Wacker Chemie AG.

Для начала был подобран состав гипсоцементно-пуццолановой композиции в соответствии с известной методикой [3]. Данная методика позволяет подобрать необходимое содержание активной минеральной добавки в составе вяжущей композиции, позволяющее поддерживать заданное содержание извести в составе жидкой фазы твердеющей минеральной дисперсии и, таким образом, обеспечивать образование низкоосновных гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. По результатам испытаний был рассчитан состав композиционного гипсового вяжущего, мас. %: строительный гипс – 50%; портландцемент – 31%; ВМК – 19%.

Нормальная густота (НГ) вяжущей композиции составила 0,67. Для снижения величины этого

показателя использовали суперпластификатор Melment F 15G. Результаты исследования влияния СП Melment на технологические свойства композиционного гипсового вяжущего представлены в таблице 1.

**Таблица 1. Влияние СП Melment на нормальную густоту и сроки схватывания композиционного гипсового вяжущего**

Содержание СП Melment, мас. %	НГ	Сроки схватывания, мин.	
		начало	конец
0	0,67	6,5	8
0,3	0,60	5,5	7,5
0,5	0,56	6,5	7,5
0,7	0,52	7	8

Полученные результаты показывают, что суперпластификатор Melment является эффективным водоредуцирующим агентом для исследуемой гипсовой композиции, позволяющим снизить водосодержание смеси стандартной консистенции более чем на 20%. При этом существенного влияния на сроки схватывания вяжущей композиции не наблюдается.

Влияние СП Melment на прочностные характеристики композиционного гипсового вяжущего отражено в таблице 2.

**Таблица 2. Влияние СП Melment на свойства композиционного гипсового вяжущего**

Содержание СП Melment, мас. %	Предел прочности при изгибе, МПа			Предел прочности при сжатии, МПа			K <sub>p</sub>	W, %
	после твердения, сут.			после твердения, сут.				
	7	14	28	7	14	28		
0	2,6	4,1	6,3	8,0	12,5	19,9	0,80	8,2
0,3	3,3	5,2	6,1	9,4	17,3	23,3	0,84	7,3
0,5	4,1	5,7	6,6	12,4	22,1	25,3	0,90	6,3
0,7	4,7	5,9	6,4	14,1	26,1	29,9	0,99	4,4

Из представленных результатов следует, что снижение водосодержания минеральной композиции положительным образом сказывается на прочности искусственного камня во все контролируемые сроки твердения. Причем к 28 суткам твердения приросты прочности составляют 30-50%.

Важнейшей характеристикой гипсовых композиций является их водостойкость, которую оценивали по коэффициенту размягчения (K<sub>p</sub>). Результаты этих исследований также приведены в таблице 2, и они позволяют отнести исследуемое композиционное вяжущее к числу водостойких, поскольку коэффициент размягчения для всех составов > 0,8. При этом, как и ожидалось, в присутствии СП Melment водостойкость искусственного камня увеличивается, что может быть обусловлено формированием более плотной структуры камня в условиях пониженного водосодержания.

Формирование более плотной структуры камня в присутствии суперпластификатора подтверждают

результаты исследования величины водопоглощения (W) также приведенные в таблице 2.

Учитывая весь комплекс полученных результатов и планов введения в состав вяжущей композиции других функциональных добавок в комплексе с СП, было решено принять содержание СП Melment в вяжущей композиции 0,5 мас. %.

Дальнейшие исследования имели своей целью изучение влияния комплекса добавок СП Melment и редиспергируемых полимерных порошков 4023N и 8031H на свойства композиционного гипсового вяжущего. Поскольку некоторые из редиспергируемых полимерных порошков способны оказывать водоредуцирующее действие, предварительно была определена НГ минеральной композиции. Полученные результаты испытаний представлены в таблице 3. Из них следует, что заметное водоредуцирующее действие оказывает РПП 4023N, обеспечивая в комплексе с СП Melment снижение НГ на 24 %. РПП 8031H заметного водоредуцирующего действия не оказывает.

Таблица 3. Влияние комплекса СП Melment и РПП на свойства композиционного гипсового вяжущего

Содержание добавок, масс.%			НГ	Предел прочности при изгибе после 28 суток твердения, МПа	Предел прочности при сжатии после 28 суток твердения, МПа	K <sub>p</sub>	W, %
СП Melment	РПП 4023N	РПП 8031H					
0,5	-	-	56	6,6	25,3	0,89	7,4
0,5	0,5	-	56	7,2	30,7	0,89	4,5
0,5	1	-	55	8,1	31,9	0,90	4,0
0,5	3	-	53	9,0	32,7	0,89	3,4
0,5	5	-	51	10,4	33,8	0,88	3,1
0,5	-	0,5	56	8,1	27,2	0,91	7,1
0,5	-	1	55	8,5	28,7	0,93	6,6
0,5	-	3	55	9,0	29,1	0,89	5,5
0,5	-	5	55	10,1	29,7	0,90	4,6

Не установлено и заметного влияния от введения РПП в состав комплексной добавки на сроки схватывания вяжущей композиции: сроки схватывания композиционного гипсового вяжущего, содержащего 0,5 мас.% СП Melment составили – начало 6,5 мин., а конец 8,5 мин.; а у композиций с РПП сроки схватывания укладываются в пределы – начало 5,5-6,0 мин., а конец 7,0-7,5 мин.

Исследуемый комплекс добавок заметно повышает прочность композиционного гипсового вяжущего как при изгибе, так и при сжатии во все контролируемые сроки твердения. Прочностные характеристики исследуемых составов стандартной консистенции после 28 суток твердения представлены в таблице 3.

Как следует из представленных результатов, использование комплекса СП Melment и РПП позволяет заметно улучшить прочностные показатели затвердевшего вяжущего: введение в состав композиции 5 мас.% РПП обеспечивает дополнительный прирост прочности при изгибе на 53-55%, а при сжатии на 20-30%. Совокупное положительное влияние на прочностные показатели исследуемых композиций говорит о совместимости используемых функциональных добавок и, следовательно, о возможности их использования в комплексе.

Что касается водостойкости составов композиционного гипсового вяжущего, содержащего комплекс СП и РПП, то, как

показывают результаты определения коэффициента размягчения, представленные в таблице 3, она остается на достаточно высоком уровне (K<sub>p</sub>~0,9), что позволяет отнести эти составы к водостойким материалам.

К тому же при использовании комплекса добавок формируется достаточно плотная структура искусственного камня, о чем свидетельствуют результаты определения величины водопоглощения, представленные в таблице 3.

Таким образом, получено композиционное гипсовое вяжущее и установлена совместимость исследуемых функциональных добавок, обеспечивающих получение водостойкого материала с хорошими прочностными показателями.

#### Список литературы

1. 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.
2. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение). – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
3. ТУ 21-31-62-89 «Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее вещество» Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 19 с.



УДК 666.942.31

Фурутин М.С., Кривобородов Ю.Р., Ясько Д.А.

## ВЛИЯНИЕ ДОМЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА НА СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА

**Фурутин Максим Сергеевич**, студент 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: vasilisk515@mail.ru;

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

**Ясько Денис Александрович**, аспирант кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

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

*Важнейшей задачей цементной промышленности в настоящее время является повышение качества цемента с одновременным снижением энергетических затрат на его производство. В данной работе представлены результаты исследований по получению составов вяжущих на основе сульфоалюминатного цемента с добавлением доменного гранулированного шлака. Определен оптимальный состав, свойства которого практически не отличаются от чистого сульфоалюминатного цемента.*

**Ключевые слова:** сульфоалюминатный цемент, доменный гранулированный шлак, водопотребность, прочностные свойства.

## INFLUENCE OF THE DOMAIN GRANULATED SLAG ON THE PROPERTIES OF SULFOALUMINATE CEMENT

Furutin M.S., Krivoborodov Y.R., Yas'ko D.A.

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

*The most important task of the cement industry is now to improve the quality of cement while reducing the energy costs for its production. In this paper, the results of studies on the preparation of astringent compositions based on sulfoaluminate cement with the addition of blast-furnace granular slag are presented. The optimum composition is determined, the properties of which practically do not differ from pure sulphoaluminate cement.*

**Keywords:** sulfoaluminate cement, blast-furnace granulated slag, water demand, strength properties.

Огромное количество строительных сооружений, различные условия их эксплуатации, а также особенности конструкций вызвали необходимость создания специальных цементов, которые могли бы использоваться в различных отраслях строительства [1]. На основе исследований многих ученых было организовано промышленное производство множества специальных цементов, в их число входит и сульфоалюминатный цемент (САЦ) [2].

Сульфоалюминатный цемент представляет собой быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество; продукт тонкого измельчения клинкера, получаемого обжигом (до плавления или спекания) сырьевой смеси, состоящей из бокситов, известняков и гипсового камня. Обжиг сырьевой смеси производят во вращающихся печах или, по керамической технологии, в туннельных печах.

Несмотря на несомненные успехи, достигнутые в области создания специальных цементов, весьма актуальны дальнейшее исследования, направленные на расширение ассортимента и улучшение качества эффективных материалов [3].

Таким образом, наиболее перспективным направлением улучшения эксплуатационных свойств вяжущих является применение химических и минеральных добавок. Они представляют собой тонкоизмельченные материалы, которые добавляют

в бетон в относительно больших количествах. Введение их, даже в небольших количествах, значительно влияет на процессы гидратации цементной матрицы и формирование структуры камня, позволяет активно воздействовать на свойства цементов в требуемом направлении.

Одним из самых эффективных материалов в части экономии цемента является доменный гранулированный шлак (ДГШ). Данный материал достаточно хорошо изучен как активная минеральная добавка в портландцемент, кроме того, шлак является основным компонентом при получении шлакопортландцемента и изделий на их основе. В технологии специальных цементов, таких как особобыстротвердеющих, напрягающих цементов сведений об использовании доменного гранулированного шлака практически нет.

По своей природе, доменный гранулированный шлак представляет собой стеклообразный материал, который получают в результате быстрого охлаждения шлакового расплава, получаемого при плавке железной руды, который при соответствующем активировании имеет гидравлические свойства. Образующиеся гранулы варьируются по размеру от нескольких миллиметров, до 15 мм [4]. Образующиеся на предприятиях по

выплавке чугуна отходы должны быть соответствующим образом удалены. Сброс их в отвалы создает проблемы для окружающей среды. Таким образом, введение доменного гранулированного шлака как компонента в бетон не только экономически выгодно, а также позволяет решить экологические проблемы.

Целью работы является создание композиционного цемента с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе сульфоалюминатного клинкера с добавкой доменного шлака.

Для исследований были выбраны сульфоалюминатный цемент, производства ОАО "Подольск-Цемент", доменный гранулированный шлак ОАО "Мечел", реактивы оксид кальция и микрокремнезем ОАО "Кузнецкие ферросплавы".

На первом этапе работы осуществляли синтез гидросиликатной добавки путем обработки исходных компонентов (реактива оксида кальция и микрокремнезема), а также сульфоалюминатного цемента в роторно-пульсационном аппарате по известной методике [5].

Рабочие элементы РПА представляют собой два или более комплекта полых коаксиальных цилиндров (конусов или дисков) с отверстиями или прорезями различной формы. При вращении одного набора цилиндров относительно другого или при вращении обоих наборов в противоположных направлениях происходит быстрое чередование совмещения или несовмещения прорезей, что влечет за собой синхронное изменение скорости движения обрабатываемой среды через прорези, т.е. возникновение пульсирующего с большой частотой жидкого потока. В результате обрабатываемая среда подвергается воздействию больших напряжений сдвига, возникающих в узких радиальных зазорах между вращающимися и неподвижными цилиндрами вследствие значительных градиентов

скорости, гидродинамическим ударам, кавитации, мелкомасштабной пульсации в широком диапазоне частот. Перечисленные факторы в сочетании с интенсивным механическим воздействием значительно повышают скорость технологических процессов в жидких гомогенных и гетерогенных системах [6].

Соотношение твердой фазы и жидкости (дистиллированная вода) составляло 1 : 4. В процессе активации было отмечено повышение температуры суспензии (очевидно за счет трения) до 60 °С.

Отобранные пробы суспензий высушивали в сушильном шкафу СНОЛ Е5СN при 45°С в течение 1 суток. Температуру сушки выбирали из соображений обеспечения сохранности кристаллогидратов (при большей температуре возможна их деструкция). После сушки образцы были измельчены до прохождения сита 008.

На следующем этапе работы были выделены несколько составов: чистый сульфоалюминатный цемент, сульфоалюминатный цемент с 15 и 50% шлака и добавлением 3% добавки, полученной в результате активации в роторно-пульсационном аппарате. Так же для сравнения будут показаны характеристики чистого сульфоалюминатного цемента, и с добавлением 15 и 50% шлака (таблица 1).

После получения результатов чистого сульфоалюминатного цемента с добавлением шлака, было принято решение о модифицировании составов путем введения добавок, полученных на первом этапе работы. Первой рассмотренной добавкой будет гидратированный сульфоалюминатный цемент в количестве 3% от массы смеси. Характеристика растворной смеси, а также прочностные характеристики композиции представлены в таблице 2.

Таблица 1. Свойства сульфоалюминатного цемента с добавкой шлака

Свойства		Добавки		
		-	15% шлака	50% шлака
Нормальная густота, %		27	29	31
Сроки схватывания, мин	начало	35	30	35
	конец	60	60	65
Прочность в 28 сут твердения, МПа	изгиб	13,8	13,1	8,3
	сжатие	80,5	79,1	31,4

Таблица 2. Свойства цементной композиции

Свойства		Добавки		
		-	15% шлака	50% шлака
Нормальная густота, %		27	29	31
Сроки схватывания, мин	начало	30	35	30
	конец	60	65	55
Прочность в 28 сут твердения, МПа	изгиб	14,2	13,4	8,7
	сжатие	78,4	81,1	31,7

В полученных композициях можно отметить отсутствие изменений нормальной густоты и сроках схватывания, но можно заметить небольшое увеличение прочностных характеристик на 28 сутки по сравнению с композицией без гидратированного сульфоалюминатного цемента.

Следующей рассмотренной добавкой является гидратированная смесь реактивов оксида кальция и микрокремнезема в соотношении 1 : 1, в количестве 3% от массы смеси. Полученные характеристики представлены в таблице 3.

Здесь можно заметить значительное увеличение водопотребности, за счет наличия в системе дополнительного оксида кальция. Так же с

увеличением водопотребности, увеличиваются и сроки схватывания, что влияет и на прочностные характеристики полученных композиций. Если и рассматривать данную систему в будущем, то только в присутствии пластификаторов. Без них данная система не имеет смысла.

Последней рассмотренной добавкой к композиции из сульфоалюминатного цемента и шлака является смесь из сульфоалюминатного цемента и полученной 2-й добавки, так же в соотношении 1 : 1. в количестве 3% от массы смеси. Полученные характеристики представлены в таблице 4.

**Таблица 3. Свойства цементной композиции**

Свойства		Добавки		
		-	15% шлака	50% шлака
Нормальная густота, %		32	34	37
Сроки схватывания, мин	начало	40	40	30
	конец	75	80	65
Прочность в 28 сут твердения, МПа	изгиб	10,8	11,8	8,6
	сжатие	64	65,5	36,8

**Таблица 4. Свойства цементной композиции**

Свойства		Добавки		
		-	15% шлака	50% шлака
Нормальная густота, %		27	30	32
Сроки схватывания, мин	начало	30	30	25
	конец	60	65	55
Прочность в 28 сут твердения, МПа	изгиб	12,8	11,9	8,4
	сжатие	69,2	61,7	38,5

В результате введения в композицию последнего типа добавки можно отметить увеличение водопотребности, относительно композиции без добавок, а также значительным понижением прочностных характеристик, что так же может быть объяснено присутствием оксида кальция.

Таким образом, введение добавок на основе оксида кальция и микрокремнезема в сульфоалюминатный цемент не эффективно, поскольку прочностные свойства камня снижаются.

На основании полученных данных, можно сделать заключение, что добавление шлака к сульфоалюминатному цементу перспективно.

Добавка шлака несколько увеличивает водопотребность композиционного вяжущего, но прочностные свойства твердеющего камня при введении оптимального количества шлака сохраняются на уровне бездобавочного цемента. Для сохранения прочностных характеристик цемента следует ограничить содержания шлака в смеси не более 20%. Добавление шлака позволяет увеличить выпуск сульфоалюминатного цемента (в пересчете на 1 тонну клинкера) и, соответственно, снизить себестоимость его производства.

#### Список литературы

1. Кривобородов Ю. Р., Кузнецова Т.В. Специальные цементы: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 64 с.
2. Кузнецова Т.В. Аллюминатные и сульфоаллюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.
3. Кривобородов Ю. Р., Кузнецова Т.В. Состав, свойства и применение специальных цементов // Технологии бетонов. – М., 2014, №2, С. 8-11
4. Гусев Б.В., Ин Иен-Лян С., Кривобородов Ю.Р. Активация твердения шлакопортландцемента // Технологии бетонов. – М., 2012, №7-8, С. 21-24
5. Кривобородов Ю.Р., Ясько Д.А. Активация цемента для улучшения свойств бетона // Новая наука: проблемы и перспективы. – Стерлитамак: РИЦА МИ. – 2015. - №3. – С. 39-41
6. Плотников В.В., Кривобородов Ю.Р. Влияние активирующих наноструктур на синтез и качество клинкера // Сухие строительные смеси. – М., 2010, №6, С. 34-36

УДК 666.942.31

Хацкевич Е.З., Зорин Д.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ЭТТРИНГИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДИСПЕРСНОСТИ МОНОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Хацкевич Екатерина Захаровна, студентка 3 курса Института Строительства и архитектуры;  
Зорин Дмитрий Александрович, к.т.н., доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов,  
e-mail: [dim-z@yandex.ru](mailto:dim-z@yandex.ru) ;

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ),  
Москва, Россия  
129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26

*Проведение исследований морфологии образующихся кристаллогидратов при твердении сухих строительных смесей является приоритетным направлением в строительном материаловедении. В настоящей работе исследована морфология кристаллов этtringита в зависимости от дисперсности моноалюмината кальция. В результате работы были синтезированы кристаллы этtringита при гидратации различных фракций моноалюмината кальция. Определена степень гидратации моноалюмината кальция в зависимости от дисперсности. Показано, что чем меньше исходные гидратирующиеся зерна минералов, тем образуется большее количество кристаллов этtringита.*

**Ключевые слова:** моноалюминат кальция, этtringит, дисперсность, морфология кристаллов, степень гидратации

## STUDY OF ETTRINGITE MORPHOLOGY DEPENDING ON DISPERSION OF CALCIUM MONOALUMINATE

Khatskevich E.Z., Zorin D.A.

Moscow State University of Civil Engineering (MGSU) National Research University, Moscow, Russia

*Conducting studies on the morphology of the formed crystalline hydrates during the hardening of dry construction mixtures is a priority in building materials science. In this work, the morphology of ettringite crystals is investigated as a function of the dispersion of calcium monoaluminum. As a result, ettringite crystals were synthesized upon hydration of various fractions of calcium monoaluminum. The degree of hydration of calcium monoaluminum is determined depending on the dispersity. It is shown that the smaller the initial hydrated grains of minerals, the more the amount of ettringite crystals is formed.*

**Key words:** calcium monoaluminum, ettringite, dispersity, morphology of crystals, degree of hydration

Формированию структуры и твердению цементного камня в различных видах строительных материалов уделяется большое внимание в научных работах. Установлено влияние различных факторов на формирование гидратационной структуры: минералогического состава исходных цементов и их дисперсности, кинетики гидратации клинкерных минералов и их твердых растворов, фазового состава образовавшихся гидратов, их трансформации в период гидратации и твердения [1-4]. Отмечены положительные эффекты получения композиционных материалов за счет направленного формирования структуры камня, в том числе сухих строительных смесях [5-8].

Основным кристаллогидратом, участвующим в расширении цементного камня, является этtringит. Однако, как показано в работе [9] кристаллогидраты этtringита имеют различную морфологию, а, следовательно, не всякие кристаллы вызывают эффект расширения системы.

Комплексом физико-химических методов установлено, что на образование и рост кристаллов этtringита влияет присутствие полимерных функциональных добавок. Показано, что присутствие в жидкой фазе поверхностно-активных веществ приводит к созданию большого количества центров кристаллизации и росту мелковолокнистых или мелко игольчатых кристаллов этtringитовой фазы, что способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня, при гидратации вяжущих композиций на основе сульфаталюминатного или алюминатного цементов. Направленное образование таких структур твердеющего камня является перспективным решением для создания строительных смесей, которые имеют низкую водопроницаемость и повышенную адгезию к другим материалам [7,8].

Изучение влияния дисперсности расширяющегося компонента, на морфологию образующегося этtringита проводили с использованием СА (минерала глиноземистого

цемента). Для этого он был размолот до фракций >80 мкм, 63-80, 45-63, 28-45 и менее 28 мкм. Во избежание влияния дисперсности гипса образцы затворялись насыщенным гипсовым раствором, после чего твердели 6, 12 и 24 часа, а также 3, 7, 14 и 28 суток, и исследовались различными физико-химическими методами, такими как ИК-спектроскопические исследования и рентгенофазовый анализ.

Результаты исследований показали, что чем меньше исходные гидратирующиеся зерна минералов, тем быстрее они гидратируются, о чем свидетельствует рост степени гидратации согласно данным РФА (рис.1).

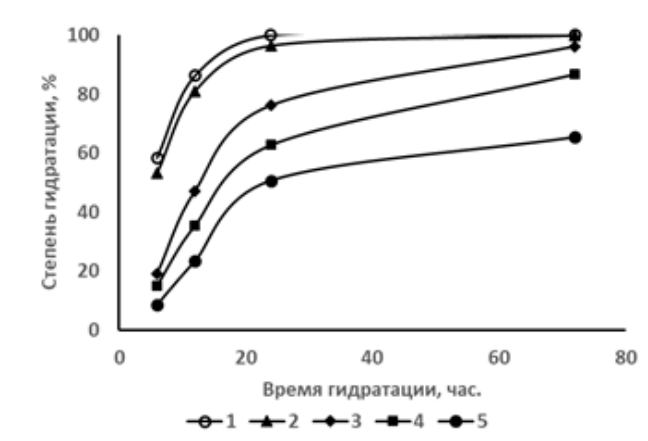


Рис.1. Степень гидратации минерала СА различных фракций

1 – менее 28 мкм; 2 – 28-45 мкм; 3 – 45-63 мкм; 4 – 63-80 мкм; 5 – более 80 мкм

Изучение процессов гидратации минерала СА различных фракций химическим методом, посредством определения водородного показателя среды pH, показало, что чем мельче фракция минерала, тем выше водородный показатель жидкой фазы (рис. 2).

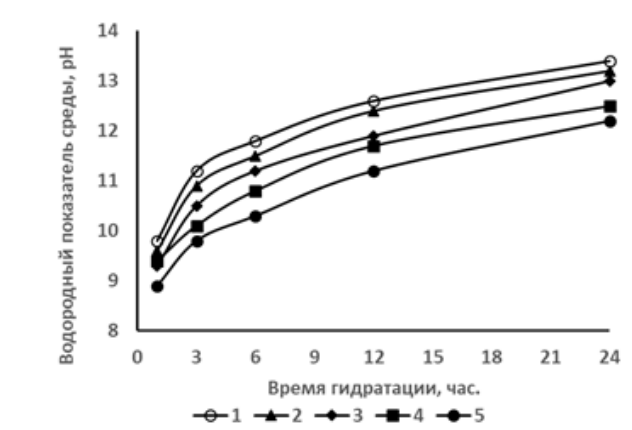


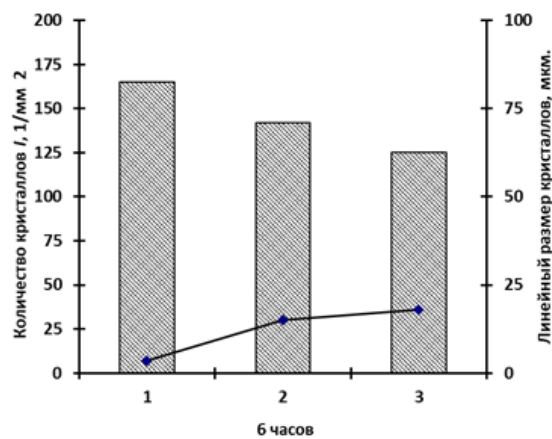
Рис.2. Изменение pH среды при гидратации СА различных фракций

1 – менее 28 мкм; 2 – 28-45 мкм; 3 – 45-63 мкм; 4 – 63-80 мкм; 5 – более 80 мкм

В работе проводились исследования процессов гидратации минерала СА различных фракций в

микропрепаратах на оптическом микроскопе В начале происходит формированием и ростом кристаллов этtringита, которое начинается в первые часы гидратации в пробах всех фракций, при этом линейные размеры кристаллов этtringита мелких фракций (28-45 и менее 28 мкм) изменяются незначительно, а для крупных фракций (>80 мкм, 63-80, 45-63) характерен рост кристаллов этtringита.

Для различных фракций минерала СА по данным петрографических исследований были построены зависимости изменения линейных размеров кристаллов этtringита ( $l$  мкм) и количества кристаллов ( $I$ ) на  $1 \text{ мм}^2$  предметного стекла (рис.3).



Как видно из полученных зависимостей, чем мельче фракция (28-45 и менее 28 мкм) гидратирующегося минерала, тем большее количество кристаллов образуется и тем они меньше, размер их не превышает 1,5-3 и 10-15 мкм, т.е. для таких фракций скорость зародышеобразования превышает скорость роста кристаллов.

Петрографические исследования подтверждаются ИК-спектроскопическими исследованиями. Изучение ИК-спектров гидратированного минерала СА различных фракций в присутствии гипсового раствора показало, что наибольшие структурные изменения в первые часы гидратации с участием сульфо-групп (деформационные, симметричные и ассиметричные колебания связи S-O в области 600-670, 1087-1133  $\text{см}^{-1}$ ) характерны для мелких фракций (менее 28 и 28-45 мкм). Для фракций 45-63 мкм изменение положения полос и их интенсивностей наблюдается в суточном и 3-х суточном возрасте, а для крупных фракций начиная с 3-х суточного возраста и во все последующие сроки гидратации.

Проведенные исследования позволяют констатировать, что формирование крупных призматических кристаллов этtringита происходит при гидратации минерала СА средних и грубых фракций (45-63, 63-80 и >80 мкм). Для расширяющих добавок на основе моноалюмината кальция предпочтителен полифракционный состав, где содержание минералов должно быть как в мелких фракциях (<28 мкм), так и крупных фракциях (45-63 мкм), так как мелкие фракции РД

обеспечивают образование большого количества центров кристаллизации, а частицы грубых фракций обуславливают рост крупных кристаллов.

Заключение.

1. Комплексом физико-химических методов установлено влияние дисперсности различных видов расширяющихся добавок (РД) на процессы гидратации и формирование структуры цементного камня, морфологию кристаллов этtringита и свойства расширяющихся цементов.

2. Установлено, что формирование крупных призматических кристаллов этtringита происходит при гидратации минералов СА и средних и грубых фракций (45-63, 63-80 и >80 мкм).

3. Показано, что мелкие фракции РД обеспечивают образование большого количества центров кристаллизации, а частицы грубых фракций обуславливают рост крупных кристаллов.

#### Список литературы

1. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Химия, состав и свойства специальных цементов // Материалы научно-практической конференции «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетия». Томск, 2000. № 1. С. 96-98.
2. Samchenko S.V., Krivoborodov Y.R., Zorin D.A. Minerals of expansive and non-shrinkage sulfomineral cements MATEC Web of Conferences 106, 03006 (2017) DOI: 10.1051/mateconf/201710603006 SPbWOSCE-2016.
3. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров: анализ. обзор. Серия 1.

Цементная промышленность. – М.: ВНИИЭСМ 1991. – 55 с.

4. Самченко, С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. Монография /С.В. Самченко – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>.
5. Самченко С.В., Зорин Д.А. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов // Техника и технология силикатов. 2006. Т.13. №2. С. 2 – 7.
6. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Влияние дисперсности специального цемента на структуру твердеющего камня // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. 2003. №5. Ч. II. С. 238 – 240.
7. Самченко С.В., Макаров Е.М. Влияние суперпластификаторов на морфологию кристаллов этtringита // Техника и технология силикатов. М – 2015. – №2. – С. 17-21.
8. Самченко С.В., Макаров Е.М. Образование и рост кристаллов этtringита в присутствии полимерных функциональных добавок //Успехи современной науки и образования, - 2016, №12, Т.5 - С. 118-122.
9. Самченко, С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов. Монография /С.В. Самченко – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. – М., 2005, 154 с.



УДК 666.174.5

Чакветадзе Д.К., Зинина Э.М., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ОКСИДОВ НА СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКИХ ПРИПОЕЧНЫХ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ****Чакветадзе Джулия Кобаевна**, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов, e-mail:julia\_slv@mail.ru;**Зинина Энжегель Мансуровна**, магистрант кафедры химической технологии стекла и ситаллов;**Спиридонов Юрий Алексеевич**, к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;

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

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

*Статья посвящена синтезу легкоплавких припоечных стекол на основе оксида фосфора, не содержащих соединений тяжелых металлов. Эти стекла отличаются высокими значениями объемного удельного электрического сопротивления и химической стойкости при сохранении низких температур стеклования, не превышающих ~ 350°C. Обнаружено, что при постоянной концентрации R<sub>2</sub>O значения ключевых характеристик легкоплавких стекол системы R<sub>2</sub>O – SnO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> существенно варьируются в зависимости от вида вводимых щелочей.*

**Ключевые слова:** легкоплавкие припоечные стекла, фосфатные стекла, удельное объемное электрическое сопротивление, щелочные оксиды.

**STUDY OF THE INFLUENCE OF ALKALINE OXIDES ON THE PROPERTIES OF LOW-MELTING SOLDERING PHOSPHATE GLASSES**

Chakvetadze D.K., Zinina E.M., Spiridonov Y.A., Sigaev V.N.

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

*The article is devoted to the synthesis of low-melting soldering glasses based on phosphorus oxide, which do not contain heavy metal compounds, and are characterized by optimal values of the volumetric resistivity and chemical resistance while maintaining low glass transition temperatures not exceeding ~ 350 °C. It was found that at a constant concentration of R<sub>2</sub>O, the key characteristics of the low-melting glasses of the R<sub>2</sub>O-SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system vary considerably, depending on the type of alkalis being introduced.*

**Keywords:** low-melting soldering glasses, phosphate glasses, volumetric resistivity, alkaline oxides.

Легкоплавкие стекла (ЛС) и композиции на их основе позволяют осуществлять вакуумплетное соединение изделий и деталей при относительно низких температурах, что позволяет избежать их окисления и деформации в области спаивания [1]. Наиболее важным критерием, определяющим выбор стекол, является совместимость значений ТКЛР спаиваемых материалов и припоя. В противном случае, появляется риск больших остаточных напряжений, и, как следствие, низкая прочность спаивания. Однако большинство легкоплавких стекол, имеющих низкую температуру стеклования ( $T_g$ ), обладают высокими значениями ТКЛР. Для возможности прецизионного варьирования ТКЛР в соответствии с материалами, подлежащими соединению, создают гетерогенные композиции на основе ЛС и наполнителя, обладающего низким или отрицательным значением ТКЛР. В зависимости от области применения к основным характеристикам, таким как  $T_g$  и температура начала деформации ( $T_{нд}$ ), химическая стойкость, удельное объемное электрическое сопротивление ( $\rho_v$ ), растекаемость и др. предъявляют специальные требования. Зачастую в промышленности используются припоечные

материалы на основе свинцовоборатных ЛС, однако, в настоящее время в число основных требований к ним добавились ограничения по содержанию свинца и других компонентов, вредных для экологии и здоровья человека [2]. В связи с этим, большое значение приобретает разработка экологически безопасных припоечных материалов на основе легкоплавких стекол, в качестве которых могут выступать фосфатные стекла, не содержащие соединений тяжелых металлов. В отличие от других бессвинцовых стеклообразующих систем, фосфатные стекла обладают пониженными  $T_g$ , но при этом зачастую имеют высокие значения ТКЛР и неудовлетворительную химическую стойкость. В [3] была предпринята удачная попытка получения фосфатного стекла, обладающего повышенной химической стойкостью при сохранении легкоплавкости, но при этом состав обладал низким значением  $\rho_v$ , не достигающим уровня этого свойства заявленного авторами свинецсодержащего прототипа.

Для увеличения  $\rho_v$  традиционно рекомендуется вводить в состав крупные, малоподвижные ионы металлов, такие как  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,

препятствующие движению щелочных катионов, однако добавление этих компонентов также существенно скажется на  $T_g$  ЛС. В силикатных стеклах существует явление, имеющее название полищелочного эффекта, и заключающееся в том, что при равном соотношении мольных долей нескольких типов щелочных катионов, электропроводность стекла резко снижается, по сравнению с электропроводностью стекол соответствующих бинарных систем. Явление объясняют тем, что разнородные атомы щелочных металлов заполняют различные координационные полости в структурной сетке, компактность упаковки сетки растет, снижается число свободных полостей и подвижность катионов[4].

В связи с этим, в настоящей работе исследовано влияние вида и концентрации щелочей на  $\rho_v$  и, в целом, ключевые свойства фосфатных ЛС с целью создания аналога свинцовоборатному стеклу ЛС-117 [5],используемому в качестве основы для создания стеклокомпозиций для спаивания корундовых корпусов интегральных схем, применяемых в ракетостроении. За основу взято рекомендованное в [3] стекло, обладающее повышенной химической стойкостью. В таблице 1 представлены составы исследуемых стекол в мол.%, исходный состав соответствует номеру  $P_1$ .

Варку стекол проводили в корундовых тиглях емкостью от 50 до 100 мл в электрической печи с карбидокремневыми нагревателями. Температура варки составила 1100°C, выдержка при этой

температуре – 30 мин. Полученную стекломассу отливали на плиту из нержавеющей стали.

ТКЛР,  $T_g$  и  $T_{н.д.}$  стекол определяли по дилатометрической кривой, записанной на дилатометре NETZSCH DIL 402 PC в интервале температур 50–250°C. Растекаемость рассчитывали по соотношению площадей спрессованной таблетки порошка стекла до и после термообработки при температуре спаивания 440°C. Химическую стойкость стекла измеряли по потерям массы после кипячения в дистиллированной воде в течение 1 ч [6]. Для измерения электрофизических свойств стекла использовали стандартную методику на образцах в виде плоскопараллельных дисков диаметром 30 мм и толщиной 1-3 мм, на обе стороны которых наносили пасту на основе азотнокислого серебра, просушивали ее в течение суток и проводили вжигание электродов при температуре примерно 300°C. Для измерения температурной зависимости объемного удельного электрического сопротивления с помощью тераомметра Е6-13А образец помещался в специально разработанную муфельную печь с вмонтированными электродами с серебряными покрытиями и медленно нагревался до температуры 200°C.

В синтезированных стеклах при постоянном содержании  $R_2$  Оварьировался вид и количество щелочей, через которые вводилась эта концентрация. В таблице 2 представлены свойства полученных стекол.

Таблица 1. Составы стекол, мол.%

№	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P <sub>1</sub>	53,35	20,37	22,31	-	-	0,97	3
P <sub>2</sub>	53,35	20,37	-	22,31	-	0,97	3
P <sub>3</sub>	53,35	20,37	-	-	22,31	0,97	3
P <sub>4</sub>	53,35	20,37	-	11,16	11,16	0,97	3
P <sub>5</sub>	53,35	20,37	11,16	11,16	-	0,97	3
P <sub>6</sub>	53,35	20,37	11,16	-	11,16	0,97	3
P <sub>7</sub>	53,35	20,37	7,44	7,44	7,44	0,97	3

Таблица 2. Свойства исследуемых стекол.

№	$T_g$ , °C	$T_{н.д.}$ , °C	$\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	Растекаемость, %	Потери по массе, %	$\rho_v$ , Ом·м
P <sub>1</sub>	278	307	138	324	0,4	$2,1 \cdot 10^7$
P <sub>2</sub>	263	293	163	331	1,5	$3,8 \cdot 10^7$
P <sub>3</sub>	243	276	195	335	1,2	$4,2 \cdot 10^7$
P <sub>4</sub>	240	274	177	256	1,0	$2,7 \cdot 10^9$
P <sub>5</sub>	263	291	160	289	0,25	$6,63 \cdot 10^8$
P <sub>6</sub>	255	291	155	240	0,7	$1,47 \cdot 10^8$
P <sub>7</sub>	247	282	171	324	0,32	$3,35 \cdot 10^{11}$
ЛС-117	303	324	117	256	3,47	$9,93 \cdot 10^{11}$

Следует отметить, что значения ТКЛР фосфатных стекол выше, чем величина этого параметра прототипа, однако, как упоминалось раньше, это свойство будет в дальнейшем скорректировано использованием наполнителя. Растекаемость и потери массы при кипячении у исследуемых составов стекол сопоставимы или выше этих значений ЛС-117. При этом, при введении  $R_2O$  через  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  в равных частях (состав  $P_7$ ) наблюдается существенный рост  $\rho_v$  (рис. 1), отличающийся от базового состава  $P_1$  на 4 порядка.

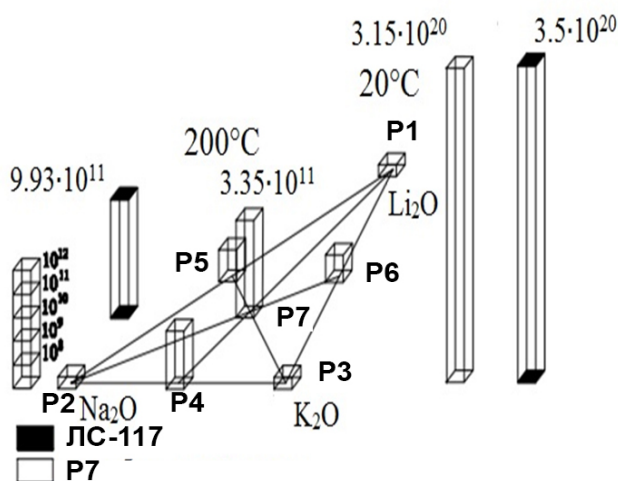


Рис. 1. Диаграмма  $\rho_v$  исследуемых ЛС и прототипа

При использовании двух щелочных оксидов  $\rho_v$  возрастает на 1-2 порядка по сравнению с составами, содержащими один вид щелочи. Обнаружено, что состав  $P_4$ , включающий в себя  $Na_2O$  и  $K_2O$ , отличается от прочих двухщелочных составов на порядок. Этот факт еще раз подтверждает, что радиус щелочного иона также оказывает существенное влияние на электросопротивление стекол.

Сравнение полученных результатов с характеристиками свинецсодержащего прототипа ЛС-117 позволяет сделать вывод о возможности использования состава  $P_7$  в промышленности. Данное стекло обладает сходным значением  $\rho_v$  (рис. 1), повышенными химической стойкостью и растекаемостью при температуре  $440^\circ C$ , характерной для спаивания корундовых корпусов интегральных схем, а также меньшими значениями  $T_g$  и  $T_{нд.}$ , позволяющими, в случае необходимости, осуществлять спаивание и при более низких температурах.

## Список литературы

1. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. – М.: Энергия. Москва, 1970. – 143 с.
2. <http://www.itc-electronics.com/products/articles/1069/> (дата обращения: 20.04.2018).
3. Зинина Э.М., Чакветадзе Д.К., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н. Исследование влияния  $Al_2O_3$  на технологические свойства легкоплавких стекол системы  $Li_2O-SnO-P_2O_5$  // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Том 31, № 1. – С. 31-33.
4. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат. Москва, 1983. – 277 с.
5. Чакветадзе Д.К., Спиридонов Ю.А., Наумова К.В., Сигаев В.Н. Легкоплавкие стеклокомпозиции для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий в широком интервале значений ТКЛР // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Том 29, №7. – С. 84-86.
6. ГОСТ 10134.0-82. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Общие требования к методам определения химической стойкости. – Москва: Издательство стандартов, 1983. – 5 с.

УДК 666.221.6

Шахгильдян Г.Ю., Лотарев С.В., Ковгар В.В., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ В Ln-Au-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛАХ****Шахгильдян Георгий Юрьевич**, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, Россия, Москва;**Лотарев Сергей Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, Россия, Москва;**Ковгар Виктория Викторовна**, магистр ф.-м.н. заместитель заведующего лабораторией фотофизики активированных материалов Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Беларусь, Минск;**Малашкевич Георгий Ефимович**, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией фотофизики активированных материалов Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Беларусь, Минск;**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, e-mail: [vlad.sigaev@gmail.com](mailto:vlad.sigaev@gmail.com);<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
220072, Минск, проспект Независимости д. 68

*Синтезированы калиевоалюмофосфатные и кварцевые гель стекла, содержащие наночастицы золота и ионы европия. Изучены особенности формирования люминесцентных центров в стеклах и определено влияние размеров наночастиц золота на характер и интенсивность люминесценции. Показано, что по мере увеличения размеров наночастиц Au при термообработке фосфатных стекол изменяется среднестатистическое расстояние Au-Eu в диапазоне 0,8-4 нм, а интегральная интенсивность люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при этом вначале незначительно повышается, а затем снижается, что объясняется влиянием эффекта внутреннего фильтра и переносом энергии электронного возбуждения активатора на наночастицы. Для кварцевых гель стекол показано, что в процессе спекания на воздухе происходит формирование наночастиц AuЮ а в спектре люминесценции появляется полоса с максимумом при  $\lambda=575$  нм. Установлено, что легирование Eu-Au-содержащего кварцевого стекла алюминием приводит к значительному изменению спектра люминесценции, связанному с формированием сложных Al-Eu-центров, экранированием области возбуждения полосой ЛПП наночастиц золота, а также переносом энергии возбуждения редкоземельного активатора на эти наночастицы.*

**Ключевые слова:** наночастицы золота, фосфатные стекла, кварцевые стекла, люминесценция.**FEATURES OF THE LUMINESCENT CENTERS FORMATION IN THE Ln-Au- GLASSES**Shakhgildyan G.Yu.<sup>1</sup>, Lotarev S.V.<sup>1</sup>, Kouhar V.V.<sup>2</sup>, Malashkevich G.E.<sup>2</sup>, Sigaev V.N.<sup>1</sup><sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia<sup>2</sup>Institute of Physics. B.I. Stepanova NAS of Belarus, Minsk, Belarus

*Potassium aluminophosphate and quartz gel glasses containing gold nanoparticles and europium ions were synthesized. The features of the formation of luminescent centers in glasses have been studied, and the influence of the size of gold nanoparticles on the character and intensity of luminescence has been determined. It is shown that with the growth of Au nanoparticles in phosphate glasses during thermal treatment the average distance of Au-Eu varies in the range of 0.8-4 nm, the integrated intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  ions luminescence initially increases slightly and then decreases, due to the influence of the inner filter effect and transfer of the electron excitation energy of the activator to nanoparticles. For quartz gel glasses it was shown that after sintering in air the self-formation of Au nanoparticles takes place with appearing a band with a maximum wavelength at  $\lambda = 575$  nm. Also it was found that doping Eu-Au-containing quartz glass with aluminum leads to a significant change of the luminescence spectrum, which is associated with the formation of complex Al-Eu-centers, shielding the excitation LPR band region of gold nanoparticles, as well as energy transfer of excitation of a rare earth activator to nanoparticles.*

**Keywords:** gold nanoparticles, phosphate glass, fused silica, luminescence.

Стекла, содержащие наночастицы золота, известны уже более 2000 лет, на протяжении длительного времени их использовали для окрашивания изделий – предметов искусства, украшений и витражей в насыщенные оттенки красного цвета. Понимание природы этой окраски появилось лишь в XX веке, когда были изучены строение и свойства наночастиц золота и описан эффект локализованного плазмонного резонанса

(ЛПП), который заключается в коллективных колебаниях электронного газа в металле и проявляется в виде эффективного поглощения падающего излучения резонансной длины волны. Для наночастиц золота резонансная длина волны лежит в видимой области спектра, в зависимости от размера и формы наночастиц они могут поглощать в зеленой и красной области [1]. В последнее время возрастающий интерес к стеклообразным

материалам, активированным наночастицами золота и других металлов, связан с возможностью использования их уникальных оптических и нелинейно-оптических свойств в широком круге применений фотоники – создании сверхбыстрых оптических переключателей, повышении эффективности генерации лазерных сред, создании плазмонных волноводных структур для передачи информации и др. [2].

Однако наряду с наночастицами, проявляющими ЛПР, т.н. плазмонными наночастицами, с характерными размерами 5-100 нм, существует класс объектов пониженной размерности – нанокластеры, особенностью строения которых является наличие дискретных энергетических уровней. Эта особенность во многом обуславливает свойства нанокластеров – в них практически не проявляется экстинкция вследствие ЛПР, но возможна заметная рекомбинационная люминесценция. Люминесцентные нанокластеры золота и серебра активно изучаются для применений в качестве молекулярных сенсоров и флуорофоров для клеточного биоимиджинга. Работы по формированию и изучению нанокластеров в стекле большей частью были посвящены нанокластерам серебра, тогда как данные по формированию нанокластеров золота в стекле практически отсутствуют.

Несмотря на перспективность использования в фотонике оптических свойств самих наночастиц и нанокластеров, особый интерес для оптического материаловедения представляет возможность использования опосредованного влияния наноструктур на повышение эффективности конверсии коротковолнового ультрафиолета в видимую область спектра Au–Ln-содержащими стеклообразными материалами, а также изучение возможности усиления люминесценции редкоземельных активаторов в области ЛПР наночастиц. С целью изучения этих эффектов в данной работе рассмотрены два типа стеклообразных матриц, содержащих как наночастицы золота, так и ионы европия:

калиевоалюмофосфатные стекла и кварцевые гель-стекла.

Методом варки из шихты было синтезировано фосфатное стекло состава мол. %: 1  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 17,93  $\text{K}_2\text{O}$ ; 8,54  $\text{BaO}$ ; 0,83  $\text{SnO}_2$ ; 9,76  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4,88  $\text{SiO}_2$ ; 7,32  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 51,22  $\text{P}_2\text{O}_5$ , содержащее 0,005 мас. % Au (далее обозначено как Р60-АЕ). Золото вводилось в шихту в виде золя наночастиц для предотвращения сегрегации на этапе подготовки шихты и достижения гомогенного распределения по всему объему при варке, по методике, описанной нами в работе [3]. Наночастицы золота формировались в стекле путём последующей термообработки образцов стекла в диапазоне 300-480°C. Также были синтезированы кварцевые стекла золь-гель методом подробно описанным в работе [4]. Стекла содержали 1 мол. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и 0,5% мол. % Au и далее обозначены как Eu-Au-Si. Также были синтезированы кварцевые стекла, содержащие только  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , (Eu-Si) и содержащие  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , Au и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Eu-Au-Al-Si). Спектрально-люминесцентные свойства стёкол исследовались с использованием спектрофотометра Cary-500 и модернизированной установки на основе спектрометра СДЛ-1.

Спектрально-люминесцентный анализ показал, что стекло Р60-АЕ характеризуется слабой широкополосной рекомбинационной люминесценцией наночастиц золота с максимумом при 550 нм, возбуждаемой в полосе с максимумом при 260 нм. Анализ кинетики затухания люминесценции этого стекла позволил сделать выводы о том, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$  формируют два типа оптических центров, различающихся кинетикой затухания люминесценции в переходах  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ .

На спектрах поглощения образца Р60-АЕ видно, что температурная обработка образца стекла приводит к формированию полосы поглощения с максимумом при 525 нм, соответствующей ЛПР наночастиц золота. Анализ спектров показывает, что с увеличением температуры обработки стекла от 300 до 480°C возрастает интенсивность полосы поглощения, что связано с ростом и увеличением размеров, формирующихся в стекле наночастиц золота (рис. 1а).

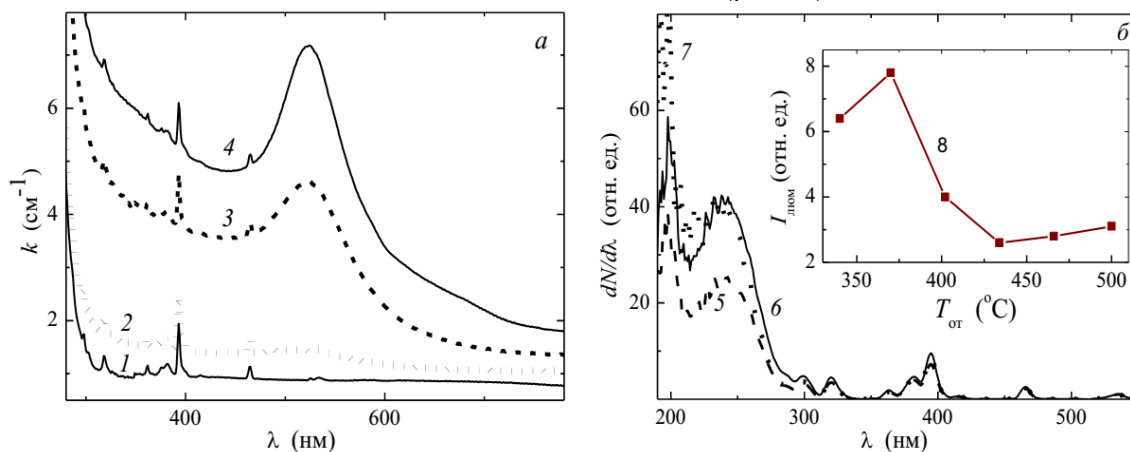


Рисунок 1. - Спектры поглощения (а) и возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  (б) фосфатного стекла состава Р60-АЕ; вставка – зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  от температуры обработки стекла.  $\lambda_{\text{возб.}} = 393$  нм (8);  $\lambda_{\text{рег.}} = 612$  нм (5-7). Тобр., °С: 300 (1, 5); 340 (2, 6); 420 (3); 480 (4, 7).

Также, с увеличением размеров наночастиц Au, интегральная интенсивность люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  вначале незначительно возрастает, а затем снижается (см. вставку на рис. 1б), что можно объяснить влиянием эффекта «внутреннего фильтра» - связанного с поглощением возбуждающего излучения наночастицами золота. При этом заметного изменения кинетики затухания люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в зависимости от концентрации и размера наночастиц золота не наблюдается.

Расчёт среднестатистического расстояния Au-Eu в исследованных образцах стекла показывает, оно изменяется от 0,8 до 4 нм. В спектрах возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ , заисанных на образцах толщиной 0,15 мм и нормированных по магнитодипольной полосе  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  (рис. 1б), при формировании наночастиц золота наблюдается

значительное увеличение интенсивности полос при  $\lambda \leq 300$  нм, которое можно объяснить увеличением концентрации структурных дефектов матрицы, сенсibiliзирующих люминесценцию редкоземельного активатора.

Исследование спектров поглощения кварцевых стекол показало, что в Au- и Au-Al-содержащих кварцевых стёклах, полученных спеканием на воздухе, имеет место самоформирование наночастиц золота, о чём свидетельствует наличие соответствующей полосы ЛПП с максимумом при  $\lambda = 575$  нм (рис. 2б). Для Eu-Au-Al-содержащего кварцевого стекла наблюдается появление полосы поглощения в области 200–400 нм, характерной для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Следует отметить, что длительный отжиг стёкол оказывает незначительное влияние на интенсивность и форму полосы ЛПП.

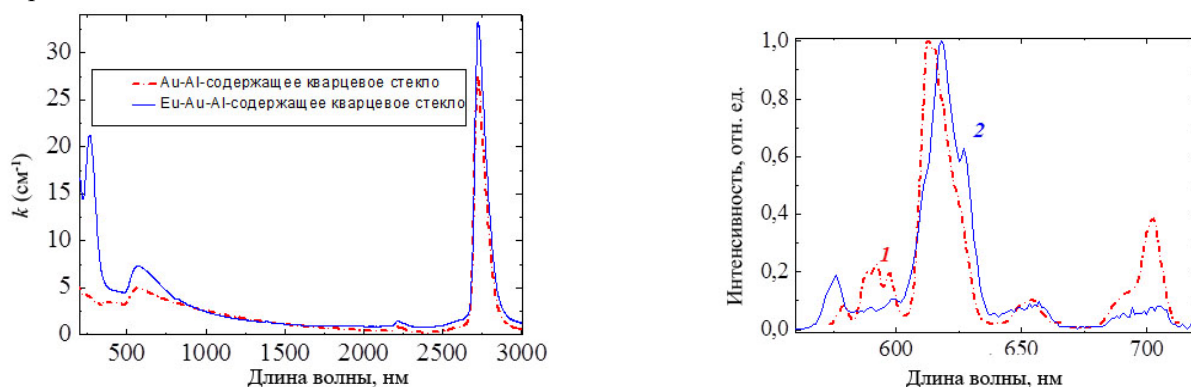


Рисунок 2. – а) Спектры поглощения Au-Al- (---) и Eu-Au-Al- (—) содержащих кварцевых гель-стекол; б) Спектры люминесценции Eu-Au (1) и Eu-Au-Al- (2) кварцевых гель стекол.  $\lambda_{\text{возб.}} = 533$  нм

Исследование спектрально-люминесцентных свойств Eu-Au и Eu-Au-Al-содержащих стекол показало, что интенсивность полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  заметно перераспределяется при введении Al, при этом форма спектральных полос также претерпевает существенные изменения (см. рис. 2б). Можно предположить, что это связано с гашением люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  из-за перекрытия области возбуждения с полосой ЛПП, внутренним фильтром последней по отношению к полосам  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ , а также переносом энергии возбуждения редкоземельного активатора на металлические наночастицы.

Приведенные результаты свидетельствуют о значительном влиянии как формирующихся в стеклах наночастиц золота, так и матрицы стекла на свойства Ln-Au люминесцентных центров. Показано, что формирование плазмонных наночастиц в стекле приводит к снижению интенсивности люминесценции активатора путем переноса энергии возбуждения на металлические наночастицы, в связи с чем не реализуются эффект увеличения вероятности оптических переходов редкоземельных активаторов вблизи наночастиц благородных металлов. В то же время, на основе полученных данных в фосфатной стеклообразующей системе с малым расстоянием

активатор-наночастица, представляется особо интересным дальнейшие исследования влияния наночастиц золота, не проявляющих ЛПП, на свойства Ln-Au центров, в силу отсутствия в таких системах эффекта внутреннего фильтра.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-53-04123) и БРФФИ (договор Ф17PM-005).*

### Список литературы

1. Kelly, K.L., et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // The Journal of Physical Chemistry B, 2002. 107(3): p. 668-677.
2. Chakraborty P. Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 2235-2249.
3. В. И. Савинков и др. Синтез оптически однородных стекол, содержащих наночастицы золота. Спектральные и нелинейно-оптические свойства // Стекло и керамика. 2013. № 4. С. 35–40.
4. Г. Е. Малашкевич и др. Кварцевые гель-стекла, легированные Cr-содержащими наночастицами // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. №11. С.855–859.



УДК 666.942.3

Чурюкин М.А., Зорин Д.А., Хамутаев А.В.

## ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА ПРИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

**Чурюкин Максим Андреевич**, студент 3 курса Института Строительства и архитектуры;

**Зорин Дмитрий Александрович**, к.т.н., доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов,

e-mail: [dim-z@yandex.ru](mailto:dim-z@yandex.ru) ;

**Хамутаев Арби Вахаевич**, инженер по качеству, ООО "Краун",

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), Москва, Россия

129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26

<sup>2</sup>Общество с ограниченной ответственностью "Краун", Москва, Россия

г. Москва, ул. Зубовская, д. 7 стр. 2 офис 9

*Важнейшей задачей цементной промышленности в настоящее время является получение быстротвердеющих вяжущих композиций. В данной работе представлены результаты исследований по получению быстротвердеющих вяжущих композиций на основе рядового цемента и сульфоалюмоферритного цемента при гидродинамической активации. В результате работы была определена степень гидратации цемента, изучена структура цементного камня и определены физико-механические характеристики цементного камня. Показано, что гидродинамическая активация позволяет получать быстротвердеющее вяжущее. Прочность таких композиций в первые сутки при активации возрастает на 62%.*

**Ключевые слова:** сульфоалюмоферритный цемент, механоактивация, быстротвердеющий цемент, водопотребность, прочностные свойства, степень гидратации.

## INCREASE OF CEMENT ACTIVITY IN HYDRODYNAMIC ACTIVATION

Churyukin M.A.<sup>1</sup>, Zorin D.A.<sup>1</sup>, Khamutaev A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Moscow State University of Civil Engineering (MGSU) National Research University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>The company "Crown", Moscow, Russia

*The most important task of the cement industry now is to obtain fast setting cementitious compositions. In this paper, we present the results of studies on the preparation of fast-hardening astringent compositions based on ordinary cement and sulfoaluminousferrite cement under hydrodynamic activation. As a result of the work, the degree of hydration of the cement was determined, the structure of the cement stone was studied, and the physical and mechanical characteristics of the cement stone were determined. It is shown that hydrodynamic activation makes it possible to obtain a fast-hardening binder. The strength of such compositions in the first day of activation increases by 62%.*

**Keywords:** sulfoaluminoferrite cement, mechanoactivation, quick-setting cement, water demand, strength properties, degree of hydration.

При возведении сооружений из монолитного бетона возникает необходимость использования цементов, обеспечивающих высокую прочность бетона с интенсивным ее нарастанием в начальные сроки твердения [1]. Такое интенсивное нарастание прочности может обеспечить использование быстротвердеющих и высокопрочных цементов.

Производство быстротвердеющих и высокопрочных цементов ограничено необходимостью оптимизации состава сырьевых смесей и технологических режимов их получения, таких как дисперсность сырьевой смеси, фазовый и минералогический состав клинкера и определенный гранулометрический состав цемента. Производство таких цементов сопряжено с большими энерго- и топливозатратами. К таким цементам предъявляются требования по гранулометрическому составу и по

скорости набора прочности в первые сутки твердения. [2].

Одним из путей повышения строительно-технических свойств цемента, в том числе сокращения сроков достижения его марочной прочности и обеспечения более полного использования химической энергии вяжущего, является повышение тонкости его помола и обеспечение рационального гранулометрического состава при измельчении [3].

Большая и быстрая потеря активности высокопрочными и быстротвердеющими цементами в процессе их транспортирования и хранения вызывает снижение эффективности энергозатрат на тонкое измельчение. Таким образом, поиск решений, направленных на повышение эффективности использования рядовых цементов в сочетании с цементными специального назначения, и получения



на их основе быстротвердеющих цементов, является весьма актуальным.

В последнее время для интенсификации процессов в гетерогенных средах стали шире применяться устройства, одновременно обеспечивающие гидродинамические потоки и эффективное измельчающее воздействие на дисперсную среду [4-6].

Целью данного исследования было изучение гидродинамической активации композиций рядового цемента с сульфоалюмоферритным цементом для получения быстротвердеющего вяжущего.

В данной работе для активации цемента использовали устройство для диспергирования смесей (УДС), сочетающее в себе принципы дисмембраторов, коллоидных мельниц и центробежных насосов.

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

В работе быстротвердеющий цемент готовили согласно работе [7], совместным измельчением портландцементного клинкера (ОАО «Горнозаводскцемент»), сульфоалюмоферритного клинкера (ОАО «Подольск-Цемент») и гипсового камня Новомосковского месторождения в мельнице МБЛ. Дисперсность приготовленного цемента составила  $\sim 350 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Химический состав исходных материалов представлен в табл. 1.

Обработку цемента в УДС осуществляли в течение 3 мин.

Испытания цемента до и после активации выполняли в соответствии с методикой испытаний вяжущих в малых образцах. У цементов определялась нормальная густота и сроки схватывания. Образцы-балочки готовились из цементного теста с нормальной густотой, после чего хранились в нормальных условиях до момента испытаний. Результаты испытаний представлены в табл. 2 и 3. Затвердевшие образцы исследовались с помощью электронной микроскопии и рентгенофазовым анализом.

Из представленных данных видно, что у активированного вяжущего несколько повышается водопотребность, но в тоже время сокращаются сроки схватывания цементного теста. Повышение водопотребности вызвано увеличением количества мелких фракций в составе цемента. Сокращение сроков схватывания объясняется тем, что при активировании вяжущего в УДС происходит интенсивная гидратация сульфоалюмоферритов кальция с образованием этtringита, кристаллы которого имеют игольчатую форму. Взаимное сцепление частиц вяжущего, имеющих гидратную оболочку из игольчатых и призматических кристаллов приводит к потере подвижности пластичной массы, т.е. к сокращению сроков схватывания цементного теста (рис. 1). Полученные данные хорошо согласуются с ранее выполненными исследованиями [8].

Таблица 1 – Химический состав портландцементного и сульфоалюмоферритного клинкеров

Вид клинкера	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>	Сумма
Портландский	22,03	5,15	4,86	65,41	1,20	0,34	98,99
Сульфоалюмоферритный	10,34	12,30	16,07	50,27	3,69	7,20	99,87

Таблица 2. Водопотребность и сроки схватывания исходного и активированного цемента

Свойства	Цемент	
	исходный	после активации
Нормальная густота, %	27	29
Сроки схватывания, час – мин	начало	1 – 10
	конец	3 – 10

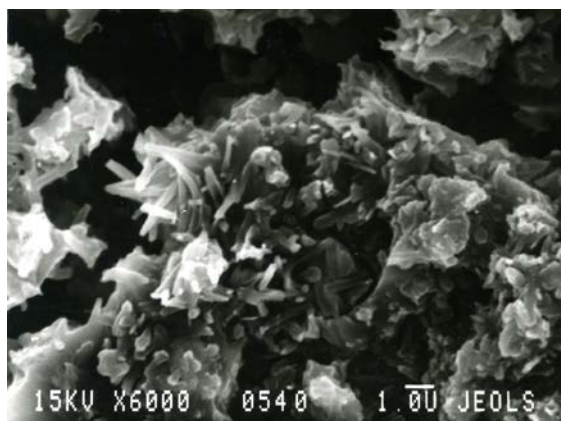
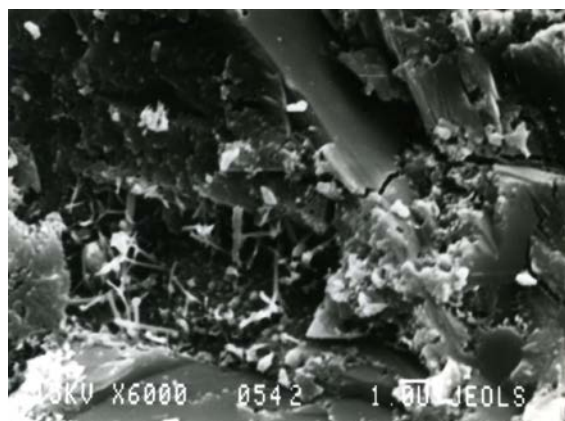


Рис. 1. Микроструктура цементного камня (1 сут твердения). Слева – исходный цемент, справа - активированный

Сформированный кристаллический каркас из игольчатых и призматических кристаллов обрастает гелеобразной массой из быстро формирующихся гидросиликатов в активированном цементе, что обуславливает формирование плотной и прочной структуры камня. При активации прочность цементного камня в первые сутки гидратации увеличивается на 62 % с 18,03 МПа до 29,25 МПа. В марочном возрасте прочность активированного цемента превышает на 18% 62,58 МПа по сравнению с неактивированным 52,86 МПа.

Повышение дисперсности цемента, активированного в УДС приводит к ускорению гидратации клинкерных минералов в условиях механохимической активации. Об этом

свидетельствует степень гидратации цемента, определенная рентгеновским методом (табл. 4). В первые сутки степень гидратации клинкерных минералов увеличивается в 2 раза. Такое ускорение гидратационных процессов приводит к резкому ускорению твердения, что требуется для быстротвердеющих цементов. В марочном возрасте степень гидратации у активированных цементов превышает на 48%. Это может быть обусловлено тем, что за счет активации возрастает дефектность малоактивных минералов, в частности белита. Их повышенная активность в совокупности с сульфалолюмоферритами кальция дают значительный прирост прочности в марочном возрасте.

Таблица 3. Физико-механические свойства цементов

Цемент	Предел прочности образцов, МПа, при твердении, сут, при									
	изгибе					сжатии				
	1	3	7	28	90	1	3	7	28	90
исходный	6,6	11,2	13,5	18,2	21,8	18,03	28,20	45,00	52,86	56,71
активированный	8,5	13,9	16,1	23,8	26,7	29,25	41,47	55,28	62,58	79,98

Таблица 4. Степень гидратации цементов

№№ п.п.	Вид цемента	Степень гидратации, %		
		1 сут.	7 сут.	28 сут.
1	исходный	15	40	58
2	после обработки в УДС	32	62	86

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. При активации цемента возрастает его дисперсность, что приводит к увеличению дефектности минералов клинкера и влечет за собой увеличение гидратационной активности цемента в первые сутки в 2 раза, в марочном возрасте на 48 %.

2. В первые сутки структура цементного камня формируется из игольчатых и призматических кристаллов, образующие прочный каркас, который в последующем зарастает гелеобразными плохо закристаллизованными гидросиликатами кальция.

3. Гидродинамическая активация композиций рядового цемента с сульфалолюмоферритным цементом позволяет получать быстротвердеющее вяжущее. Прочность таких композиций в первые сутки при активации возрастает на 62%.

#### Список литературы

1. Гусев Б.В., Ин Иен-лян Самуэл, Кузнецова Т.В. Цементы и бетоны – тенденции развития. М.: Научный мир. 2012. 134 с.
2. Гусев Б.В., Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Технология портландцемента и его разновидностей. Учебное сетевое электронное издание — Режим доступа: [http://lib.mgsu.ru/Scripts/irbis64r\\_91/cgiirbis\\_64.exe?C21COM=F&I21DBN=IBIS&P21DBN=IBIS](http://lib.mgsu.ru/Scripts/irbis64r_91/cgiirbis_64.exe?C21COM=F&I21DBN=IBIS&P21DBN=IBIS)

3. Самченко, С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. Монография /С.В. Самченко – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>.

4. Гусев Б.В., Ин Иен-Лян С., Кривобородов Ю.Р. Активация твердения шлакопортландцемента // Технологии бетонов. – М., 2012, №7-8, С. 21-24

5. Кривобородов Ю.Р., Ясько Д.А. Активация цемента для улучшения свойств бетона // Новая наука: проблемы и перспективы. – Стерлитамак: РИЦА МИ. – 2015. - №3. – С. 39-41

6. Кривобородов Ю.Р., Плотников В.В. Эффективность домолы цемента в устройстве для диспергирования смесей // Цемент. 1988. № 12. С. 16-17.

7. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе. Монография /С.В. Самченко – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2004. 120 с.

8. Самченко С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов. Монография /С.В. Самченко – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2005. 154 с.

УДК 621.039.736:666.9-13

Шубабко О.Э., Овсянникова Г.Е., Мин Хейн Тхет, Вартамян М.А.

## ОСОБЕННОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

**Шубабко Ольга Эдуардовна**, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Овсянникова Галина Евгеньевна**, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Мин Хейн Тхет**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

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

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

*В работе выполнен сравнительный анализ различных матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Показаны области и перспективные технологии их утилизации с применением керамических матриц.*

**Ключевые слова:** иммобилизация радиоактивных отходов, керамические матрицы, индуктивное плавление в холодном тигле.

## FEATURES OF RADIOACTIVE WASTE IMMOBILIZATION IN CERAMIC MATRICES

Shubabko O.E., Ovsyannikova G.E., Min Hein Thet, Vartanyan M.A.

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

*In this paper, various ways of immobilization of radioactive waste were considered and analyzed. The areas and promising utilization techniques based on ceramics matrices are discussed.*

**Keywords:** immobilization of active waste, ceramic matrix, inductive cold crucible melting.

Ядерная энергетика ведет к накоплению радиоактивных отходов (РАО), представляющих опасность для человека и окружающей среды. В результате эксплуатации АЭС образуются радиоактивные отходы (РАО) различного типа (высокоактивные (ВАО), низко- и средне активные (НСАО)) и вида (жидкие (ЖРО), твёрдые (ТРО) и газообразные (ГРО)). Для обеспечения экологической безопасности, а также для реализации концепции замкнутого топливного цикла необходима разработка максимально эффективных в экономическом и технологическом плане способов переработки и изоляции РАО. Иммобилизация РАО является трудоемкой из-за высоких требований к матрицам для включения РАО и к технологическим процессам её осуществления. Матрицы, содержащие радиоактивные отходы, должны быть химически, термически и радиационно-стойкими, а процессы – надежными и не требующими непосредственного участия человека.

Важнейшим технологическим показателем, характеризующим матрицы для иммобилизации РАО, является скорость выщелачивания активного компонента. На сегодняшний день учеными разработано множество технологических приемов, дающих возможность проводить утилизацию отходов. В качестве основных можно выделить бетонирование, включение в полимерные матрицы, остекловывание и включение в керамические матрицы. В силу того, что РАО различаются по физико-химическим свойствам и происхождению, они могут находиться в разных агрегатных состояниях и обладать различной активностью.

Выбирая метод иммобилизации, необходимо учитывать все их особенности.

В настоящее время для отверждения и кондиционирования жидких низко- и средне-активных отходов (НСАО) наиболее распространен метод включения РАО в цемент. Это технология получила большое распространение в связи с относительной простотой, доступностью исполнения и сырья для изготовления матриц. Готовый продукт характеризуется негорючестью, отсутствием пластичности. Для улучшения свойств цементного компаунда применяют различные добавки и часто при улучшении одного свойства снижаются остальные.

Но наряду с достоинствами этот метод имеет и недостатки: подобная технология непригодна для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО), так как вероятен радиолиз воды, который может привести к разрушению бетона. Также процент возможного включения РАО относительно невелик, его увеличение существенно снижает стабильность матрицы. Для ее повышения можно вводить различные добавки, но это только усложняет технологию и повышает затраты. Для данного метода характерны значительная выщелачиваемость радионуклидов и наличие большого количества воды в отвержденном продукте [1 – 3].

В переработке ЖРО и НСАО также часто применяют полимерные матрицы на основе битума благодаря наличию высоких гидролитических свойств, термопластичности, дающих возможность при нагревании включать РАО с получением устойчивого гомогенного продукта. Также битум

является весьма распространенным, доступным и дешевым материалом. В среднем битум характеризуется выщелачиваемостью  $10^{-4} - 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сут.) при включении 40 – 50 % обезвоженных солей [4]. Главным минусом такого метода является высокая пожароопасность получаемых компаундов, поскольку эти материалы устойчивы до температуры 350 °С. Битумные смолы могут являться пищей для микроорганизмов, что тоже может привести к разрушению и высвобождению радионуклидов [1, 5].

В настоящее время в большинстве стран отходы как низкой и средней степени активности, так и высокоактивные отходы преимущественно подвергают остекловыванию. В качестве матрицы используют натрий-алюмофосфатные, боросиликатные, базальтоподобные, фтор-фосфатные и ферросиликатные стекла. Скорость выщелачивания остеклованных НСАО (содержащих <sup>137</sup>Cs, <sup>134</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>60</sup>Co) в воде при 20 °С составляет: для боросиликатных стекол –  $10^{-5} - 10^{-6}$  г/(м<sup>2</sup>·сут); для базальтоподобных стекол –  $10^{-7} - 10^{-8}$  г/(м<sup>2</sup>·сут); для ферросиликатных стекол –  $6 \cdot 10^{-7}$  г/(м<sup>2</sup>·сут); для натрий-силикатных стекол –  $10^{-6}$  г/(м<sup>2</sup>·сут) [6].

Стекло в силу своего аморфного состояния дает возможность включать различные виды РАО. Данному материалу присущи высокая устойчивость к выщелачиванию, химическая и радиационная стойкость и механическая прочность, поэтому остекловывание является одним из проработанных методов иммобилизации. В зависимости от состава, свойства стекол могут в корне меняться, что дополнительно расширяет возможности применения данного метода [6]. Наибольшее применение для иммобилизации всех видов РАО нашли боросиликатные стекла. Основные их компоненты: SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O. Но, несмотря на их универсальность, они обладают низкой термической устойчивостью, что не позволяет включать более 20 мас. % ВАО [7].

Впрочем, стекла нельзя признать оптимальной матрицей для иммобилизации РАО, так как остекловывание имеет существенный технологических недостаток: температурно-временной режим варки и выработки компаундов зависит от их состава, также в зависимости от состава некоторые радиоактивные элементы плохо фиксируются в стеклах [6], в процессе радиоактивного распада выделяется тепло, водяной пар и излучение, из-за которых стекло может подвергаться кристаллизации с объемными изменениями.

В целом, к наиболее надёжным материалам для иммобилизации РАО служат стекло и керамика, при этом керамические матрицы обладают наибольшим потенциалом практического использования благодаря своей высокой химической устойчивости и термостабильности. Керамика на основе природных и искусственно синтезированных минеральных добавок позволяет включать в себя намного больший объем радиоактивных отходов, чем стекло [8, 13]. Керамические матрицы имеют механическую

прочность, аналогичную бетону, но в отличие от него обладают высокой радиационной и химической устойчивостью [7, 8]. Включение РАО в керамику происходит двумя способами: смешением отходов с сырьевыми компонентами, из которых изготавливают керамическую матрицу, или же путем получения керамики с открытой высокой пористостью с последующей пропиткой ее раствором РАО [9 – 11].

Учеными из Кольского научного центра РАН и Санкт-Петербургского государственного университета для очистки жидких РАО были успешно использованы слоистый титанат гидразина ЛНТ-9, синтетический иванюкит и их композиция. Была получена прочная титанатная керамика, устойчивая к воздействию концентрированных кислот щелочей. При спекании продуктов сорбции потери сорбируемых катионов составили не более 8,5 %, (иванюкит : ЛНТ-9 : CsSr) и 5,1 % (иванюкит : CsSr) [8].

В работе [9] предлагается способ создания ультрапористой кварцевой керамики с последующей иммобилизацией фракций РЗЭ+ТУЭ и Zr из жидких радиоактивных отходов. Пропитку керамических образцов проводили методом погружения в насыщенный раствор с последующей сушкой и прокаливанием. Скорость выщелачивания радионуклидов из керамики очень мала и составляет не более  $7,8 \cdot 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>·сут, а степень включения ТУЭ, РЗЭ и Zr доходит до 87,2 мас. %.

Высокопористые ячеистые керамические материалы могут использоваться для улавливания различных газообразных радиоактивных отходов [12].

Перспективным способом изготовления керамических матриц для иммобилизации всех типов радиоактивных отходов выступает технология индуктивного плавления в холодном тигле (ИПХТ). Индукционные тигельные печи имеют ряд достоинств, благодаря которым произошло активное внедрение технологий плавления в горячих (ИПГТ) и холодных (ИПХТ) тиглях индукционного нагрева во всём мире:

- высокая производительность;
- удобство и простота обслуживания печи и управления процессом плавления;
- интенсивная электродинамическая циркуляция расплавов, благодаря чему температура выровнена по объёму ванны и отсутствуют местные перегревы;
- возможность создания в печи любой атмосферы (окислительной, восстановительной или нейтральной) при любом давлении газовой среды;
- высокий уровень чистоты процесса плавки.

Как следствие, технология ИПХТ нашла применение в различных отраслях промышленности, в том числе и в иммобилизации радиоактивных отходов, которую осуществляют двумя способами в зависимости от типа РАО: включение РАО в керамические матрицы и остекловывание.

Для примера рассмотрим полученные методом ИПХТ керамические материалы с включением оксидов высокоактивных U и Th в муратаитовую

матрицу ( $5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 10 \text{ CaO} + 55 \text{ TiO}_2 + 10 \text{ MnO} + 5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 5 \text{ ZrO}_2 + 10 \text{ XO}_2$  (где X – U, Th)). Образцы, полученные методом ИПХТ, преимущественно состоят из муратаита (политип 5С), примесные фазы представлены в основном рутилом и кричтонитом (их образование носит случайный характер), наблюдается относительно малая пористость, крупных трещин нет [14, 15]. Для иммобилизации актинидных отходов (Np, Pu, Am, Cm, Gd, La, Ce, Nd) также используют матрицы муратаитового типа. Оптимальное массовое содержание оксидов (в %) составляет: 55 – 60  $\text{TiO}_2$ , 8 – 10  $\text{MnO}$ , 8 – 10  $\text{CaO}$ , 4 – 5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 – 5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4 – 6  $\text{ZrO}_2$ , 8 – 10 – оксиды актинидов, РЗЭ и их смеси. Скорость выщелачивания ВАО из такого материала не превышает  $10^{-3} - 10^{-5} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$  по Pu и  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$  по Am [16].

Таким образом, методика иммобилизации РАО в керамические матрицы является наиболее перспективной, по сравнению с другими, так как керамические матрицы получают более прочными, химически и радиационно-стабильными. Это позволяет обеспечивать эффективную защиту окружающей среды на сотни лет. Несомненно, затраты на включение РАО в керамику выше, чем на остекловывание, битумирование и цементирование, но эти затраты окупятся за счет значительного сокращения объемов РАО и благодаря более длительному жизненному циклу. К материалам и частям конструкции индукционных тигельных печей предъявляют высокие требования, что обеспечивает получение лучших результатов, но вместе с тем привносит некоторые трудности при внедрении технологии ИПХТ на промышленных предприятиях. Из недостатков данной технологии можно выделить относительно низкую температуру шлаков и наличие резких колебаний температуры футеровки при полном сливе сплавов. Поэтому на сегодняшний день данная технология реализована и проработана в основном в лабораторном масштабе

### Список литературы

1. Лаверов Н.П., Дмитриев С.А., Величкин В.И. и др. Условия безопасной изоляции жидких отходов низкого и среднего уровней радиоактивности // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2009. № 3. С. 195-213.
2. Капустина И.Б., Соловьев В.Н., Фокина Г.И. и др. Иммобилизация радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2012. № 3. С. 86-92.
3. Муратов О.Э., Степанов И.К., Царева С.М. Методы переработки жидких радиоактивных отходов (Аналитический обзор) // Обезвреживание утилизация и переработка отходов. 2012. С. 30-43.
4. Обручников А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами. М.: РХТУ, 2014. 186 с.
5. Гафарова В.В., Кулагина Т.А. Безопасные методы утилизации радиоактивных отходов // Журнал Сибирского федерального университета. Инженерия и технологии. 2016. № 9(4). С. 585-597.
6. Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б. и др. Сравнение физико-химических свойств матриц для иммобилизации радиоактивных отходов и технологических процессов их получения // Вопросы радиационной безопасности. 2005. № 1. С. 13-22.
7. Лаверов Н.П., Дмитриев С.А., Величкин В.И. и др. Условия безопасной изоляции жидких отходов низкого и среднего уровня активности. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2009. № 3. С. 195-213.
8. Яничева Н.Ю., Николаев А.И., Иванюк Г.Ю. и др. Титанатная керамика на основе Cs-SrO обменных форм ЛНТ-9 и иванюкит // Сб. матер. науч. конф. «Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов». Апатиты, 2016. С. 27-29.
9. Борисов Г.Б., Борисова З.С., Волчок Ю.Ю. Синтез и исследование свойств ультрапористой кварцевой керамики как матрицы для иммобилизации фракции РЗЭ+ТУЭ и Zr из жидких радиоактивных отходов // Вопросы радиационной безопасности. 2005. № 4. С. 3-11.
10. Ляшенко А.В., Бакшутев В.С., Кузнецов В.А. и др. СВЧ-иммобилизация промышленных отходов радиохимических и химико-металлургических производств. // Гетеромагнитная микроэлектроника. 2009. № 7. С. 83-90.
11. Авраменко В.А., Папынов Е.К., Шичалин О.О. и др. Искровое плазменное спекание как инновационный подход в создании наноструктурированных керамик нового поколения // Тр. VI Междунар. конф. «Наноматериалы и технологии». Улан-Удэ, 2016. С. 82-90.
12. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В. и др. Керамические высокопористые блочно-ячеистые фильтры-сорбенты для улавливания паров цезия. // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7-8. С. 3-7
13. Малинина Г.А. Строение и гидrolитическая устойчивость самарий, гафний и урансодержащих стеклокристаллических материалов для иммобилизации твердых радиоактивных отходов: дисс. ... канд. хим. наук. М., 2016. 117 с.
14. Стефановский С.В., Лапина М.И., Стефановская О.И. и др. Влияние условий синтеза на фазовый состав и строение урансодержащей муратаитовой керамики // Физика и химия обработки материалов. 2007. № 5. С. 42-49.
15. Стефановский С.В., Лапина М.И., Юдинцев С.В. и др. Влияние условий синтеза на фазовый состав и строение торийсодержащей муратаитовой керамики // Физика и химия обработки материалов. 2007. № 4. С. 68-77.
16. Стефановский С.В., Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И. и др. Муратаитовые матрицы актинидных отходов // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 3. С. 196-207.



УДК 691.533

Штубер М.А., Сычева Л.И.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО НА ЕГО СВОЙСТВА

Штубер Максим Алексеевич, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, e-mail: maxsh tuber@mail.ru;

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

Сычева Людмила Ивановна, к.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*Исследовано влияние температуры обжига гипсового камня и сроков хранения гипсового вяжущего на фазовый состав и строительно-технические свойства вяжущего. Увеличение температуры обжига гипсового камня приводит к получению многофазовых гипсовых вяжущих, состав которых изменяется при хранении материала.*

**Ключевые слова:** гипсовые вяжущие, коэффициент размягчения, строительно-технические свойства, фазовый состав, растворимый ангидрит.

## INFLUENCE OF PARAMETERS OF PRODUCING GYPSUM BENDING ON ITS PROPERTIES

Shtuber M.A., Sycheva L.I.

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

*The influence of the gypsum stone calcination temperature and the storage time of the gypsum binder on the phase composition and the construction and technical properties of the binder was investigated. An increase in the calcination temperature of gypsum stone leads to the production of multi-phase gypsum binders, the composition of which changes when the material is stored.*

**Keywords:** gypsum binders, softening factor, construction and technical properties, phase composition, soluble anhydrite.

Гипсовые вяжущие широко применяются в строительной отрасли. В основном их получали обжигом в гипсоварочных котлах периодического действия, однако, это не позволяло полностью автоматизировать процесс. Сейчас гипсовые вяжущие получают путем дегидратации гипсового камня быстрым обжигом в аппаратах совмещенного помола и обжига. Однако, продукты такого обжига имеют неоднородный фазовый состав. Это связано с сырьевыми материалами: гипсовый камень может быть представлен как в виде волокнистой разновидности – селенита, представленного параллельно-волокнистыми агрегатами, так и в виде зернистой – алебаstra, представленной мелкозернистыми агрегатами. И разложение при дегидратации этих разновидностей при разной температуре будет происходить по-разному.

Поскольку гипсовые вяжущие применяются все чаще и в большем количестве, то на ряде предприятий начали устанавливать цеха для производства гипсовых смесей. То есть использование гипсовых вяжущих для сухих строительных смесей, штукатурных растворов происходит сразу после обжига. На других заводах может происходить выдержка гипсовых вяжущих после обжига перед дальнейшим применением в производстве изделий. Однако, свойства гипсовых вяжущих со временем меняются. Поэтому данные исследования являются актуальными и важными для технологии гипсовых вяжущих.

Цель работы – изучение влияния температуры обжига и сроков хранения на строительно-технические свойства гипсовых вяжущих.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного материала был выбран белый гипсовый камень с минимальным содержанием красящих оксидов  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . Перед обжигом он размалывался в барабанной мельнице до остатка на сите №02 не более 19 % и удельной поверхностью  $330 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Обжиг производился в лабораторной печи в интервале температур от 250 до 400 °С. Время выдержки составило 2 часа.

В ходе работы были изучены зависимости влияния температуры обжига гипсового камня и сроков хранения гипсового вяжущего на его фазовый состав. Для определения фазового состава был использован аналитико-весовой метод [1]. Для контроля фазового состава были выбраны сроки хранения материала, равные 5 и 7 суткам (таблица 1). По мере увеличения температуры обжига доли дигидрата сульфата кальция и полугидрата сульфата кальция уменьшаются с 1,3 до 0,3 % и с 74,5 до 22,7 % соответственно, а содержание растворимого ангидрита увеличивается с 3,8 до 70,3 %. С увеличением сроков хранения гипсового вяжущего доля растворимого ангидрита уменьшается. Это вызвано его переходом в полугидрат и дигидрат сульфата кальция. После 7 суток хранения гипсового вяжущего его фазовый состав практически не изменяется. Поэтому можно сделать вывод, что выдержка более 7 суток для стабилизации фазового состава гипсового вяжущего нецелесообразна.



Таблица 1. Влияние температуры получения и сроков хранения гипсового вяжущего на его фазовый состав

Температура получения вяжущего, °С	Сроки хранения вяжущего	Содержание фазы, %		
		CaSO <sub>4</sub> (растворимый)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O
250	2 часа	3,8	1,3	74,5
	5 суток	2,5	1,6	74,8
	7 суток	0,0	1,9	75,2
300	2 часа	21,9	0,3	45,8
	5 суток	8,3	2,9	55,4
	7 суток	1,2	3,3	62,0
350	2 часа	38,6	0,2	29,5
	5 суток	16,3	3,0	48,9
	7 суток	10,5	3,4	52,1
400	2 часа	70,3	0,3	22,7
	5 суток	45,0	3,7	44,5
	7 суток	39,1	4,4	49,8

Была измерена удельная поверхность гипсового вяжущего методом воздухопроницаемости. Данные, представленные в таблице 2, позволяют сделать вывод о влиянии температуры получения гипсового вяжущего на его дисперсность. При увеличении температуры обжига вяжущего его дисперсность сначала резко увеличивается, а затем постепенно снижается. Это вызвано разрыхлением материала и последующим его уплотнением.

Первоначально при нагревании дигидрата сульфата кальция выделяется полторы молекулы H<sub>2</sub>O, что приводит к увеличению удельной поверхности материала и образованию полугидрата сульфата кальция. При дальнейшем нагревании полугидрат сульфата кальция переходит в растворимый ангидрит с выделением оставшейся воды.

Таблица 2. Влияние температуры получения вяжущего на его дисперсность

Температура получения вяжущего, °С	Гипс. камень	250	300	350	400
Остаток на сите № 02, %	19	11	11	14	17
S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /кг	330	590	570	560	550

Была определена нормальная плотность гипсового теста. В исследуемом интервале температур количество воды, необходимое для получения теста нормальной плотности, уменьшается с ростом температуры получения вяжущего. Так, для вяжущего, полученного при 250 °С, нормальная плотность составила 82 %, а при 400 °С – 65 %. Сроки хранения в измеряемом интервале температур не влияют на водогипсовое отношение.

При помощи малого прибора Вика были определены сроки схватывания. Анализ данных позволяет сделать вывод, что, во-первых, увеличение температуры обжига гипсового камня свыше 250 °С приводит к сокращению сроков схватывания гипсового вяжущего и, во-вторых, хранение гипсового вяжущего, полученного при

температуре выше 300 °С практически не влияет на его сроки схватывания (таблица 3).

Таблица 3. Влияние температуры получения и времени хранения на сроки схватывания гипсового вяжущего

Температура получения вяжущего, °С	Хранение вяжущего, суток	Сроки схватывания, мин		НГ, %
		Начало	Конец	
250	0	9	12,5	82
	7	4	5,5	82
300	0	5	6,5	75
	7	6	8	74
350	0	5	7	70
	7	6	8	70
400	0	5,5	7,5	65
	7	6	8,5	65

Была определена прочность свежеприготовленных и хранившихся 7 суток в лабораторных условиях гипсовых вяжущих. Испытания проводились через 2 часа после затворения вяжущего водой, через 3 суток и через 7 суток твердения (рис 1-2).

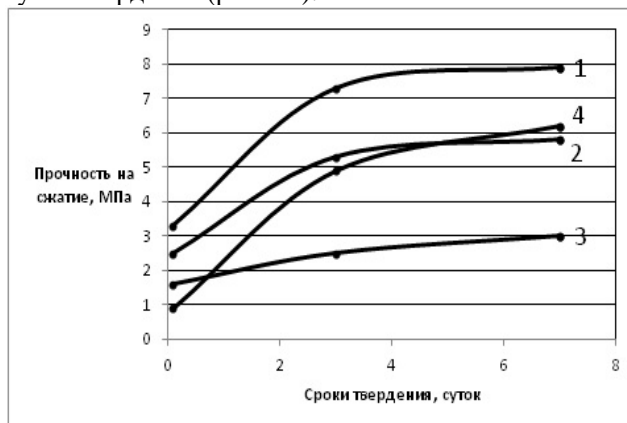


Рис. 1. Влияние температуры получения вяжущего на предел прочности при сжатии. Сроки хранения вяжущего – 2 часа. Температура получения, °С: 1 – 250; 2 – 300; 3 – 350; 4 – 400.

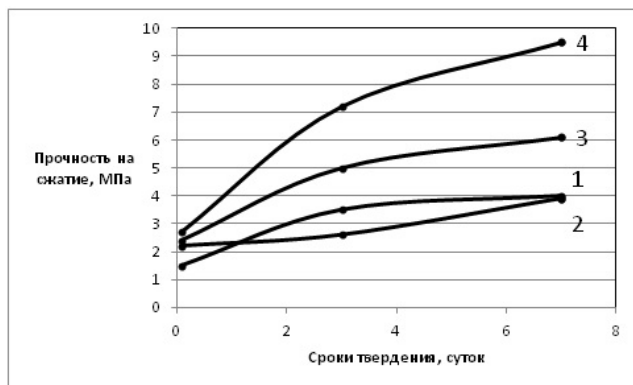


Рис. 2. Влияние температуры получения вяжущего на предел прочности при сжатии. Сроки хранения вяжущего – 7 суток. Температура получения, °C: 1 – 250, 2 – 300, 3 – 350, 4 – 400.

Среди свежееобожженных образцов максимальной прочностью обладает вяжущее, полученное при 250 °C, так как в его составе большое количество полугидрата, обеспечивающего его прочность. Однако, в процессе хранения его прочность снижается более чем в 2 раза.

Среди материалов, хранившихся в течение 7 суток, максимальной прочностью обладает вяжущее, полученное при 400 °C. Это вызвано тем, что в процессе хранения растворимый ангидрит переходит в полугидрат сульфата кальция, который обладает большей гидратационной активностью и большей плотностью. В то же время этот полугидрат сульфата кальция выступает в качестве активизатора

твердения для нерастворимого ангидрита, содержащегося в образцах.

На заключительном этапе работы был определен коэффициент размягчения гипсовых вяжущих.

Коэффициент размягчения гипсовых вяжущих, полученных обжигом гипсового камня в интервале температур от 250 до 350 °C близок к нулю. Для образцов, полученных при температуре 400 °C он равен 0,2. Это обусловлено тем, что из-за высокого водогипсового отношения вяжущих были получены высокопористые образцы. Из-за этого они сильнее подвергались вымыванию. Образцы при 400 °C оказались менее пористыми и более прочными, что и привело к большему значению коэффициента размягчения.

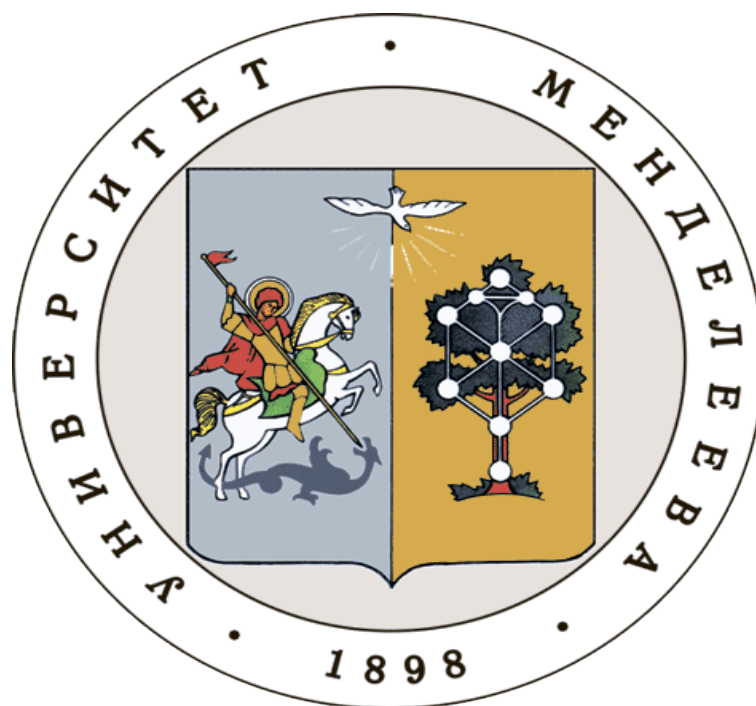
В заключение следует отметить, что при нагреве гипсового камня в интервале температур 250 – 400 °C происходит изменение его фазового состава и образуется продукт, представленный дигидратом, полугидратом сульфата кальция, растворимым и нерастворимым ангидритом.

Полугидрат сульфата кальция, получаемый из растворимого ангидрита, обладает большей гидратационной активностью, чем полугидрат, получаемый при обжиге гипсового камня.

#### Список литературы

1. Б.С. Бобров, Л.В. Киселева, И.Г. Жигун, А.В. Ромашков Определение фазового состава строительного и высокопрочного гипса// Строительные материалы – 1983. - №7. – С. 23 – 24.

**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 XXXII**

**№ 2 (198)**

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