

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

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

**Том XXXI**

**№ 3**

Москва  
2017

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 XXXI,  
У78 № 3 (184). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 123 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2017», XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», 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

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева, 2017

# Содержание

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

Акиншин Д.В., Парамонова Н.Д., Россохина Л.А., Вартамян М.А., Яровая О.В. <b>РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ</b> .....	7
Аунг Чжо Мое, Попова Н.А., Лукин Е.С. <b>КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ СИСТЕМЕ <math>Al_2O_3</math>-<math>TiO_2</math>-<math>MnO</math></b> .....	10
Ахметжанов А.М., Корчунов И.В., Потапова Е.Н. <b>ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА</b> .....	13
Беляченков И.О., Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Голубев Н.В. <b>ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ И СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА НИТРИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ</b> .....	16
Боровикова С.О., Торшин А.О., Потапова Е.Н. <b>СОЗДАНИЕ ПЛАСТИЧНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩЕГО</b> .....	19
Васильков О.О., Баринаова О.П., Елфимов А.Б., Марнаутов Н.А. <b>ОСОБЕННОСТИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ХРОМИТА НИКЕЛЯ СОСТАВА <math>NiCr_2O_4</math></b> .....	22
Ветчинников М.П., Савинков В.И., Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н. <b>СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ</b> .....	25
Дмитриева Е.А., Манушина А.С., Потапова Е.Н. <b>ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В СОСТАВЕ ГИПСОЦЕМЕНТНО- ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО НА ЕГО СВОЙСТВА</b> .....	28
Забелин Д.А., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Игнатъева Е.С., Голубев Н.В., Качаев А.А. <b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ</b> .....	31
Зин Мин Хтет, Тихомирова И.Н. <b>ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА</b> .....	34
Зинин Е.В., Сычева Л.И. <b>ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА И АНГИДРИТА</b> .....	37
Зырянов М.С., Манушина А., Потапова Е.Н. <b>ВЛИЯНИЕ ВИДА ЦЕМЕНТА НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО- ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО</b> .....	40

Карпенко М.А. Тихомирова И.Н.

**ЭФФЕКТИВНЫЙ ТЕПЛО- И ЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЕНОСТЕКЛА И МИНЕРАЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО** ..... 43

Киселев М.М., Вартамян М.А., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Кукуева Е.В.

**ОПЫТ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**..... 46

Комаров М.И., Сигаев В.Н., Строганова Е.Е., Савинков В.И., Алексеев Р.О., Елфимов А.Б.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ И НАТРИЙ-БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ВОДНОЙ СРЕДЕ** ..... 49

Корчунов И.В., Ахметжанов А.М., Потапова Е.Н.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВОДОРЕДУЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА** ..... 52

Курдюмова С.Е., Потапова Е.Н.

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО** ..... 55

Кхин Маунг Сое, Попова Н.А., Лукин Е.С.

**КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ДОБАВКАМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ**..... 58

Липатьев А.С., Моисеев И.А, Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

**ЛОКАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БАРИЕВОТИТАНОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА** ..... 60

Манушина А.С., Зырянов М.С., Потапова Е.Н.

**ВЛИЯНИЕ ВИДА МЕТАКАОЛИНА НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО**..... 63

Мараракин М.Д., Макаров Н.А., Вартамян М.А.

**СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ СУШКИ ДОБАВОК ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ**..... 66

Мартюхова Д.А., Гудкова А.В., Михайленко Н.Ю.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИ УПРОЧНЕННЫХ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ** ..... 69

Модин С.Ю., Попова Н.А., Лемешев Д.О., Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С.

**КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БОРОМ**..... 72

Назаров Е.Е., Вартамян М.А., Макаров Н.А.

**КОНВЕКТИВНАЯ СУШКА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КСЕРОГЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**..... 75

Назарова Ю.П., АунгХтутТху, Захаров А.И.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЦВЕТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ**..... 78

Намакшинас А.А., О.Д. Хорозова, В.В. Сахаров, В.Н. Сигаев

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В АМОРФНЫХ ТЕРМОДЕСТРУКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМЫ SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**..... 81

Наумов А.С., Липатьев А.С., Савинков В.И., Лотарев С.В., Шевякина Д.М, Сигаев В.Н. <b>ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАНАЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ</b> .....	84
Никитина Ю.О., Попова Н.А., Лукин Е.С. <b>СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НАНОПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ РЗЭ</b> .....	87
Пирогова Е.С., Захаров А.И. <b>ТЕРМООБРАБОТКА ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ НАГРЕВОМ МАЙОЛИКОВОЙ МАССЫ</b> ...	90
Пианзина К.И., Шахгильдян Г.Ю., Степко А.А., Натыров А.Н., Сигаев В.Н. <b>ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОПРИСТОГО СТЕКЛА С КОНТРОЛИРУЕМЫМ РАЗМЕРОМ ПОР ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ</b> .....	93
Попова В.В., Ветчинников М.П., Шахгильдян Г.Ю., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. <b>ОДНОСТАДИЙНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЦИНКОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДОВОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ</b> .....	96
Сенина М.О., Журба Е.В., Русакова Л.Ю., Педченко М.С., Лемешев Д.О. <b>СИНТЕЗ ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	99
Сергеева Н.А, Сычева Л.И. <b>ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АНГИДРИТОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА СВОЙСТВА МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ</b> .....	102
Сизова А.С., Попова Н.А., Лукин Е.С. <b>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ КАРБОНАТОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА МАГНИЯ, ЛЕГИРУЕМОЙ ОКСИДОМ ЦИНКА</b> .....	105
Скворцов М.В., Михайленко Н.Ю., Стефановский С.В. <b>БОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ</b> .....	108
Урбанов А.В., Манушина А.С., Потапова Е.Н. <b>ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО</b> .....	111
Устинова А.А., Потапова Е.Н., Коняшкина А.Ю. <b>МОДИФИКАЦИЯ БЕТОНА ДЛЯ МАЛЫХ АРХИТЕКТУРНЫХ ФОРМ</b> .....	114
Царевская О.О., Зорин М.Ю., Сетракова Е.С., Вартамян М.А., Анохин А.С. <b>СВЕРХТВЕРДЫЕ КОМПОЗИТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ</b> .....	117
Шарова Н.В., Попова Н.А., Лукин Е.С. <b>ВЛИЯНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ <math>Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3</math> НА СВОЙСТВА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ</b> .....	119

# **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

УДК 666.3:546'41

Акиншин Д.В., Парамонова Н.Д., Россохина Л.А., Вартанян М.А., Яровая О.В.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**Акиншин Данил Вячеславович**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: pishibotbl@mail.ru;

**Парамонова Надежда Дмитриевна**, студентка кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Россохина Людмила Анатольевна**, студентка кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

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

**Яровая Оксана Викторовна**, к.х.н., доцент, доцент кафедры коллоидной химии

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

125047 Москва, Миусская пл., 9

*Работа посвящена получению водных шликеров для изготовления высокопористой ячеистой керамики на основе оксида алюминия методом дублирования полимерной матрицы. По полученным данным о реологических характеристиках исследованных систем установлено влияние вида и концентрации пластификатора и процентного содержания твердой фазы на свойства шликеров. Определено влияние на реологические свойства шликеров вида и концентрации пластификатора, а также содержания твердой фазы. Установлено, что наибольшее влияние на реологические свойства шликеров оказывает содержание пластификатора.*

**Ключевые слова:** пластификаторы, реологические свойства, литьевые шликеры

## RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF CONCENTRATED WATER DISPERSIONS BASED ON ALUMINIUM OXIDE

Akinshin D.V., Paramonova N.D., Rossokhina L.A., Vartanyan M.A., Yarovaya O.V.

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

*The paper presents a study in producing of water-based casting slurries for production of porous cellular alumina ceramics by polymer matrix duplicating. The effect of a plasticising agent type and concentration as well as a solid phase content on the rheological behaviour of slurries is discussed. Of all parameters investigated the rheological behaviour of slurries is shown to be most influenced by a plasticising agent concentration.*

**Key words:** plasticising agent; rheological behaviour; casting slurries

Высокопористые ячеистые керамические материалы (ВПЯМ) находят все более широкое применение в различных отраслях науки и техники, в частности, такие материалы перспективны в качестве подложек и носителей катализаторов. Одним из способов получения ВПЯМ является метод дублирования полимерной матрицы, суть которого – нанесение слоя порошка на поверхность органических структурообразующих матриц. Затем проводится термообработка в специальной среде, в ходе которой органическая матрица удаляется путем термодеструкции, а спекающийся порошок дублирует ее форму. В качестве матрицы для ВПЯМ как правило используют пенополиуретан [1].

**Экспериментальная часть.** Цель настоящей работы – предложить рациональный состав водного шликера на основе оксида алюминия для изготовления высокопористой ячеистой керамики.

Оксид алюминия получали прокаливанием гидроксида алюминия при температуре 1200 °С,

предварительно подготовленную, как описано в работах [2, 3], добавку системы CaO – ZnO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> (CZAS) вводили в количестве 5 мас. %. Смешение добавки с оксидом проводили в фарфоровом барабане корундовыми шарами мокрым способом в течение 12 ч, приготовленные суспензии высушивали при температуре 100 °С. После сушки порошки тщательно перемешивали и гомогенизировали, последовательно протирая через сито № 5. В качестве пластификаторов в работе использовали два наиболее широко используемых в практике водорастворимых полимера – поливиниловый спирт (ПВС) и натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Для создания шликеров использовали растворы с содержанием Na-КМЦ и ПВС от 2 до 6 мас. %.

На первоначальном этапе работы определяли реологические характеристики приготовленных растворов полимеров, полученные кривые течения представлены на рис. 1.

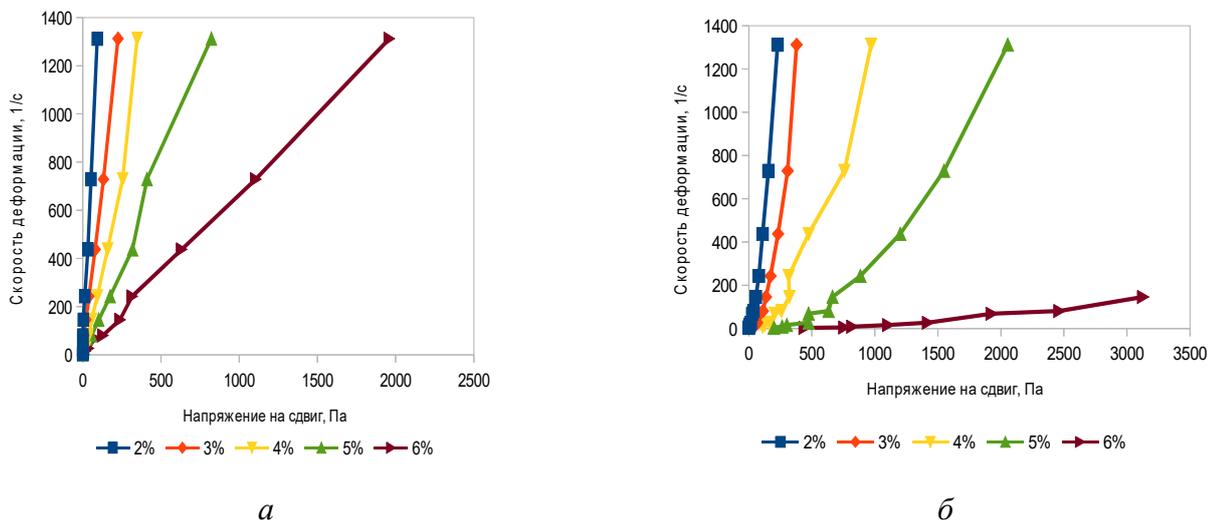


Рис. 1. Кривые течения водных растворов ПВС (а) и Na-КМЦ (б) различной концентрации

На основании полученных данных из эксперимента были исключены раствор ПВС с концентрацией 6 мас. %, а также растворы Na-КМЦ с концентрацией 5 и 6 мас. % в силу их высокой вязкости, что в дальнейшем может затруднить пропитку полимерной матрицы шликером на их основе. Вязкость остальных растворов даже при минимальных скоростях деформации была невелика, что даст возможность равномерно наносить такие шликеры на структурные элементы сетчаточаеистой заготовки.

Диапазоны концентраций пластификаторов для подготовки шликеров составили от 2 до 5 мас. % и от 2 до 4 мас. % для ПВС и Na-КМЦ соответственно, относительная влажность всех шликеров была одинаковой и составляла 50 %. Результаты определения вязкости образцов шликера показаны на рис. 2.

Установлено, что вязкость шликеров на основе 4 и 5 %-ных растворов ПВС, а также 3 и 4 %-ных растворов Na-КМЦ сильнее зависит от напряжения на сдвиг, чем для остальных образцов. Это позволяет предположить, что при увеличении содержания твердой фазы в шликерах на основе данных растворов полимеров они будут иметь большую вязкость и малую текучесть, что отрицательно скажется на их литевых свойствах.

Дальнейшие исследования реологических свойств проводили на шликерах, приготовленных с использованием растворов обоих пластификаторов с концентрацией 2 и 3 мас. %, при этом массовое содержание твердой фазы в шликере изменяли в пределах 45 – 55 %. Полученные данные о текучести шликеров приведены на рис. 3.

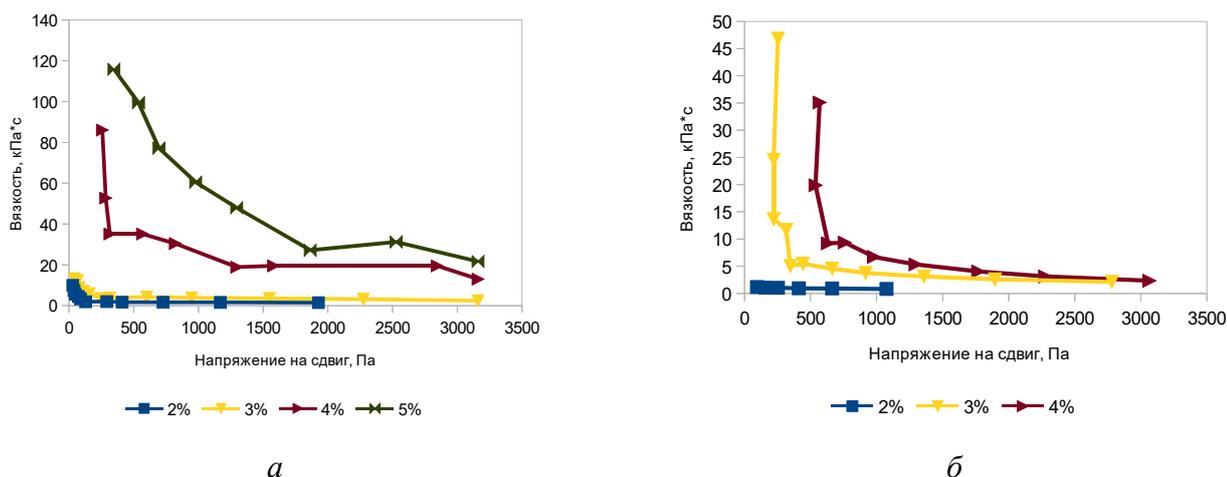


Рис. 2. Вязкость шликеров на основе растворов ПВС (а) и Na-КМЦ (б) различной концентрации

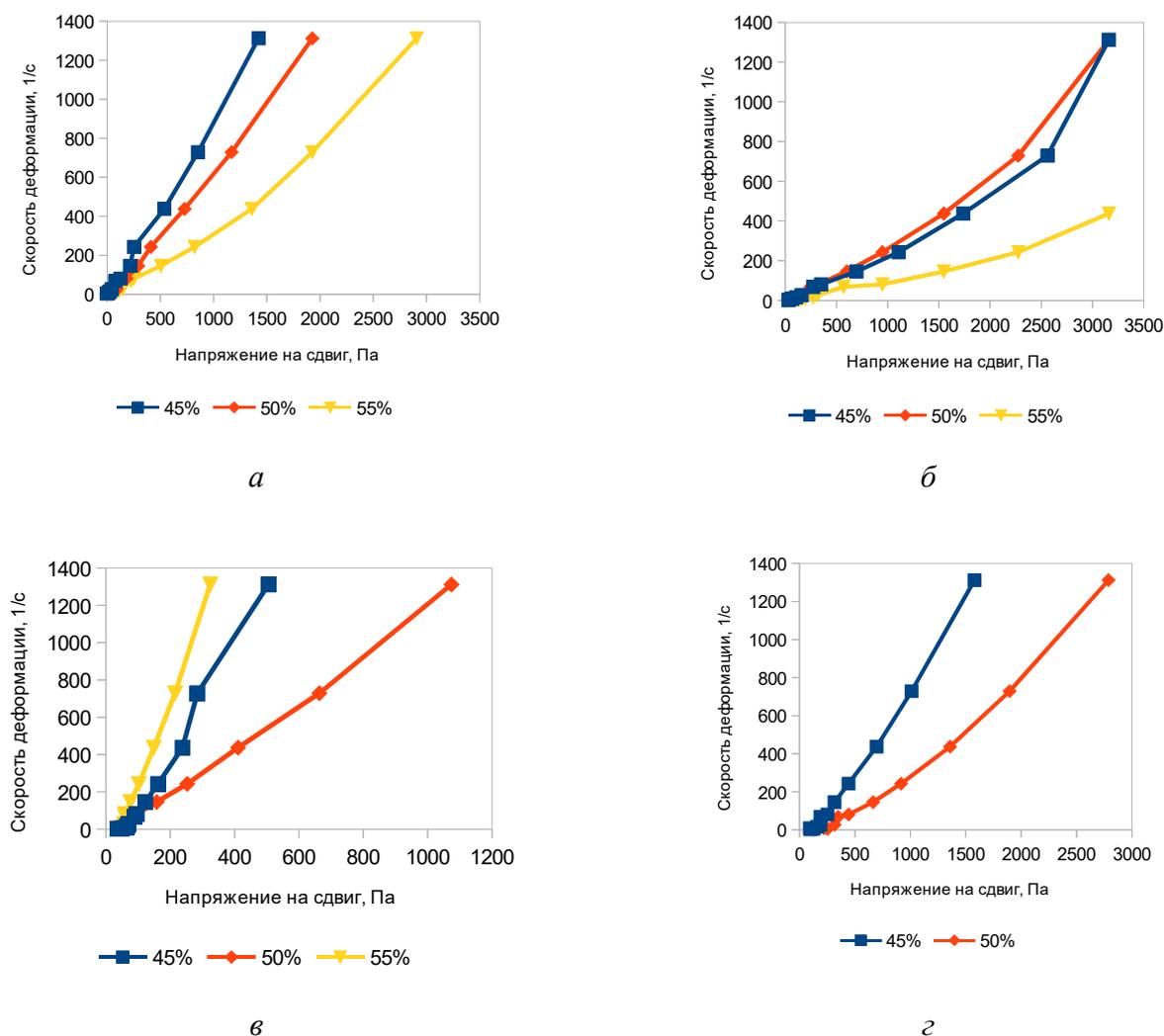


Рис. 3. Кривые течения шликеров с различным содержанием твердой фазы на основе растворов с массовой концентрацией: 2 % ПВС (а); 3 % ПВС (б); 2 % Na-КМЦ (в); 3 % Na-КМЦ (г)

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что увеличение содержания твердой фазы, равно как и повышение содержания пластификатора приводит к повышению предела текучести всех рассмотренных композиций. Так, шликеры на основе 3 %-ных растворов ПВС и Na-КМЦ при одинаковом содержании твердой фазы имеют больший по сравнению с 2 %-ными растворами предел текучести: для растворов с использованием ПВС эта величина составляет порядка 1500 и 800 Па против 800 и 200 Па соответственно. При этом на реологические характеристики шликеров оказывает влияние не только количественное соотношение компонентов, но и вид используемого пластификатора, при этом наиболее значимым фактором оказывается последнее: шликеры, приготовленные с использованием ПВС, отличаются заметно более высокими значениями предела текучести во всех рассмотренных диапазонах концентраций. Исходя из полученных результатов, для дальнейших исследований целесообразно использовать шликер

на основе 2 %-ного раствора Na-КМЦ с содержанием твердой фазы 50 – 55 мас. %.

#### Список литературы

1. Гузман И.Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур. Свойства и применение (обзор) // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 28-31.
2. Макаров Н.А., Жирнов Р.В., Попова Н.А. Корундовая керамика с эвтектической цинксодеждающей добавкой // Стекло и керамика. 2002. № 7. С. 13-14.
3. Макаров Н.А., Свердлов В.Л. Композиционный материал системы корунд – диоксид циркония – спекающая добавка // Стекло и керамика. 2005. № 11. С. 16-18.
4. Петрейкина Н.С., Полутина Е.С., Яровая О.В., Вартамян М.А., Беляков А.В. Реологические свойства концентрированных водных суспензий на основе высокодисперсных кальцийфосфатных порошков // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. №8(157). С. 74-76.

УДК 536.421.5, 539.4.015, 539.422.5

Аунг Чжо Мое, Попова Н.А., Лукин Е.С.

## КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ СИСТЕМЕ $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$

Аунг Чжо Мое аспирант 2 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

*Исследованы образцы композиционной керамики на основе электроплавленного корунда (ЭПК) марки F – 600 с размером частиц 0,02 мм и связкой из эвтектической добавки. Изучены составы с различными соотношениями ЭПК / связка, мас. %: 93/7, 95/5, 97/3 и 99/1. Образцы прессовали под давлением 100 МПа и обжигали при 1500 и 1550 °С. Полученная композиционная керамика перспективна для использования в самых различных областях техники.*

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

## COMPOSITE CERAMICS BASED ON ELECTROPLAVED CORUND WITH EVETIC ADDITIVE SYSTEM $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$

Aung Kyaw My, Popova Nellya Aleksandrovna, Lukin Evgeniy Stepanovich

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

*The samples of composite ceramics based on electrically melted corundum (EPC) of F-600 grade with a particle size of 0.02 mm and a bunch of eutectic additive were studied. Formulations with different EPA / binder ratios were studied, wt. %: 93/7, 95/5, 97/3 and 99/1. The samples were pressed under a pressure of 100 MPa and fired at 1500 and 1550 °C. The obtained composite ceramics is promising for use in a wide variety of technical fields.*

**Key words:** ceramics, composite material, strength, sintering, electrocuted corundum, eutectic additive

**Введение.** Керамические материалы широко применяются в различных отраслях техники, часто в экстремальных условиях при воздействии термических, механических и других видов нагрузок. Для керамики особое практическое значение имеют прочностные показатели в широком интервале температур, что имеет большое практическое значение при определении областей техники, в которых целесообразно использовать керамические композиционные материалы. В настоящее время техническая керамика является самостоятельным классом материалов и находит все большее применение в различных отраслях техники и промышленности, таких как электротехника, энергетика, в том числе ядерная, радиотехника, металлургия, химическое машиностроение. Изготавливать высококачественные изделия из таких порошков практически невозможно без применения специальных добавок. Поэтому, одной из основных проблем в технологии современной оксидной керамики является разработка методов получения

порошков заданной дисперсности, формы частиц и активности к спеканию.[1-3]

Цель данной работы – получение композиционные керамики на основе электроплавленного корунда (ЭПК) с эвтектической добавкой в системе  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$  и исследование ее свойств в зависимости от содержания связки и температуры обжига.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали электроплавленный корунд. Содержание  $\alpha$ - $Al_2O_3$  в белом электрокорунде составляет 98 % и более. Средний размер частиц составляет  $D_{50} = 20$  мкм. В качестве добавки использовали состав в диаграмме состояния в системе  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$ , содержание оксидов в порошке добавки состав: **A** (рис.1) 30% $Al_2O_3$ , 17% $TiO_2$ , 53% $MnO$ .

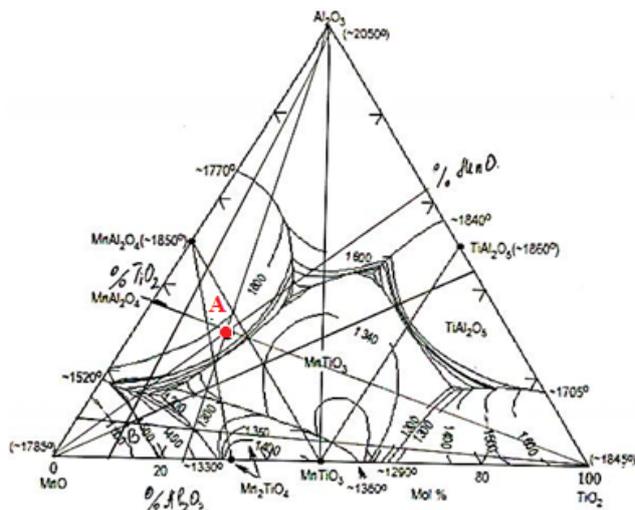


Рисунок 1 Диаграммы состояния в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ , состав эвтектической добавки в точке: А

Для получения образцов композиционных керамики с улучшенными плотностью и достаточной для условий эксплуатации прочностью исследовали составы с соотношением « $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / добавка», мас. %: 99/1, 97/3, 95/5 и 93/7. При формовании образцов давление прессования составляло 100 МПа, максимальная температура обжига керамических заготовок была 1500 и 1550 °С. У спеченных образцов определяли открытую пористость, плотность и механическую прочность методом, гидростатического взвешивания и трехточечного изгиба.

Высушенные порошки добавки в количестве 1, 3, 5 и 7 мас. % смешивали с наполнителем сухим способом в тefлоновом барабане с корундовыми мелющими телами в течение определенного времени, соотношение мелющие шары : материал = 1 : 1. Суммарное время смешивания шихты составляло 2 часа. После смешивания и введения временной технологической связки получали порошковую формовочную массу, из которой прессовали образцы. В качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (10 мас. %). Раствор поливинилового спирта добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажненную тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая ее через

сито № 3. Из полученных формовочных масс прессовали штабики размером 50×5×5 мм. при давлении 100 МПа, обжигали при 1500 и 1550 °С в печи с нагревателями из хромита лантана на воздухе. Температура спекания зависит от кристаллохимического состояния исходного материала, наличия примесей, газовой среды обжига и др. [6] Нагрев образцов осуществляли по режиму: от комнатной температуры до 1500 °С (1550 °С) при скорости 3 °С/мин, время выдержки при 1500 °С (1550 °С) составляла 2 часа, охлаждение с 1500 °С (1550 °С) до 800 °С при скорости 1 °С/мин., после 800 °С охлаждение с печью.

На рисунке 2 показана микроструктура исходных порошков и шихты после шаровой мельницы. Порошок ЭПК состоит из крупных кристаллами осколочной формы, средний размер которых составляет порядка 20 мкм (см. рис. 1, б). Частицы порошка добавки мелкие и агломерированы, формируя вторичные агрегаты размером порядка 5 мкм (рис. 1, а). В шаровой мельнице произошло разрушение крупных агрегатов добавки на более мелкие фрагменты, как показано на рис. 1, с, где среди осколочных кристаллов ЭПК наблюдаются мелкие кристаллы эвтектической добавки, равномерно распределенные по зернам электроплавленного корунда.

Образцы содержащие 3,5,7 мас. % добавки, спекаются уже при температуре 1500 °С до остаточной пористости менее 0,5%, при которых данный состав имеет достаточно высокую прочность. С увеличением содержания добавки открытая пористость образцов ( $P_{\text{отк}}$ ) уменьшается от 7,14 до 0,16 % при температуре 1500 °С и от 1,49 до 0,29 % при температуре 1550 °С. В образцах, не содержащих эвтектическую добавку, сохраняется достаточно высокая остаточная пористость даже при температуре обжига 1550 °С. Причиной сохранения остаточной пористости в данном составе является малая подвижность границ зерен ЭПК. В составах содержащих эвтектическую добавку движение границ зерен ЭПК определяется образующим эвтектическим расплавом, являющимся стоком для удаления пор. Результаты по спеканию образцов с добавкой состав (А) в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$  приведены в таблице (1).

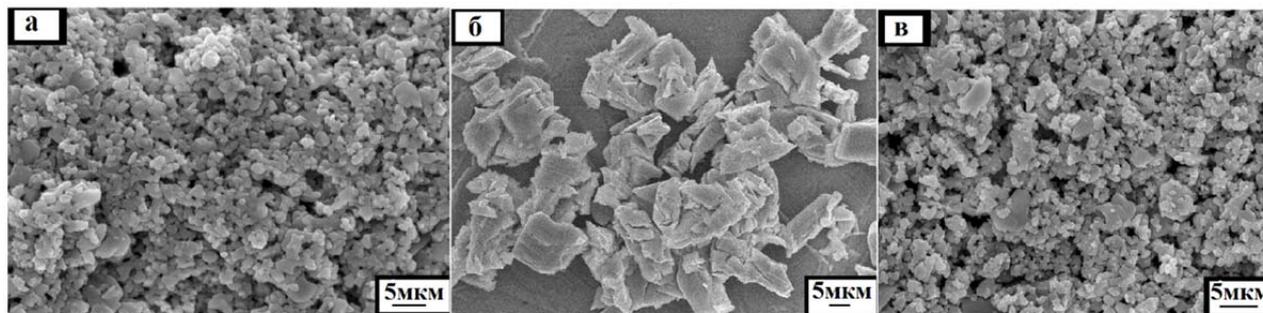


Рисунок 2 Фотографии микроструктуры порошков а) - эвтектическая добавка состава: А, б) - электроплавленный корунд F-600, в) - шихта после измельчения в шаровой мельнице

Таблица 1. Свойства образцов, изготовленных при давлениях прессования 100 МПа и обожженных при температурах 1500 °С и 1550°С

Соотношение ЭПК / состав (А), мас.%	Открытая пористость, $P_o$ %	Средняя плотность, $\rho$ г / $см^3$	Прочность при изгибе, $\sigma$ , МПа
<i>Температура обжига 1500 ° С</i>			
Чистый $Al_2O_3$	26,42	3.03	75 ± 10
99 / 1	7,14	3.58	157 ± 10
97 / 3	0,45	3.86	219 ± 10
95 / 5	0,33	3.85	225 ± 10
93 / 7	0,16	3.82	248 ± 10
<i>Температура обжига 1550 ° С</i>			
Чистый $Al_2O_3$	21.53	2.95	87 ± 10
99 / 1	1.49	3.79	215 ± 10
97 / 3	0.43	3.87	212 ± 10
95 / 5	0.23	3.86	211 ± 10
93 / 7	0.12	3.89	208 ± 10

Из представленных данных следует, что с увеличением температуры обжига происходит рост кристаллов и удаление пор. Материал, полученный обжигом при температуре 1500°С, содержащий эвтектическую добавку, имел по границам зерен незначительное число пор, которые образовывали полости диаметром больше размера кристаллов. Средний размер кристаллов в данных образцах составлял около 25 мкм. С повышением температуры обжига с 1500 до 1550°С происходило постепенное увеличение среднего размера кристаллов с 25 до 37 мкм и удаление остаточных пор. Во всех исследованных образцах, содержащих эвтектическую добавку аномальный рост кристаллов, не выявлен.

Таким образом, использование дисперсного порошка в качестве добавки эвтектического состава в системе  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$  позволяет получать плотный материал на основе электроплавленного

корунда с остаточной пористостью менее 0,1%, прочностью при изгибе более 250 МПа.

#### Список литературы

1. Мурзакова А. Р., Шаяхметов У. Ш., Валеев И. М. Технология эффективных многофункциональных керамических композиционных материалов. // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. №1–2. С. 37–39.
2. Матренин С.В., Слосман А.И. М 34 Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
3. Лукин ЕС, Андрианов Н.Т Мамаева Н. Б и др. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой. // Огнеупоры. 1997. № 5 С. 11-15

УДК 691.542

Ахметжанов А.М., Корчунов И.В., Потапова Е.Н.

## ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА

**Ахметжанов Азат Мухаррямович**, студент 3 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Корчунов Иван Васильевич**, магистрант 1 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

*Повышение долговечности изделий на основе цемента является наиболее перспективным направлением в технологии вяжущих веществ. В работе рассматривается возможность использования сочетаний пластифицирующих и воздухововлекающих добавок для получения материалов, обладающих повышенными эксплуатационно-прочностными характеристиками.*

**Ключевые слова:** цемент, суперпластификатор, морозостойкость, долговечность.

## INCREASE OF DURABILITY OF PRODUCTS BASED ON CEMENT

Akhmetzhanov A.M., Korchunov I.V., Potapova E.N.

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

*Increase of durability of products based on cement is the most promising direction in technology binders.. The paper considers the possibility of using combinations of plasticizing and air-entraining admixtures to produce materials that have increased performance and strength characteristics.*

**Keywords:** cement, superplasticizer, frost resistance, durability.

В настоящее время цемент является одним из наиболее используемых строительных материалов для изготовления различных изделий. В то же время повсеместное использование цемента затруднительно, поскольку его долговечность невысока. Под долговечностью подразумевают способность строительного объекта сохранять прочностные, физические и другие свойства, устанавливаемые при проектировании и обеспечивающие его нормальную эксплуатацию в течение расчетного срока службы [1]. На долговечность цемента, оказывают влияние внешние факторы, такие как значительные перепады температур в условиях повышенной влажности. Одним из способов повышения долговечности цементных изделий является использование функциональных добавок.

В данной работе использовались суперпластификаторы производства BASF: Rheobuild 1000 (СП-1) – на основе нафталинсульфоната; Glenium 116 (СП-2) и Glenium ACE 430 (СП-3) – на основе поликарбоксилатного эфира; Pozzolith MR 55 (СП-4) – добавка на основе лигносульфоната и воздухововлекающая добавка (ВВ) MasterAir 125. Концентрации суперпластификаторов были выбраны из ранее проведенных исследований [2].

На первом этапе исследовали нормальную плотность и сроки схватывания составов (таблица 1).

Наиболее сильное влияние на нормальную

плотность оказывает добавка СП-3, снижая её с 32 до 29 % (при 0,5 % содержания ВВ). Остальные добавки незначительно влияют на нормальную плотность, понижая её на 1-2 %.

Введение СП-1 замедляет как начало схватывания с 50 до 70 мин в среднем во взятом интервале концентраций, так и конец со 175 до 195 мин при ее содержании 0,1 %, до 165 мин при 0,5 % и до 215 мин для 1,0 %. Добавка СП-2 замедляет начало схватывания до 95 мин при содержании добавки 0,1 % и до 90 мин при увеличении концентрации до 1,0 %. При введении СП-3 начало схватывания замедляется до 80-85 мин. Конец схватывания замедляется до 205 мин при 0,1 % содержания ВВ, при дальнейшем увеличении концентрации ВВ до 0,5 % конец схватывания удлиняется до 240 мин. СП-4 замедляет начало до 85 мин при 0,1 % содержании ВВ, при увеличении концентрации начало замедляется до 80 мин. Конец схватывания при введении СП-4 в начале интервала взятых концентраций замедляется до 185 мин, ускоряясь затем до 145 мин при 1,0 % содержания ВВ. Такое изменение свойств цементного теста в присутствии добавок также должно повлиять на прочность образцов.

На следующем этапе исследований изготавливались образцы-балочки размером 10x10x30 мм, которые затем испытывали на прочность при сжатии (рис. 1).

Таблица 1. Свойства цементного теста в присутствии добавок

№	Функциональные добавки			НГ, %	Сроки схватывания, мин	
	Водоредуцирующая добавка		Воздуховвлекающая добавка, %		начало	конец
	Тип суперпластификатора	Содержание СП				
1.0	-	-	-	32,0	50	175
1.1	СП-1	0,5	0,1	31,5	75	195
1.2			0,5	31,5	70	165
1.3			1,0	32,0	65	215
2.1	СП-2	0,7	0,1	31,0	95	190
2.2			0,5	31,5	90	220
2.3			1,0	32,0	90	245
3.1	СП-3	0,7	0,1	32,0	80	205
3.2			0,5	29,0	85	240
3.3			1,0	30,0	80	220
4.1	СП-4	0,5	0,1	32,0	85	185
4.2			0,5	31,0	80	160
4.3			1,0	30,0	80	145

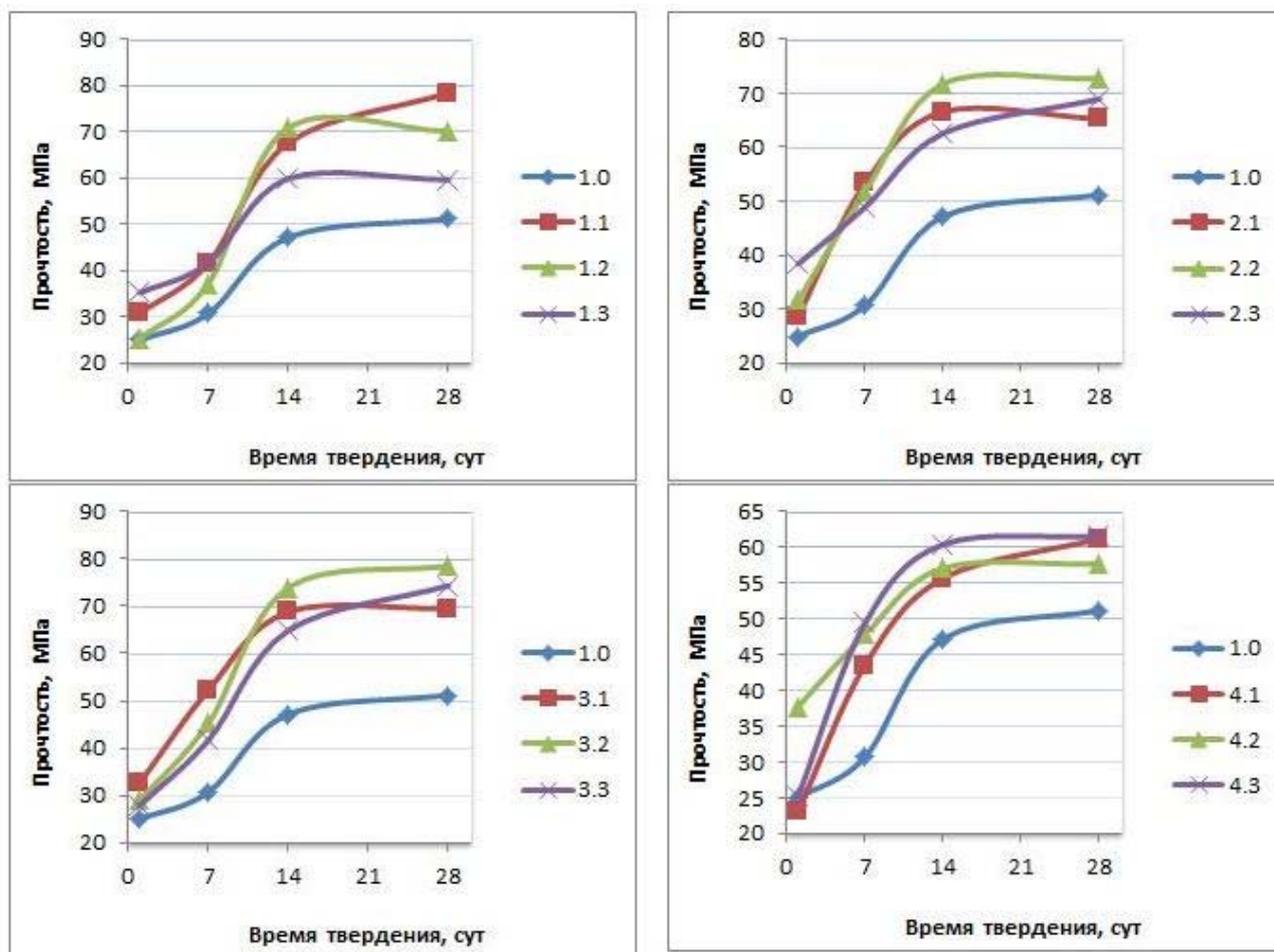


Рис. 1. Кинетика твердения цементов с добавками (составы по таблице 1)

Наилучшим показателем по прочности в возрасте 28 сут. обладает состав с СП-1 (ВВ 0,1 %) – 78,44 МПа и с СП-3 (ВВ 0,5 %) - 78,5 МПа.

Остальные составы с СП-1 также демонстрируют более высокую прочность по сравнению с бездобавочным составом, прочность которого в возрасте 28 сут составляет 51,19 МПа. Составы с СП-2 демонстрируют приблизительно одинаковую прочность при сжатии (максимальное значение у состава № 2.2 – 72,68 МПа). Образцы, полученные из составов с использованием СП-4, показывают наименьшие значения по прочности на всем интервале концентраций воздухововлекающей добавки.

Морозостойкость образцов была определена по второму ускоренному методу в условиях предварительного насыщения в 5 %-ном водном растворе NaCl в соответствии с ГОСТ 10060.0-95 [3]. Испытанию подвергались образцы, твердевшие в течение 28 суток в воздушно-влажных условиях.

Величина морозостойкости образцов, изготовленных из составов с различными добавками, оценивалась по потере прочности при сжатии. Материал считается морозостойким, если прочность образцов при испытании их на сжатие падает не более чем на 10 %.

По полученным результатам (рис. 2) можно сделать вывод, что после 20 циклов попеременного

замораживания-оттаивания не морозостойкими являются образцы № 1.0, 2.2, 3.1, 4.3.

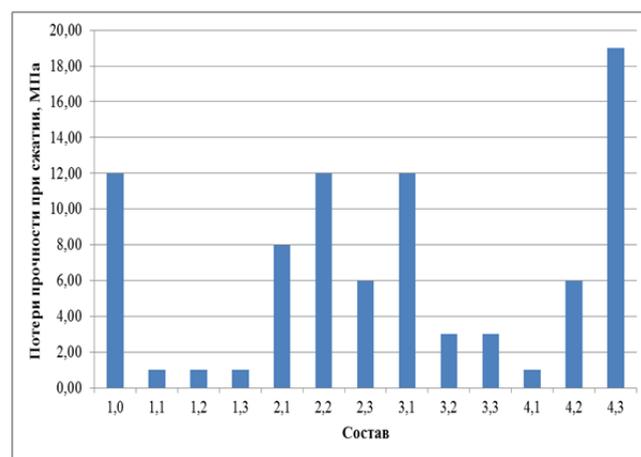


Рис. 2. Морозостойкость образцов

Наилучшими показателями по морозостойкости обладают составы № 1.1, 1.2, 1.3 и 4.1, потеря прочности при попеременном замораживании и оттаивании составили 1 %. Данные по морозостойкости сопоставимы с данными по пористости образцов (таблица 3).

Таблица 3. Пористость образцов

Составы	1.0	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3
Пористость, %	8,2	6,5	6,6	6,7	9,5	9,8	9,3	11,9	9,7	8,5	8,3	8,7	11,2

Пористость образцов составов с добавкой СП-1 изменяется от 6,5 до 6,7 %. Введение в состав цементного теста добавки СП-2 ведет к увеличению пористости до 9,8 % (состав № 2.2). СП-3 при концентрации воздухововлекающей добавки 0,1 % показывает максимальную пористость – 11,9 %. При увеличении концентрации ВВ до 1,0 % пористость снижается до 8,5 %. Составы с СП-4 при концентрации ВВ от 0,1 до 0,5 % имеют пористость: 8,3 % - для состава № 4.1 и 8,7 % - для состава № 4.2. Состав № 4.3 имеет наибольшее значение пористости – 11,2 %.

Таким образом, проведенные исследования показали, что благодаря использованию суперпластификатора совместно с воздухововлекающей добавкой можно получить составы, обладающие высокой прочностью и высокой морозостойкостью.

По полученным данным оптимальным является состав № 1.1, содержащий 0,5%

суперпластификатор на основе нафталинсульфоната (СП-1) и 0,1 % воздухововлекающей добавки.

### Список литературы

1. Надежность строительных конструкций и оснований. Основные положения: ГОСТ Р 54257-2010. – М: Стандартинформ, - 2011. – 18 с.
2. 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.
3. ГОСТ 10060.0-95 Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования. – М.: Изд-во стандартов. - 1997. - 13 с.

УДК 666.3/.7

Беляченков И.О., Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Голубев Н.В.

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ И СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА НИТРИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

**Беляченков Иван Олегович**, студент 4 курса кафедры ХТСиС, e-mail: [whitevb@yandex.ru](mailto:whitevb@yandex.ru);

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

**Щеголева Наталья Евгеньевна**, к.т.н., начальник сектора лаборатории;

ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, Москва, Россия;  
105005, Москва, ул. Радио, д. 17;

**Чайникова Анна Сергеевна**, к.т.н., начальник сектора лаборатории;

ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, Москва, Россия;

**Голубев Никита Владиславович**, к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

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

*Методом горячего прессования изготовлены образцы нитридокремниевой керамики с применением спекающих и модифицирующих добавок. Выявлено влияние добавок на фазовый состав и физико-механические свойства полученной керамики.*

**Ключевые слова:** нитридокремниевая керамика, горячее прессование, спекающие и модифицирующие добавки.

## INFLUENCE OF MODIFIING AND SINTERING ADDITIVES ON PROPERTIES OF SILICON NITRIDE CERAMICS

Belyachenkov I.O., Schegoleva N.E. \*, Chanikova A.S. \*, Golubev N.V.

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

\* All-Russian scientific research institute of aeronautical materials, Moscow, Russia

*Samples of silicon nitride ceramics were fabricated by hot pressing method using sintering and modifying additives. The effect of the additives on phase composition and physico-mechanical properties of the ceramics obtained has been revealed.*

**Keywords:** silicon nitride ceramics, hot pressing, sintering and modifying additives.

Необходимость улучшения свойств материалов для ответственных узлов конструкций, работающих в условиях высоких термических и механических нагрузок, а зачастую и агрессивных сред (нефте- и газоперекачивающие системы, наземные двигательные установки, газотурбинные двигатели т.п.) обуславливает рост производства изделий из керамических и композиционных материалов, которые все чаще заменяют металлы во многих отраслях промышленности.

Особое внимание уделяется материалам для узлов трения, изготовление которых из конструкционной керамики – один из путей улучшения характеристик подшипников, поскольку керамика демонстрирует более высокие значения твердости и коэффициента теплопередачи, меньший удельный вес и значительно более низкий коэффициент трения по сравнению с металлами [1-4].

Анализ тенденций развития подшипниковой промышленности показывает, что одним из основных материалов, перспективных для создания керамических подшипников, является нитрид кремния, который характеризуется высокими показателями прочности, твердости, трещиностойкости и низким коэффициентом трения. На сегодняшний день в промышленности

применяются подшипники из нитрида кремния зарубежного производства. В связи с этим актуальная задача – создание отечественных нитридокремниевых керамических материалов для изготовления узлов трения ответственных конструкций и механизмов.

Применяя методы горячего и горячего изостатического прессования, получить хорошо спечённые материалы из нитрида кремния затруднительно, поскольку для него характерна низкая диффузионная подвижность и преимущественно ковалентный характер связей. Поэтому цель данной работы – выявить влияние модифицирующих и спекающих добавок на фазовый состав и свойства нитридокремниевой керамики.

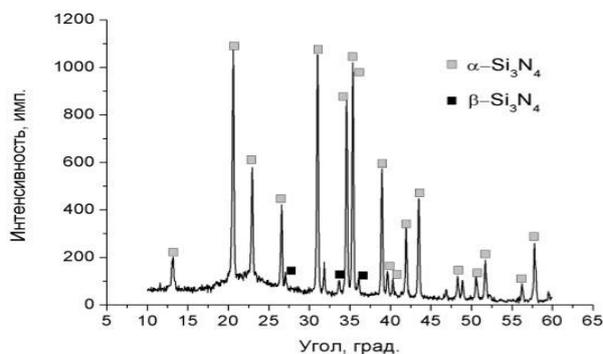
Добавки, вводимые в состав нитридокремниевой керамики, можно разделить на две группы: модифицирующие и спекающие. Последние интенсифицируют процесс спекания, обеспечивая консолидацию нитрида кремния по жидкофазному механизму. При этом протекает растворение-кристаллизация нитрида кремния с формированием в уплотненном материале зерен  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и зернограничное скольжение. Тип и количество спекающих добавок определяют температуру появления жидкой фазы и скорость спекания. Широкое применение находят оксидные добавки

(Li<sub>2</sub>O, BeO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>), среди которых в данной работе выбраны Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO. Жидкая фаза образуется при нагревании за счет взаимодействия добавляемых оксидов с пленками кремнезема и оксинитридов, расположенных на поверхности порошка нитрида кремния. В качестве модифицирующей добавки использовали многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), которые при эксплуатации конечного материала играют роль твердой смазки, тем самым снижая коэффициент трения. По результатам анализа данных литературы [5-10] для проведения исследований выбраны составы, которые представлены в таблице 1.

**Таблица 1. Расчетные составы исследуемых образцов керамики на основе нитрида кремния**

Номер состава	Содержание компонента, масс. %				
	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	МУНТ
1	88	6	6	-	-
3	94	2,4	3,6	-	-
4	83	6	6	-	5
6	90	2	5	3	-

Для синтеза керамики использовали промышленные порошки нитрида кремния, оксидов алюминия, иттрия и магния, гранулометрический состав которых был предварительно определен, а также МУНТ. Средний размер частиц для порошка нитрида кремния составил 7 мкм, оксида алюминия – 4 мкм, оксида иттрия – 6 мкм, оксида магния – 4 мкм. Рентгенофазовый анализ порошка нитрида кремния показал, что основной фазой является  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> присутствует в незначительном количестве (рисунок 1).

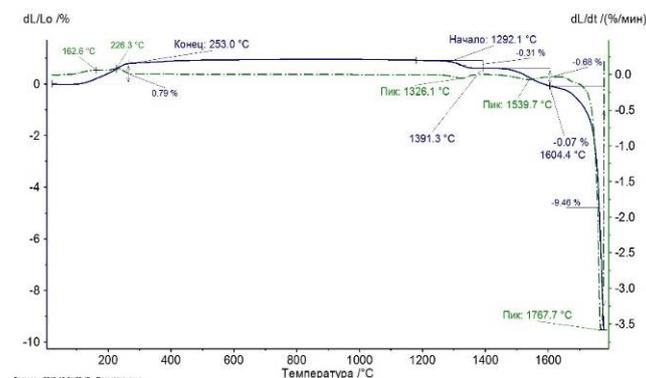


**Рис. 1. Рентгенограмма исходного порошка нитрида кремния**

Перед приготовлением исходных смесей порошков проводили предварительный помол оксидов иттрия и алюминия в течение 2 часов на планетарной мельнице в карбидвольфрамовых барабанах с карбидвольфрамовыми шарами. Смешение компонентов также осуществляли на планетарной мельнице в среде изопропилового

спирта.

Для оценки температурного интервала спекания исходных смесей исследован процесс усадки предварительного изготовленного методом холодного прессования образца состава №4 (рисунок 2).



**Рис. 2. Кривая усадки (сплошная линия) и скорость усадки (штрих-пунктирная линия) образца состава №4**

Процесс усадки начинается при 1326°С и значительно интенсифицируется выше 1600°С (усадка при этом составила порядка 10,5%). Пики при температурах 1326 и 1540°С свидетельствуют, вероятно, о начале протекания процессов образования жидкой фазы и кристаллизации. Согласно данным литературы для получения высокопрочного керамического материала на основе нитрида кремния необходимым условием является полный переход из  $\alpha$ - в  $\beta$ -модификацию Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Обычно нитридокремниевую керамику методом горячего прессования получают при 1700-1800°С, в связи с чем керамику синтезировали при 1800°С и давлении прессования 23 МПа.

Согласно рентгенофазовому анализу образцов №1 и №3 вся  $\alpha$ -фаза нитрида кремния перешла в  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. На рентгенограммах этих образцов (не приведены) наблюдаются, однако, брегговские отражения кварца SiO<sub>2</sub> и карбида вольфрама WC. Наличие последнего, очевидно, обусловлено «намолом» при перемешивании исходных компонентов. В образце состава №4 основной фазой является  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также присутствуют Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (иттрийалюминиевый гранат) и C (МУНТ). В образце состава №6 основная фаза –  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с незначительным количеством  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и MgO. Неполное превращение  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в  $\beta$ -фазу, возможно, связано с добавкой оксида магния, который может повышать вязкость образующейся жидкой фазы, и как следствие замедлять процесс перекристаллизации нитрида кремния.

В таблице 2 представлены результаты измерений физико-механических свойств полученных образцов нитридокремниевой керамики.

Таблица 2. Физико-механические свойства синтезированной керамики

Состав, №	Плотность кажущаяся, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %	Предел прочности при 4-х точечном изгибе, МПа	Микротвердость по Виккерсу Н <sub>V</sub> , ГПа	Трещиностойкость K <sub>IC</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	Шероховатость R <sub>a</sub> , мкм	Коэф. трения
1	3,216	98	330	24	8,9	0,19	0,71
3	3,057	94	330	29	8,2	0,12	0,58
4	2,910	92,5	320	9,5	8,6	0,71	0,34
6	3,050	94	420	16	6,6	0,14	0,64

Самое высокое значение относительной плотности имеет образец №1 с максимальным содержанием спекающих добавок (оксидов алюминия и иттрия), способствующих образованию жидкой фазы и, следовательно, переходу из  $\alpha$ - в  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Наименьшая относительная плотность характерна для образца №4, поскольку образующаяся жидкая фаза имеет низкую смачивающую способность по отношению к МУНТ и тем самым затрудняет процесс спекания. Согласно данным литературы [5] введение в исходный состав оксида магния наряду с оксидами иттрия и алюминия приводит к повышению механических свойств керамики. Анализ полученных результатов показал, что максимальное значение предела прочности при 4-х точечном изгибе характерно для образца №6 и составляет 420 МПа (табл. 2). Несмотря на наименьшее значение относительной плотности, образец №4 имеет прочность, соизмеримую с таковой для образцов №1 и №3, что может быть объяснено присутствием в составе материала углеродных нанотрубок. Стоит отметить, что для образца №4 характерно наименьшее значение коэффициента трения, равное 0,34.

Таким образом, в результате проведения работы с применением оксидных спекающих и модифицирующих (МУНТ и MgO) добавок получены образцы керамических материалов на основе нитрида кремния с относительной плотностью 94% и более и демонстрирующие высокие механические свойства. Корректировка составов и технологических параметров синтеза позволит получить нитридокремниевую керамику с улучшенными физико-механическими характеристиками.

### Список литературы

1. Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Сметкин А.А. Перспективные композиционные и

керамические материалы. Учеб. пособие – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 276 с.

2. Ю.С. Елисеев, С.А. Колесников и др. «Неметаллические КМ в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей», Москва, 2007 г., Изд. МГТУ им. Н.Э.Баумана.

3. В.В. Викулин Конструкционная и функциональная керамика. Уч. пособие, Обнинск, ИАТЭ, 1997г.

4. Е.И. Зарецкий Керамические подшипники для газотурбинных двигателей // Современное машиностроение. – Сер. А. – 1989. - №1. – С. 149-159.

5. Boskovic S., Kosanovic D., Zec S. Densification and phase transformation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the presence of mechanically activated BaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixture // Powder technology. – 2001. – Т. 120. – №. 3. – С. 194-198.

6. Liu X. J. et al. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> as sintering additive // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Т. 25. – №. 14. – С. 3353-3359.

7. Komeya K., Tatami J. Seeds innovation and bearing applications of silicon nitride ceramics // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications, 2007. – Т. 352. – С. 147-152.

8. Tatarko P. et al. Wear resistance of hot-pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC micro/nanocomposites sintered with rare-earth oxide additives // Wear. – 2010. – Т. 269. – №. 11. – С. 867-874.

9. Herrmann M. et al. Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding // Journal of Materials Research. – 2010. – Т. 25. – №. 12. – С. 2354-2361.

10. Bal B. S., Rahaman M. The rationale for silicon nitride bearings in orthopaedic applications. – INTECH Open Access Publisher, 2011.

УДК 544.421.42:536.755

Боровикова С.О., Торшин А.О., Потапова Е.Н.

## СОЗДАНИЕ ПЛАСТИЧНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩЕГО

**Боровикова Светлана Олеговна**, студентка 4 курса факультета химической технологии вяжущих и композиционных материалов, e-mail: sveta\_borovekova@mail.ru;

**Торшин Антон Олегович**, студент 1 курса магистратуры факультета химической технологии вяжущих и композиционных материалов;

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

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

*Свойства цементного камня находятся в зависимости от режима его твердения, который определяется влажностью, удобоукладываемостью или формуемостью. Для создания пластичного состава вводят различные добавки. Результаты исследований показывают, что добавки могут по-разному влиять на удобоукладываемость и прочностные характеристики.*

**Ключевые слова:** цементное вяжущее, добавки, пластичность.

## CREATION OF PLASTIC COMPOSITION BASED ON CEMENT

Borovikova S.O., Torshin A.O., Potapova E.N.

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

*Properties of a cement stone are depending on the mode of his curing which is defined by humidity, is formability or molding capacity. For creation of plastic structure enter various additives. Results of researches show that additives can influence is formability and strength characteristics differently.*

**Keywords:** cement binder, additives, plasticity

Цемент на протяжении долгого времени используется для строительства жилых домов, опорных конструкций, для получения монолитного бетона, железобетона, различных строительных растворов. Но не всегда обычные свойства цемента подходят для тех или иных работ. Поэтому используют различные добавки, что позволяет задавать нужные свойства.

Одним из основных свойств цементного вяжущего - это удобоукладываемость. Хорошо приготовленная бетонная смесь не должна обладать избыточным водоотделением и расслоением. Основным фактором, воздействующим на удобоукладываемость, - содержание воды в бетонной смеси. Также можно использовать добавки пластификаторы.

Общие требования ко всем бетонам и бетонным смесям следующие: до затворения бетонные смеси должны легко перемешиваться, транспортироваться, укладываться. Бетоны должны иметь определенную скорость твердения в соответствии с заданными сроками. Получить бетон, удовлетворяющий всем поставленным требованиям, можно при правильном проектировании состава бетона, надлежащем приготовлении, укладке и уплотнении бетонной смеси. А также при правильном выдерживании

бетона в начальный период твердения [1].

Для регулирования свойств бетона, бетонной смеси и экономии цемента применяют различные добавки. В основном используют химические добавки. Их вводят в бетон в небольшом количестве (0,1 - 2% от массы цемента) для изменения в нужном направлении свойств бетонной смеси и бетона. Например, ускоряют или замедляют сроки схватывания бетонной смеси, делают ее более пластичной и удобоукладываемой, ускоряют твердение бетона, повышают его прочность и морозостойкость. Применение химических добавок является одним из наиболее универсальных, доступных способов управления технологией бетона [1,2].

Помимо пластификаторов существуют и другие добавки изменяющие свойства цементного раствора или цементного камня. Например, водоудерживающие добавки, загустители, релаксаторы, диспергируемые полимерные порошки и модификаторы реологии.

Поэтому целью данной работы является изучение влияния добавок на свойства пластического состава на основе цемента.

Для исследования были выбраны следующие добавки различных классов: гиперпластификатор

Melflux 1641 F, релаксифицируемый полимерный порошок Vinnapas 5010 N, эфир целлюлозы FMC 75502, эфир крахмала Esamid NA и модификатор реологии Optibent 1056.

Были изучены водопотребность и сроки схватывания, прочность при сжатии, плотность и пористость цементного вяжущего в присутствии вышеупомянутых добавок при различном их содержании.

Полученные результаты представлены в таблицах 1, 2 и на рис. 1.

Из таблицы 1 видно, что гиперпластификатор снижает нормальную густоту от 26 % до 19,5 %, в то время как другие добавки ее повышают. Были изучены сроки схватывания цементного вяжущего в зависимости от содержания различных добавок. Делать выводы, о том какие добавки лучше влияют на сроки схватывания трудно. Поскольку надо заранее знать к какому составу ты стремишься и за сколько по времени цементное вяжущее должно схватиться. В связи с этим могут использоваться добавки разного класса.

Таблица 1. Свойства пластического состава на основе цемента

№	Добавки	Содержание, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
				начало	конец
1.1	-	-	26,0	120	200
2.1	Melflux 1641 F	0,1	22,5	110	95
2.2		0,2	21,0	120	200
2.3		0,3	19,5	125	210
3.1	Vinnapas 5010 N	0,1	27,0	110	210
3.2		0,3	28,5	100	225
3.3		0,5	31,0	110	230
4.1	Mecellose FMC 75502	0,1	29,0	90	220
4.2		0,3	32,0	75	210
4.3		0,5	36,2	50	230
5.1	Esamid NA	0,05	35,0	60	215
5.2		0,1	39,0	45	210
5.3		0,2	42,5	40	200
6.1	Optibent 1056	0,1	30,0	35	150
6.2		0,2	34,0	32	91
6.3		0,3	36,5	31	64

Таблица 2. Свойства цементного камня в присутствии добавок

№	Добавки	Содержание, %	Плотность, г/м <sup>3</sup>	Пористость открытая, %	Пористость закрытая, %	Пористость истинная, %
1.1	-	-	2,57	7,1	13,9	21,0
2.1	Melflux 1641 F	0,1	2,04	15,0	5,9	20,9
2.2		0,2	2,02	11,3	12,9	24,2
2.3		0,3	2,68	11,4	13,0	24,4
3.1	Vinnapas 5010 N	0,1	2,86	17,0	5,7	22,7
3.2		0,3	2,70	17,3	3,8	21,1
3.3		0,5	2,57	14,3	2,6	19,6
4.1	Mecellose FMC 75502	0,1	2,47	15,6	2,8	18,4
4.2		0,3	2,42	16,3	1,5	17,8
4.3		0,5	2,58	15,0	4,8	19,8
5.1	Esamid NA	0,05	2,50	16,3	2,5	18,8
5.2		0,1	2,84	17,8	4,7	22,5
5.3		0,2	2,75	18,4	3,3	21,7
6.1	Optibent 1056	0,1	2,17	6,85	2,8	9,60
6.2		0,2	2,85	10,5	12,8	23,3
6.3		0,3	2,11	11,2	8,1	19,3

В ходе исследования была выбрана наиболее оптимальная концентрация добавок различного класса в цементном вяжущем. Например, гиперпластификатор является оптимальным с концентрацией 0,3 %, релаксифицируемый полимерный порошок - 0,3%, эфир целлюлозы - 0,1 %, эфир крахмала - 0,05 % и модификатор реологии - 0,2 %.

Зависимость прочностных характеристик основана на выбранных концентрациях и представлена на рис. 1.

Результаты исследования показали, что введение 0,3 % гиперпластификатора Melflux 1641 F приводит к увеличению прочности на сжатие после 28 сут твердения. Примерно на 6 % в сравнении с бездобавочным. Пористость закрытая и истинная

снижается от 13,9 до 5,9 % и от 21 до 20,9 % соответственно. А открытая пористость увеличилась с 7,1 до 15 %.

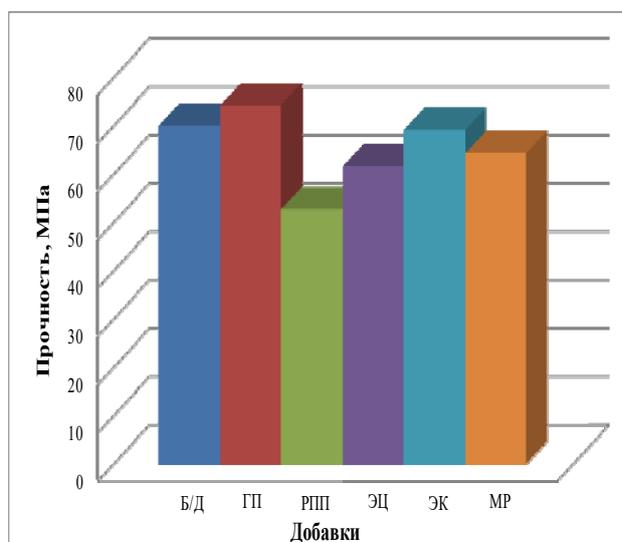


Рис. 1. Влияние добавок на свойства цементного вяжущего

Оставшиеся добавки, такие как релаксационный полимерный порошок, эфир целлюлозы, эфир крахмала и модификатор реологии имеют низкие прочностные характеристики по сравнению с бездобавочным цементным вяжущим. Например, релаксационный полимерный порошок снижает прочность на 25 %, эфир целлюлозы - на 12 %, эфир крахмала - на 2 %, модификатор реологии - на 9 %.

Закрытая пористость у всех используемых добавок ниже бездобавочного цементного вяжущего (меньше 13,9 %). Открытая пористость, наоборот, показывает результаты выше, чем у бездобавочного, кроме модификатора реологии с концентрацией 0,1 % (6,85 %). Истинная же пористость у релаксационного полимерного порошка изначально выше, но при увеличении концентрации пористость становится меньше. У эфира крахмала, напротив, изначально пористость меньше, а с увеличением концентрации достигает значений как и у бездобавочного. Эфир целлюлозы, даже при

большом содержании в цементном вяжущем (0,5 %), не достигает значительной пористости, по сравнению с бездобавочным.

Делая вывод о плотности цементного вяжущего, можно сказать, что нет значительных отклонений от бездобавочного. Но возможно заметить как добавка, в какой-то мере, влияет на плотность. Например, гиперпластификатор Melflux 1641 F, эфир целлюлозы Mecellose FMC 75502, эфир крахмала Esamid NA и модификатор реологии Optibent 1056 незначительно увеличивают плотность с повышением концентрации. Но большое содержание модификатора реологии и эфира крахмала даже превосходят плотность бездобавочного. А что касается релаксационного полимерного порошка, то его плотность уменьшается с увеличением концентрации (от 2,86 до 2,57 г/м<sup>3</sup>).

Таким образом, можно сделать вывод, что пластичность цементного вяжущего зависит от количества и вида добавки. Это можно хорошо увидеть на рис. 1, так как обычно пластичность предшествует разрушению. Но весьма существенным показателем бетонной смеси является удобоукладываемость, которая показывает, с какой скоростью бетонная смесь заполняет форму. При большой пластичности бетонной смеси требуется меньше времени для заполнения формы. Это, в свою очередь, зависит от количества воды.

#### Список используемой литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетона: учеб. Пособие для вузов - 2-е изд., перераб. - М.: Высш. шк., 1987. - С. 6-15.
2. Потапова, Е.Н., Голубева О. А. Повышение долговечности изделий на белом цементе/ Бетон и железобетон – взгляд в будущее: научные труды III Всероссийской (II Международной) конференция по бетону и железобетону (Москва, 12–16 мая 2014 г.): в 7 т. Т. 6. Добавки для бетонов. Новые вяжущие. Наноматериалы и нанотехнологии. Проблемы устойчивого развития, «зелёные» материалы и технологии. Техническое регулирование. Москва: МГСУ, 2014. – С. 129 – 136.

УДК 546.06

Васильков О.О., Баринаова О.П., Елфимов А.Б., Марнаутов Н.А.

## ОСОБЕННОСТИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ХРОМИТА НИКЕЛЯ СОСТАВА $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

**Васильков Олег Олегович**, аспирант, инженер кафедры общей технологии силикатов, e-mail:

[vasilkov.oleg@yandex.ru](mailto:vasilkov.oleg@yandex.ru);

**Баринаова Ольга Павловна**, к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов, e-mail: [opbar@rambler.ru](mailto:opbar@rambler.ru);

**Елфимов Антон Борисович**, аспирант, инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов, e-mail:

[elfimov\\_anton@mail.ru](mailto:elfimov_anton@mail.ru);

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

125047, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

**Марнаутов Никола Александрович**, аспирант кафедры инженерной биофизики, e-mail: [norron@mail.ru](mailto:norron@mail.ru), ИБХФ

им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия 119334, Москва, ул. Косыгина, д.4.

*Исследованы особенности спектральных характеристик хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  принадлежащей к структурному типу шпинели  $Fd\bar{3}m$ , синтезированному методом спонтанной кристаллизации в диапазоне  $400\text{ см}^{-1}$  до  $4000\text{ см}^{-1}$ . Установлено наличие 14 характеристических полос, наиболее интенсивными являются  $493, 09\text{ см}^{-1}$  и  $617,07\text{ см}^{-1}$ , отвечающих колебаниям Cr-O.*

**Ключевые слова:** хромит никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ; хромоникелевая шпинель; инфракрасные спектры; терморегулирующие покрытия.

## PECULIARITIES OF INFRARED SPECTRA OF NICKEL CHROMITE COMPOSITION $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Vasil'kov O.O., Barinova O.P., Elfimov A.B., Marnaytov A.N\*.

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

\*IBHF them. N.M. Emanuel, Moscow, Russia.

*The features of the spectral characteristics of the nickel chromite  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  belonging to the structural type of the spinel  $Fd\bar{3}m$  synthesized by spontaneous crystallization in the range  $400\text{ cm}^{-1}$  to  $4000\text{ cm}^{-1}$  are investigated. The presence of 14 characteristic bands was found,  $493, 09\text{ cm}^{-1}$  and  $617.07\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the Cr-O oscillations, are the most intense.*

**Key words:** chromite nickel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ; chromium-nickel spinel; infrared spectra; thermoregulation coatings.

Актуальность исследования спектральных характеристик хромита никеля обусловлена его применением для создания материалов терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью для деталей космических аппаратов, работающих при тепловой нагрузке в высоком вакууме [1,2].

Уникальное сочетание высокой излучательной способности и термостойкости хромоникелевой шпинели определяет перспективность ее использования. Для хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  установлено наличие полиморфных модификаций [4]: низкотемпературная модификация принадлежит тетрагональной сингонии, а высокотемпературная модификация кубической сингонии. Некоторые физико-химические свойства данных полиморфных модификаций исследованы [1-3]. Однако интерес представляет исследование спектральных характеристик, особенно в инфракрасной области.

Целью настоящей работы является исследование инфракрасных спектров хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели.

Синтез хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  проводился с использованием оксида никеля NiO марки «ч» (ТУ 6-

09-5095), оксид хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  марки «чда» (ТУ 6-09-4272). Фазовый состав кристаллического порошка хромоникелевой шпинели определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha=1.5418\text{ \AA}$ , никелевый фильтр). Измерение инфракрасных спектров проводилось на Фурье спектрофотометре Nicole 380 в диапазоне длин волн 2,5-25 мкм (волновое число  $\nu$  – от  $400\text{ см}^{-1}$  до  $4000\text{ см}^{-1}$ ) (измерения проводились в Центре Коллективного Пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Обсуждение результатов. На основании данных рентгенофазового анализа хромит никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  кристаллизуется в структурном типе шпинели. В кристаллической структуре хромоникелевой шпинели синтезированной методом спонтанной кристаллизации при температуре  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , характеристические рентгеновские рефлексы  $2,50\text{ \AA}$ ,  $2,94\text{ \AA}$ ,  $1,60\text{ \AA}$ . В кристаллической структуре шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  имеет координационное число 4 и формирует структурный комплекс  $[\text{NiO}_4]$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  имеет координационное число 6 и формирует  $[\text{CrO}_6]$  (для нормальной шпинели). Для обратной шпинели возможно перераспределение

координационных чисел для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (таблица 1). Данные особенности могут отражаться при формировании инфракрасных спектров  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Исследование инфракрасных спектров (рис.1) хромоникелевой шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  в диапазоне от 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  позволило установить 14 характеристических пиков, положение и интенсивности которых приведены в (таблице 2).

Наиболее интенсивными пиками являются 493,09  $\text{cm}^{-1}$  (0,375) и 617,07  $\text{cm}^{-1}$  (0,404) отвечающие за колебания связи Cr-O [5]. Для  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  синтезированным методом спонтанной кристаллизацией в области 400-500  $\text{cm}^{-1}$

формируется 6 пиков, в области 500-700  $\text{cm}^{-1}$  2 пика, в области 700-2000  $\text{cm}^{-1}$  3 пика, в области 2000-4000  $\text{cm}^{-1}$  3 пика (таблица 2).

Анализ и сопоставление с известными данными по характеристическим полосам для колебаний связи  $\text{Cr}^{3+}\text{-O}$  и  $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$  позволило провести отнесение полос следующим образом: (429,38  $\text{cm}^{-1}$ ; 435,70  $\text{cm}^{-1}$ ) – колебания типа  $\nu_s \text{Cr}^{3+}\text{-O} + \nu_s \text{Ni}^{2+}\text{-O}$ , 584,38  $\text{cm}^{-1}$  – колебания типа  $\nu_s \text{Cr}^{3+}\text{-O}$ , 617,07  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu_{as} \text{Cr}^{3+}\text{-O}$ , полоса 1633,85  $\text{cm}^{-1}$  – колебания группы  $[\text{OH}]$ , 3466,6  $\text{cm}^{-1}$  – колебания  $\text{H}_2\text{O}$  [5]. Данные колебания характерны для кристаллической структуры шпинели.

Таблица 1. Кристаллохимические характеристики  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Кристаллическая структура	Пространственная группа	Координационное число $\text{Ni}^{2+}$	Координационное число $\text{Cr}^{3+}$	Координационное число $\text{O}^{2-}$
Шпинель $\text{NiCr}_2\text{O}_4$	Fd3m	КЧ=4 $[\text{NiO}_4]$	КЧ=6 $[\text{CrO}_6]$	КЧ=4

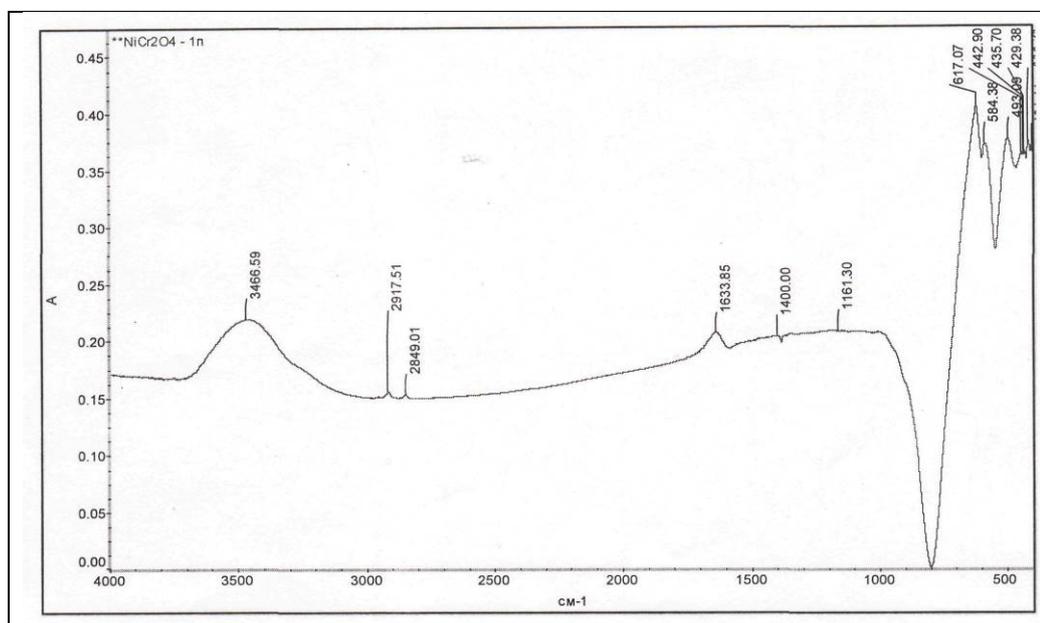


Рис.1. Инфракрасные спектры хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (область 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Таблица 2. Положение и интенсивность характеристических полос  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  в ИК-спектрах.

$\text{NiCr}_2\text{O}_4$			$\text{NiCr}_2\text{O}_4$		
Положение пиков		Интенсивность	Положение пиков		Интенсивность
$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda$ , мкм		$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda$ , мкм	
401,14	24,94	0,370	617,07	16,2	0,404
414,31	24,14	0,374	1161,3	8,61	0,207
429,38	23,29	0,364	1400	7,14	0,203
435,7	22,95	0,365	1633,85	6,12	0,205
442,9	22,58	0,364	2849,01	3,51	0,152
493,09	20,28	0,375	2917,51	3,43	0,154
584,38	17,11	0,371	3466,6	2,88	0,218

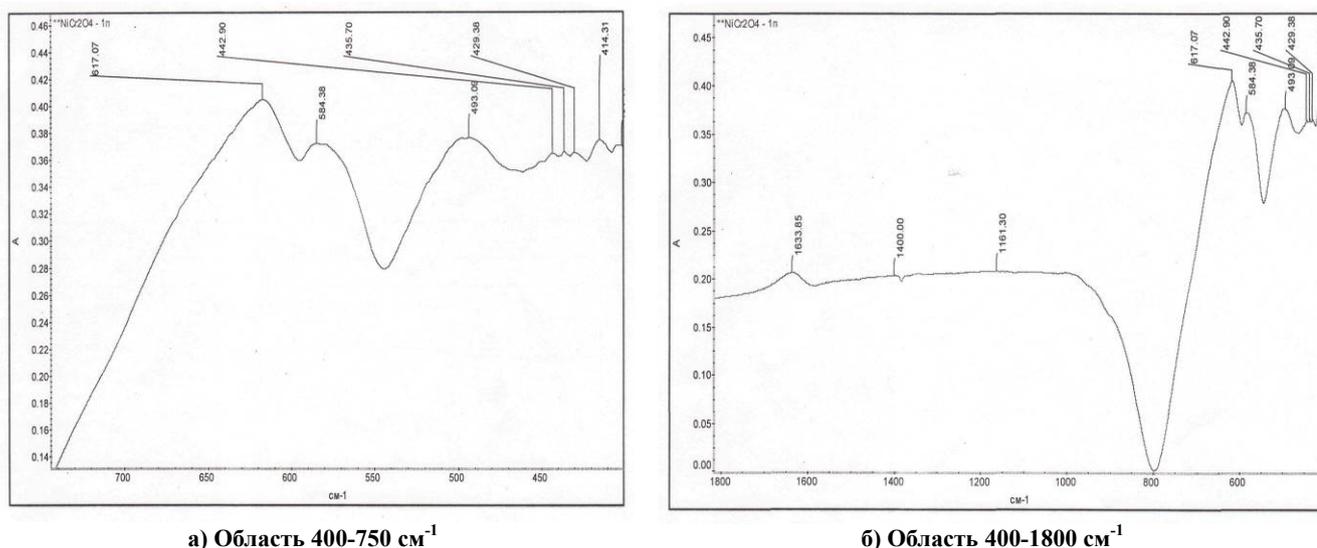


Рис.2. Инфракрасные спектры  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ : а) область  $400\text{-}750\text{ см}^{-1}$ , б) область  $400\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, при исследовании инфракрасных спектров хромита никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , синтезированного методом спонтанной кристаллизацией, установлено формирование 14 характеристических полос в инфракрасной области, с наиболее интенсивными пиками  $493,09\text{ см}^{-1}$  (0,375) и  $617,07\text{ см}^{-1}$  (0,404), обусловленные колебаниями связи Cr-O.

#### Список литературы

1. Абрамович Б.Г. Интенсификация теплообмена излучением с помощью покрытий – М.: Энергия, 1977. - 256с.
2. Иванов В.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П.

Ферриты-хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства / Москва: Изд.-во “Академия Естествознания”, 2013. – 69 с.

3. Ptak M., Maczka M., Gagor A., Pikul A., Macalik L., Hanuza J. Temperatures-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn-Teller distorted  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  powders // Journal of Solid State Chemistry - 2013 V. 201. - P. 270-279.
4. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. –195с.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.

УДК 666.221.6

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

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

**Ветчинников Максим Павлович**, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, Россия, Москва;

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

**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;

**Шахгильдян Георгий Юрьевич**, к.х.н., ведущий инженер Международного центра лазерных технологий РХТУ им Д.И. Менделеева, Россия, Москва;

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

*В работе представлены результаты исследования силикатных стекол, содержащих квантовые точки сульфида кадмия. Определены оптимальные режимы варки и отжига стекол. Выявлены зависимости структурных особенностей, спектрально-люминесцентных свойств и размеров наночастиц сульфида кадмия от температуры термообработки стекол. Полученные результаты демонстрируют перспективность исследований, связанных с изучением возможности лазерного модифицирования данных стекол, с целью их потенциальной реализации в нанопотонике и хранении информации.*

**Ключевые слова:** светофильтры, наночастицы сульфида кадмия, квантово-размерный эффект, люминесценция, кристаллизация, спектроскопия комбинационного рассеяния.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SILICATE GLASSES CONTAINING CADMIUM SULPHIDE QUANTUM DOTS

Vetchinnikov M.P., Savinkov V.I., Lipatiev A.S., Shakhgildyan G.Yu., Sigaev V.N.  
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper presents the results of a study of silicate glasses doped with cadmium sulphide quantum dots. Optimal regimes of glass melting and annealing have been determined. Dependences of structural features, spectral-luminescent properties and size of nanoparticles on the temperature of heat treatment of glasses have been revealed. The obtained results demonstrate the prospects to the study the possibility of laser modification of these glasses for their potential use in nanophotonics and data storage applications.*

**Keywords:** color glass filters, cadmium sulphide nanoparticles, quantum size effect, luminescence, crystallization, Raman spectroscopy

На протяжении долгих лет стекла, содержащие добавку полупроводниковых соединений, использовались только в качестве оптических светофильтров желто-красного диапазона спектра. Более детальное исследование структуры и свойств данных стекол позволило рассматривать их как материал, содержащий полупроводниковые наночастицы – квантовые точки [1], что значительно расширило их область применений. Благодаря своим уникальным спектрально-люминесцентным и нелинейно-оптическим свойствам они стали перспективны в областях оптоэлектроники, активных сред лазеров и нанопотоники [2]. В настоящее время на пути реализации данных стекол в перечисленных направлениях стоит серьезная проблема, связанная с недостаточной

однородностью распределения наночастиц по объему стекла и их размерам. Среди предложенных мер по устранению данного недостатка наиболее привлекательным является способ, связанный с модифицированием стекол посредством фемтосекундного лазерного излучения, позволяющий локально формировать области, содержащие полупроводниковые наночастицы и управлять их свойствами [3]. Кроме того, данный способ открывает путь к возможной реализации идеи многомерной оптической памяти в стеклах, содержащих полупроводниковые наночастицы.

В этой связи перспективными материалами являются силикатные стекла, содержащие квантовые точки сульфида кадмия (CdS), изменения спектрально-люминесцентных свойств которых

происходят в видимом диапазоне. Однако для получения таких стекол, пригодных для лазерного модифицирования (с высокой оптической однородностью и стабильностью спектральных характеристик) важно выбрать подходящий состав, а также оптимальные технологические режимы и методы синтеза. Не менее важной задачей является изучение структуры и свойств полученных стекол. Поэтому данная работа направлена на решение именно этих проблем.

Для проведения исследований был выбран состав, соответствующий матрице промышленных цветных оптических светофильтров марки ОС (ОСТ 3-4375-79 «Стекло оптическое цветное. Синтетический состав»). Концентрации вводимой добавки сульфида кадмия составляли 2 и 4 масс.% (сверх 100%), также были синтезированы стекла без добавки сульфида кадмия. В качестве сырьевых материалов использовались реактивы квалификации не ниже х.ч. Варка стекол велась в лабораторной электрической печи с SiC нагревателями в корундовых тиглях объемом до 100 мл из расчета на 50 г стекла. Выработка стекломассы производилась на предварительно подогретую металлическую форму во избежание термического удара. В ходе работы были установлены оптимальные режимы варки (температура 1300°C с выдержкой в течение 1 часа) и отжига стекол (температура 500°C в течение 4 часов). Полученные с использованием данных параметров стекла были прозрачными и оптически однородными, не имели признаков глушения или окрашивания. Плотность стекол, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 2,74-2,76 г/см<sup>3</sup>.

Теплофизические свойства полученных стекол были определены методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Представленные на рис. 1 кривые ДСК демонстрируют влияние добавки сульфида кадмия, приводящей к увеличению температуры стеклования  $T_g$  с 587°C до 602°C, что, вероятно, связано со значительной тугоплавкостью вводимого в состав стекла сульфида кадмия. Отсутствие на кривых ДСК пиков, соответствующих кристаллизации или ликвации, говорит об отсутствии данных процессов при нагреве стекол вплоть до 1000°C.

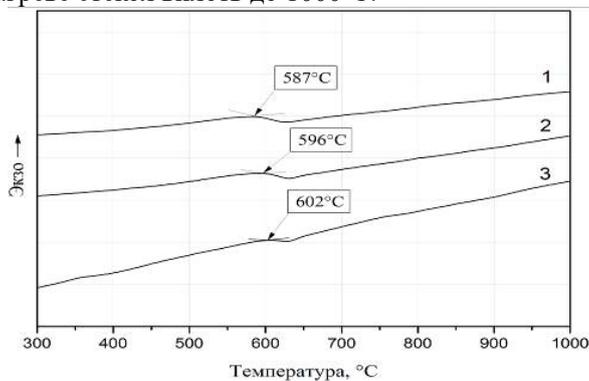


Рисунок 1 – Кривые ДСК исследуемых стекол: 1 - без добавки CdS, 2 - с добавкой 2 масс.% CdS, 3 - с добавкой 4 масс.% CdS

С целью исследования спектрально-люминесцентных характеристик предварительно отшлифованные образцы стекол, содержащие добавку 4 масс.% CdS, подвергались термообработке в градиентной печи в диапазоне температур 600-710°C с выдержкой в течение 2 часов. Проведение термообработки в данном режиме привело к окрашиванию стекла в желтый цвет, начиная с температур 615-620°C. Полученные образцы дополнительно шлифовались и полировались для проведения спектроскопических исследований.

Запись спектров поглощения полученных стекол была произведена с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600 со спектральным разрешением в 1 нм в диапазоне длин волн от 380 до 780 нм. Исследование спектров люминесценции проводилось на спектрально-аналитическом комплексе на базе монохроматора/спектрографа SOLAR MS3504i при возбуждении на 365 нм. Анализ полученных спектров (рис. 2а и 2б) позволил выявить тенденцию к смещению края поглощения и длины волны пика люминесценции в сторону больших длин волн с увеличением температуры. Подобные смещения являются следствием увеличения размеров квантовых точек CdS при термообработке стекла в силу квантово-размерного эффекта. Расчет средних размеров полупроводниковых наночастиц при разных температурах термообработки подтвердил данную температурную зависимость. Вычисления осуществлялись с использованием выражения, характеризующего зависимость положения линий поглощения от размера частиц, согласно [4]. Расчетные значения среднего размера наночастиц, составили 2,1, 7,2 и 10,7 нм при температурах 620, 670 и 700°C соответственно. Достаточно крупный размер частиц при температурах 670 и 700°C, вероятно, служит причиной значительного снижения интенсивности люминесценции, наблюдаемой на рис.2б.

Изучение структуры термообработанных стекол проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с использованием КР-спектрометра ИНТЕГРА СПЕКТРА. Возбуждение осуществлялось на длине волны 488 нм с помощью аргонового лазера, сфокусированного в пятно диаметром около 1 мкм через объектив Mitutoyo 100X, NA 0,7. Измерения производились при комнатной температуре. Согласно приведенным данным на рис. 2в видно, что для спектров 1 и 2 характерно отсутствие каких-либо пиков. Однако, повышение температуры обработки стекол (спектры 3 и 4) ведет к появлению и усилению полос на 305 см<sup>-1</sup> и 610 см<sup>-1</sup>, соответствующих продольным фонным колебаниям наночастиц CdS [5, 6]. Данные полосы имеют тенденцию к сужению при увеличении температуры обработки. Подобная склонность объясняется увеличением размера наночастиц CdS [2], что соответствует полученным ранее результатам.

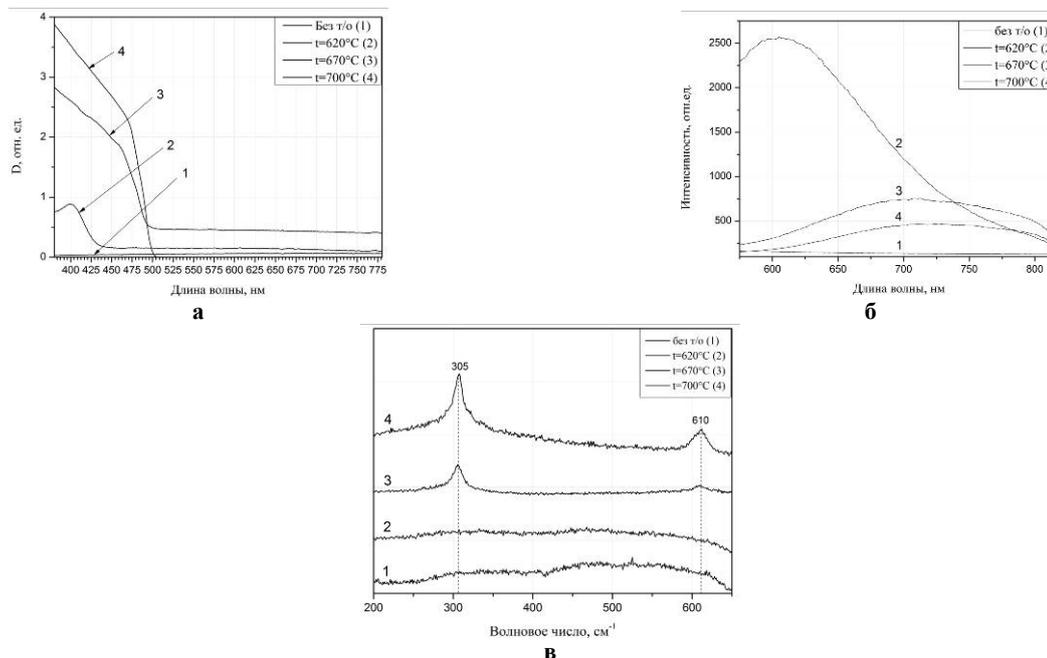


Рисунок 2 – Спектры поглощения (а), люминесценции (б), комбинационного рассеяния (в) стекла с добавкой 4 масс.% CdS после термообработки в течение 2 часов при температурах: 1 – без термообработки, 2 – 620°С, 3 – 670°С, 4 – 700°С

В то же время увеличение температуры термообработки не привело к смещению пиков в сторону больших значений волновых чисел, свидетельствуя о постоянстве состава наночастиц CdS, вызванного отсутствием диффузии цинка, наблюдаемой в работе [6].

Таким образом, в данной работе демонстрируются результаты исследований силикатных стекол, содержащих квантовые точки сульфида кадмия. Определены оптимальные температурно-временные режимы варки и отжига, а также исследованы теплофизические, структурные и спектрально-люминесцентные свойства данных стекол. Показано, что изменения спектрально-люминесцентных свойств обусловлены проявлением квантово-размерного эффекта, вызванного увеличением размера наночастиц в процессе термообработки стекол при температурах выше температуры стеклования. Возможность управления размером наночастиц и оптическими свойствами материала, вместе с высокой однородностью стекол обеспечивает интерес к их использованию в новых сферах, включая разработку новых носителей информации. Полученные в данной работе результаты позволяют сделать предварительное заключение о перспективности исследований, направленных на изучение возможности локального модифицирования стекол, содержащих полупроводниковые наночастицы, под действием сфокусированного лазерного излучения.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры химической технологии

стекла и силикатов доц. Голубеву Н.В. и асс. Игнатъевой Е.С. за выполнение спектроскопических исследований. Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-9290.2016.3) и Министерства образования и науки 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. Munishwar S. R. *et al.* Influence of electron-hole recombination on optical properties of borosilicate glasses containing CdS quantum dots // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol.181. – P.367-373.
3. Dong G. *et al.* Quantum dot-doped glasses and fibers: fabrication and optical properties // Frontiers in materials. – 2015. – Vol.2. - P.1-14.
4. Екимов А. И., Онущенко А. А. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. – Т.40, №8. – С.337-340.
5. 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.
6. Azhniuk Yu. M. *et al.* Thermal diffusion of zinc from zinc-containing borosilicate glass into cadmium chalcogenide nanocrystals // Acta Metallurgica Slovaca. – 2012. – Vol.18, №2-3. – P.100-108.

УДК 691.311

Дмитриева Е.А., Манушина А.С., Потапова Е.Н.

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В СОСТАВЕ ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО НА ЕГО СВОЙСТВА

**Дмитриева Екатерина Алексеевна**, студентка 2 курса бакалавриата технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: ekaterina.dmitriewa2010@yandex.ru;

**Манушина Анна Сергеевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета инженерной химии;

**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

*Рассмотрено влияние соотношения компонентов (содержания метакеолина) на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Показано, что наилучшими характеристиками обладает состав, содержащий 4 части гипсового вяжущего, 2,5 части портландцемента и 1 часть (13,34 %) метакеолина.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, метакеолин

## INFLUENCE OF THE COMPONENT RELATIONSHIP IN THE COMPOSITION OF GYPSOCEMENT-PULSEZOLANE BONDING ON ITS PROPERTIES

Dmitrieva E.A., Manushina A.S., Potapova E.N.

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

*The effect of the ratio of the components (the content of metakaolin) on the properties of the gypsum cement-pozzolanic binder is examined. It has been shown that the composition containing 4 parts of a gypsum binder, 2,5 parts of Portland cement and 1 part (13,34 %) of metakaolin has the best characteristics.*

**Keywords:** gypsum cement-pozzolanic binder, metakaolin

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 гранулированные доменные шлаки.

Исследования показали, что наиболее устойчива композиция, состоящая из гипсового вяжущего (полугидрата сульфата кальция), портландцемента и надлежащего количества активных минеральных добавок (АДМ), которая получила название - гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ)[1].

В качестве высокоэффективной пуццолановой добавки все большую популярность в мире получает метакеолин (аморфный силикат алюминия) – активная пуццолановая добавка, способная вступать в реакцию с известью. Необходимое количество АДМ для приготовления ГЦПВ подбирается по методике ТУ 21-31-62-89 [2] по концентрации оксида кальция, содержащейся в специальных препаратах, представляющие собой водные

суспензии полуводного гипса, портландцемента и активной минеральной добавки.

При приготовлении гипсоцементно-пуццоланового вяжущего были использованы следующие материалы: портландцемент ЦЕМ I 52,5 Н ООО «ХайдельбергЦемент Рус» (ПЦ), гипсовое вяжущее Г-5 - Г-6 Б (П) ООО «РусГипс» (ГВ), активная минеральная добавка (АМД) – метакеолин «МетаРус» (МК).

В соответствии с методикой [2] были приготовлены составы: гипсовое вяжущее – 4 части; портландцемент – 2,5 частей; метакеолин – 1,25...3,75 частей. Для проведения эксперимента готовились две партии препаратов близнецов по три в каждой партии, которые выдерживались в течение 5 и 7 сут. После чего раствор отфильтровывался и титровался 0,1Н раствором соляной кислоты. Необходимое количество активной минеральной добавки подбиралось по графикам зависимости содержания оксида кальция от содержания добавки при условии, что содержание оксида кальция на 5 сут. не превышает 1,1 г/л, а на 7 сут. - менее 0,85 г/л.

При поведении первого эксперимента не удалось подобрать оптимальное количество активной минеральной добавки, так как после 5 и 7 сут.

значение содержания оксида кальция составило 0,4 г/л. Поэтому содержание активной минеральной добавки было снижено в 2,5 раза (таблица 1). Через 5 и 7 сут. было повторно определено содержание оксида кальция в растворе (рис. 1).

Таким образом, был выявлен состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего: гипсовое вяжущее – 4 части; портландцемент – 2,5 частей; метакраолин – 1 часть; или гипсовое вяжущее – 53,3 %; портландцемент – 33,3 %; метакраолин – 13,4 %.

Определение состава ГЦПВ показало, что содержание метакраолина в соответствии с [2] составляет 1 часть, т.е. округляется в большую сторону. Возник закономерный вопрос – как будут изменяться свойства вяжущего, если не округлять полученные значения содержания добавки. В связи с этим было решено провести исследования свойств ГЦПВ при изменении содержания метакраолина от 0,3 до 3 частей. Данные составы представлены в табл. 2. Таким образом, было приготовлено 10 составов с содержанием метакраолина от 4 до 32 %, которые испытывали на прочность, водостойкость, пористость, морозостойкость и коррозийность

Таблица 1. Концентрация оксида кальция в растворе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

5 сут		7 сут	
Содержание оксида кальция, г/л	Количество добавки, г	Содержание оксида кальция, г/л	Количество добавки, г
1,130	0,5	0,916	0,5
0,878	1,0	0,411	1,0
0,299	1,5	0,076	1,5

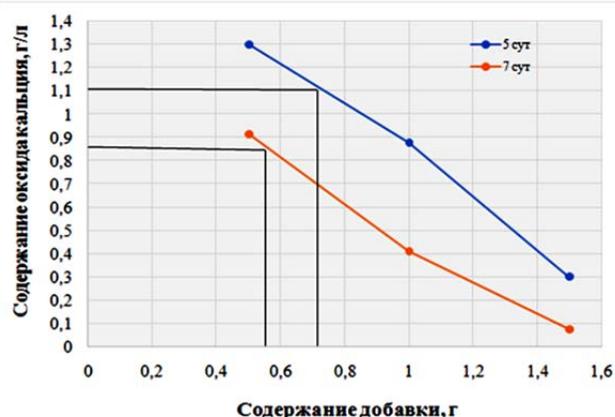


Рис. 1. Зависимость оксида кальция, поглощенное активной минеральной добавкой, от ее содержания в гипсоцементно-пуццолановом вяжущем

Таблица 2. Составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

№ п/п	Содержание компонентов, части			Содержание компонентов, %		
	ГВ	ПЦ	МК	ГВ	ПЦ	МК
1.1	4	2,5	0,3	58,82	36,76	4,42
1.2			0,5	57,14	35,71	7,15
1.3			0,7	55,56	34,72	9,72
1.4			0,9	54,05	33,78	12,17
1.5			1,0	53,33	33,33	13,34
1.6			1,2	51,94	32,47	15,59
1.7			1,5	50,00	31,25	18,75
1.8			2,0	47,06	29,41	23,53
1.9			2,5	44,44	27,78	27,78
1.10			3,0	42,10	26,32	31,28

При увеличении содержания метакраолина увеличивается и значение нормальной густоты (НГ): от 42,0 % до 70,0 %, а рН среды, наоборот, уменьшается: с 12,6 до 11,53 (таблица 3). С увеличением содержания метакраолина НГ сначала незначительно увеличивается с 42 до 47 % для составов 1.1-1.7, а потом резко возрастает до 70 % (состав 1.10). При введении 0,3 – 2,5 части метакраолина сроки схватывания практически не изменяются и составляют: начало – 1 - 2,5 мин, конец – 1,5 - 3 мин. При дальнейшем увеличении содержания метакраолина до 3 частей происходит резкое удлинение, как начала, так и конца

схватывания: начало – 34,0 мин., конец – 145,0 мин (состав 1.10).

Прочность вяжущего возрастает со временем твердения (рис. 2). Гипсоцементно-пуццолановый камень с содержанием 1 части метакраолина характеризуется прочностью при изгибе – 22,5 МПа, при сжатии – 33,22 МПа. При снижении или увеличении содержания метакраолина происходит снижение прочности. Так, наименьшей прочностью как при изгибе, так и при сжатии характеризуется состав 1.10 (прочность при изгибе составляет 17,4 МПа, а при сжатии – 30,37 МПа).

Таблица 3. Свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

№ состава	Содержание метакеолина, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин		рН	W, %	Кв	П, %	ПППЗиО	Кс
			начало	конец						
1.1	4,42	42,0	1,0	1,5	12,60	13,9	0,78	16,7	20,1	0,78
1.2	7,15	43,0	2,0	2,5	12,57	12,9	0,81	16,0	19,3	0,81
1.3	9,72	44,0	2,0	2,5	12,45	12,1	0,83	12,1	17,9	0,84
1.4	12,17	45,0	2,0	2,5	12,41	10,8	0,88	11,2	17,6	0,89
1.5	13,34	46,5	2,0	2,5	12,36	7,1	0,94	8,7	17,5	0,91
1.6	15,59	47,0	2,0	2,5	12,38	13,8	0,73	13,8	18,2	0,90
1.7	18,75	47,0	2,0	2,5	12,22	13,4	0,70	15,3	19,6	0,87
1.8	23,53	47,0	2,5	3,0	12,10	14,3	0,70	15,5	21,2	0,83
1.9	27,78	50,5	2,5	3,0	12,02	16,3	0,67	16,4	23,0	0,70
1.10	31,58	70,0	34,0	145,0	11,53	19,8	0,54	18,6	27,8	0,51

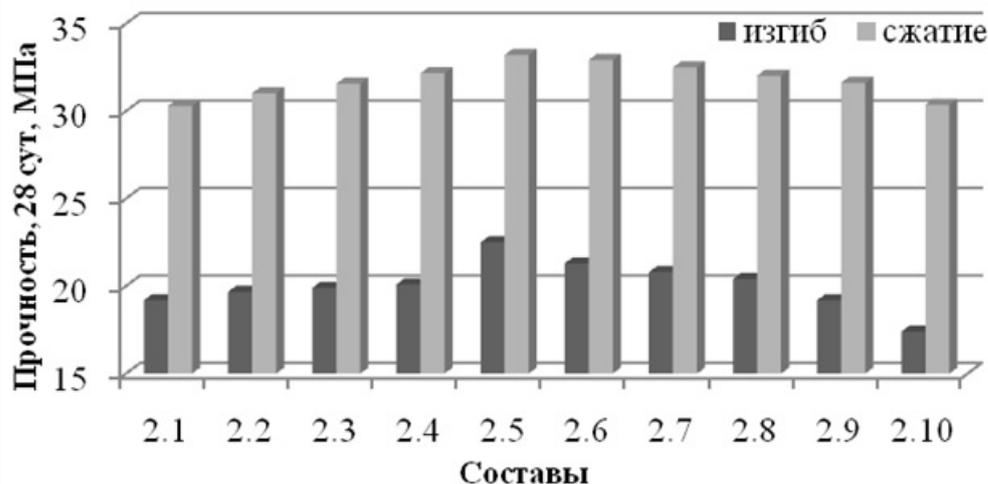


Рис. 2. Прочностные характеристики гипсоцементно-пуццоланового камня после твердения 28 суток

Значения водостойкости (W) и пористости (П) подтверждают полученные данные по прочности: состав 1.5 имеет наибольший коэффициент водостойкости ( $K_v = 0,94$ ) и наименьшие значения водопоглощения и пористости (7,11 и 8,72 соответственно), а состав 1.10, наоборот имеет наименьшее значение коэффициента водостойкости ( $K_v = 0,54$ ) и наибольшие значения водопоглощения и пористости ( $W=19,8\%$ ,  $П = 18,6\%$ ).

Исследование цементного камня на морозостойкость проводилось по ускоренной методике в 5 % растворе NaCl. Все образцы не морозостойки, но наименьшее снижение прочности при попеременном замораживании и оттаивании (ПППЗиО) имеет состав 1.5, содержащий 13,34 % метакеолина. Также этот состав имеет наибольший коэффициент коррозионной стойкости 0,91 (испытание на коррозионную стойкость проводилось 30 сут в 3 % растворе  $Na_2SO_4$ ).

Таким образом, несмотря на изменение состава суспензий в методике ТУ 21-31-62-89 [2] наилучшими характеристиками обладает состав,

содержащий 1 часть (13,34 %) метакеолина. Увеличение или уменьшение содержания активных минеральных добавок в составе ГЦПВ приводит к ухудшению эксплуатационных свойств вяжущего, а также к незначительному изменению рН. Уменьшение рН при увеличении содержания метакеолина может учитываться при армировании вяжущего нещелочестойкими волокнами [3].

### Библиографический список

1. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов, 1979, - 476 с.
2. ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементнопуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 19 с.
3. Potapova, E., Manushuna, A., Urbanov, A. Einflussverschiedener Fasern bei Anwendung von Gips-Zement-Puzzolan-Binden/ 3. Weimar Gypsum Conference. 14. - 15. März 2017. Weimar, 2017, – P. 54-6

УДК 666.9-16

Забелин Д.А., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Игнатъева Е.С., Голубев Н.В., Качаев А.А.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ****Забелин Денис Александрович**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов zabelin2@mail.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20**Чайникова Анна Сергеевна**, к.т.н., начальник сектора лаборатории;

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия;

**Щеголева Наталья Евгеньевна**, к.т.н., начальник сектора лаборатории;

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия;

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

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

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

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

**Качаев Артём Алексеевич**, ведущий инженер;

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия.

*Синтезирована керамика на основе оксинитрида алюминия с применением метода искрового плазменного спекания. Изучено влияние спекающей добавки  $Y_2O_3$  и условий синтеза керамики на ее фазовый состав и физико-механические свойства.*

**Ключевые слова:** оксинитрид алюминия, искровое плазменное спекание, микротвердость, трещиностойкость

**SYNTHESIS AND STUDY OF CERAMICS BASED ON ALUMINUM OXINITRIDE**

Zabelin D.A., Chaynikova A.S.\*, Shchegoleva N.E., Ignat'eva E.S., Golubev N.V., Kachaev A.A.\*

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

\*All-Russian institute of aviation materials, Moscow, Russia

*Ceramics based on aluminum oxynitride was synthesized by spark plasma sintering method. Influence of sintering additive  $Y_2O_3$  and the conditions of ceramics synthesis on its phase composition, physical and mechanical properties were studied.*

**Key words:** aluminum oxynitride, spark plasma sintering, microhardness, fracture toughness

Прозрачная керамика на основе оксинитрида алюминия демонстрирует высокие показатели прочности, твердости, а также абразиво- и влагостойкости. В таблице 1 представлены некоторые физико-механические свойства AlON в сравнении другими оптически прозрачными материалами.

Из таблицы видно, что керамика на основе AlON сопоставима с другими поликристаллическими керамическими материалами по плотности, а по

значениям механических свойств (модуль упругости, микротвердость, прочность при изгибе) превышает их. Кроме того, оптические свойства AlON близки к таковым для монокристаллического сапфира. Диапазон пропускания этой керамики составляет 0,2 – 6,0 мкм [2]. Уникальное сочетание механических и оптических свойств делает AlON перспективным для изготовления окон различного назначения, прозрачных в видимой и ИК-области, а также для производства прозрачной брони.

**Таблица 1-Значения физико-механических свойств некоторых оптически прозрачных материалов [1]**

Материал Свойство	Оксинитрид алюминия ( $Al_{23}O_{27}N_5$ )	Плавленый кварц ( $SiO_2$ )	Сапфир ( $Al_2O_3$ )	Шпинель ( $MgAl_2O_4$ )	Оксид магния ( $MgO$ )	Сульфид цинка ( $ZnS$ )	Оксид иттрия ( $Y_2O_3$ )
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,70	2,50	3,98	3,59	3,58	4,08	5,03
Модуль Юнга, ГПа	317	73	420	199	245	74	179
Коэффициент Пуассона	0,24	0,17	0,22	0,26	0,18	0,30	0,23
Предел прочности при изгибе, МПа	379	110	689	48	7	62	55
Микротвердость по Кнупу, ГПа	18,0	4,5	22,0	15,0	6,0	2,5	7,0

Несмотря на то, что за рубежом AlON выпускается в промышленных масштабах компанией Surmet (США), в России ведутся, главным образом, лишь разработки. Традиционные методы синтеза оксинитрида алюминия (спекание без приложения давления, горячее прессование, горячее изостатическое прессование и др.) требуют использования высоких температур (до 1950-1980 °С) и продолжительных обработок (до 18 ч). В связи с этим проведение исследований в области разработки энергоэффективных методов получения прозрачной керамики на основе AlON остаются актуальными.

Одним из способов снижения температуры синтеза керамических материалов из оксинитрида алюминия является введение в них добавок, приводящих к образованию жидкой фазы в процессе их спекания. Согласно данным литературы в качестве таких добавок для AlON используются  $Y_2O_3$  или  $La_2O_3$ . Показано, что наибольшему уплотнению (относительная плотность 99,2%) способствует введение  $Y_2O_3$  в количестве 0,6 мас.% [3].

Другой способ повышения энергоэффективности синтеза AlON – применение метода искрового плазменного спекания (ИПС). Он заключается в создании между частицами порошкового материала искровой плазмы путем прохождения импульса постоянного тока непосредственно через заготовку, что позволяет достигать высоких скоростей нагрева и охлаждения (до 600°С/мин) и 100%-ного уплотнения заготовки при более низких температурах и временах обработки, чем традиционный обжиг или горячее прессование. Все это делает ИПС экономически выгодной технологией, которой в последние годы посвящено значительное количество работ. Однако большинство исследований проводилось на образцах, диаметр которых не превышает 20 мм, тогда как больший интерес представляет получение крупногабаритных изделий.

Таким образом, целью данной работы являлся синтез образцов керамики на основе оксинитрида алюминия диаметром 60 мм методом ИПС и изучение влияния  $Y_2O_3$  и условий синтеза на фазовый состав и физико-механические свойства полученной керамики.

Исходными компонентами для получения керамики служили порошки AlN,  $\alpha-Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$ . Изучение фракционного состава которых проводили на лазерном анализаторе частиц «Анализетте 22» Mikro Tec/XT (Fritsch) в блоке мокрого диспергирования. Средний размер частиц составил 1, 0,3 и 0,2 мкм для AlN,  $\alpha-Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$ , соответственно. Исходные компоненты смешивали в соотношении, которое соответствует стехиометрическому составу AlON согласно диаграмме состояния AlN- $Al_2O_3$  [4]. В качестве спекающей добавки вводили

$Y_2O_3$ , в количестве 0,6 мас.%. Для сравнения была получена керамика на основе оксинитрида алюминия без спекающей добавки. Порошки перемешивали с применением ультразвука в течение 1 ч и подвергали ИПС на установке КСЕ FCT H-HP D 25-SD при температурах 1600 и 1700°С с продолжительностью выдержки 1 ч и давлением 50 МПа. Диаметр полученных образцов составил 60 мм. Фазовый состав порошков исследован с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) с использованием  $CuK\alpha$  – излучения и никелевого фильтра на образцах в виде пластин. Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сравнения относительных интенсивностей брэгговских отражений на дифракционной кривой и соответствующих им межплоскостных расстояний с данными электронного каталога дифрактограмм. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания. Определение трещиностойкости и микротвердости осуществляли на приборе Tester HV-1000B с использованием нагрузки на индентор 1000 г, ударную вязкость измеряли с помощью маятникового копра фирмы Zwick, а предел прочности при четырехточечном изгибе – универсальной высокотемпературной испытательной машины Zwick.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 1) показали, что независимо от содержания  $Y_2O_3$  и температуры ИПС, основной фазой в синтезированных образцах является оксинитрид алюминия (ICDD PDF-2 №01-080-2173). Наличие слабых брегговских отражений может быть обусловлено остаточными фазами  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  или AlN, а также образованием иттрий алюминиевого граната. Введение  $Y_2O_3$  приводит к увеличению содержания оксинитрида алюминия в образцах, о чем свидетельствуют более интенсивные пики на рентгенограммах (рис. 1). Полученные результаты согласуются с данными работы [3], в которой показано, что  $Y_2O_3$  способствует кристаллизации AlON.

Результаты измерения физико-механических свойств синтезированных образцов представлены в таблице 2. Видно, что образцы, содержащие спекающую добавку  $Y_2O_3$ , характеризуются меньшей открытой пористостью ( $P_o$ ), более высокой кажущейся и относительной плотностью ( $\rho_{каж.}$  и  $\rho_{отн.}$ , соответственно), а также трещиностойкостью ( $K_{1C}$ ), что согласуется с данными литературы [3]. При этом повышение температуры обработки керамики до 1700°С приводит к снижению значений последних характеристик. Вероятно, это может быть обусловлено большим размером зерен оксинитрида алюминия, образовавшихся в процессе ИПС при более высоких температурах. Микротвердость по Виккерсу ( $H_V$ ) всех образцов одинакова и не зависит от их состава и условий синтеза.

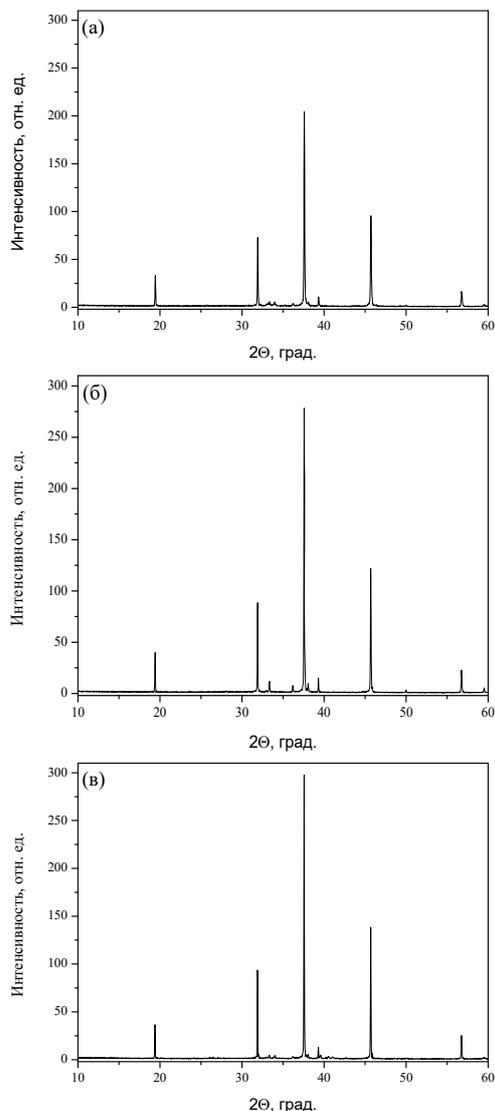


Рисунок 1. Рентгенограммы пластин синтезированной керамики: а – образец №3; б – образец №2; в – образец №4

Образцы, не содержащие  $Y_2O_3$ , растрескивались при охлаждении, что связано с возникновением остаточных напряжений в материалах вследствие высокой скорости их охлаждения при ИПС. При изготовлении изделий небольших размеров величина напряжений мала, тогда как увеличение габаритов приводит к росту напряжений вплоть до значений, превышающих предел прочности материала. Оптимизация режима охлаждения керамики позволит в дальнейшем определить ее прочность при изгибе (сизг.) и ударную вязкость (аН).

Таким образом, в результате проделанной работы синтезирована керамика на основе оксинитрида алюминия с применением метода ИПС. Установлено, что введение  $Y_2O_3$  способствует снижению температуры спекания, увеличению содержания оксинитрида алюминия и значений трещиностойкости. Повышение температуры ИПС с 1600 до 1700°C приводит к снижению относительной плотности и деградации свойств керамики. Показано, что метод ИПС позволяет получить крупногабаритные образцы AlON (диаметром 60 мм) только в присутствии спекающей добавки  $Y_2O_3$ .

Таблица 2 – Физико-механические свойства синтезированных образцов керамики в сравнении с данными литературы

№ образца	Содержание $Y_2O_3$ , мас.%	T (ИПС), °C	$P_{ос}$ , %	$\rho_{каж}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{отн}$ , %	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$H_v$ , ГПа	$a_{нз}$ , Дж/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{изг}$ , МПа
1	0	1600	0,2	3,64	98,4	3,6	17	-	-
2	0,6		0,1	3,67	99,2	3,7	17	2	160
3	0	1700	0,8	3,61	97,6	3,5	17	-	-
4	0,6		0,1	3,66	98,9	3,5	17	2	100
Данные работы [3]	0,6	1600	-	-	99,2	3,7	17	-	-

#### Список литературы

- <http://www.surmet.com/technology/alon-optical-ceramics/index.php> (Официальный сайт компании Surmet)
- Hartnett T. M. et al. Optical properties of AlON (aluminum oxynitride) //Infrared Physics & Technology. – 1998. – Т. 39. – №. 4. – С. 203-211.
- Li X., Luo J., Zhou Y. Spark plasma sintering behavior of AlON ceramics doped with different concentrations of  $Y_2O_3$  //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Т. 35. – №. 7. – С. 2027-2032.
- McCauley J. W. et al. AlON: a brief history of its emergence and evolution //Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Т. 29. – №. 2. – С. 223-236.

УДК 691-405.8:666.9-127: 661.683.3

Зин Мин Хтет, Тихомирова И.Н.

## ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА

**Зин Мин Хтет**, аспирант (Мьянма) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, **Тихомирова Ирина Николаевна**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры общей технологии силикатов, e-mail: tichom\_ots@mail.ru:

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

*Эффективные минеральные теплоизоляционные материалы востребованы многими отраслями промышленности в силу их негорючести и долговечности. В работе предложен способ получения таких материалов на основе механически вспененного натриевого жидкого стекла и легких минеральных наполнителей. Теплоизоляционные свойства зависят от вида, количества наполнителя и от коэффициента вспенивания, который определяется концентрацией пенообразователя. Получены материалы с коэффициентом теплопроводности от 0,1 до 0,25 Вт/м·К при удовлетворительной прочности. Водостойкость материала обеспечивается использованием добавки, обеспечивающей нейтрализацию стекла и перевод его в гель кремневой кислоты.*

**Ключевые слова:** теплоизоляция, жидкое стекло, пенообразователь, отвердитель, теплопроводность, плотность, прочность.

## HEAT-INSULATING MATERIALS BASED ON FOAMED LIQUID GLASS

Zin Min Htet, Tikhomirova I.N.

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

*Effective mineral heat-insulating materials are in demand in many industries because of their incombustibility and durability. A method for the preparation of such materials based on mechanically foamed sodium liquid glass and light mineral fillers is proposed. The thermal insulation properties depend on the type, amount of filler and on the foaming factor, which is determined by the concentration of the foaming agent. Materials with a coefficient of thermal conductivity of 0.1 to 0.25 W / m·K were obtained with satisfactory strength. The water resistance of the material is provided by using an additive to neutralize the glass and transfer it to the silica gel.*

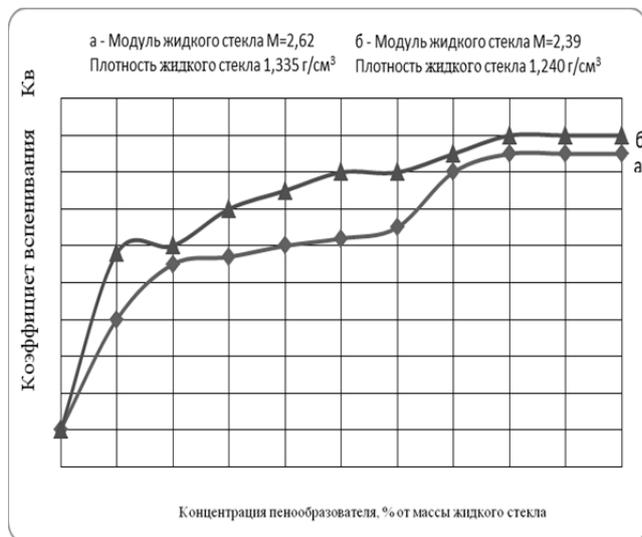
**Keywords:** thermal insulation, liquid glass, foaming agent, hardener, thermal conductivity, density, strength.

Такие отрасли экономики, как строительная индустрия, судостроение, энергетика и др. испытывают потребность в новых эффективных неорганических теплоизоляционных материалах, которые в отличие от органической теплоизоляции не являются горючими, более долговечны и биостойки. Подобные материалы могут быть получены на основе минеральных вяжущих и легких наполнителях [1].

При выборе связующего вещества мы ориентировались на то, что оно должно быть водостойким, жаростойким и иметь низкую истинную плотность. В связи с этим было выбрано натриевое жидкое стекло, которое при его объемном отверждении с помощью добавок и после высыхания превращается в ксерогель кремневой кислоты и материал становится водостойким [2]. Само связующее является микропористым и имеет низкую теплопроводность, однако обладает хрупкостью и низкой прочностью, поэтому в состав композиции необходимо вводить легкие наполнители, от вида и количества которых зависят механические свойства.

Для повышения теплоизоляционных свойств таких материалов предлагается дополнительная поризация связующего за счет механического вспенивания массы. Известно, что само жидкое стекло при интенсивном перемешивании способно

вспениваться, но в незначительной мере, поэтому в раствор силиката натрия вводили пенообразователь ПБ-Люкс в различных концентрациях и оценивали коэффициент вспенивания ( $K_v$ ) при перемешивании с помощью бытового миксера (рисунок 1). Экспериментально установлено, что увеличение объема массы нарастало по мере взбивания пены в течение 2 минут, дальнейшее перемешивание не целесообразно. Из приведенных данных следует, что с ростом концентрации пенообразователя вплоть до 8% коэффициент вспенивания увеличивается, а выше этой концентрации кратность пены уже не нарастает. Лучше вспенивается более разбавленное и более низко модульное стекло (рисунок 1 б), однако устойчивость пены и ее «несущая» способность по отношению к заполнителям хуже, чем для более плотного и высоко модульного раствора силиката натрия. Варьируя коэффициент вспенивания, можно получать материалы с желаемым соотношением прочности, плотности и теплопроводности. Следует отметить, что одновременно с пенообразователем в раствор вводили и отвердитель (кремнефтористый натрий) в количестве 15% от массы жидкого стекла. Схватывание массы при комнатной температуре начиналось через 30-40 минут, и за это время пена на промышленных стеклах не успевала осесть.



**Рисунок 1** Зависимость коэффициента вспенивания от концентрации пенообразователя для стекол: а - модуль 2,39 и плотность 1,240 г/см<sup>3</sup>, б - модуль 2,62 и плотность 1,335 г/см<sup>3</sup>

В качестве легких минеральных заполнителей были использованы молотый цеолитизированный

трепел Хотынецкого месторождения с удельной поверхностью 3800 см<sup>2</sup>/г, вспученные перлит и вермикулит фракции менее 0,8 см. Варьировалось соотношение между массой пены и массой наполнителя и после полного отверждения и высушивания до постоянной массы при температуре 120°С определяли для полученных материалов прочность, кажущуюся плотность и теплопроводность. Определение теплопроводности проводили с помощью прибора ИТП-МГ4 «100». Принцип работы прибора заключается в создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец размером 10x10 см и направленного перпендикулярно к лицевым граням образца, измерении толщины образца (она варьировалась от 1.0 до 2.5 см), плотности теплового потока и температуры противоположных лицевых граней.

Результаты эксперимента по влиянию вида и количества наполнителя на свойства теплоизоляционного материала приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Свойства теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла в зависимости от вида и количества наполнителя

Вид наполнителя	Количество наполнителя, % от массы жидкого стекла	Характеристика жидкого стекла	Предел прочности при сжатии, МПа	Кажущаяся плотность материала, г/см <sup>3</sup>	Теплопроводность, λ Вт/м·К
Трепел	25(естеств.влажность)	модуль 3,0 плотность 1,42 г/см <sup>3</sup>	3,29	1,01	0,232
	45(естеств.влажность)		3,68	1,33	0,250
	40 (дополнительно высушен)	модуль 2,29 плотность 1,452 г/см <sup>3</sup>	1,35	0,68	0,118
Вермикулит	29	модуль 2,29 плотность 1,452 г/см <sup>3</sup>	0,11	0,48	0,152
	22		0,6	0,41	0,143
	18		0,2	0,33	0,106
	17		-	0,30	0,101
	15		-	0,29	0,094
Перлит	40	модуль 2,29 плотность 1,452 г/см <sup>3</sup>	0,27	0,47	0,131
	33		0,29	0,53	0,113
	29		0,26	0,44	0,088
	25		0,21	0,26	0,117
	22		0,23	0,27	0,097
	20		0,07	0,32	0,104

Самую высокую прочность, но и самую высокую теплопроводность имели образцы на основе трепела с естественной влажностью (27%), введенного в пену в количестве от 25 до 45% от массы жидкого стекла, но одновременно и самую высокую теплопроводность. Предварительное прокалывание трепела при 200°С позволяет вдвое снизить

коэффициент теплопроводности, но при этом снижается и механическая прочность. Материал достаточно водостоек – коэффициент размягчения составлял 0.58-0,69.

Использование в качестве наполнителя вспученных вермикулита и перлита позволяют получать материал более эффективный с точки зрения теплоизоляционных свойств (λ~0,1-0,15

Вт/м·К), но его механические свойства оказываются не столь высокими и находятся на уровне 0,26 – 0,53 МПа. При этом диапазон концентраций вермикулита, обеспечивающий удобоукладываемость массы при литьевом способе формования, находится в пределах от 15 до 30%, в то время как для перлита это интервал от 20 до 40% от вспененной массы вяжущего. Это связано, с одной стороны с разницей

в плотности этих наполнителей, с размером их частиц, а с другой стороны с тем, что даже обожженный вермикулит обладает повышенной способностью поглощать воду из вспененного жидкого стекла.

Фотоснимки образцов теплоизоляции с применением различных наполнителей приведены на рисунке 2.

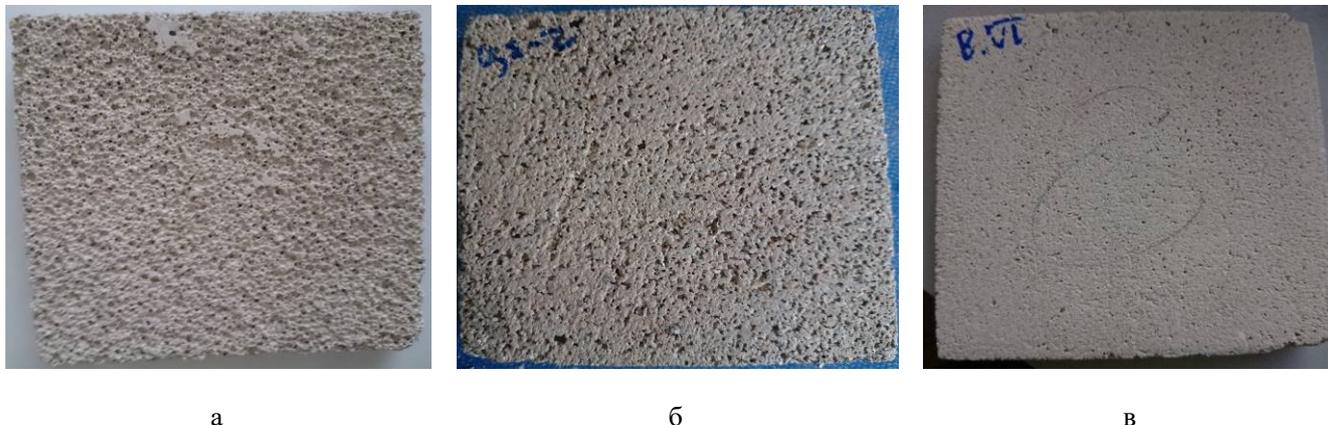


Рисунок 2 Внешний вид теплоизоляционных материалов на основе вспененного и отвержденного натриевого жидкого стекла и наполнителей : а – трепела, б – вермикулита, с – перлита.

Излишне высокой является водопоглощение полученных образцов, что вполне естественно для подобных лиофильных высокопористых систем, но не желательно для теплоизоляционных изделий. Поэтому для снижения этого показателя необходимо, по-видимому, на следующем этапе вводить органические полимерные добавки в состав пеномассы [3]. Исходя из нашего опыта некоторые виды смол в этом отношении достаточно эффективны, кроме того они повышают прочностные показатели и снижают природную хрупкость ксерогеля кремневой кислоты. Кроме того также возможен путь поверхностной гидрофобизации.

В заключение можно сказать, что удалось получить легкие материалы, которые в соответствии с ГОСТ 25485-89 можно отнести либо к чисто теплоизоляционным, либо к конструктивно-теплоизоляционным по соотношению прочностных характеристик, плотности и теплопроводности. Для разных областей применения таких материалов к ним предъявляются определенный набор требуемых технических свойств. Представленная технология способна адаптировать составы и способы изготовления изделий к конкретным требованиям

потребителя, кроме того себестоимость изделий во многом определяется самой технологией производства. В данном случае она достаточно проста и не предполагает высокотемпературной обработки, в ней задействовано практически стандартное оборудование.

### Литература

1. Зарубина Л.П Теплоизоляция зданий и сооружений: Материалы и технологии. 2-е изд. Издательство: СПб.:БХВ — Петербург, 2012.— 406 с.
2. Кутугин В. А. Управление процессами термической поризации жидкостекольных композиций при получении теплоизоляционных материалов : : дис.... канд. техн. наук. — Томск, 2008. —142 с.
3. Хабибулин Ш. А. Разработка составов и технологии получения модифицированного жидкостекольного вяжущего и композиционных материалов на его основе. Автореф. дис. канд. техн. наук. — Томск., 2015. – 21 с.

УДК 691.3

Зинин Е.В., Сычева Л.И.

## ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА И АНГИДРИТА

**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 гипсовых вяжущих и активных минеральных добавок на состав и физико-механические свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих. Подобраны составы гипсоцементно-пуццолановых и ангидритцементно-пуццолановых вяжущих с исследуемыми добавками, и изучены их характеристики.*

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

## GYPSUM CEMENT-POZZOLANIC BINDERS BASED ON BUILDING GYPSUM AND ANHYDRITE

Zinin E.V., Sycheva L.I.

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

*The influence of various gypsum binders and active mineral additives on the composition and physico-mechanical properties of gypsum cement-pozzolanic binders is considered. The compositions of gypsum-cement-pozzolanic and anhydrite-cement-pozzolanic binders with the investigated additives are selected, and their characteristics are studied.*

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

Изделия и материалы на основе гипсовых вяжущих широко применяются для отделки помещений. Причиной ограниченного использования гипсового вяжущего и материалов на его основе является их низкая водостойкость, которая сопровождается такими отрицательными явлениями, как увеличение ползучести и значительное снижение прочности изделий при их увлажнении.

В настоящее время существует много различных способов повышения водостойкости гипсовых изделий. Они основаны на уменьшении растворимости гипса, уплотнении гипсовой (гипсобетонной) массы, пропитке веществами, которые препятствуют прониканию влаги в изделие, применению наружной защитной обмазки.

Одной из попыток повысить водостойкость гипсового вяжущего явилось его смешение с портландцементом. В первые пару месяцев твердения, такая композиция обладала высокой прочностью и водостойкостью, однако в последующем композиция подвергалась разрушению. Для выяснения причин такого поведения материала и создания долговечной композиции были изучены физико-химические процессы, происходящие при ее твердении. Установлено, что причиной разрушения затвердевшего материала явилось образование этtringита на поздних сроках гидратации. А.В. Волжеский с соавторами [1] предложили

использовать в качестве третьего компонента - активную минеральную добавку, которая обеспечивала регулировку состава жидкой фазы твердеющей композиции и предохраняла ее от разрушения. Так появилось гипсоцементно-пуццолановое вяжущее.

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ), является наиболее эффективным и экономически целесообразным способом повышения водостойкости гипсового вяжущего. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее - это гидравлическое вяжущее, которое представляет собой смесь гипсового вяжущего, портландцемента и активной минеральной добавки. Это вяжущее, которое сочетает в себе положительные свойства гипсового вяжущего (короткие сроки схватывания) и цемента (высокая водостойкость).

Целью данной работы является исследование влияния различных видов гипсового вяжущего на свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих.

Для приготовления гипсоцементно-пуццолановых вяжущих использовались портландцемент, строительный гипс, ангидрид (полученный обжигом фосфогипса при 950 °С), активные минеральные добавки метакаолин и микрокремнезем.

Важнейшим компонентом гипсоцементно-пуццоланового вяжущего является активная минеральная добавка (АМД), которая, регулирует состав продуктов гидратации ГЦПВ, обеспечивая

его долговечность. Определение активности минеральных добавок производили методом поглощения добавкой извести из известкового раствора [2]. Наибольшую активность имела добавка метакеолина – 326 мг СаО/г, активность микрокремнезема составила 248 мг СаО/г добавки.

Необходимое количество минеральной добавки в составе ГЦПВ подбирается по концентрации оксида кальция, содержащегося в суспензиях, приготовленных из полуводного гипса, портландцемента и активной минеральной добавки [3].

Были определены 4 состава гипсоцементно-пуццолановых вяжущих с изучаемыми минеральными добавками и различными видами гипсовых вяжущих (таблица 1).

Таблица 1. Составы гипсоцементно-пуццолановых вяжущих

Составы вяжущих	АМД	Компоненты, %			
		ГВ	АВ	ПЦ	АМД
1	Метакеолин	55	-	34	11
2	Микрокрем.	52	-	32	16
3	Метакеолин	-	55	34	12
4	Микрокрем.	-	52	32	16

Таким образом, чем выше активность минеральной добавки, тем меньше её количество требуется для приготовления гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Нормальная густота составов со строительным гипсом и различными добавками лежит в пределах 41-42%. Сроки схватывания состава ГЦПВ с добавкой микрокремнезема чуть длиннее (начало – 7 мин., конец – 10 мин.), чем у ГЦПВ с добавкой метакеолина (начало – 6 мин., конец – 9 мин.).

Условия хранения образцов из ГЦПВ были комбинированными, первые сутки образцы твердели на воздухе, далее были помещены в воздушно-влажные условия.

Прочностные характеристики ГЦПВ с добавкой метакеолина к 14 суткам твердения достигли 6,7 и 26,1 МПа на изгиб и сжатие соответственно. На 28 сутки прочность образцов увеличилась, но не существенно, что может говорить о том, что гидратация ГЦПВ с добавкой метакеолина заканчивается к 14 суткам твердения. У состава ГЦПВ с добавкой микрокремнезема прочностные характеристики ниже и к 14 суткам твердения достигли 4,8 и 16,2 МПа на изгиб и сжатие соответственно. На 28 сутки твердения прочность составила 5,2 и 20,7 МПа на изгиб и сжатие соответственно, что говорит о том, что состав продолжает гидратироваться на протяжении 28 суток (рис. 1).

Такое различие в наборе прочности можно объяснить исходя из состава продуктов гидратации обоих вяжущих. Процессы гидратации, присущие ГЦПВ с разными активными минеральными добавками протекают по разному. Добавка микрокремнезема, состоящая из аморфного SiO<sub>2</sub>,

при гидратации связывается с гидроксидом кальция Са(ОН)<sub>2</sub>, образующийся при гидратации портландцементной составляющей, при этом уменьшая его концентрацию, что приводит к образованию нерастворимых соединений – гидросиликатов кальция (CSH) и как следствие повышению водостойкости материала.

В случае с добавкой метакеолина, в состав которой входят SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, происходят те же процессы, что и с добавкой микрокремнезема, но кроме гидросиликатов кальция при гидратации образуются гидрогранаты, гидросиликоалюминаты и ряд твердых растворов между ними, что приводит к формированию более плотного и прочного камня.

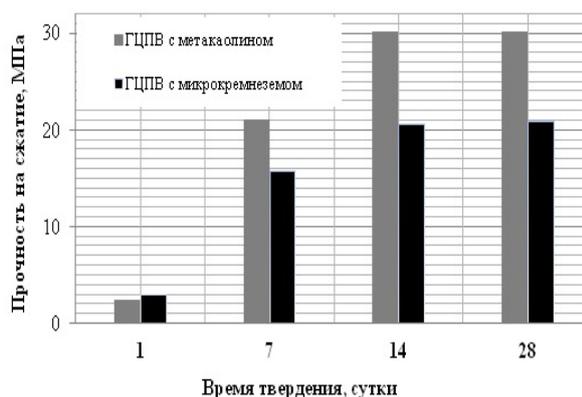


Рисунок 1 – Прочность гипсоцементно-пуццолановых вяжущих

Нормальная густота составов с ангидритовым вяжущим и различными добавками лежит в пределах 35-36%. Сроки схватывания состава ангидритцементно-пуццоланового вяжущего (АЦПВ) с добавкой микрокремнезема длиннее (начало – 55 мин., конец – 116 мин.), чем у АЦПВ с добавкой метакеолина (начало – 50 мин., конец – 94 мин.). Различия сроков схватывания у составов ГЦПВ и АЦПВ объясняется различными гипсовыми составляющими, в случае составов ГЦПВ, гипсовая составляющая – строительный гипс, быстросхватывающееся вяжущее, а в составах АЦПВ используется ангидритовое вяжущее, которое является медленносхватывающимся вяжущим.

Прочностные характеристики АЦПВ с различными минеральными добавками, существенно отличаются от составов ГЦПВ. Прочность образцов из АЦПВ с добавкой метакеолина к 14 суткам твердения достигла 2,9 МПа и 14,7 МПа на изгиб и сжатие соответственно. На 28 сутки прочность образцов увеличилась до 4,5 МПа и 25 МПа на изгиб и сжатие соответственно. У образцов из АЦПВ с добавкой микрокремнезема прочностные характеристики ниже и к 14 суткам твердения достигли 2 МПа и 10 МПа на изгиб и сжатие соответственно. На 28 сутки твердения прочность составила 5,1 и 18,7 МПа на изгиб и сжатие соответственно (рис. 2).

Различные значения прочностей образцов из ГЦПВ и АЦПВ могут быть обусловлены следующим. При гидратации составов на основе

ГЦПВ, гипсовая составляющая представлена быстрохватывающимся и быстротвердеющим строительным гипсом, при затворении вяжущего с водой начинают одновременно взаимодействовать гипс и алюминаты кальция портландцемента, что приводит к образованию этtringита и как следствие быстрому схватыванию и твердению вяжущего.

В составах на основе АЦПВ ангидрит гидратируется значительно медленнее, чем строительный гипс и как следствие вяжущее имеет длинные сроки схватывания и медленный набор прочности. Таким образом, для ускорения гидратации и повышения прочности вяжущего в составы АЦПВ следует вводить добавки ускорители твердения.

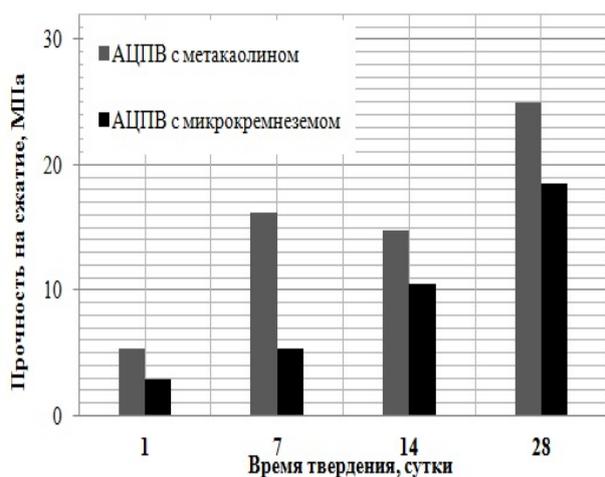


Рисунок 2 – Прочность ангидритцементно-пуццолановых вяжущих

В ходе работы были получены гипсоцементно-пуццолановые и ангидритцементно-пуццолановые вяжущие на основе строительного гипса, ангидрита и портландцемента с активными минеральными добавками метакаолином и микрокремнеземом и исследованы их свойства.

Установлено, что добавка метакаолина эффективнее влияет на свойства вяжущего, что объясняется её природой и большей активностью по сравнению с добавкой микрокремнезема.

Изучено влияние различных видов гипсовых вяжущих на гипсоцементно-пуццолановые вяжущие и установлено, что составы на основе строительного гипса являются быстрохватывающимися и быстротвердеющими, в то время как составы на основе ангидрита, обладают меньшими прочностными характеристиками и большими сроками схватывания.

### 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. ТУ 21-31-62-89. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. - Москва: Издательство стандартов, 1989. - 19 с.

УДК 666.942.2

Зырянов М.С., Манушина А., Потапова Е.Н.

## ВЛИЯНИЕ ВИДА ЦЕМЕНТА НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Зырянов Михаил Сергеевич**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: chuck5621@mail.ru;

**Манушина Анна Сергеевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета инженерной химии;

**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

*Изучено влияние вида цемента на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Показано, что при введении функциональных добавок в оптимальном количестве повышаются прочностные характеристики вяжущего, морозостойкость и коррозиестойкость, снижается пористость и водопоглощение цементного камня. На основании проведенных исследований выбран оптимальный состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, полимерные добавки, прочность, пористость, водопоглощение, морозостойкость, коррозиестойкость.

## INFLUENCE OF THE VIEW OF CEMENT ON THE PROPERTIES OF GYPSOCEMENT-PUZZOLANIC BINDER

Zyryanov M.S., Manushina A.S., Potapova E.N.\*

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

*The effect of Portland cement on the properties of a gypsum-cement-puzzolanic binder was studied. It is shown that when adding additives in the optimum amount, the strength characteristics of the binder, frost resistance and the corrosion resistance are increased, the porosity and water absorption of the cement stone are reduced. Based on the studies, the optimal composition of gypsum-cement-pozzolanic was chosen.*

**Keywords:** gypsum-cement-puzzolanic binder, polymer additives, strength characteristics, porosity, water absorption, frost resistance, corrosion resistance.

Одним из самых прогрессивных материалов последнего времени является гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, которое обладает рядом преимуществ по сравнению с другими воздушными вяжущими, а именно: повышенная водостойкость, более высокие прочностные характеристики, отсутствие длительной сушки изделий при производстве.

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) получается путем смешения гипсового вяжущего (ГВ), портландцемента (ПЦ) и активной минеральной добавки (АМД). Ранее в проведенных работах было исследовано влияние модифицирующих добавок и волокон на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего [1-2].

Целью данной работы является исследование влияния вида цемента на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, а также выбор оптимального состава для дальнейших исследований. На первом этапе исследования для создания гипсоцементно-пуццоланового вяжущего по методике [3] было определено необходимое количество активной минеральной добавки.

При приготовлении гипсоцементно-пуццоланового вяжущего были использованы следующие материалы: портландцемент ЦЕМ I 52,5 Н ООО «ХайдельбергЦемент Рус» (СПЦ), белый цемент М 500 Д0 «Holcim» (БПЦ), гипсовое вяжущее Г-5-Г-6 Б (П) ООО «РусГипс» (ГВ), активная минеральная добавка – метакаолин «МетаРус» (МК). В качестве полимерных добавок были использованы: гиперпластификатор Melflux 5581 F (ГП), редиспергируемый полимерный порошок – Vinnapas 5010 N (РПП) и эфиры целлюлозы – Mecellose 7117 (ЭЦ). Химический состав цементов представлен в табл. 1. Из табл. 1 видно, что по химическому составу цементы очень близки (за исключением оксидов железа), поэтому вероятно, и определенное соотношение компонентов в гипсоцементно-пуццолановом вяжущем при использовании белого и традиционного серого цементов оказалось одинаковым (табл. 2).

На втором этапе исследования были изучены свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего в присутствии функциональных добавок (табл.2).

Таблица 1. Химический состав цементов

Наименование портландцемента	Содержание оксидов, %						
	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
СПЦ	20,55	4,95	3,91	63,60	1,15	2,98	0,76
БПЦ	21,0	5,5	0,5	65,0	1,0	3,3	1,0

Таблица 2. Составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Компоненты ГЦПВ, %			Функциональная добавка	Содержание, %	№ составов для вида цемента	
ГВ	ПЦ	АМД			Портландцемент	Белый цемент
53,33	33,33	13,34	-	-	1.1	2.1
			ГП	0,3	1.2	2.2
			РПП	0,5	1.3	2.3
			ЭЦ	0,5	1.4	2.4
			ГП+РПП+ЭЦ	0,3+0,5+0,5	1.5	2.5

Изучено влияние функциональных добавок на свойства ГЦПВ на основе традиционного серого и белого цементов. ГЦПВ с БПЦ характеризуется большей водопотребностью, чем ГЦПВ с СПЦ. Введение в состав ГЦПВ пластифицирующих добавок снижает водопотребность вяжущего: с СПЦ - на 9 %, с БПЦ - на 13 %. Добавление в состав ГЦПВ редиспергируемого полимерного порошка неоднозначно влияет на водопотребность вяжущего. Так для состава 1.3 нормальная густота теста повышается на 1,5 %, по сравнению с бездобавочным, а для состава 2.3 нормальная густота (НГ) теста понижается на 4 %. Введение в состав ГЦПВ эфиров целлюлозы повышает водопотребность вяжущего, для ГЦПВ с СПЦ на 10,5 %, а для ГЦПВ с БПЦ на 3 % по сравнению с бездобавочным составом. Модифицирование комплексом добавок незначительно снижает водопотребность вяжущего: для ГЦПВ с СПЦ - на 1,0 %, для ГЦПВ с БПЦ - на 2,0 % по сравнению с бездобавочными составами. Однако это не сказывается на сроках схватывания (СХ) вяжущего.

Изучено влияние полимерных добавок на

прочностные характеристики гипсоцементно-пуццоланового (ГЦП) камня. Прочность ГЦП камня возрастает со временем твердения. Введение пластифицирующих добавок в состав ГЦПВ увеличивает прочностные характеристики вяжущего как для ГЦПВ с СПЦ, так и для ГЦПВ с БПЦ. Наибольшей прочностью при изгибе обладает состав 1.2, содержащий 0,3 % ГП, – 25,72 МПа, а при сжатии (36,88 МПа) состав 2.2, также содержащий 0,3 % ГП (рис. 1).

Добавление к вяжущему редиспергируемого полимерного порошка не оказывает изменения на прочностные характеристики ГЦП камня с СПЦ, но оказывает положительное воздействие на прочность ГЦПВ с БПЦ. Наибольшей прочностью при изгибе обладает состав 1.3, содержащий 0,5 % РПП, – 22,43 МПа, при сжатии (34,57) состав 2.3, содержащий 0,5 РПП.

Введение эфиров целлюлозы оказывает отрицательное воздействие на прочностные характеристики как для ГЦПВ с СПЦ, так и для ГЦПВ с БПЦ.

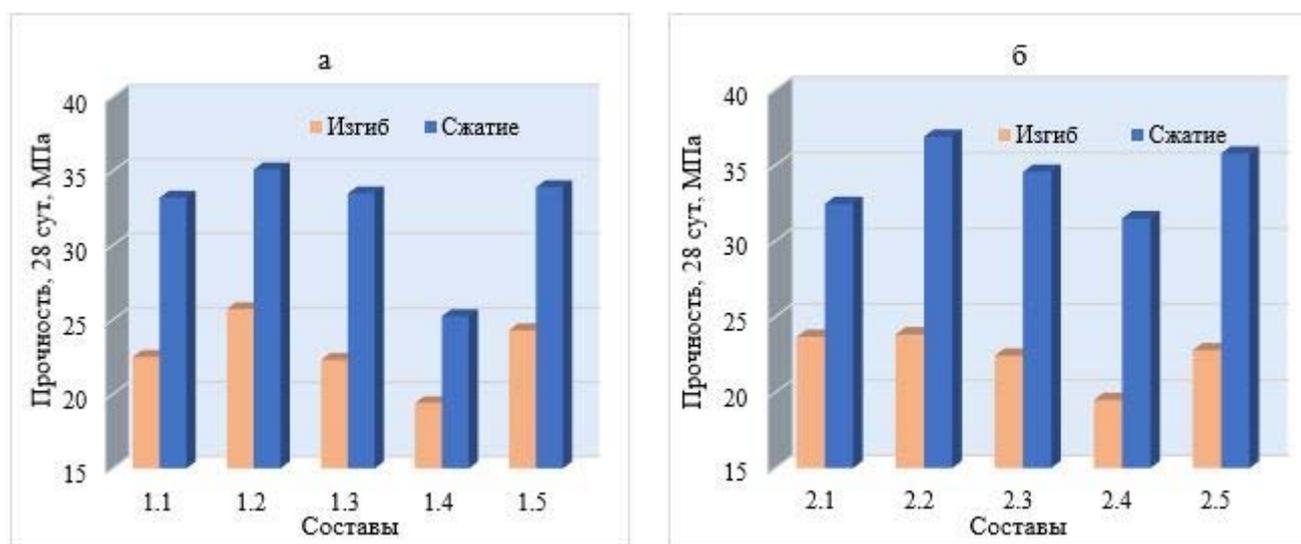


Рис. 1. Прочность ГЦП камня в возрасте 28 сут: а – ГЦПВ с СПЦ; б – ГЦПВ с БПЦ (составы по табл. 2)

Добавление комплекса добавок (ГП+РПП+ЭЦ) повышает прочность при изгибе и при сжатии для ГЦПВ с СПЦ, для ГЦПВ с БПЦ повышает прочность при сжатии.

Модифицирование ГЦПВ функциональными добавками приводит к изменению эксплуатационных свойств вяжущего. Так, при введении гиперпластификатора снижается пористость ГЦП

камня как для ГЦПВ СПЦ, так и для ГЦПВ с БПЦ, понижается водопоглощение (W) вяжущих, возрастает коэффициент водостойкости и сульфатостойкости. Потеря прочности после 20 циклов замораживания - оттаивания составила на 25 % меньше для ГЦПВ с СПЦ и на 18,9 % для ГЦПВ с БПЦ по сравнению с бездобавочными составами (табл. 3).

Таблица 3. Свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

№ состава	НГ, %	СХ, мин		П <sub>общ</sub> , %	Потеря прочности при попеременном замораживании и оттаивании, %	K <sub>в</sub>	W, %	K <sub>с</sub>
		Начало	Конец					
1.1	47,0	1,5	2,5	8,7	37,5	0,84	7,11	0,91
1.2	38,0	2,0	3,0	7,0	12,5	0,91	4,40	0,96
1.3	48,5	2,0	2,5	9,1	10,5	0,82	7,39	0,95
1.4	57,5	2,0	3,5	10,8	27,5	0,78	12,03	0,82
1.5	46,0	3,5	7,0	6,9	9,7	0,83	7,12	0,93
2.1	54,0	2,0	3,0	13,6	29,8	0,86	10,65	0,75
2.2	41,0	2,0	3,0	9,1	11,9	0,94	6,20	0,80
2.3	50,0	2,5	4,0	13,7	7,7	0,78	12,18	0,78
2.4	57,0	2,0	4,5	15,4	24,8	0,72	26,96	0,74
2.5	52,0	3,0	6,5	10,6	7,2	0,81	10,7	0,82

Добавление редиспергируемого порошка повышает пористость ГЦП камня как для ГЦПВ с СПЦ, так и для ГЦПВ с БПЦ, снижает коэффициент водостойкости и повышает водопоглощение вяжущих, увеличивает коэффициент сульфатостойкости. Потеря прочности после 20 циклов замораживания – оттаивания составили 10,5 % для ГЦПВ с СПЦ, что на 27,5 % меньше, чем потеря прочности бездобавочного состава, и 7,7 % для ГЦПВ с БПЦ, что на 22,1 % меньше, чем потеря прочности бездобавочного состава.

Модифицирование эфирами целлюлозы повышает пористость ГЦП камня как для ГЦПВ с СПЦ, так и для ГЦПВ с БПЦ, повышает водопоглощение вяжущих, но снижает коэффициент водостойкости и сульфатостойкости. Потеря прочности после 20 циклов замораживания – оттаивания составили 27,5 % для ГЦПВ и 24,8 % для ГЦПВ с БПЦ, что на 10, % и 5 % меньше по сравнению с бездобавочными составами.

Добавление комплекса добавок в состав ГЦПВ снижает пористость как для ГЦПВ с СПЦ, так и для ГЦПВ с БПЦ. Водопоглощение вяжущих практически не изменяется по сравнению с бездобавочными составами, незначительно повышает коэффициент сульфатостойкости и понижает коэффициент водостойкости, при этом вяжущее обладает достаточной водостойкостью ( $K_v > 0,8$ ). Составы 1.5 и 2.5 обладают наименьшими потерями прочности после 20 циклов замораживания – оттаивания, для ГЦПВ с СПЦ потеря прочности составляет 9,7 %, а для ГЦПВ с БПЦ потеря прочности составляет 7,2 %.

Таким образом, в результате проделанной работы выявлено, что вид изученного цемента в составе ГЦПВ не оказывает существенного влияния на

прочностные характеристики вяжущего, но оказывает существенное влияние на водо – и коррозиестойкость, а также на морозостойкость. Так, составы, приготовленные на основе портландцемента, обладают невысокими значениями коэффициента водостойкости и морозостойкости, поэтому для разработки водостойких и морозостойких изделий из вяжущего рекомендуется использовать ГЦПВ на основе белого цемента. Но составы, содержащие БПЦ, обладают невысокими значениями коэффициента коррозиестойкости, поэтому для разработки изделий подверженных коррозии рекомендуется использовать ГЦПВ на основе СПЦ.

Введение функциональных добавок в составы ГЦПВ оказывает существенное влияние на его свойства. Составы, содержащие комплекс добавок, характеризуются высокими значениями коэффициентов водо- ( $K_v > 0,8$ ) и сульфатостойкости ( $K_s > 0,8$ ), низкой потерей прочности после 20 циклов замораживания-оттаивания (менее 10 %).

#### Список литературы

1. Манушина А. С., Ахметжанов А. М., Потапова Е. Н. Влияние добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 7 (166). – С. 59-61.
2. 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 (176). – С. 66-68.
3. ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 19 с.

УДК 691-405.8: 666.189.3

Карпенко М.А. Тихомирова И.Н.

**ЭФФЕКТИВНЫЙ ТЕПЛО- И ЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЕНОСТЕКЛА И МИНЕРАЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

**Карпенко Марина Анатольевна**, бакалавр, ведущий инженер кафедры общей технологии силикатов  
**Тихомирова Ирина Николаевна**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры общей технологии силикатов, e-mail: tichom\_ots@mail.ru  
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Работа посвящена разработке составов и способа получения долговечного негорючего теплоизоляционного материала на основе гранулированного пеностекла и объемно отвержденного жидкостекляного связующего. Получены материалы с коэффициентом теплопроводности от 0,085 до 0,095 Вт/м·К при прочности на сжатие 0,5 — 1,0 МПа.*

**Ключевые слова:** гранулированное пеностекло, теплоизоляционные материалы, жидкое стекло, коэффициент теплопроводности, кажущаяся плотность, прочность.

**EFFECTIVE HEAT- AND SOUND INSULATING MATERIAL BASED ON GRANULATED FOAMGLASS AND MINERAL BINDING**

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 0.085 to 0.095 W / m • K were obtained with a compressive strength of 0.5-1.0 MPa.*

**Keywords:** granular foam glass, heat-insulating materials, liquid glass, thermal conductivity coefficient, apparent density,

Наиболее эффективными, с точки зрения тепло- и звукоизоляционных свойств, являются органические материалы, однако области их применения существенно ограничены, так как они горючи, выделяют отравляющие и удушающие вещества при возгорании, не обладают высокими прочностными свойствами, нестойки к воздействиям окружающей среды и имеют склонность к старению с потерей технологических свойств. В связи с этим возрастает интерес к новым минеральным тепло- и звукоизоляционным материалам, которые были бы лишены перечисленных недостатков. При создании таких материалов проблема заключается в том, чтобы найти оптимальное решение по выбору легкого заполнителя, связующего и наиболее

простой технологии производства изделий самой разнообразной формы и габаритов.

Долговечным и негорючим тепло- и звукоизоляционным материалом является блочное пеностекло [1], но оно отличается высокой ценой из-за больших затрат на его отжиг. 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. В таблице 1 приведены характеристики гранул пеностекла некоторых производителей.

**Таблица 1. Сравнительная характеристика гранулированного пеностекла**

Производитель	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность, МПа	Теплопроводность, Вт/м·К	Размер гранул, мм	Огнестойкость	Цвет
PENOSTEK	0,1-0,19	0,45-0,55	0,06-0,061	0,1-20	+	Серый
SAITAX	0,1-0,5	0,23-0,33	0,05-0,1	0,1-20	+	Белый, серый
Рыбинский з-д	0,15-0,35	0,7-0,33	0,048-0,059	0,1-40	+	Серый
BAUGRAN	0,1-0,28	0,3-0,6	0,055-0,077	0,1-45	+	Белый, серый
ПСК (г. Омск)	0,345	0,5-1,1	0,06-0,068	5-40	+	Серый

Выбор неорганического связующего был основан на том, что оно должно обеспечивать низкие кажущуюся плотность и теплопроводность композиционного материала, но одновременно быть достаточно прочным, водо- и жаростойким. 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. Свойства связующего приведены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства связующего

Предел прочности при сжатии, МПа				Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности, λ. Вт/м·К
3 суток	7 суток	14 суток	28 суток		
18,5	12,2	15,4	21,1	1,338	0,282

Вязущее готовили совместным смешением всех трех компонентов, а затем в него вмешивали гранулы пеностекла с диаметром от 2,5 до 5 мм производства BAUGRAN в разном количестве. При этом область количественного соотношения между связкой и гранулами ограничивалась консистенцией массы — если вязущего слишком много, то происходит расслаивание массы, если слишком мало, то не обеспечивается монолитность материала и его прочность. Формование образцов проводили методом засыпки массы в формы с промежуточным трамбованием при малом усилии. После расформования через 1 сутки образцы твердели в комнатных условиях в течение 3, 7 и 14 суток. Затем определяли прочность, кажущуюся плотность и коэффициент теплопроводности образцов. Результаты испытаний представлены на рисунках 1-3.

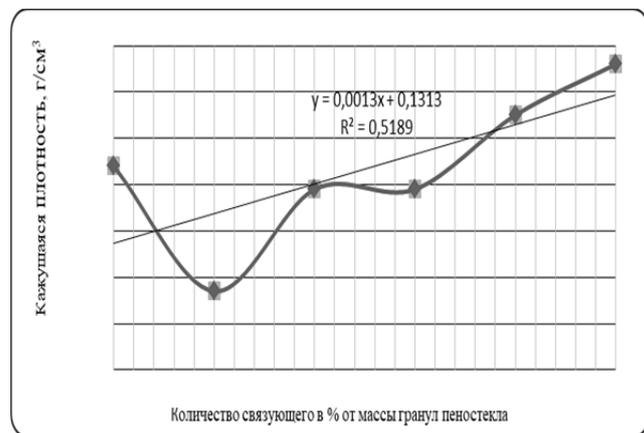


Рисунок 1 Зависимость кажущейся плотности от количества связующего в % от массы гранул пеностекла

Рост кажущейся плотности материала с увеличением доли связующего вполне закономерно, так как оно имеет более высокую плотность по сравнению с наполнителем и при этом также возрастает плотность упаковки композита, что ведет к снижению общей пористости. Однако, нужно отметить, что колебания этой величины в исследованном диапазоне не столь существенны и находятся в диапазоне 0,215 – 0,265 г/см<sup>3</sup>.

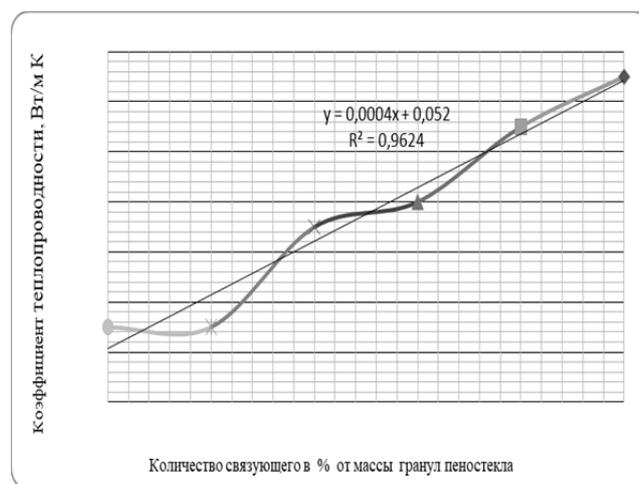
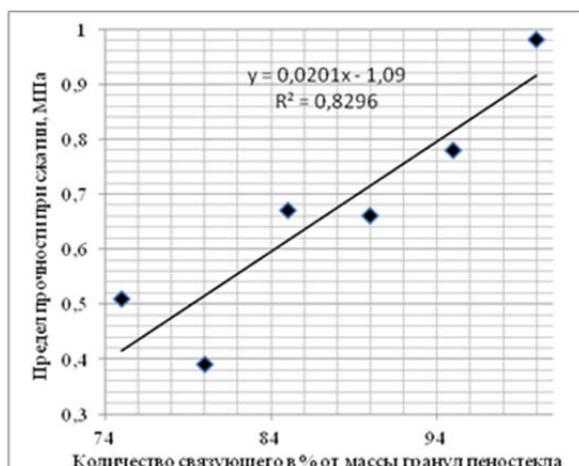


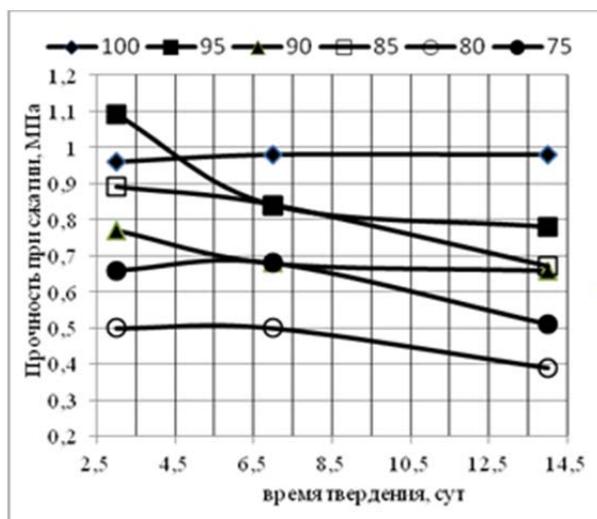
Рисунок 2 Зависимость коэффициента теплопроводности от количества связующего в % от массы гранул пеностекла для образцов, высушенных после 14 суток твердения

Тот же характер зависимости наблюдается и в отношении коэффициента теплопроводности, так как при прочих равных условиях эта величина определяется общей пористостью, а последняя тем выше. Чем больше доля связки. В исследованном диапазоне она изменялась от 0,085 до 0,095 Вт/м·К. Судя по значениям параметров плотности и теплопроводности такой композит относится к эффективным теплоизоляционным материалам [3]

Характер изменения прочностных характеристик в зависимости от количества связующего в композите и от времени твердения приведен на рисунке 3.



а



б

Рисунок 3 Зависимость предела прочности на сжатие от количества связующего для образцов после 14 суток твердения (а), для составов с разным количеством связующего (в % от массы пеностекла) в зависимости от времени твердения (б)

Прочность материала практически линейно возрастает с увеличением доли связующего, что вполне ожидаемо, поскольку прочность зерен легкого наполнителя на полтора порядка ниже, чем у связки. Изменение прочностных характеристик композиционного материала в ходе твердения повторяет закономерности, присущие связующему (см. табл. 2). При этом почти для всех образцов максимум прочности достигается через 3 суток твердения, затем эта величина либо остается неизменной, либо в большей или меньшей степени снижается. Такое поведение связано с процессом перестройки структуры ксерогеля кремневой кислоты в ходе его старения и высыхания образцов.

Однако в более длительные сроки прочность должна восстанавливаться и далее снова возрастать, судя по характеру твердения связки. Предел прочности на сжатие для образцов в двухнедельном возрасте составлял от 0,4 до 1 МПа. Безусловно, можно получать и более прочный материал,

увеличивая количество связующего, но это будет происходить в ущерб теплоизоляционным свойствам.

На рис. 4 представлен внешний вид полученных образцов теплоизоляционных материалов, в которых в качестве тонких наполнителей использовали помимо маршалита также микрокремнезем и воластонит. При этом использовали гранулы разного размера.



Рисунок 4. Внешний вид теплоизоляционных материалов на основе гранул пеностекла (А-воластонит, Б-микрокремнезем, В-маршалит).

Таким образом, в ходе исследований удалось получить образцы эффективного негорючего теплоизоляционного материала на основе гранулированного пеностекла и объемно отвержденного жидкостекольного связующего. Получены материалы с коэффициентом теплопроводности от 0,085 до 0,095 Вт/м·К при прочности на сжатие 0,5 — 1,0 МПа и плотности 0,215 — 0,265 г/см<sup>3</sup>, что позволяет отнести их к перспективным для использования в самых разных областях, особенно, если учесть его долговечность и жаростойкость.

## Литература

1. Демидович Б.К. Пеностекло. Издательство: Наука и техника — Минск, 1975— 248 с.
2. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. СПб.:ГИЛСМ,1956. — 442 с.
3. Зарубина Л.П Теплоизоляция зданий и сооружений: Материалы и технологии. 2-е изд. Издательство: СПб.:БХВ — Петербург, 2012.—406 с.

УДК 666.3:681.9

Киселев М.М., Вартамян М.А., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Кукуева Е.В.

## ОПЫТ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

**Киселев Максим Михайлович**, студент 4 курса 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  
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Путляев Валерий Иванович**, к.х.н., доцент, доцент кафедры неорганической химии Химического факультета, e-mail: valery.putlayev@gmail.com;  
**Евдокимов Павел Владимирович**, к.х.н., младший научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета;  
**Кукуева Елена Вячеславовна**, аспирант кафедры неорганической химии Химического факультета  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
119991 Москва, Ленинские горы, 1

*Обсуждаются современные технологии послойного создания трехмерных объектов (аддитивные технологии). На примере лабораторной технологии биокерамики из фосфатов кальция рассмотрена возможность их применения для получения керамических изделий сложной формы.*

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, 3D-печать, горячее литье, фосфаты кальция

## PRACTICAL EXPERIENCE FOR ADDITIVE MANUFACTURING PROCESSES IMPLEMENTATION IN CERAMICS PRODUCTION

Kiselev M.M.<sup>1</sup>, Vartanyan M.A.<sup>1</sup>, Putlyaev V.I.<sup>2</sup>, Evdokimov P.V.<sup>2</sup>, Kukueva E.V.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

*The paper describes present techniques for layered 3D-objects production (additive manufacturing processes). Possible applications of these processes in manufacturing of complex-shape ceramic items are discussed based on a laboratory technique for calcium phosphate bioceramics production.*

**Keywords:** additive technologies, 3D-printing, hot casting, calcium phosphates

Технологии формирования трехмерных объектов путем постепенного наращивания (добавления) материала или изменения фазового состояния вещества в заданной области пространства получили интенсивное развитие с 1980-х гг. Эти технологии получили название аддитивных, в отличие от субтрактивных технологий производства, подразумевающих удаление вещества из заготовки [1]. Аддитивное производство нашло свое применение в тех отраслях промышленности, где реализуется принцип «сжатых сроков разработки» (Time-Compression Engineering) – атомной индустрии, авиационной и аэрокосмической области, медицине и приборостроении, – и где характерным является производство изделий сложной формы, которые не могут быть изготовлены с помощью традиционных производственных технологий, либо необходимы в малых объемах [2, 3]. Аддитивные технологии классифицируют по используемым материалам (жидким, сыпучим,

полимерным, металлопорошковым); по наличию лазера; по способу фиксации слоя построения (тепловое воздействие, облучение ультрафиолетом или видимым светом, связующим составом); также обсуждается классификация по способу образования слоя [4].

При анализе аддитивных технологий, выбирая в качестве критерия характеристики системы, предназначенной для формования, следует выделить два подхода: формование из дисперсных систем «твердое – газ» (порошок) и «твердое – жидкость» (суспензия). Для консолидации систем первого типа применяют (лазерное) спекание или вводят жидкость затворения, что вызывает протекание реакций химического связывания. Процессы, обеспечивающие консолидацию систем второго типа, определяются составом суспензии или природой жидкости – дисперсионной среды, при этом завершение консолидации происходит в результате спекания при обжиге [5].

Формование керамических деталей непосредственно методами быстрого прототипирования имеет существенные ограничения. Объект, полученный таким способом, как правило, является пористым, поскольку частичная упаковка свободных частиц ограничена. Пористость также появляется в результате послойного дотраивания, используемого в большинстве подобных способов, в частности тех, которые опираются на применение липких слоев для связывания частиц порошка в единое целое. Керамика, произведенная с помощью 3D-печати, зачастую требует последующей обработки, чтобы изделие имело необходимую плотность [6]. Следует отметить, что для материалов, консолидация которых осуществляется путем спекания, особую важность приобретает подбор связующего вещества, с тем, чтобы обеспечить его полное удаление при обжиге без разрушения заготовок. Альтернативным способом получения изделий из керамики является применение аддитивных технологий для изготовления полимерных форм и прототипов порового пространства с заданной геометрией для технологии шликерного литья, подобный подход обсуждается в работах [6, 7]. Его несомненным достоинством, по сравнению с существующими приемами (литье из водных шликеров в гипсовые и полимерные формы, литье термопластичных шликеров (горячее литье) в обогреваемые металлические формы), является возможность создавать полностью неразъемную «жертвенную» форму, удаляемую путем растворения либо при обжиге, что существенно расширяет доступную геометрию изделий. В процессе печати такой формы могут быть выполнены любые необходимые технологические элементы (каналы для подачи теплоносителя, ребра жесткости и пр.).

**Экспериментальная часть.** В настоящей работе выполнена оценка возможности создания методом 3D-печати модельной формы для горячего литья остеокондуктивной керамики сложной формы из фосфатов кальция (октакальциевого ОКФ и трикальциевого ТКФ). В качестве рабочих использовали модели в виде тиглей, имевших в днище отверстия различного диаметра (0,5 – 3,0 мм с шагом 0,5 мм), а также ретикулированный вариант структуры Кельвина (рис. 1, а и б). Отверстия малого диаметра зачастую получались несквозными, поэтому перед заполнением формы прочищали.

Предварительно разработанные с помощью специализированного программного обеспечения трехмерные модели форм распечатывали на принтере-экструдере с использованием проволоки из термопластичного полимерного материала. Для приготовления шликера применяли синтезированный в лаборатории фосфат кальция (ФК) определенной модификации (ТКФ или ОКФ), а также парафин в качестве дисперсионной среды. Синтез фосфатов кальция заданной модификации осуществляли, как описано в работах [8, 9], с использованием 4-водного нитрата кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и гидрофосфата аммония

( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ). Кроме того, для улучшения смачивания твердых частиц парафином, особенно при приготовлении высококонцентрированных композиций, в шликер добавляли поверхностно-активные вещества (ВУК W 969, ВУК Additives&Instruments; олеиновая кислота) в соотношении ПАВ : ФК = 1:100 по массе. На основе ТКФ готовили композиции с объемной долей твердой фазы 30, 40 и 50 %; в силу того, что структура ОКФ не позволяет создать устойчивый шликер с высоким содержанием твердой фазы, использовали композицию с наибольшим возможным содержанием твердой фазы без потери литьевых свойств, содержание ОКФ в полученном шликере составляло 9 – 10 об. %. В процессе приготовления шликеры термостатировали при температуре около 70 °С для поддержания парафина в жидком состоянии. При формовании образцов изменяли следующие параметры: температуру литья (60 – 80 °С с шагом 10 °С); давление прессования (8 и 14 МПа); состав и соотношение компонентов в шликере: полиморфная форма ФК, содержание твердой фазы, наличие и вид ПАВ.



Рис. 1. Модельные формы для горячего литья: а – тигли; б – структура Кельвина (по [6])

Обжиг образцов проводили по описанному в работе [10] режиму при температуре 1100 °С с выдержкой 3 ч. Первоначально образцы обжигали вместе с формами, предполагая, что при обжиге произойдет удаление полимера, так же как и парафина. Однако в результате разрушения формы нарушалась целостность образца, поэтому в ходе дальнейшей работы формы перед обжигом удаляли органическим растворителем. В качестве растворителя были рассмотрены полярная и неполярная жидкости (ацетон и гептан соответственно). Установлено, что в результате

выдержки в гептане происходило разрушение образцов за счет частичного вымывания парафина. Полное удаление формы было достигнуто после выдержки образцов в ацетоне в течение 1 сут. Внешний вид обожженных образцов показан на рис. 2.



Рис. 2. Образцы керамики на основе ТКФ (слева) и ОКФ (справа)

По результатам оценки воспроизводимости заданной формы изделий, а также исходя из данных о величине линейной усадки обожженных образцов можно заключить, что при использовании «жертвенных» полимерных форм наибольший вес среди рассмотренных технологических факторов имеют полиморфная форма ФК и содержание твердой фазы (шликеры на основе ТКФ). Так, образцы, полученные на основе ТКФ, имели заметно большее число дефектов по сравнению с таковыми из ОКФ, особенно для форм в виде тиглей с отверстиями (см. рис. 3). Образцы, отлитые из шликеров с содержанием ТКФ 30 и 40 об. %, разрушались при обжиге, причем чем ниже содержание твердой фазы, тем меньше был выход обожженных изделий. В то же время спекшиеся образцы на основе ОКФ, четко воспроизводящие заданную форму, удалось получить из шликеров, содержащих 10 об. % твердой фазы.

Следует отметить, что основным явлением, влияющим на качество керамического изделия, является так называемая пресс-фильтрация – нарушение сплошности отливки за счет локального фазового разделения, вследствие чего происходит «закупоривание» поперечного сечения формы дисперсной фазой и выдавливание дисперсионной среды наружу. Это явление возникает при определенных скоростях сдвига шликера и, следовательно, определяется величинами усилия при формовании, а также вязкости шликера. Эти характеристики сложным образом зависят от температуры, давления и скорости формования; физико-химических свойств шликера, геометрии формы для литья. Так, полученная величина линейной усадки образцов, отформованных при давлении 14 МПа и температуре 80 °С, практически совпадает с таковой образцов, отформованных при 8 МПа и 60 °С (13,5 и 12,8 % соответственно). Вид используемого ПАВ также практически не влияет ни

на литьевые свойства шликеров, ни на свойства конечных изделий.

Таким образом, реализация методами аддитивных технологий вспомогательных функций при использовании традиционных приемов формования (шликерного литья) существенно расширяет доступную геометрию изделий, давая возможность создавать полностью неразъемную «жертвенную» форму, удаляемую путем растворения либо при обжиге, при этом характеристики получаемых изделий зависят только от параметров процесса формования. Использование форм из растворимых полимеров открывает возможность для возврата материала формы в технологический цикл, тем самым уменьшая нагрузку на окружающую среду и способствуя повышению ресурсоэффективности производства изделий из керамики.

### Список литературы

1. Mota C. et al. Additive Manufacturing Techniques for the Production of Tissue Engineering Constructs // *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. 2012. DOI: 10.1002/term.1635.
2. Шишковский И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит, 2009. 424 с.
3. Duc-Truong Pham, Dimov S. Rapid Prototyping. A Time Compression Tool // *Ingenia*. 2003. Issue 17. P. 43-48.
4. Слюсар В.И. Фаббер-технологии. Новое средство трехмерного моделирования // *Электроника: наука, технология, бизнес*. 2003. № 5. С. 54-60.
5. Ievlev V. et al. Additive Technologies for Making Highly Permeable Inorganic Materials with Tailored Morphological Architectonics for Medicine // *Inorganic Materials*. 2015. Vol. 51, Issue 13. P. 1295-1313. DOI: 10.1134/S0020168515130038.
6. Deisinger U. Generating Porous Ceramic Scaffolds: Processing and Properties // *Key Engineering Materials*. 2010. Vol. 441. P. 155-179.
7. Крахматова В.Ю., Захаров А.И. Формовочные массы для аддитивного производства керамических изделий // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30, № 7 (176). С. 53-54.
8. Putlyayev V. et al. Features of Octacalcium Phosphate Thermolysis // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2014. Vol. 54, No. 5. P. 420-424. DOI: 10.1007/s11148-014-9624-0.
9. Safronova T. et al. Calcium Phosphate Powders Synthesized from Solutions with  $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}]=1$  for Bioresorbable Ceramics // *Central European Journal of Chemistry*. 2009. Vol. 7, No. 2. P. 184-191 DOI: 10.2478/s11532-009-0016-0
10. Евдокимов, П.В. Двойные фосфаты  $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$  (M=Na, K) как основа макропористой биокерамики со специальной архитектурой. Дисс. ... к.х.н. М.: МГУ, 2015. 145 с.

УДК 666.266.6.016.2

Комаров М.И., Сигаев В.Н., Строганова Е.Е., Савинков В.И., Алексеев Р.О., Елфимов А.Б.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ И НАТРИЙ-БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

**Комаров Максим Ильич**<sup>1</sup>, студент бакалавр кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., проф., зав. кафедрой химической технологии стекла и ситаллов

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

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

**Алексеев Роман Олегович**, студент магистр кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Елфимов Антон Борисович** аспирант кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

<sup>1</sup>e-mail: [max9651@yandex.ru](mailto:max9651@yandex.ru)

*Получены тонкодисперсные порошки кальций-фосфатных и натрий-боросиликатных стёкол и изучено их поведение при термостатировании в режиме смены водной фазы и при кипячении в дистиллированной в воде. Полученные закономерности необходимы для разработки композиционных материалов медицинского назначения.*

**Ключевые слова:** кальций-фосфатные стёкла, натрий-боросиликатные стёкла, биоактивные материалы, биодegradуемые материалы, медицина.

## RESEARCH OF CALCIUM PHOSPHATE AND SODIUM-BOROSILICATE GLASSES IN WATER MEDIA

Komarov Maksim Il'ich<sup>1</sup>, Sigaev Vladimir Nikolaevich<sup>1</sup>, Stroganova Elena Evvgen'evna<sup>1</sup>, Savinkov Vitaliy Ivanovich<sup>1</sup>, Alekseev Roman Olegovich<sup>1</sup>, Elfimov Anton Borisovich<sup>1</sup>

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

*Calcium phosphate and sodium-borosilicate glasses were obtained. Reaseaching of behavior calcium phosphate and sodium-borosilicate glasses and its powders in water media to obtaining new bioactive powders for application in medicine.*

**Keywords:** Calcium phosphate glass, Sodium borosilicate glass, Bioactive materials, biomaterials, solubility

Медицина – важнейшая область жизнедеятельности человека, в которой находят применение различные материалы, такие как стекло, ситаллы и керамика. Проблема поиска и создания новых медицинских материалов – это актуальная задача в настоящее время. Основные отрасли медицины, в которой применяются данные материалы, – стоматология, восстановительная и ядерная медицина и косметология [1].

Для оценки функциональных свойств современных материалов для восстановительной медицины, косметологии и адресной доставки лекарственных препаратов необходимо исследование их фазового и химического состава, биологических свойств и прочностных характеристик. Важнейшим показателем оценки пригодности таких материалов служит значение рН, формируемое в их присутствии в среде организма. Значения рН в среде в организме

человека варьируются в пределах 5,5-7,5 [1].

В настоящее время в разных областях медицины уже используют натрий-кальций-силикатные стекла Хэнча, кальций-фосфатные стекла и стеклокристаллические материалы, а также натрий-боросиликатные и иттрий-алюмосиликатные стекла. Важнейшими свойствами, которыми должны обладать стекла для медицины – быть биоактивными и биосовместимыми.

Ещё одно направление, где возможно применение биоактивных материалов, – косметология. В косметологии активно используются филлеры на основе гидроксиапатита. Основные требования к наполнителям: размер частиц и округлая форма, которая не оказывает травматического действия на окружающие ткани. В результате, частицы гидроксиапатита нужно подвергать дополнительной обработки.

Стекланные микрошарики могут быть хорошей заменой гидроксипатита в косметологических препаратах. В настоящей работе для исследования возможности использования в косметологии были выбраны стекла в системах CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

#### Экспериментальная часть

Составы стекол выбирали в соответствии с параметром, влияющим их химическую стойкость. В кальций-фосфатной системе это соотношение CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а в натрий-боросиликатной – соотношение оксидов кремния, бора и натрия. Варку кальций-фосфатных и натрий-боросиликатных стекол проводили в лабораторной электрической печи в корундовых (кальций-фосфатные) и кварцевых (натрий-боросиликатные) тиглях емкостью 100 мл. Составы стекол и условия их варки представлены в таблице 1. Все стекла хорошо проварились и не имели видимых газовых или иных включений.

Помол стекол осуществляли в механической ступке марки Fritsch Pulverisette 2 и сухим помолом получали порошки с размерами частиц в интервале от 40-60 мкм. Для определения водостойкости была использована методика кипячения в дистиллированной воде при температуре 100°C навески стекла 1 г при соотношении вода: порошок стекла = 100:1. Кинетику растворения исследовали с помощью термостатирования в воде в течение 1, 3, 5 и 17 часов. при температуре 37 °С навески в 1 г при том же соотношении вода:стекло в режиме смены водной фазы. После испытаний в воде определяли массу навески и pH водной среды. Для сравнения показателей было использовано кальцийфосфатное стекло (КФ), разработанное ранее и опробованное в эксперименте на животных и при лечении заболеваний оториноларингологии[1].

Таблица 1 Составы натрий-боросиликатных и кальций-фосфатных стекол

Номер состава	Содержание компонентов, мол.%						Т <sub>варки</sub> , °С	Вид
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
NBS-1	69,01	6,89	24,1	-	-	-	1450	
NBS-2	67,9	8,39	23,71	-	-	-	1450	
NBS-3	70,12	5,39	24,49	-	-	-	1450	
CAIP-1	-	-	5 сверх 100	45	50	5	1350	
CAIP-2	-	-	5 сверх 100	50	45	5	1350	
CAIP-3	-	-	5 сверх 100	55	40	5	1350	

Исследование химической стойкости тонкодисперсных порошков показало, что потери массы стекол в кальций-фосфатной системе увеличиваются от 26 до 57% при увеличении содержания в составе оксида фосфора, а pH среды при этом снижается от 5,8 до 2,7 (рисунок 1 (а)). В натрий-боросиликатной системе потери массы уменьшаются от 78 до 59% с увеличением содержания оксида натрия в составе стекла, и pH среды повышается незначительно от 8,61 до 9,95 (рисунок 1 (б)).

В целом, потери массы при кипячении кальций-фосфатных стекол примерно в полтора раза больше, чем натрий-боросиликатных, что коррелирует с величинами pH растворов после кипячения.

Снижение температуры испытаний до 37°C подтвердило результаты определения химической стойкости. Основное отличие заключается в снижении величин потерь массы с увеличением продолжительности выдержки и более плавного изменения величины pH.

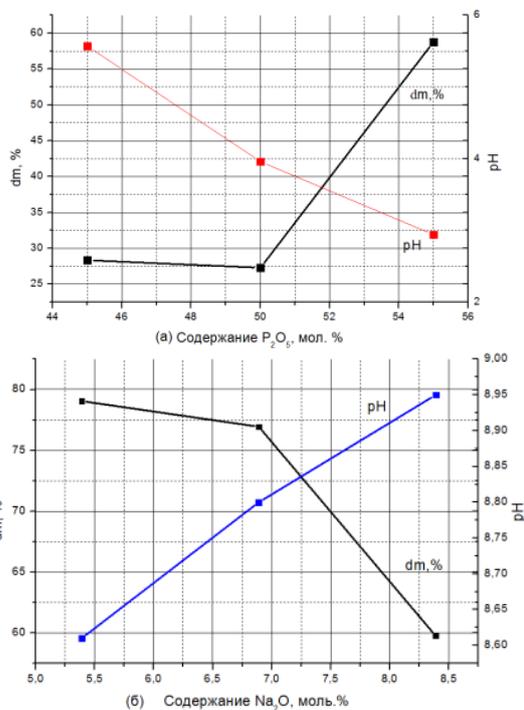


Рисунок 1 Влияние состава кальций-фосфатных (а) и натрий-боросиликатных (б) стекол на потери массы и величин pH растворов после кипячения при 100°C

Так, pH растворов после выдержки порошков кальций-фосфатных стекол остается практически нейтральным, тогда как значения характерные для растворов после испытаний порошков натрий-боросиликатных стекол имеет выраженную щелочную среду (см. рисунки 2 и 3).

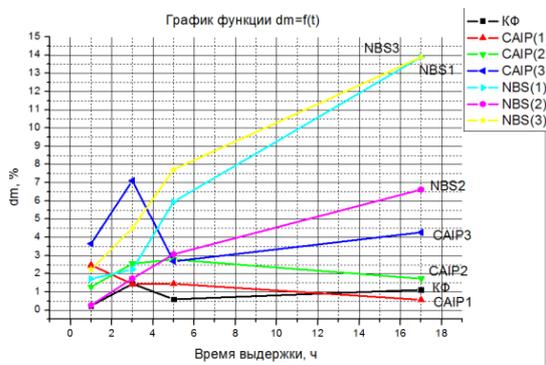


Рисунок 2 Влияние продолжительности термостатирования на потери массы стекол при 37°C

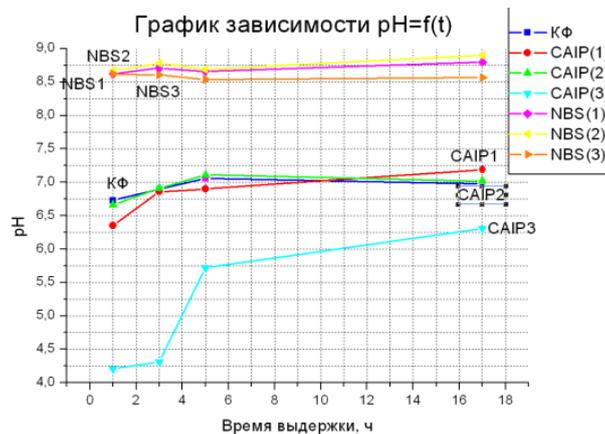


Рисунок 3 Влияние продолжительности термостатирования на pH растворов при 37°C

Сравнение полученных данных по термостатированию с результатами характерными для стекла КФ, показало, что потери массы у КФ стекла ниже, чем у других стекол кальций-фосфатной системы, а pH стабилен во времени и практически не отклоняется от нейтрального значения (pH=7). Исходя из поставленных границ значений pH для материалов, предназначенных для использования в среде живого организма, можно считать кальций-фосфатные стекла, содержащие не более 50 мол.% оксида фосфора перспективными для использования в композитах для косметологии. Однако высокая растворимость натрий-боросиликатных стекол делает их перспективными для создания полых микросфер, необходимых для адресной доставки лекарственных препаратов к очагу заболевания.

### Литература

1. E. E. Stroganova, N. Yu. Mikhailenko and O. A. Moroz glass-based biomaterials: present and future (a review)/ *Glass and Ceramics Vol. 60, Nos. 9 – 10, 2003/* Translated from *StekloiKeramika*, No. 10, pp. 12 – 16, October, 2003.
2. Larry L. Hench, Delbert E. Day, Wolfram Hoiland and Volker M. Rheinberger, *Glass and Medicine/International Journal of Applied Glass Science* 1 [1] 104–117 (2010)
3. G.N. Atroshchenko and V. N. Sigaev, GLASSY MICROSPHERES AND THEIR APPLICATIONS IN NUCLEAR MEDICINE (REVIEW) Translated from *StekloiKeramika*, No. 11, pp. 3 – 12, November, 2015

УДК 666.9-4

Корчунов И.В., Ахметжанов А.М., Потапова Е.Н.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВОДОРЕДУЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

**Корчунов Иван Васильевич**, магистрант 1 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: [johan1994@mail.ru](mailto:johan1994@mail.ru);

**Ахметжанов Азат Мухаррямович**, студент 3 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

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

*Использование водоредуцирующих добавок–пластификаторов является наиболее экономически выгодным и технологически простым способом получения высокопрочных изделий на основе цемента. В данной статье рассматривается возможность использования пластифицирующих добавок серии Masters для получения материалов, обладающих повышенными эксплуатационно-прочностными характеристиками при условии использования рядовых марок портландцемента.*

**Ключевые слова:** прочность цемента; суперпластификатор; стерический эффект; поликарбоксилат; водоредуцирующие добавки; высокомарочный бетон

## EFFECT OF THE TYPE OF WATER-REDUCING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CEMENT

Korchunov I.V., Achmetjanov A.M., Potapova E.N.\*

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

*The use of water-reducing plasticizers additives is the most cost-effective and technologically easily way to produce high-strength cement-based products. This article discusses the possibility of using Masters plasticizer additives for the production of materials, on condition that ordinary types of portlandcement are used.*

**Keywords:** strength of cement; superplasticizer; steric effect; polycarboxylate; water-reducing additives; high-quality concrete

**Почему именно пластификаторы?** Целью любого технолога, является получение максимально качественного продукта при минимальных финансовых и материальных затратах. На настоящий момент бетон, в состав которого непременно входит цемент, является основным материалом, используемым практически во всех строительных сферах. Соответственно, актуальным направлением исследований считается получение составов бетонов на рядовых марках портландцемента, отличающихся повышенными эксплуатационными характеристиками. Для получения стойких, высокопрочных строений, способных длительное время противостоять пагубному воздействию окружающей среды, необходимо по максимуму снизить водотвердое отношение бетонного раствора в момент затворения. По прошествии 6 мес, даже при полной гидратации цемента количество связанной воды доходит только до 20 %. Между тем, количество воды необходимое для получения удобоукладываемой смеси значительно выше указанных величин. Ори-

ентировочно ее должно быть 40-50 % от массы цемента в зависимости от требуемой подвижности бетонной смеси и вида применяемого цемента и заполнителей. Таким образом, примерно четверть воды затворения вступает в химическое взаимодействие с цементом. Столько же воды (капиллярной, пленочной) находится в физически связанном состоянии с цементом, остальное количество воды необходимо для обеспечения удобоукладываемости смеси [1,2]. Повышение удобоукладываемости цементного (бетонного) раствора при сокращении и количества воды затворения на 15-40 % возможно при использовании поверхностно-активных пластифицирующих добавок, что на настоящий момент является основным направлением повышения физико-механических характеристик бетона и бетонных смесей.

Первые пластифицирующие добавки на лигносульфонатной основе делали возможным снижение водоцементного отношения на 5-15 %. В настоящий момент уже активно используются

добавки поликарбоксилатной природы, относящиеся к классу гиперпластификаторов, снижающих количество воды затворения уже на 35-40 %. Наибольшая эффективность данных пластификаторов объясняется специфическим строением их молекул и возникающими в результате этого эффектами, препятствующими гидратации. К примеру, электростатический эффект отталкивания возникает при адсорбции молекул пластификатора на поверхности частиц цемента с образованием так называемой пленки которая изменяет  $\zeta$  - потенциал двойного электрического слоя, одновременно увеличивая отрицательный заряд поверхности частицы. При попытке сближения одноименно заряженных частиц происходит их взаимное отталкивание, что приводит к уменьшению трения в цементно-водной суспензии и замедлению процесса

гидратации с последующим ускорением процессов твердения. Последнее обусловлено тем, что адсорбционный слой добавки на поверхности частиц цемента проницаем для воды, а дефлокулирующее (разделяющее) действие пластификатора увеличивает контакт цемента и воды, что приводит к увеличению числа гидратных новообразований. Попутно в присутствии добавок данного типа возникает стерический же эффект отталкивания. Он достигается за счет боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилата. Сила этого эффекта зависит от размеров и типов зарядов боковых цепей. Так, присутствие вблизи частиц цемента больших групп (частей молекул пластификатора) способно препятствовать сближению этих частиц, существенно замедляя реакцию (рис.1) [3].

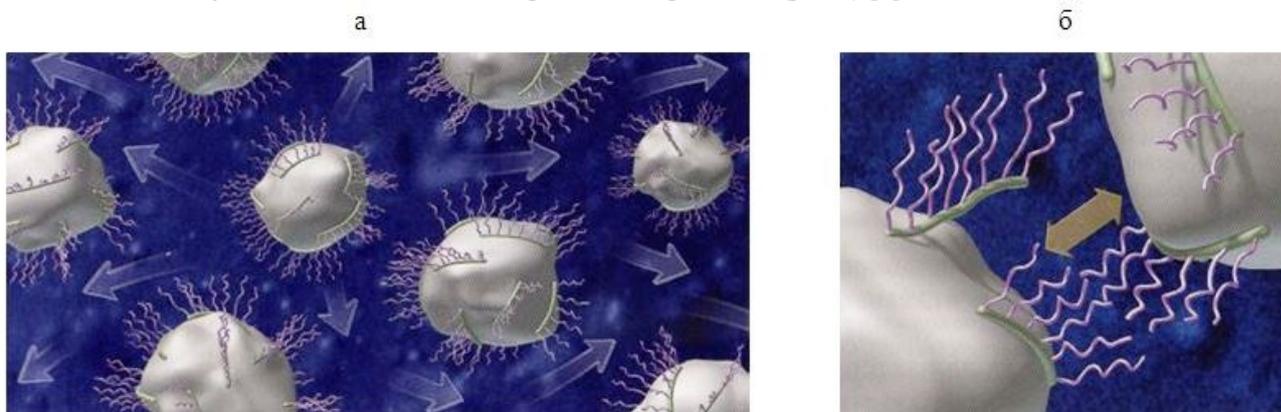


Рис.1. Эффект адсорбции молекул пластификатора на поверхности цементных частиц (а) и возникающий между ними стерический эффект отталкивания (б)

**Используемые материалы.** В данной работе испытания проводились с портландцементом класса ЦЕМ I 52,5Н производства ОАО «Тулацемент». В качестве водоредуцирующих добавок были выбраны 4 пластификатора, производимые компанией BASF (ООО БАСФ «Строительные системы») – лидером мировой химической отрасли:

- MasterRheobuild 1000 – пластифицирующая добавка на основе нафталинсульфоната (далее СП-1);
- MasterGlenium 116 (СП-2) – пластифицирующая добавка на основе поликарбоксилатного эфира;
- MasterGlenium ACE 430 (СП-3) – пластифицирующая добавка на основе эфира поликарбоксилата;
- MasterPozzolith MR 55 (СП-4) – пластифицирующая добавка на основе лигносульфоната.

Все перечисленные добавки представляют собой жидкие вещества и вводились вместе с водой затворения.

**Экспериментальная часть.** На первом этапе в работе исследовали изменение нормальной плотности (НГ) цементного теста в диапазоне изменения концентраций добавок от 0,1 до 3,0%. Как видно из рис.2, при увеличении содержания водоредуцирующих добавок наблюдается постепенное снижение показателя НГ. Наилучшим

водоотнимающим действием обладают добавки СП-2, СП-3. Пластификаторы СП-1 и СП-4 – снижают водоцементное отношение в меньшей степени.

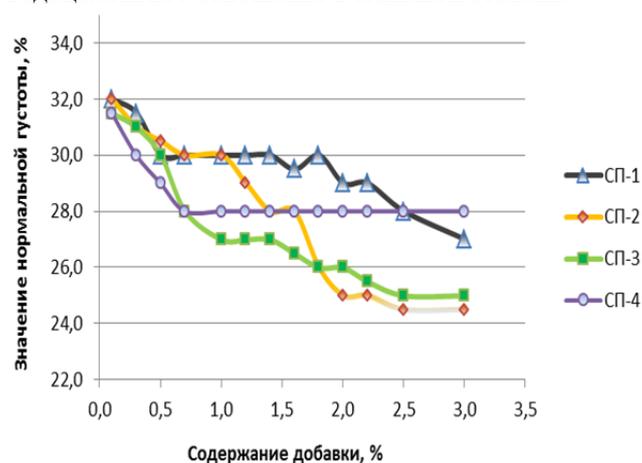


Рис.2. Влияние содержания пластифицирующих добавок на изменение значения нормальной плотности цементного теста

Как мы видим, наибольшая водоотнимающая способность добавок на основе поликарбоксилата экспериментально подтвердилась. Помимо этого, необходимо отметить, что не всегда при уменьшении количества воды, будет происходить закономерное сокращение сроков схватывания цементного теста [4]. В большинстве случаев, ситуация происходит с точностью наоборот. В результате адсорбции и

пленкообразования молекул добавок на частицах цемента оказывает существенное влияние на процесс гидратации, которое может в последствии компенсироваться наиболее интенсивным набором прочности на поздних этапах твердения, а может привести и к непоправимым негативным последствиям и практически полной потере прочности цемента. Поэтому оптимальными дозировками для использования считаются концентрации в интервале от 0,1 до 0,7 % по массе вяжущего, что было учтено при разработке

комплексных составов доавок для дальнейших испытаний. Таким образом, в рамках данной работы для всех испытуемых добавок была установлена оптимальная дозировка, которая составила 0,5% по массе цемента. На рис. 3 представлены экспериментальные значения прочности и пористости контрольных образцов на 28 сутки нормального твердения во влажных условиях при температуре 20 °С с оптимальным содержанием добавки.

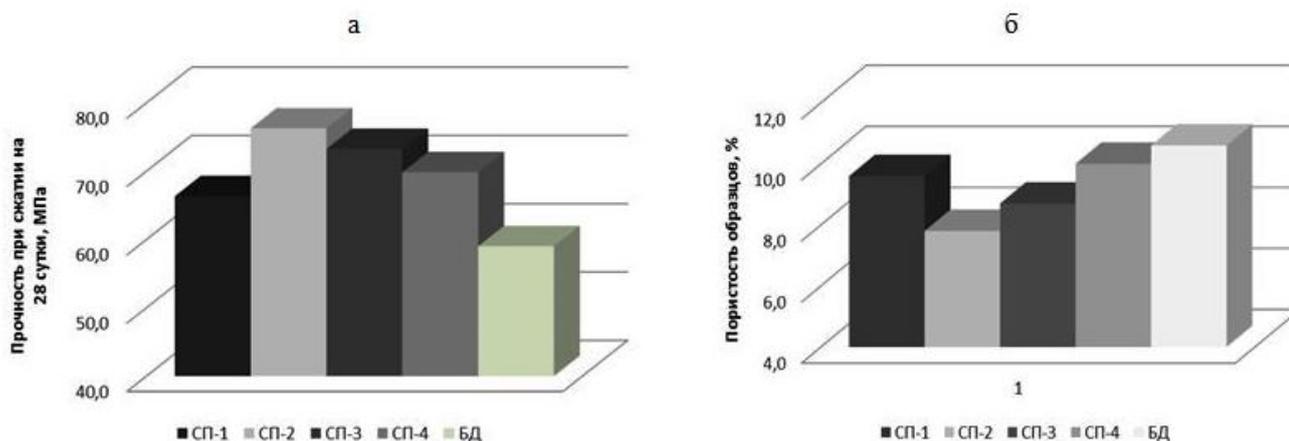


Рис.3. Свойства цементного камня на 28 сутки а) – прочность, МПа; б) – пористость, %

Стоит отметить, что введение пластифицирующих добавок способствует наиболее быстрому набору прочности образцами практически на всем интервале твердения. Возвращаясь к данным на рис. 3, отмечаем, что вновь наблюдается заметное преимущество добавок поликарбоксилатной природы (СП2 и СП-3) над обычными суперпластификаторами. Если повышение прочности у СП1 и СП4 составляет около 10-15 %, то СП2 и СП3 способствуют повышению прочностных характеристик до 30 % по отношению к бездобавочному составу. Данные по прочности прекрасно коррелируют с данными, полученными при определении пористости. Таким образом, составы, обладающие меньшей пористостью и, как следствие, большей плотностью, способны выдерживать большие нагрузки (в МПа) при испытании на сжатие.

**Выводы.** 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 непоправимым ухудшением прочностных характеристик. Добавки на поликарбоксилатной основе во всех аспектах опережают давно известные

и общедоступные пластификаторы. На фоне высокой эффективности единственным недостатком данных добавок является их большая стоимость, что должно быть учтено при попытке внедрения их в процессе производства. Углубляясь в изучение представленных добавок, в рамках предстоящих исследований основной упор будет делаться на попытку использования их в составе комплексных добавок и изучению механизма совместного действия.

#### Список используемой литературы

1. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы. – Учебно-справочное пособие, 2е издание, 2007.
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. Влияние эффективных водоредуцирующих добавок на свойства цемента// Сухие строительные смеси. – 2017. – № 2. – С. 31-35.

УДК 544.421.42:536.755

Курдюмова С.Е., Потапова Е.Н.

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО**

**Курдюмова Светлана Евгеньевна**, студентка 2 курса бакалавриата, обучающаяся факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, email: svetla1997na@mail.ru

**Потапова Екатерина Николаевна**, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, email: 55pen@mail.ru

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

*Изучено влияние полипропиленовых волокон на основные физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Показано положительное влияние полипропиленовых волокон на прочностные характеристики, водостойкость и морозостойкость вяжущего.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, дисперсное армирование, полипропиленовые волокна, повышение эффективности.

**INFLUENCE OF POLYPROPYLENE FIBERS ON THE PROPERTIES OF GYPSUM CEMENT – POZZOLANIC BINDER**

Kurdyumova S. E., Potapova E. N.

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

*The effect of polypropylene fibers on the basic physical and mechanical properties of a gypsum cement-pozzolan binder was studied. The positive influence of polypropylene fibers on the strength characteristics, water resistance and frost resistance of the binder is shown.*

**Keywords:** gypsum cement-pozzolan binder, polypropylene fibers, particulate reinforcement efficiency.

На сегодняшний день изделия из гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) широко используются в качестве строительного материала. Наряду с множеством положительных технических свойств материалы и изделия на основе ГЦПВ обладают хрупкостью, и высоким водопоглощением, из-за этого ограничивается их использование во влажных средах. Чтобы устранить эти недостатки в состав ГЦПВ вводятся различные минеральные добавки и армирующие материалы. Армирующие материалы, повышают некоторые физико-механические характеристики, а именно прочность при изгибе и сжатие. Для упрочнения изделий на основе вяжущих материалов применяют различные виды волокон. Дисперсное армирование значительно

повышает ударную вязкость, устойчивость матрицы к скалыванию, развитие поверхностных трещин, возникающих при пластической усадке и другие свойства [1].

Среди многотонажных химических волокон и нитей общего назначения в настоящее время доминирующее положение занимают волокна и нити полиэфирные (лавсан, тревира, дакрон и др.), полипропиленовые, полиакрилонитрильные (нитрон, орлон, акрилан, долан и др.), алфатические полиамидные (найлон 6 и найлон 66 и др.) и гидратцеллюлозные (в основном вискозные). Основные сведения по этим видам волокон и нитей суммированы в таблице 1[2].

**Таблица 1. Механические свойства технических нитей**

Нити	Модуль деформации, ГПа	Прочность на растяжение, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полипропиленовые	4-5	400-770	20-30
Поливинилспиртовые	10-20	600-800	6-12
Полиакрилонитрильные	4,5-8	450-600	11-17
Поликапроамидные	4,5-6	650-800	15-20
Полиэтилентерефталатные	12-16	680-700	8-12
Гидратцеллюлозные	6,5-12	300-450	9-15

Согласно таблице 1 полипропиленовое волокно можно отнести к низко модульным, так как относительное удлинение при разрыве составляет 20-30 %, прочность при растяжении 400-700 МПа, что сопоставимо с прочностью полиакрилонитрильных, немного выше гидратцеллюлозных волокон, но значительно меньше поливинилспиртовых, поликапроамидных, полиэтилентерефталатных.

В работе использовали полипропиленовую пленочную фибриллированную нить (ППФН) производства ОАО «Институт Пластмасс им. Г. С. Петрова». Для придания прочности при растяжении полипропиленовую пленочную фибриллированную нить модифицировали севеленом (ППФМН) – продуктом сополимеризации этилена и винилацетата.

Методом гелевой пиктометрии определена истинная плотность полипропиленовых волокон (таблица 2).

Следует отметить, что плотность

модифицированного полипропиленового волокна несколько выше плотности не модифицированного волокна. Далее проведены измерения изотермы адсорбции, определена площадь поверхности волокон методом БЭТ и размер мезопор t-методом Гаркинса и Юры. Данные таблицы 2 показывают, что как площадь поверхности волокон, так и объем пор сильно различаются в зависимости от вида волокна. ППФН имеет удельную поверхность по БЭТ  $0,1060 \pm 0,045 \text{ м}^2/\text{г}$  и очень малый объем пор –  $0,000001 \text{ см}^3/\text{г}$ . При модифицировании волокна возрастает удельная поверхность по БЭТ – до  $0,1442 \pm 0,0020 \text{ м}^2/\text{г}$  и объем пор – до  $0,0000014 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Методом растровой электронной микроскопии исследована структура волокон. ППФН имеет размер (ширина – диаметр) волокон от 2,1 до 10,9 мкм (рис.1 а). Модифицирование волокна приводит к изменению поверхности волокна – она становится менее однородной и менее гладкой (рис.1 б). Размеры волокон уменьшаются до 0,23 – 0,66 мкм. У волокон нет четких границ.

Таблица 2. Свойства модифицированных и немодифицированных полипропиленовых волокон

Вид волокна	Истинная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$				Объем пор по t-методу, $\text{см}^3/\text{г}$
		по одной точке Р/Р <sub>0</sub> , однотоочный метод	по БЭТ	микропор	внешней поверхности	
ППФН	0,9103	0,0994	$0,1060 \pm 0,0450$	0,0037	0,1024	0,000001
ППФМН	0,9115	0,1346	$0,1442 \pm 0,0020$	0,0410	0,1032	0,0000014

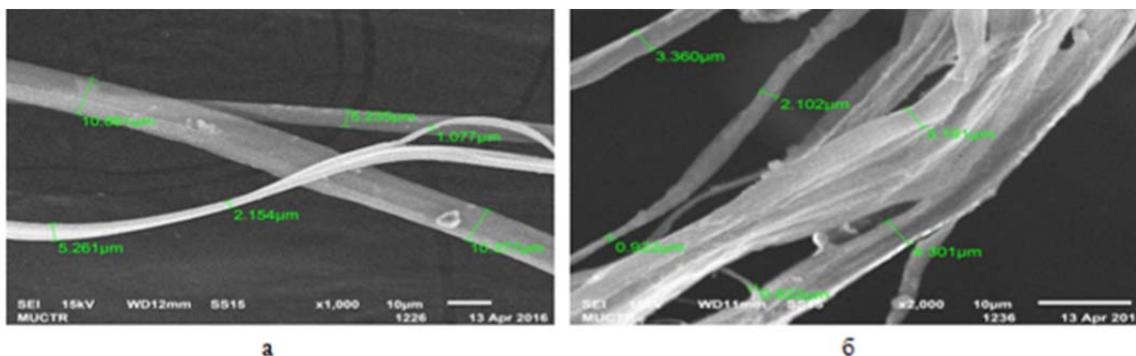


Рис.1. Микроструктура полипропиленовых немодифицированного (а) и модифицированного (б) волокон

Вторым этапом работы являлось исследование влияния полипропиленовых волокон на физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Для придания средствам волокон-нитей к вяжущему в состав ГЦПВ вводили комплексную добавку - гиперпластификатор и редиспергируемый полимерный порошок в количестве 0,3 и 0,5 %, соответственно. Содержание добавок взято по ранее проведенным исследованиям [3]. Волокна вводили в ГЦПВ в количестве от 0,1 до 0,7 % от массы вяжущего. Были определены такие свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, как прочность, водостойкость, пористость, морозостойкость и коррозиестойкость.

Нормальная густота (НГ) бездобавочного состава составляет – 35,0 % . При введении волокон не

происходило изменений нормальной густоты (таблица 3). Наблюдается лишь некоторое замедление начала схватывания. При армировании составов волокном прочностные характеристики образцов оказались очень близки (рис. 2). Однако можно выделить составы, содержащие 0,5 % волокон, которые характеризуются наибольшей прочностью на 28 сут. твердения. Прочность при изгибе составляет 18,5 МПа (состав 1.4) и 18,4 МПа (состав 1.8) и при сжатии 34,0 МПа (состав 1.4) и 33,5 МПа (состав 1.8), соответственно при введении не модифицированного и модифицированного волокон. По остальным характеристикам можно выделить два состава, с модифицированными и немодифицированными волокнами, с содержанием 0,7 % - составы 1.5 и 1.9. По показателям

водопоглощения (W) и пористости (П) у них самые минимальные значения: водостойкость - 1,22 % (состав 1.5) и 1,19 % (состав 1.9), пористость – 0,88 %. Кроме этого можно заметить, что потеря прочности при попеременном замораживании и

оттаивании у этих составов тоже минимальная 11,7 (состав 1.5) и 9,2 (состав 1.9). Также, у составов 1.5 и 1.9 коэффициенты коррозиестойкости (Кс) и водостойкости (Кв) на 1-10 % выше, чем у остальных составов.

Таблица 3. Свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

№ п/п	Вид волокна	Содержание волокна, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин		W, %	Кв	П, %	ППпПЗиО*, %	Кс
				начало	конец					
1.1	-	-	35,0	2,5	5,0	0,87	0,88	8,7	17,5	0,91
1.2	ППФН	0,1	35,0	2,0	3,5	1,63	0,79	8,8	16,3	0,93
1.3		0,3	35,0	2,5	4,5	1,72	0,82	8,8	15,9	0,91
1.4		0,5	35,0	3,0	4,5	1,32	0,86	8,8	13,1	0,90
1.5		0,7	35,0	3,0	5,0	1,22	0,88	8,7	11,7	0,89
1.6		ППФМН	0,1	35,0	3,0	4,5	1,77	0,78	8,9	10,8
1.7	0,3		35,0	3,0	4,5	1,62	0,81	8,9	10,5	0,91
1.8	0,5		35,0	3,0	5,0	1,28	0,87	7,8	9,7	0,92
1.9	0,7		35,0	3,0	5,0	1,19	0,88	7,5	9,2	0,94

\*ППпПЗиО – потеря прочности после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания

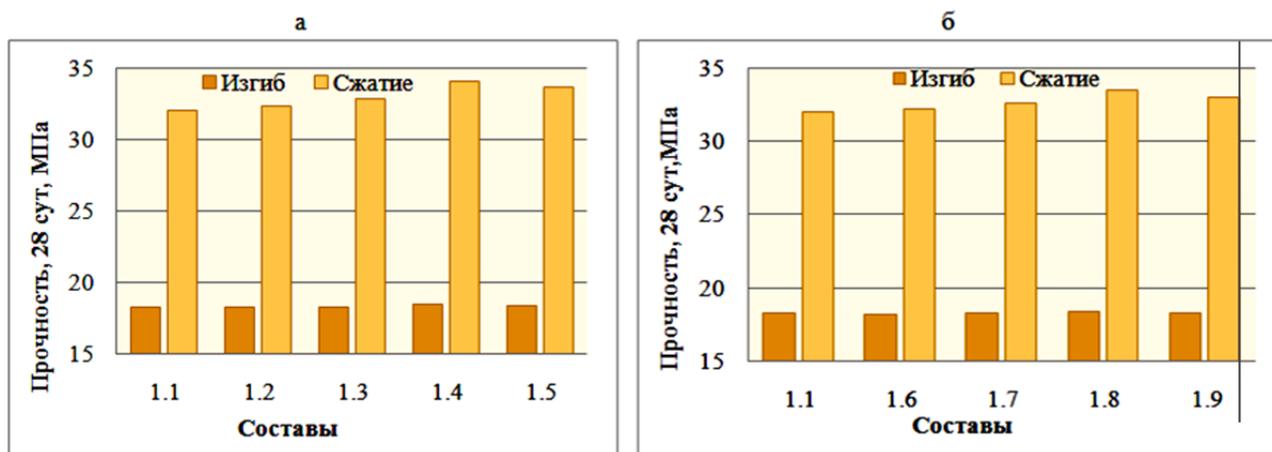


Рис.2. Влияние содержания полипропиленовых немодифицированного (а) и модифицированного (б) волокон на прочность гипсоцементно-пуццоланового камня в возрасте 28 сут. (составы по табл.3)

Таким образом, было изучено влияние полипропиленовых волокон на свойства ГЦПВ. В ходе работы рассматривалось модифицирование волокон, после чего были определены свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Проанализировав полученные данные, было выявлено, что поведение волокна (немодифицированного и модифицированного) из полипропиленовой пленочной фибриллизованной нити при введении в состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего одинаково, и не значительно влияют на эксплуатационные свойства вяжущего.

Наилучшими характеристиками обладает состав, армированный 0,7 % модифицированного волокна.

### Список литературы

1. Сычева Л. И. Вяжущие материалы, армированные волокнами - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 138 с.
2. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. - М.: Химия, 1985, - 208 с.
3. Манушина А. С., Ахметжанов А. М., Потапова Е. Н. Влияние добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том ХХІХ, № 7 (166). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016, - С. 59-61.

УДК 666.3.017

Кхин Маунг Сое, Попова Н.А., Лукин Е.С.

## КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ДОБАВКАМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Кхин Маунг Сое\* аспирант 2 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.

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

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

*Эффективный метод получения керамики на основе карбида кремния с повышенными механическими характеристиками, посредством введения добавок эвтектических составов. Спекание карбида кремния может осуществляться за счет введения спекающих добавок оксидов алюминия, магния и титана. Исследовано влияние порошка добавки на механические свойства керамики; установлено оптимальное количество модифицирующих добавок.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, уплотнение, эвтектическая добавка, конструкционная керамика, спекание.

## COMPOSITE CERAMICS ON THE BASIS OF SILICON CARBIDE, MODIFIED BY ADDITIVES OF EVETIC COMPOSITIONS

Khen Aung My, Popova Nellya Aleksandrovna, Lukin Evgeniy Stepanovich

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

*Effective method for producing ceramics based on silicon carbide with increased mechanical characteristics, by introducing additives of eutectic compounds. Sintering of silicon carbide can be carried out by introducing sintering additives of aluminum, magnesium and titanium oxides. The influence of additive powder on the mechanical properties of ceramics has been studied; An optimum number of modifying additives has been established.*

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

### Введение

Одним из наиболее широко используемых материалов в технике является карбид кремния. Керамика на основе карбид кремния обладает уникальными свойствами: высокой твердостью, долговечностью, теплопроводностью, огнестойкостью, прочностью, низким коэффициентом линейного теплового расширения, значительной устойчивостью к окислению при температурах до 1500 °С, химической инертностью, коррозией и радиационной стойкостью [1–3].

Особенностью метода получения новых керамических материалов на основе SiC является использование порошков оксидных эвтектических составов, подготовленных химическими методами, которые подвергают механоактивации совместно с бескислородными соединениями для получения однородной высокоактивной к спеканию смеси порошков.

Предпринята попытка создать энергоэффективную технологию получения керамики на основе карбида кремния посредством введения в состав зернистого карбида кремния добавок эвтектических составов, которые после жидкофазного уплотнения образуют в результате необратимой химической реакции между собой, новую высокоогнеупорную твердую фазу. В результате жидкая фаза исчезает, а

высокотемпературные свойства керамики в дальнейшем при эксплуатации не ухудшаются.

Совместное использование 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, и трещиностойкость.

Цель данной работы – получение композиционные керамики на основе карбида кремния зернистостью 100 мкм с эвтектическими добавками в системе: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MnO и исследование ее свойств в зависимости от содержания добавки.

В качестве таких добавок использовали эвтектики в системе: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –TiO<sub>2</sub> –MnO (А и В), составы которых представлены на рисунке 1. В качестве исходного компонента матрицы использовали промышленный порошок α – SiC Волжского абразивного завода марки F – 120.

В качестве исходной композиции использовали составы, содержащие 80, 85 мас. % SiC и 15, 20 мас.% эвтектической добавки составов А и В. Высушенные порошки добавки в количестве 15 и 20 мас.% смешивали с наполнителем карбидом кремния сухим способом в тefлоновом барабане с

корундовыми мелющими телами в течение определенного времени, соотношение мелющие шары : материал = 1 : 1. На рисунке 2 показана микроструктура порошков шихты с эвтектическими добавками состава А (рис.2а) и состава В (рис.2б) после смешения в шаровой мельнице. В шаровой мельнице произошло разрушение агрегатов эвтектической добавки на более мелкие фрагменты, как показано на рис. 2, которые после сухого смешения с зернистой матрицей карбида кремния сегрегируются на зернах  $\alpha$ -SiC, образуя непрерывные прослойки толщиной 5÷10 мкм.

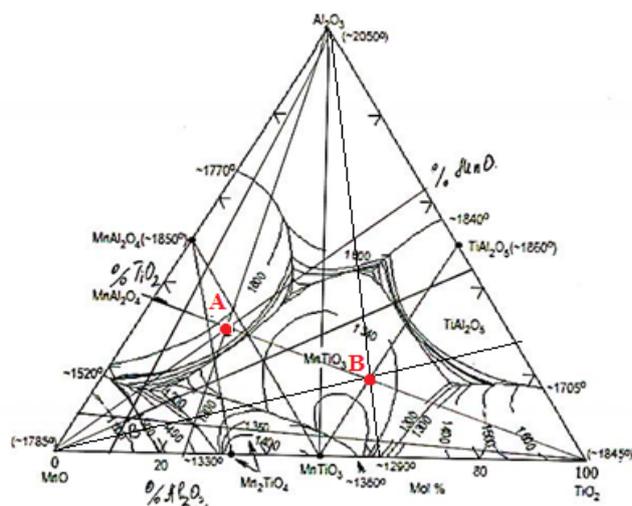


Рисунок 1 Диаграммы состояния системы  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$ , состав эвтектических добавок в точке: А и В

После смешивания и введения временной технологической связки получали порошковую формовочную массу, из которой прессовали образцы в виде балочек размером 40×6×6 мм. В качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5 мас. %).

Образцы, содержащие 15, 20 масс % добавки составов:

А и В обжигали при температуре 1350°C на воздухе.

Свойства образцов, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства образцов состава (А и В) в системе  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MnO$ , изготовленных при давлениях прессования 100 МПа и обожженных при температурах 1350 °С

Состав образцов	Исследуемые параметры		
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	$\sigma_{изг}$ , МПа
SiC + 15 мас. % добавка (А)	2.16	26.24	32±5
SiC + 20 мас. % добавка (А)	2.18	25.09	36±5
SiC + 15 мас. % добавка (В)	2.18	24.64	38±5
SiC + 15 мас. % добавка (В)	2.25	18.26	45±5

Увеличение содержания добавок  $Al_2O_3$  –  $TiO_2$  –  $MnO$  (А и В) с 15 мас. % до 20 мас. % приводит к росту плотности образцов с 2,16 до 2,18 г/см<sup>3</sup> и с 2,18 до 2,25 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Введение добавки в системе  $Al_2O_3$  – $TiO_2$  – $MnO$  состава В (рис.1) при прочих равных условиях позволяет получить более плотный и менее пористый материал.

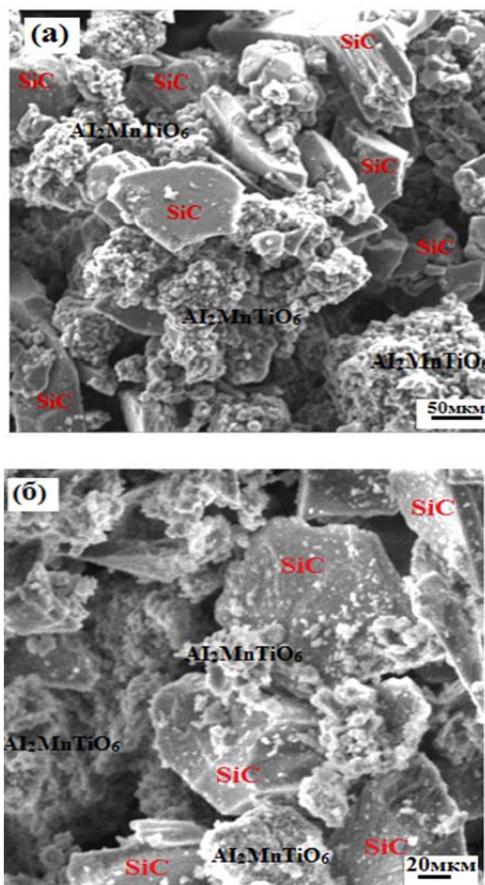


Рисунок 2 Фотографии микроструктуры шихты после смешения в шаровой мельнице (а)- с эвтектической добавкой состава: А, (б)-с эвтектической добавкой состава: В

Таким образом, результаты исследований показывают, что, по всей вероятности, для этих систем необходимо введение в состав композиций дисперсного оксида алюминия, который в сочетании с добавкой используемого эвтектического состава может обеспечить уплотнение и упрочнение композиционной керамики на основе зернистого карбида кремния.

#### Список литературы

1. Abraham T. Powder Market Update: Nanoceramic Applications Emerge // Am. Cer. Soc. Bull. 2004. V. 83. N. 8. P. 23.
2. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. Пер. с англ. М.:Техносфера, 2004. 408 с.
3. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.

УДК 666:11.01:54.03:536.425

Липатьев А.С., Моисеев И.А., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

## ЛОКАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БАРИЕВОТИТАНОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА

**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.

**Моисеев Иван Алексеевич**, обучающийся 3 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.

**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., зав. кафедрой кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, Миусская площадь, 9 e-mail: vlad.sigaev@gmail.com

*С использованием фемтосекундного лазера изучена локальная кристаллизация бариевотитаносиликатного стекла состава  $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$  (мол%). Определены скорости сканирования лазерным пучком и энергия лазерных импульсов, позволяющие сформировать каналы, состоящие из кристаллов фресноита  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ . С помощью поляризационной спектроскопии комбинационного рассеяния установлена ориентация кристаллов фресноита в полученных каналах. Результаты работы будут применены для разработки методики формирования волноводных структур с минимизированными оптическими потерями.*

**Ключевые слова:** бариевотитаносиликатное стекло, фресноит  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ , лазер, спектроскопия комбинационного рассеяния.

## LOCAL CRYSTALLIZATION OF A BARIUM TITANOSILICATE GLASS USING FEMTOSECOND LASER

Lipatiev A.S., Moiseev I.A. \*, Lotarev S.V., Sigaev V.N.

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

*Local crystallization of a barium-titanosilicate glass of the  $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$  (mol.%) composition was carried out using a femtosecond laser. Laser beam scanning speeds and laser pulse energy making it possible to form channels consisting of  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  fresnoite crystals were determined. It was confirmed that fresnoite crystal channel are highly oriented by means of polarized Raman spectroscopy. The results of the work will be used for further development and fabrication of waveguide structures with minimal optical losses.*

**Key words:** barium titanosilicate glass, fresnoine  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ , laser, Raman spectroscopy.

Использование фемтосекундных лазеров позволило существенно расширить спектр возможных типов локального модифицирования стекол: от локального изменения показателя преломления до кристаллизации. К настоящему времени исследовано множество стекол, в которых на поверхности, а иногда и в объеме, выделены кристаллы различных составов. Перспективными с точки зрения формирования канальных кристаллических структур представляются стекла бариевотитаносиликатной (БТС) системы, которые кристаллизуются с выделением полярной фазы  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  со структурой фресноита, обладающей нелинейно-оптическими свойствами.

Метод лазерной кристаллизации уже применялся для исследования как БТС системы, так и для ее бариевотитаногерманатного (БТГ) аналога, в котором удалось выделить фресноитоподобную фазу  $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  [1,2]. В работах [1,2] использовался непрерывный лазер, и стекло кристаллизовалось исключительно на поверхности. В работе [3]

исследована возможность локального получения фресноита в объеме стекла сфокусированным фемтосекундным лазерным пучком, а наличие фресноитовой фазы как в канальных, так и в точечных структурах было подтверждено методом комбинационного рассеяния света (КРС). Особый интерес может представить формирование под действием лазерного пучка нанокристаллов  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  в объеме БТС стекла, допированного редкоземельными ионами [4]. В работах [5,6] были получены только точечные фресноитоподобные структуры. Целью данной работы являлось изучение процесса локальной кристаллизации БТС стекла под действием фемтосекундного лазерного пучка и определение условий лазерного модифицирования, при которых могут быть получены канальные структуры на основе микро- и нанокристаллов фресноита.

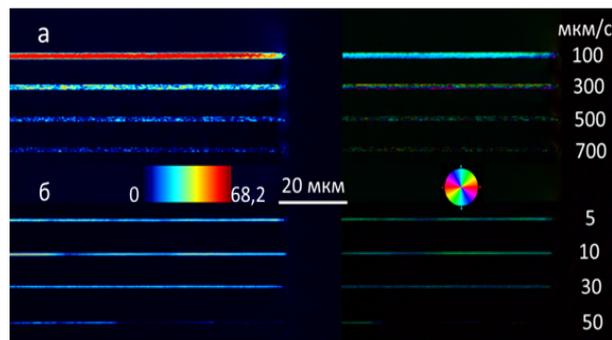
Объектом исследования выбран состав (мол.%)  $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$ , соответствующий стехиометрии кристалла  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ . Выбор состава

синтезированного стекла обусловлен его высокой кристаллизационной способностью, позволяющей легко осуществить процесс лазерной кристаллизации, и возможностью в то же время получения пластин прозрачного стекла. Варка стекла производилась в электрической печи при температуре 1480°C в течение 1 ч в платиновом тигле с расчетом на 20 г стекла. Расплав отливали на стальную плиту и прессовали с получением пластинок толщиной ~ 1 мм. Отжиг пластин производился при температуре 640°C, после чего они шлифовались и полировались.

В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный лазер Pharos SP со следующими характеристиками генерируемых импульсов: длина волны 1030 нм, энергия до 10 мкДж, частота следования 200 кГц и длительность 300 фс. Фокусировка пучка лазера производилась на глубину 50 мкм с помощью объектива Olympus 20X (числовая апертура 0.45).

Для нахождения минимальной энергии, необходимой для зарождения и роста кристаллов, появление которых детектировалось по сигналу генерации второй гармоники (ГВГ) вследствие нелинейно-оптических свойств фресноита, были проведены эксперименты по локальному точечному облучению стекла. Энергия падающего лазерного пучка, сфокусированного в объеме стекла, росла от 0 до энергии, при которой фиксировался сигнал ГВГ. Статистическая обработка полученных данных привела к значению минимальной энергии импульса, при которой происходит зарождение кристаллов фресноита, равной 156±14 нДж.

В результате лазерного облучения БТС стекла были записаны массивы каналов при варьировании энергии импульсов и скорости сканирования лазерным пучком. Первый массив каналов был сформирован при энергии лазерных импульсов, равной 156 нДж, и скорость сканирования от 5 до 100 мкм/с с шагом 5 мкм/с. Второй массив каналов был записан при энергии импульсов 414 нДж, при которой происходило мгновенное зарождение кристаллов фресноита при фокусировке лазерного пучка в объеме стекла. При этом скорость сканирования лазерным пучком менялась в интервале 100-700 мкм/с с шагом 50 мкм/с. Для изучения морфологии модифицированных лазером канальных структур применялся метод микроанализа двулучепреломления, результаты которого представлены на Рис. 1.

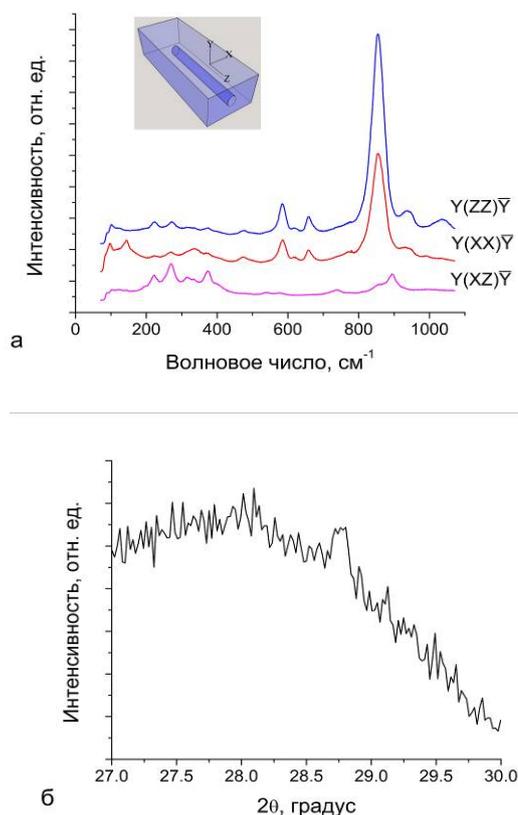


**Рис.1.** Псевдоцветовые карты фазового сдвига (слева) и ориентации медленной оси двулучепреломления справа – для: а – массива каналов, полученного при энергии 414 нДж и скоростей сканирования в интервале 100-700 мкм/с, б – массива каналов, полученного при энергии 156 нДж и скоростей сканирования в интервале 5-50 мкм/с.

Из полученных данных видно, что при увеличении скорости записи каналов их структура становится более разрозненной и прерывистой, уменьшается количество кристаллической фазы, о чем свидетельствует псевдоцветовая карта фазового сдвига сформированных каналов (рис. 1а). Ориентация медленной оси кристаллов принимает ненаправленный характер по мере увеличения скорости записи (рис. 1б).

Для прямого подтверждения образования кристаллов фресноита и определения их ориентации в сформированных каналах применялся метод поляризационной спектроскопии КРС. Для канала, полученного при энергии импульса 414 нДж и скорости 100 мкм/с, результаты представлены на (Рис. 2а). Поляризованные спектры КРС, представленные на Рис. 2а, хорошо согласуются с данными работы [7], что позволяет утверждать о совпадении полярной оси *c* кристаллов фресноита в полученных каналах с направлением сканирования лазерным пучком.

С целью нанокристаллизации БТС стекла была сформирована площадка из каналов при энергии импульса 414 нДж и скорости сканирования 1000 мкм/с. В этих каналах по данным оптической микроскопии микрокристаллические включения отсутствовали, однако наблюдался сигнал ГВГ. Поскольку величина сигнала ГВГ резко падает с уменьшением размера нелинейного кристалла, можно предположить, что происхождение эффекта ГВГ связано с образованием наноразмерных кристаллов фресноита. Для подтверждения наличия нанокристаллов фресноита в сформированной площадке был применен метод рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограмма площадки записывалась в области максимального по интенсивности рефлекса  $Ba_2TiSi_2O_8$  (Рис. 2.б).



**Рис.2. а-** Поляризованные спектры КРС для различных геометрий съемки (схема регистрации приведена на вставке) (слева), **б-** рентгенограмма площадки, записанной при энергии импульса 414 нДж и скорости сканирования 1000мкм/с

Анализируя рентгенограмму (Рис.2.б) можно предположить, что наличие небольшого широкого пика в интервале углов 28,5-29,2 град., совпадающего со стопроцентным брэгговским рефлексом фресноита, обусловлено наличием нанокристаллов фресноита в полученном массиве каналов. Данные рис. 2 свидетельствуют о целесообразности поиска таких режимов лазерного модифицирования, которые приводили бы к последовательному росту упомянутого выше брегговского отражения, которое бы, в свою очередь, приводило к росту интенсивности сигнала ГВГ.

Таким образом, в работе исследованы режимы формирования в объеме БТС стекла кристаллов фресноита под действием лазерного излучения. Методом поляризационной спектроскопии КРС установлено, что кристаллы в сформированных микрокристаллических каналах имеют ориентацию полярной оси  $c$ , совпадающую с направлением сканирования лазерным пучком. При увеличении скорости сканирования лазерным пучком записаны

площадки, которые, исходя из данных РФА, предположительно состоят из нанокристаллов фресноита и объясняют происхождение эффекта ГВГ при отсутствии микрокристаллов фресноита. Возможность нанокристаллизации БТС стекломатрицы открывает пути к созданию волноводных каналов, обладающих малыми оптическими потерями и нелинейно оптическими свойствами.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-33-60081, 16-33-01050, 16-03-00541) и Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0009). Авторы выражают благодарность к.х.н., доценту кафедры химической технологии стекла и ситаллов Н.В. Голубеву за проведение рентгенофазового анализа.*

### Список литературы

1. T. Komatsu, R. Ihara, T. Honma, and Y. Benino R. Sato, H.G. Kim, T. Fujiwara. Patterning of Non-Linear Optical Crystals in Glass by Laser-Induced Crystallization // J. Am. Ceram. Soc. - 2007. Vol. 90(3). – P. 699–705.
2. Ye Dai, H. Ma, B. Lu, B. Yu, B. Zhu, J. Qiu. Femtosecond laser-induced oriented precipitation of  $Ba_2TiGe_2O_8$  crystals in glass // OPTICS EXPRESS. - 2008. - Vol. 16(6). – P. 3912
3. Ye Dai, B. Zhu, J. Qiu, H. Ma, B. Lu, Sh. Cao, B. Yu. Direct writing three-dimensional  $Ba_2TiSi_2O_8$  crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90. P. 181109.
4. L.L. Martin, S. Rhos, I.R. Martin. 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. B. Zhu, Ye Dai, H. Ma, S. Zhang, G. Lin, J. Qiu. Femtosecond laser induced space-selective precipitation of nonlinear optical crystals in rare-earth-doped glasses // Optics Express. – 2007. – V. 15(10). – P. 6069-6074.
6. Zhu. B., Dai Ye, Ma H.-L., Lin G., Qiu J. Space-Selective Precipitation of  $Ba_2TiSi_2O_8$  Crystals in  $Sm^{3+}$ -Doped  $BaO-TiO_2-SiO_2$  Glass by Femtosecond Laser Irradiation // Chin. Phys. Lett.. – 2008. – Vol. 25(1) – P. 133.
7. T. Honma, T. Komatsu, Ya. Benino. Patterning of  $c$ -axis-oriented  $Ba_2TiX_2O_8$  ( $X = Si, Ge$ ) crystal lines in glass by laser irradiation and their second-order optical nonlinearities // J. Mater. Res. - 2008.- Vol. 23(4)-P.885-888

УДК 691.545

Манушина А.С., Зырянов М.С., Потапова Е.Н.

## ВЛИЯНИЕ ВИДА МЕТАКАОЛИНА НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Манушина Анна Сергеевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета инженерной химии; e-mail: manushina-1994@mail.ru

**Зырянов Михаил Сергеевич**, 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

*Изучено влияние вида метакеолина на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Показано, что при введении добавок в оптимальном количестве повышаются прочностные характеристики вяжущего, морозо- и коррозиестойкость, а также снижается пористость и водопоглощение гипсоцементно-пуццоланового камня. На основании проведенных исследований выбран оптимальный состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.*

**Ключевые слова:** активная минеральная добавка, каолин, метакеолин, прочность, пористость, водопоглощение, морозостойкость, коррозиестойкость.

## INFLUENCE OF THE VIEW OF METAKAOLIN ON THE PROPERTIES OF GYPSOCEMENT-PUZZOLANIC BINDER

Manushina A. S., Zyryanov M. S., Potapova E. N.

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

*The effect of the metakaolin type on the properties of the gypsum cement-pozzolanic binder was studied. It is shown that when adding additives in the optimal amount, the strength characteristics of the binder, frost and corrosion resistance are increased, and the porosity and water absorption of the gypsum cement-pozzolan stone is reduced. Based on the studies carried out, the optimal composition of the gypsum cement-pozzolanic binder was selected.*

**Keywords:** gypsum-cement-puzzolanic binder, kaolin, metakaolin, strength characteristics, porosity, water absorption, frost resistance, corrosion resistance.

Благодаря оригинальным отечественным разработкам, ряд существенных недостатков гипсовых вяжущих удалось устранить в созданных водостойких гипсовых вяжущих. Наиболее известными и изученными являются гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ), которые достаточно широко используются при производстве санитарно-технических кабин, вентиляционных блоков, стеновых камней, панелей, растворных и шпаклевочных смесей. Их получают путем смешения гипсового вяжущего (ГВ), портландцемента (ПЦ) и активной минеральной добавки (АМД). В качестве последнего компонента последнее время широкое распространение получило использование метакеолина ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Метакеолин (МК) является высокоэффективной пуццолановой добавкой, которую получают путем термической обработки каолина [1].

Основной характеристикой метакеолина является его активность, т. е. способность вступать в реакцию с известью, образуя при этом нерастворимые основания, подобные по химическому составу цеолитам и полевым шпатам. Ранее нами была изучена активность метакеолина, полученного путем термической обработки каолина «Журавлиный Лог» при различных режимах обжига [2]. Было установлено, что наиболее

активный метакеолин образуется при термической обработке при температуре 850 °С в течение 30 мин. С этим метакеолином было получено гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) и изучены его свойства [3].

Целью данной работы является анализ влияния вида метакеолина на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, а также выбор оптимального состава ГЦПВ с комплексом функциональных добавок.

При приготовлении гипсоцементно-пуццоланового вяжущего были использованы следующие материалы: портландцемент ЦЕМ I 52,5 Н ООО «ХайделбергЦемент Рус» (ПЦ), белый цемент М 500 Д0 «Holcim» (БЦ), гипсовое вяжущее Г-5-Г-6 Б (II) ООО «РусГипс» (ГВ), активные минеральные добавки (АМД) – промышленный метакеолин «МетаРус» (МК-1) и метакеолин, полученный в лабораторных условиях (МК-2).

Сравнительная характеристика исследуемых активных минеральных добавок представлена в таблице 1. Активность добавок, определенная по методу поглощения извести, практически одинаковая. Однако добавки характеризуются разной дисперсностью и разным содержанием оксидов алюминия и кремния, что может отразиться на их реакционной способности.

В качестве функциональных добавок были использованы: гиперпластификатор Melflux 5581 F, редиспергируемый полимерный порошок – Vinnapas 5010 N, и эфиры целлюлозы – Mecellose 7117. На первом этапе исследования для создания

гипсоцементно-пуццоланового вяжущего по методике [4] было определено необходимое количество активной минеральной добавки, а также приготовлено 8 составов (таблица 2).

Таблица 1. Свойства активных минеральных добавок

АМД	Активность мг/г	Химический состав, %							Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание частиц менее 2 мкм, %
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO		
МК-1	369,8	43,8	53,4	0,74	0,58	-	-	0,45	2,57	42,5
МК-2	360,5	36–38	46–48	0,4–1,2	0,3–0,6	0,7–1,5	0,05–0,1	0,1–0,2	2,56	65,8

Таблица 2. Составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

№ состава	Вид АМД	Вид цемента	Компоненты ГЦПВ, %			Добавки		
			ГВ	ПЦ	АМД	ГП	РПП	ЭЦ
1.1	МК-1	ЦЕМ I 52,5 Н	53,33	33,33	13,34	-	-	-
1.2						0,3	0,5	0,5
1.3		М 500 Д0				-	-	-
1.4						0,3	0,5	0,5
2.1	МК-2	ЦЕМ I 52,5 Н	53,33	33,33	13,34	-	-	-
2.2						0,3	0,5	0,5
2.3		М 500 Д0				-	-	-
2.4						0,3	0,5	0,5

На втором этапе работы были изучены свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего в присутствии функциональных добавок, оптимальное содержание которых было определено ранее [3] (рис. 1, табл. 3).

Изучено влияние ГЦПВ на прочностные характеристики гипсоцементно-пуццоланового камня. Прочность ГЦПВ камня возрастает со временем твердения. Введение комплекса добавок (ГП+РПП+ЭЦ) в состав ГЦПВ приводит к увеличению прочностных характеристик вяжущего.

Так для составов 1.1 и 1.2, содержащих ПЦ и МК-1 прочность при изгибе составляет 22,5 МПа и 24,3 МПа, при сжатии – 33,22 МПа и 33,93 МПа соответственно. Изменение цемента в составе ГЦПВ не приводит существенному изменению прочности. Так, составы 1.3 и 1.4 обладают прочностью при изгибе, равной 23,67 МПа и 22,79 МПа, при сжатии – 32,45 МПа и 35,78 МПа.

При введении в состав ГЦПВ в качестве активной минеральной добавки лабораторно обожженный метакраолин МК-2 происходит снижение прочности как при изгибе, так и при сжатии. Составы 2.1 и 2.3 обладают прочностью при изгибе, равной 19,4 и 18,7 МПа, при сжатии – 29,82 и 27,76 МПа. Даже прочность составов 2.2 и 2.4, содержащих комплекс добавок, не может сравниться с прочностью состава 1.1, содержащего метакраолин МК-1. Такое поведение метакраолина МК-2 можно объяснить его химическим составом. Более крупные частицы МК-2 медленнее вступают во взаимодействие с известью, что и обуславливает пониженную (по сравнению с МК-1) активность добавки на 30 сут. Также большее содержание оксидов кремния и алюминия в МК-1 обеспечивает повышенную реакционную способность этой добавки, что и нашло отражение в полученных экспериментальных результатах.

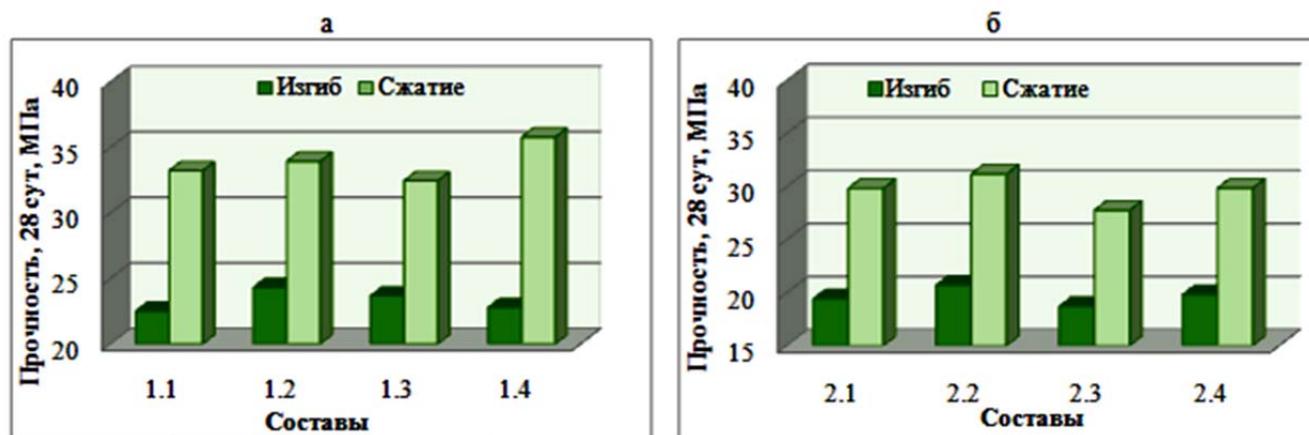


Рис. 1. Прочностные характеристики гипсоцементно-пуццоланового камня с МК-1 (а) и МК-2 (б)

Таблица 3. Свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

№ состава	НГ, %	Сроки схватывания, мин		P <sub>общ</sub> , %	Потеря прочности при попеременном замораживании и оттаивании	K <sub>в</sub>	W, %	K <sub>с</sub>
		начало	конец					
1.1	47,0	1,5	2,5	8,7	37,5	0,84	7,1	0,91
1.2	46,0	3,5	7,0	6,9	9,7	0,83	7,1	0,93
1.3	54,0	2,0	3,0	13,6	29,8	0,86	10,6	0,75
1.4	52,0	3,0	6,5	10,5	7,2	0,81	10,7	0,82
2.1	65,0	4,0	5,5	8,6	42,5	0,79	8,9	0,76
2.2	68,5	5,5	13,0	6,7	31,9	0,74	7,2	0,72
2.3	48,0	1,5	3,0	9,0	47,8	0,77	12,5	0,73
2.4	56,5	3,0	6,6	9,6	27,5	0,73	9,8	0,69

Составы ГЦПВ, содержащие МК-1, модифицированные комплексом добавок, характеризуется меньшей водопотребностью, чем бездобавочные. Так для состава 1.1 нормальная густота (НГ) составляет 47 %, что на 1 % больше, чем водопотребность состава 1.2. Водопотребность состава 1.3 составляет 54 %, что на 2 % больше, чем водопотребность состава 1.4.

ГЦПВ на основе обожженного каолина МК-2 характеризуется высокой водопотребностью по сравнению с ГЦПВ на основе МК-1. Так, нормальная густота составов 2.1 и 2.3 составляет 65 % и 48 %. Введение в составы ГЦПВ с МК-2 комплекса добавок способствует повышению водопотребности вяжущего: нормальная густота составов 2.2 и 2.4 возрастает до 68,5 и 56,5 %. Также для состава 2.1 характерно удлинение как начала схватывания на 2,5 мин, так и конца схватывания 3 мин по сравнению с составом 1.1. Модифицирование ГЦПВ комплексом добавок увеличивает сроки схватывание вяжущего для всех составов.

Составы ГЦПВ, содержащие МК-2 обладают меньшей пористостью, чем составы ГЦПВ с МК-1. Наименьшей пористостью характеризуются составы, на основе портландцемента, содержащие комплекс добавок: для состава 1.2 – P<sub>общ</sub> = 6,9 % и для состава 2.2 – P<sub>общ</sub> = 6,7 %.

Составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с МК-2 характеризуются большими значениями водопоглощения, чем соответствующие им составы ГЦПВ с МК-1. Наименьшим водопоглощением обладает состав 1.1 (W = 7,1 %), наибольшим – состав 2.3 (W = 12,5 %).

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее с МК-2 характеризуется низкими коэффициентами водостойкости и коррозиестойкости, а также высокой потерей прочности после 20 циклов замораживания – оттаивания.

Таким образом, вид (состав) метаксаолина оказывает существенное влияние на

эксплуатационные свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Составы, содержащие метаксаолин МК-2, характеризуются меньшей прочностью, чем соответствующие им составы, содержащие метаксаолин МК-1. ГЦПВ, содержащее МК-1, обладает наибольшими коэффициентами водостойкости и коррозиестойкости, наименьшей потерей прочности после 20 циклов замораживания – оттаивания.

Для дальнейших исследований по изучению применения ГЦПВ рекомендуется использовать ГЦПВ, изготовленное на основе портландцемента, гипсового вяжущего и активной минеральной добавки – метаксаолин МК-1 и модифицированное комплексом добавок 0,3 % ГП+ 0,5 % РПП+ 0,5 % ЭЦ.

#### Библиографический список

1. Коровяков В.Ф. Повышение водостойкости гипсовых вяжущих веществ и расширение областей их применения/ В. Ф. Коровяков// Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. - № 3. – С.28-31.
2. Манушина А. С., Потапова Е. Н. Влияние термообработки каолина на его свойства / Международная конференция огнеупоров и металлургов// Новые огнеупоры. - 2017, - № 3. – С. 47.
3. Манушина А. С., Ахметжанов А. М., Потапова Е. Н. Влияние добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том ХХІХ, № 7 (166). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016, - С. 59-61.
4. ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементнопуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 19 с.

УДК 666.3-121

Мараракин М.Д., Макаров Н.А., Вартанян М.А.

## СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ СУШКИ ДОБАВОК ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

**Мараракин Максим Дмитриевич**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: mararakinmd@gmail.com;

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

**Вартанян Мария Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047 Москва, Миусская пл., 9

*В работе показана возможность применения золь-гель метода и СВЧ сушки для синтеза эвтектических композиций в тройных оксидных системах  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  и  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ , применяемых в качестве спекающих добавок для керамики на основе карбида кремния. Предложен лабораторный способ изготовления указанных добавок, выполнена оценка влияния температур синтеза на свойства порошков.*

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

## SYNTHESIS BY SOL-GEL METHOD WITH USE OF THE MICROWAVE DRYING OF ADDITIVES OF THE EUTECTIC STRUCTURE FOR CERAMICS ON THE BASIS OF SILICON CARBIDE

Mararakin M.D., Makarov N.A., Vartanyan M.A

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

*The paper shows the possibility of applying a sol-gel method and microwave drying for the synthesis of eutectic compositions in the ternary oxide systems:  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  and  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$  used as sintering additives for ceramics based on silicon carbide. The proposed laboratory method of making such additives, estimation of the influence of synthesis temperatures on the properties of powders.*

**Keywords:** silicon carbide, eutectic compositions, sol-gel process, microwave drying.

Карбид кремния обладает рядом свойств, делающих его очень перспективным для применения в качестве конструкционного материала. Однако, высокая доля ковалентности химических связей и низкие коэффициенты самодиффузии делают задачу уплотнения карбида кремния очень трудоемкой. Применение метода жидкофазного спекания позволяет получать керамику на основе карбида кремния с высокими эксплуатационными свойствами без применения сложных и дорогостоящих установок и с меньшей температурой спекания [1].

Большой вклад в конечные свойства спекшихся по жидкофазному механизму материалов на основе карбида кремния вносит предыстория получения модифицирующих добавок. Поэтому значительное количество работ [например, 2, 3] посвящено синтезу спекающих добавок, изучению их свойств и влияния на процесс уплотнения и упрочнения керамики на основе карбида кремния в процессе спекания. В работе [3] установлено, что наиболее эффективным является применение спекающих добавок в системах  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$  и  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$ . Актуально использование

химических методов получения эвтектических композиций, поскольку они позволяют синтезировать высокочистые порошки с требуемым набором свойств. Перспективным является золь-гель метод получения нанопорошков. Он позволяет синтезировать чистые нанопорошки с заданными свойствами, а также прост в исполнении. Применение СВЧ сушки, взамен конвективного метода, позволяет ускорить процесс удаления влаги, уменьшить опасные выбросы, а также снизить энергозатраты.

**Экспериментальная часть.** Цель настоящей работы состоит в разработке способа получения эвтектических композиций в системах  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$  и  $MgO-Al_2O_3-Y_2O_3$ , пригодных для использования в качестве добавок, образующих жидкую фазу при спекании керамики на основе карбида кремния, с применением золь-гель метода и СВЧ сушки, а также оценка влияния температур синтеза на свойства порошков.

В таблице 1 представлены составы добавок, соответствующие эвтектическим точкам в исследуемых системах, и их температуры плавления.

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

В качестве исходных материалов для синтеза эвтектических композиций выбраны соответствующие кристаллогидраты солей магния (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), кальция (CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), алюминия (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) и иттрия (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), как наиболее доступные реагенты. В настоящей работе используется специфический вариант золь-гель технологии, разработанный в РХТУ им. Д.И. Менделеева [4, 5]. Принципиальная сущность данного метода заключается в получении геля высокомолекулярного полимера, в данном случае поливинилового спирта (ПВС), с распределенным в нем истинным раствором кристаллогидратов исходных солей.

Для реализации данной методики соли растворяли в дистиллированной воде в строго стехиометрических соотношениях с учетом потерь при прокаливании, с целью получить истинный раствор. Необходимое количество воды для полного растворения всех компонентов определяли экспериментальным путем. Затем в полученный раствор при нагревании и перемешивании добавляли сухой ПВС в количестве 8 мас. % по отношению к массе воды, необходимой для растворения солей и кристаллизационной воды, содержащейся в кристаллогидратах. Растворение проводилось при нагревании (40 - 50°С) и перемешивании. Полученные растворы выдерживали 24 часа при

комнатной температуре для завершения процесса гелеобразования. Затем полученные гели сушили под действием СВЧ излучения до постоянной массы и измельчали пестиком в керамической ступке. Термообработку ксерогелей проводили в электропечах при свободной засыпке порошков в тигли.

В процессе СВЧ сушки вязкие гели, независимо от системы, по мере удаления влаги увеличиваются в объеме и приобретают структуру схожую со структурой монтажной пены, но намного менее прочную, что позволяет измельчать полученные порошки вручную. Цвет ксерогеля кальциевой системы темно-коричневый, а магниевой желтый. После СВЧ сушки ксерогель на основе кальциевой системы имеет рыхлую, пористую микроструктуру рис. 1а. Ксерогель на основе магниевой системы имеет аморфную структуру, определение единичного элемента не представляется возможным рис. 1б. РФА полученных ксерогелей показывает, что в процессе СВЧ сушки не происходит физико-химических превращений и образования новых фаз. Стоит отметить, что ксерогели в обеих системах склонны к поглощению водяных пары из воздуха и переходить обратно в гелеобразное состояние, в связи с этим хранение ксерогелей возможно только в эксикаторе.

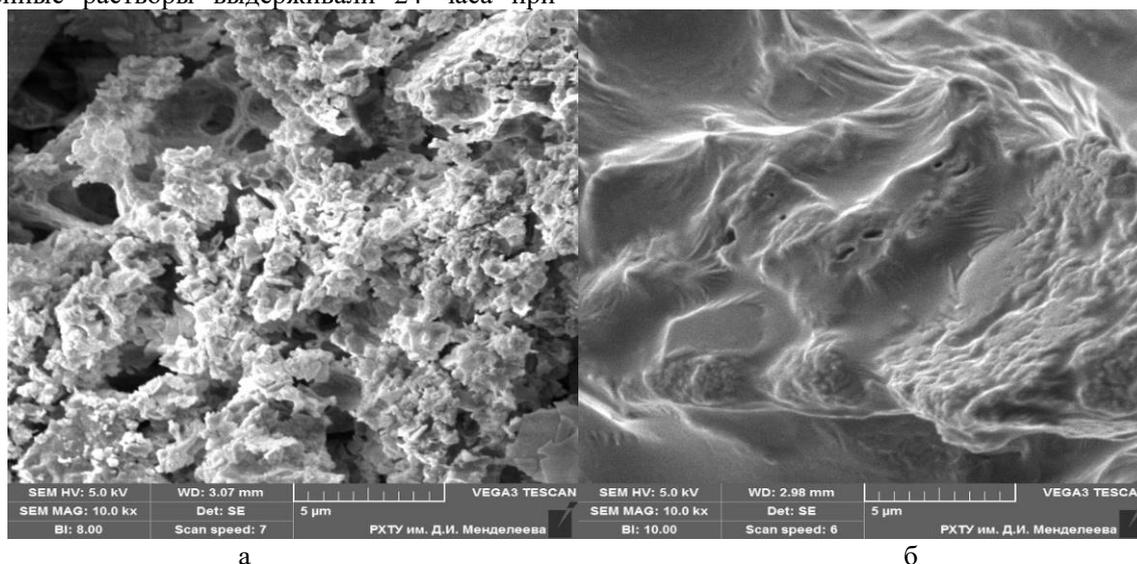


Рис.1 Фотографии микроструктуры ксерогелей при увеличении 10000<sup>x</sup> в системах CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)

Температуры синтеза определяли на основании данных дифференциально – сканирующей калориметрии (ДСК): для добавки в системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 750 и 850 °С, а для MgO–

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 850 и 1000 °С. Данные РФА для образцов добавок, синтезированных при 750 °С и 850 °С для кальциевой и магниевой систем соответственно, показывает отсутствие примесных

фаз. Основная фаза, присутствующая в образцах – аллюмоиттриевый гранат ( $Y_3Al_5O_{12}$ ). Отсутствие фаз, содержащих кальций и магний связано с тем, что при данных температурах синтеза они находятся в рентгеноаморфном состоянии. Энерго-дисперсионный анализ показывает присутствие в образцах обеих систем сорбированного хлора в

количестве, не превышающем 0,5 – 1,0 мас. %. Увеличение температур синтеза до 850 и 1000 °С соответственно позволяет полностью удалить сорбированный хлор из образцов, но не приводит к образованию новых фаз в образцах. Микроструктуры таких порошков представлены на рис. 2.

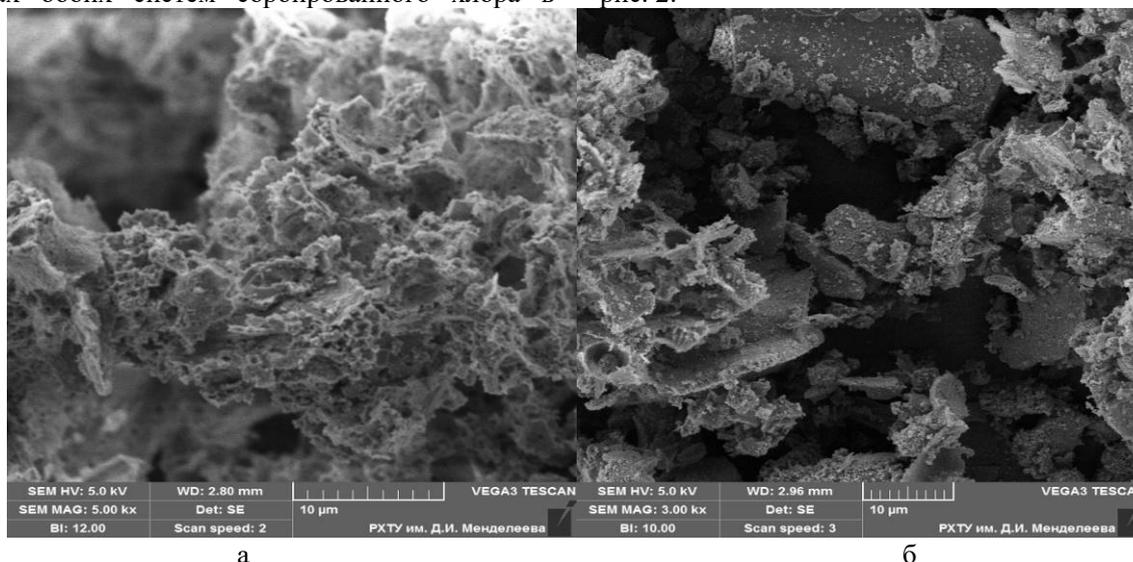


Рис.2 Фотографии микроструктуры добавки  $CaO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ , полученной при 750 °С, увеличение  $5000\times$  (а) и  $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ , полученной при 850 °С, увеличение  $3000\times$  (б)

Порошки в изучаемых системах имеют похожую морфологию, в обоих случаях микроструктура порошков представляет собой рыхлые, пористые агрегаты с большой удельной поверхностью. Однако образец в системе  $CaO - Al_2O_3 - Y_2O_3$  имеет более рыхлую структуру, чем образец в системе  $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$ , что связано с меньшей температурой синтеза добавки в данной системе. Порошки обеих систем имеют белый цвет, легко поддаются измельчению и не обладают свойством гигроскопичности.

**Выводы.** Анализируя полученные результаты по золь-гель синтезу эвтектических композиций в системах  $CaO - Al_2O_3 - Y_2O_3$  и  $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$  с применением СВЧ сушки, можно сделать вывод о принципиальной возможности применения данной технологии для приготовления спекающих добавок. Применение СВЧ сушки позволяет интенсифицировать процесс удаления влаги и минимизировать энергопотребление. Высокая скорость процесса сушки позволяет добиться высокой степени однородности структуры. Также стоит отметить, что в системе  $MgO - Al_2O_3 - Y_2O_3$  применение СВЧ сушки приводит к образованию ксерогеля с аморфной микроструктурой. Определены оптимальные температуры синтеза: 750 °С для кальциевой системы и 850 °С для магниевой; увеличение температур синтеза до 850 °С и 1000 °С не приводит к улучшению свойств получаемых добавок. Морфология полученных порошков свидетельствует о дефектности их микроструктуры,

что в свою очередь будет благоприятно влиять на уплотнение карбидокремниевой керамики.

*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 / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов // М.: ООО Изд. «Научтехлитиздат». 2003. – 384 с.
2. Перевислов, С.Н. Влияние методов предварительного синтеза сложных оксидов на уплотняемость жидкофазно-спеченных карбидокремниевых материалов / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, С.В. Вихман, М.В. Томкович // Огнеупоры и техническая керамика 2015. №7/8. С. 30-36.
3. Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава. Дис. ... к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 174 с.
4. Файков П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе  $MgO - Al_2O_3$ . полученных золь-гель методом: дис. ...канд. техн. наук. Москва. 2007. 163 с.
5. Абдель Гавад Сафаа Рамадан Махмоуд. Кордиеритовая керамика из порошков, полученных золь-гель методом: дис. ...канд. техн. наук. Москва. 2006. 160 с.

УДК 666.1.039.2

Мартюхова Д.А., Гудкова А.В., Михайленко Н.Ю.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИ УПРОЧНЕННЫХ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

**Мартюхова Дарья Алексеевна**, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов, e-mail: [darya.m@experimentanium.ru](mailto:darya.m@experimentanium.ru)

**Гудкова Анастасия Валерьевна**, магистрант кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Михайленко Наталия Юрьевна**, к.т.н., профессор кафедры химической технологии стекла и ситаллов; Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Рассмотрено влияние температуры стеклования литийалюмосиликатных стекол и времени их термохимического упрочнения в расплаве калиевой селитры на глубину напряженного слоя, возникающего в результате низкотемпературного ионного обмена. Установлено, что наибольшей способностью к ионному обмену обладают стекла с температурой стеклования 510 - 535 °С, модифицированные комплексной добавкой оксида сурьмы и фтора. Показано, что зависимость глубины напряженного слоя литийалюмосиликатного стекла от длительности термохимической обработки имеет логарифмический характер. Для достижения экономической эффективности процесса упрочнения рекомендована термохимическая обработка стекла в расплаве калиевой селитры при температуре 450 °С и длительности 24 часа. Указанный режим обеспечивает создание напряженного слоя стекла глубиной до 600 мкм.*

**Ключевые слова:** термохимическое упрочнение, ионный обмен, литийалюмосиликатное стекло, температура стеклования, глубина напряженного слоя.

## INVESTIGATION OF THE STRESSED STATE OF THERMOCHEMISTICALLY STRENGTHENED LITHIUMALUMOSILICATE GLASSES

Martyuhova D.A., Gudkova A.V., Mihaylenko N.Y.

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

*The effect of the glass transition temperature and the time of thermochemical treatment of lithium aluminum silicate glasses in the potassium nitrate melt, on the depth of the strained layer resulting from low-temperature ion exchange, is considered. It has been established that glasses with a glass transition temperature of 510-535 °C, modified by the complex addition of antimony oxide and fluorine, possess the greatest ability for ion exchange. It is shown that the dependence of the depth of a strained layer of lithium aluminum silicate glass on the duration of thermochemical treatment has a logarithmic character. To achieve the economic efficiency of the process, a thermochemical treatment of glass in a potassium nitrate melt is recommended at a temperature of 450 °C and duration of 24 hours. This mode ensures the creation of a stressed glass layer with a depth of 600 μm*

**Key words:** thermochemical hardening, lithiumalumosilicate glass, glass transition temperature, depth of stressed layer.

Термохимическое упрочнение стекла методом низкотемпературного ионного обмена является одним из наиболее эффективных методов повышения прочностных свойств стеклоизделий. Механизм термохимического (или низкотемпературного ионообменного) упрочнения заключается в создании в тонких поверхностных слоях стекла сжимающих напряжений вследствие замены присутствующего в составе стекла щелочного иона меньшего радиуса (натрий, литий) на более крупный щелочной ион (калий) из внешнего источника при температуре вблизи температуры стеклования  $T_g$ . Возникающие в результате этого процесса поверхностные сжимающие напряжения частично компенсируют прилагаемую к стеклоизделию растягивающую нагрузку, приводя к повышению прочности стекла на величину сжимающего напряжения. Термохимическое упрочнение в основном

применяют для изделий, к которым предъявляют высокие требования по прочностным характеристикам, а также для стеклоизделий сложной формы.

В настоящее время в промышленных масштабах освоено термохимическое упрочнение натрийкальцийсиликатных стекол. В данной работе рассмотрены литийалюмосиликатные стекла, которые обладают склонностью к образованию более глубоких напряженных слоев ввиду того, что катион лития имеет меньший атомный радиус по сравнению с катионом натрия. Поэтому встраиваемый ион калия в процессе термохимического упрочнения создает более высокое напряжение сжатия в стекле [1].

Диффузионные процессы, лежащие в основе термохимического упрочнения стекол, напрямую связаны с вязкостью стекла, в первую очередь в интервале вязкопластичного состояния,

характеризуемой температурой стеклования. При низкой вязкости в интервале стеклования (низкие температуры стеклования) начинают играть роль релаксационные процессы, в результате которых возникшие в процессе ионного обмена напряжения релаксируют и уменьшаются по величине. При повышенной вязкости (повышенные температуры стеклования) диффузионные процессы протекают с низкой скоростью, что обуславливает недостаточную глубину ионного обмена [2].

Целью настоящей работы является оптимизация состава литийалюмосиликатного стекла, предназначенного для термохимического упрочнения, по температуре стеклования за счет введения комплексной модифицирующей добавки оксида сурьмы и фтора.

Исследование проводили на литийалюмосиликатных стеклах, модифицированных оксидом сурьмы и фтором, концентрационные пределы которых составляли:  $Sb_2O_3$  – (1 – 2) масс. %,  $F^-$  – (1 – 2) масс. %. Температура стеклования модифицированных стекол изменялась в пределах 504 – 558 °С. Стекла синтезировали на основе чистых сырьевых компонентов, варку проводили в электрических печах с силитовыми нагревателями и автоматическим регулированием температуры, в корундовых тиглях емкостью 50 и 300 мл. Максимальная температура варки составила 1550 °С. Стекольный расплав отливали на металлическую плиту и отжигали в муфельной электрической печи. Пластины стекла распиливали на штабики размером 50×20×5 мм, грани которых шлифовали и полировали. Термохимическое упрочнение образцов осуществляли в расплаве калиевой селитры при температуре 450 °С. Для сравнительного анализа при таких же условиях обрабатывали образцы промышленного флоат-стекла.

Напряженное состояние стекол изучали поляризационно-оптическим методом, который основан на явлении двойного лучепреломления, возникающего в анизотропных средах при прохождении через них линейно-поляризованного света [3]. Измерения проводили на оптическом поляризационном микроскопе Olympus VX-61, оснащенный приставкой для количественного измерения параметров двулучепреломления «Abrigio Stg». Эта приставка позволяет измерять абсолютную величину фазового сдвига, а также направления азимута медленной оси двулучепреломления. При этом, чем выше значение напряжений сжатия в упрочненном слое образца, тем выше значение фазового сдвига. По профилю фазового сдвига в направлении от поверхности в объем стекла можно судить о глубине упрочненного слоя. Наиболее наглядные результаты получены при съемке на увеличении ×10, в связи с чем в дальнейшем работали в этом режиме.

На профиле фазового сдвига сжимающие напряжения фиксируются в виде убывающей кривой распределения напряжений от края вглубь образца. После прохождения минимального значения

фазового сдвига при сканировании вглубь образца фиксируются возрастающие растягивающие напряжения. Исходя из этого за глубину сжатого поверхностного слоя принимали расстояние от края образца до точки минимального фазового сдвига (рис. 1).

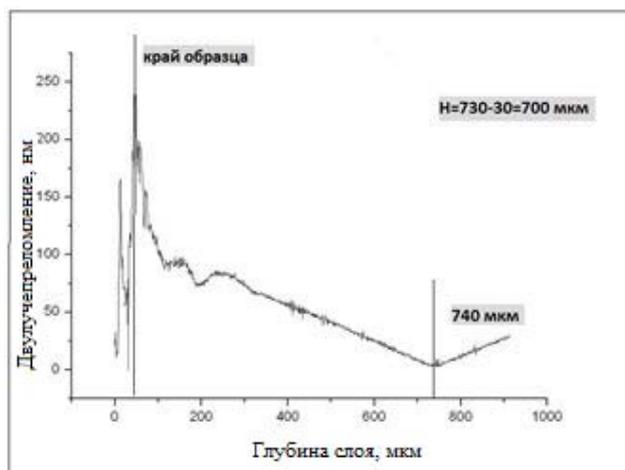


Рисунок 1 - Профиль фазового сдвига по глубине образца термохимически упрочненного литийалюмосиликатного стекла,  $T_g = 520$  °С (Условия обработки: температура - 450 °С, длительность - 72 часа)

На рис. 1 представлен профиль фазового сдвига, характерный для всех изученных стекол, прошедших термохимическую обработку. В зависимости от состава (температуры стеклования) глубина сжатого слоя изменяется в пределах 25 – 700 мкм. Для флоат – стекла глубина сжатого слоя составила 50 мкм при аналогичных условиях обработки.

Установлено, что наиболее глубокий ионный обмен достигается термохимической обработке стекол, характеризующихся температурами стеклования 536 и 520 °С. Глубина напряженного слоя в образцах этих стекол составила 450 мкм и 700 мкм соответственно. В стеклах с более низкими или более высокими значениями температуры стеклования присутствует поверхностный слой с высокими напряжениями, сконцентрированными в узком поверхностном слое, не превышающем 50 мкм (рис. 2).

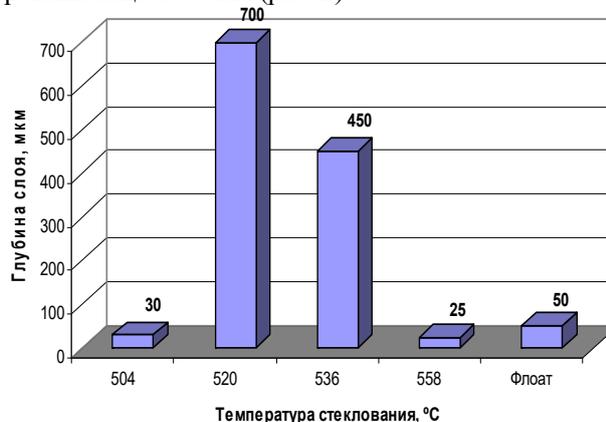


Рисунок 2 - Глубина поверхностного сжатого слоя термохимически упрочненных литийалюмосиликатных стекол с различными температурами стеклования. (Условия обработки: температура - 450 °С, длительность - 72 часа)

Таким образом, с точки зрения достижения наиболее напряженного состояния при термохимической обработке литийалюмосиликатных стекол оптимальными составами следует считать стекла с температурой стеклования (510 – 535) °С. С учетом этих результатов дальнейшие исследования проводили на стекле с температурой стеклования 520 °С.

На рис. 3 представлены результаты изучения напряженного состояния стекол в зависимости от длительности термохимической обработки. Полученные результаты демонстрируют резкое увеличение глубины напряженного слоя при повышении длительности обработки. Так, термохимическая обработка стекла в течение 1 ч. приводит к формированию поверхностного напряженного слоя глубиной 100 мкм; увеличение времени обработки до 2 ч. сопровождается увеличением глубины слоя до 150 мкм. Дальнейшее повышение длительности обработки до 4 ч приводит к возрастанию глубины слоя до 280 мкм, а при обработке стекла в течение 24 ч. – до 600 мкм. При длительности обработки 72 ч. глубина напряженного слоя достигает 750 мкм.

Анализ полученных результатов показал, что зависимость глубины поверхностного сжатого слоя от длительности термохимической обработки носит выраженный логарифмический характер (рис.3). Особенно существенно глубина напряженного слоя увеличивается на начальном этапе обработки – до 24 ч. Дальнейшее увеличение времени обработки сопровождается меньшим увеличением глубины этого слоя. Очевидно, при этих условиях в стекле параллельно с ионным обменом начинают проявляться релаксационные процессы, приводящие к снижению напряжений.

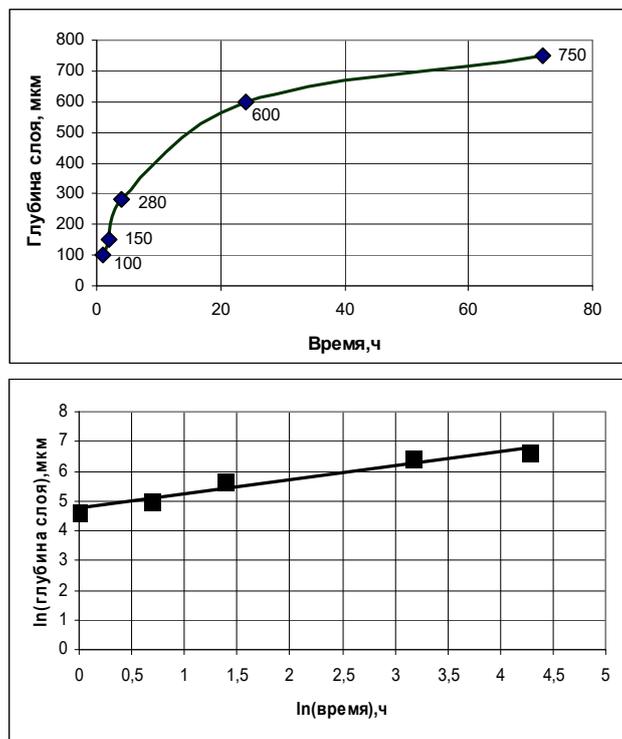


Рисунок 3 - Зависимость глубины поверхностного напряженного слоя от длительности термохимической обработки стекла (Температура стеклования - 520 °С, температура термохимической обработки - 450 °С)

Таким образом, для достижения экономической эффективности процесса рекомендована термохимическая обработка литийалюмосиликатного стекла с температурой стеклования 520 °С в расплаве калиевой селитры при температуре 450 °С и длительности 24 часа. Указанный режим обеспечивает создание поверхностного сжатого слоя глубиной до 600 мкм.

#### Литература

1. Патент РФ №2116983 С1, 10.08.1998
2. Бутаев А.М. Прочность стекла. Ионнообменное упрочнение. – Махачкала: Изд-во ДГУ, 1997. – 133 с.
3. Бутиков Е.Н. Оптика: учеб. пособие. – 3-е изд. – СПб.: Изд-во «Лань», 2012. – 608 с.

УДК 666.9-16

Модин С.Ю., Попова Н.А., Лемешев Д.О., Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С.

**КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БОРОМ****Модин Сергей Юрьевич**, аспирант 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов sergei-modin@yandex.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20**Попова Нелля Александровна**, старший преподаватель кафедры керамики и огнеупоров;**Лемешев Дмитрий Олегович**, к.т.н., доц., доцент кафедры керамики и огнеупоров;**Лебедева Юлия Евгеньевна**, к.т.н., заместитель начальника лаборатории по науке керамических композиционных материалов, антиокислительных покрытий и жаростойких эмалей; Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия;**Чайникова Анна Сергеевна**, к.т.н., начальник сектора лаборатории керамических композиционных материалов, антиокислительных покрытий и жаростойких эмалей.

*Проведена консолидация промышленного порошка карбида кремния с использованием установки для искрового плазменного спекания. Показано, что предварительная механическая активация является перспективным методом для введения высоких концентраций бора в карбид кремния. Изучено влияние количества добавки бора на спекание, микроструктуру и свойства материалов. Получена керамика на основе карбида кремния с 10 мас. % бора, обладающая плотностью 3,12 г/см<sup>3</sup>, твердостью 31,9 ГПа и коэффициентом трещиностойкости 5,7 МПа·м<sup>1/2</sup>, перспективная для применения в качестве конструкционной в ядерных реакторах и ГТД.*

**Ключевые слова:** карбид кремния; ИПС; искровое плазменное спекание; механическая активация

**CERAMIC MATERIAL BASED ON SILICON CARBIDE, MODIFIED BY BORON**

Modin S.Y, Popova N.A, Lemeshev D.O, Lebedeva J.E.\*, Chaynikova A.S.\*

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

\*All-Russian institute of aviation materials, Moscow, Russia

*Consolidation of industrial silicon carbide powder was carried out using the method of spark plasma sintering. It is shown that preliminary mechanical activation is a promising method for introducing high concentrations of boron into silicon carbide lattice. The influence of the amount of boron additive on sintering, microstructure and material properties was studied. A ceramic based on silicon carbide with 10 wt. % boron having a density of 3.12 g/cm<sup>3</sup>, a hardness of 31.9 GPa and a coefficient of crack resistance 5.7 MPa·m<sup>1/2</sup> was consolidated, promising for use as structural in nuclear reactors and gas turbines.*

**Key words:** silicon carbide; SPS; spark plasma sintering; mechanical activation

Керамика из карбида кремния давно занимает лидирующее место в различных отраслях промышленности:

двигателестроении, машиностроении, нефтедобыче и нефтепереработке, ядерной энергетике и др. Такая широкая применимость обусловлена совокупностью уникальных физико-механических характеристик SiC, позволяющей обеспечивать его стабильную работу в “экстремальных” условиях эксплуатации, а именно при комплексном воздействии высоких температур и механических нагрузок, химически агрессивных сред [1-3]. SiC устойчив к воздействию ионизирующего излучения высокой энергии, которое, проходя через вещество, взаимодействует с электронными оболочками и ядрами атомов и может вызывать нарушение структуры и другие повреждения материалов [4].

Получение высокоплотных материалов из чистого карбида кремния затруднено вследствие высокой доли ковалентности связей Si – C и высокой упругости паров при температурах выше 2000°С. Для активирования процесса спекания карбида кремния одним из способов является легирование его бором, углеродом или их комбинацией [5].

Введение бора в карбид кремния может приводить к уплотнению материала без участия жидкой фазы за счет образования твердых растворов бора в карбиде кремния, которые, сегрегируясь на поверхности частиц, понижают поверхностную энергию и энергию активации процесса атомной диффузии. Спекание карбида кремния заметно интенсифицируется при введении данного активатора в количестве 0,5 – 1 мас. % [6-8]. Введение большего количества модификатора может приводить к выделению кристаллических фаз карбида бора, однако, данный процесс фазообразования до конца не изучен. С увеличением количества бора, образующего твердый раствор, возрастет степень неравновесности системы, что создаст предпосылки для спекания промышленного порошка α-SiC при температурах ниже 2000°С. Для введения добавки бора в карбид кремния перспективен метод механической активации, представляющий большой интерес благодаря возможности «деформационного смешивания» компонентов смеси, т. е. перемешивания исходных компонентов на атомном уровне [9].

Для консолидации порошковых смесей интерес

представляет использование метода искрового плазменного спекания, представляющий собой высокоскоростной метод спекания, в котором энерговыделение идет не только по всему объему порошковой заготовки в макроскопическом масштабе, а также как метод, при котором энергия рассеивается именно в определенных участках в микроскопическом масштабе, а именно в точках контакта частиц порошка между собой [10].

Целью настоящей работы является консолидация промышленного порошка карбида кремния ( $\alpha$ -SiC) методом искрового плазменного спекания (SPS-метод) и изучение влияния количества вводимой добавки на спекание, структуру и свойства материала.

В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок  $\alpha$ -SiC Волжского абразивного завода марки F-1000 ( $d_{cp} = 3,7$  мкм), измельченный до субмикронного размера ( $d_{cp} = 0,232$  мкм) и бор аморфный (МРТУ 6-02-292-64). Концентрация вводимого бора составила 3, 6, 8 и 10 мас. %. Механическую активацию проводили на планетарной мельнице РМ-400 в барабанах (объем 250 мл) с мелющими телами из WC ( $d = 10$  мм) в течение 120 мин, соотношение материала и мелющих тел составило 1 : 10. Затем смеси дважды просеивали через сито 002. Полученные порошки после механической активации исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр, Thermo Fisher Scientific Inc., США).

Для консолидации порошковых смесей на основе карбида кремния использовали установку гибридного искрового плазменного спекания (модель H-HPD 25-SD, FAST/SPS + индукционный нагрев) компании FCT. Температура консолидации составляла 1750°C, давление прессования – 60 МПа, время выдержки при максимальной температуре – 25 мин.

Плотность консолидированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Твердость по Виккерсу образцов измеряли на микротвердометре HV-1000 (TIME Group, Китай) при нагрузке, равной 1 кг. Коэффициент трещиностойкости определяли по методу Niihara [11].

Введение бора в количестве 10 мас. % с помощью механической активации не приводит к образованию карбида бора, как это наблюдается на спектрограмме смесей без использования МА уже при увеличении концентрации бора до 2 мас. % (рис. 1). При этом происходит формирование гало в диапазоне длин волн 1200-1450 см<sup>-1</sup>, не характерное для фаз карбида кремния и бора, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора бора в карбиде кремния [12].

Для установления влияния количества добавки бора на физико-механические свойства карбида кремния смеси с 3, 6, 8 и 10 мас. % модификатора подвергались консолидации в течение 25 мин при температуре 1750°C и давлении 47 кН. Полученные значения плотности, твердости и трещиностойкости представлены в таблице 1.

Исследование изменения значений плотности при увеличении концентрации бора позволяет проследить, что введение большего количества бора приводит к росту плотности карбида кремния, что может быть связано с образованием твердого раствора, в котором бор преимущественно замещает кремний и образуются дефекты кристаллической решетки в виде вакансий по углероду. Замещение кремния бором происходит на поверхности, как это показано в [12], и приводит к понижению поверхностной энергии, а также энергии активации процесса атомной диффузии, что уменьшает энергию активации процесса спекания [5].

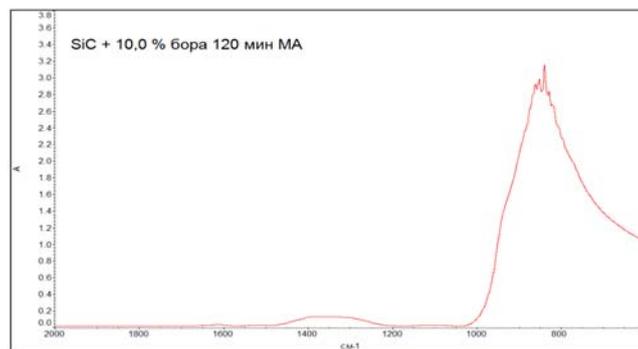
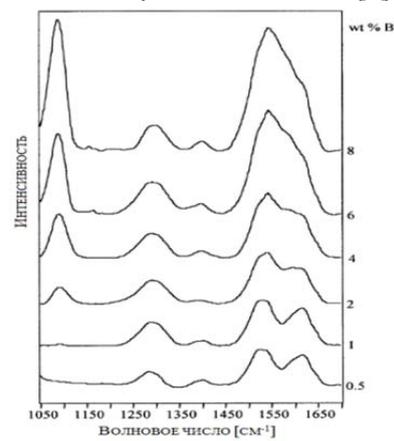


Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопии: а – смесей без предварительной МА [13]; б – МА смеси с 10 мас. % бора

Таблица 2. Значения плотности, твердости и трещиностойкости консолидированных образцов с различным содержанием бора

№ п/п	Система	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердость (Hv), ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
1	SiC + 3 мас. % B	2,67	15,5 ± 1,1	6,9 ± 0,5
2	SiC + 6 мас. % B	2,87	19,6 ± 0,6	6,4 ± 0,4
3	SiC + 8 мас. % B	3,12	30,3 ± 0,6	5,9 ± 0,4
4	SiC + 10 мас. % B	3,12	31,9 ± 0,5	5,7 ± 0,3

Максимальная плотность, равная 3,12 г/см<sup>3</sup>, достигается при введении 8 мас. % бора и не изменяется при повышении концентрации бора до 10 мас. %, свидетельствуя об образовании плотноспеченного каркаса. При переходе к высокоплотному состоянию, т.е. когда плотность превышает 95 % от теоретической,

возрастают значения твердости вследствие возрастания объемной доли перемычек между порами. Увеличение твердости плотноспеченного материала с 30,3 до 31,9 ГПа при введении 10 мас. % бора может объясняться ростом кристаллов карбида кремния, что подтверждается результатами определения коэффициента трещиностойкости. Значения  $K_{Ic}$  при повышении содержания бора уменьшаются вследствие изменения механизма разрушения материала с интеркристаллитного на транскристаллитный тип. При интеркристаллитном механизме стойкость к распространению трещины в исследуемом материале на основе SiC можно объяснить созданием микропористой структуры, в которой энергия трещины расходуется на прохождение по границам зерен, на которых концентрируются напряжения. Создание более плотной структуры приводит к уменьшению концентраторов напряжений на границах зерен в виде микропор, что облегчает рекристаллизацию на заключительной стадии спекания. Это, в свою очередь, ведет к разрушению материала преимущественно по транскристаллитному механизму, т.е. когда трещина проходит сквозь зерен спеченного каркаса. При таком механизме путь распространения трещины сокращается и материал разрушается при меньших воздействиях.

В результате проделанной работы можно заключить, что:

- 1) использование механической активации на стадии смешивания порошков карбида кремния и бора позволяет повысить концентрацию вводимой добавки до 10 мас. % без выделения кристаллических соединений бора с углеродом или кремнием;
- 2) увеличение количества добавки бора способствует уплотнению карбида кремния до высокоплотного состояния при температуре 1750°C по механизму диффузионного спекания, в котором основную роль играют дефекты в виде вакансий; образование твердого раствора может интенсифицировать спекание за счет сегрегации его на поверхности зерен, что приводит к понижению поверхностной энергии, а также энергии активации процесса атомной диффузии;
- 3) введение бора приводит росту мелких зерен за счет сегрегации образующегося твердого раствора, что, в свою очередь, способствует понижению поверхностной энергии зерен. При этом заметного роста крупных зерен не наблюдается за счет малой кривизны и, следовательно, малой движущей силы процесса рекристаллизации;
- 4) SPS-обработка при температуре 1750°C с выдержкой в течение 25 мин позволяет получить высокоплотный материал на основе карбида кремния с 10 мас. % бора со следующими свойствами: твердость Виккерсу – 31,9 ГПа, коэффициент трещиностойкости – 5,7 МПа·м<sup>1/2</sup>.

#### Список литературы

1. Каблов, Е.Н. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева и др. // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. – № 1. – С. 20-24.

2. Лебедева, Ю.Е. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC/ Ю.Е. Лебедева, Н.В. Попович, Л.А. Орлова // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2013. – № 2. – Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.03.2017).
3. Лебедева, Ю.Е. Разработка и исследование термостабильных покрытий, полученных золь-гель методом в системе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, для SiC-содержащих материалов / Ю.Е. Лебедева, Д.В. Гращенков, Н.В. Попович, Л.А. Орлова, А.С. Чайникова // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. № 12. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.03.2017).
4. Katoh, Y. Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications/ Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager // Journal of nuclear materials. – 367 – 370 (2007). – p. 659-671.
5. Malinge, A. Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles/ A. Malinge, A. Coupe, Y. Le Petitcorps, R. Pailier // Journal of the European ceramic society. – 32 (2012). – p. 4393-4400.
6. Elzbieta, E. Influence of sintering activators on structure of silicon carbide/ E. Elzbieta, W. Ptak, L. Stobierski // Solid state ionics. – 141 – 142 (2001). – p. 523-528.
7. Ray, D.A. Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide / D.A. Ray, S. Kaur, R.A. Cutler // J. Am. Ceram. Soc. – 91 (4). – 2008. – С. 1135-1140.
8. Barick, P. Effect of pressure and temperature on densification, microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered silicon carbide processed with  $\beta$ -silicon carbide nanopowder and sintering additives / P. Barick, D. Chakravarty, B.P. Saha // Ceramics International. – 42. – 2016. – p. 3836-3848.
9. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев // – Новосибирск: Акад. Изд-во «Гео». – 2009. – 155 с.
10. Торресильяс Сан Миллан Р. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. Монография / Р. Торресильяс Сан Миллан, Н.В. Солис Пинарготе, А.А. Окунькова, П.Ю. Перетягин // – М.: Техносфера. – 2014. – 96 с. ISBN 978-5-94836-399-8.
11. Niihara, K.A. Fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics/ K.A. Niihara // J. Mater. Sci. Lett. – 1983. – v.2. – p. 221-223.
12. Gu, H. Detection of boron segregation to grain boundaries in silicon carbide by spartially resolved electron energy-loss spectroscopy / H. Gu, Y. Shinoda, F. Wakai // J. Am. Ceram. Soc. – 82 (2). – 1999. – p. 469 – 472.

УДК 666.76-911.48

Назаров Е.Е., Вартанян М.А., Макаров Н.А.

## КОНВЕКТИВНАЯ СУШКА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КСЕРОГЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**Назаров Евгений Евгеньевич**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: [eugenazarove@gmail.com](mailto:eugenazarove@gmail.com);

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

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

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

*В работе проведен синтез спекающих добавок эвтектических систем  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  золь-гель методом с использованием конвективной сушки для получения ксерогеля. Выполнена оценка полноты протекания синтеза эвтектик, а также влияния температуры синтеза на микроструктуру синтезированных добавок.*

**Ключевые слова:** золь-гель метод, спекающие добавки, конвективная сушка.

## CONVECTIVE DRYING AS A METHOD FOR OBTAINING XEROGELS IN SYNTERING AIDS PRODUCTION BY SOL-GEL PROCESS

Nazarov E.E., Vartanyan M.A., Makarov N.A.

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

*This paper discusses  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  eutectic sintering aids obtained using sol-gel process and convective drying method. Roentgen-phase analysis was made for determination completeness of the synthesis process also influence of temperature of synthesis was described.*

**Keywords:** sol-gel process, sintering additives, convective drying.

**Введение.** Использование спекающих добавок, образующих жидкую фазу в процессе спекания керамических материалов, в том числе на основе карбида кремния, широко используются для получения изделий с заданными свойствами. Методы синтеза спекающих добавок подразделяют на методы прямого синтеза (спековые), а также химические, среди которых наибольший интерес представляют методы синтеза, позволяющие получать мелкокристаллические порошки с повышенной дефектностью кристаллической структуры, что в совокупности с размерным фактором приводит к повышению их активности к спеканию. Золь-гель метод стоит рассмотреть отдельно от остальных химических способов синтеза активных к спеканию порошков ввиду его простоты в технологическом плане, доступности исходных соединений и хорошей воспроизводимости результатов. Золь-гель методом называют способ получения наноразмерных частиц, проходящий через последовательность таких стадий, как растворение исходных солей и получение золя, дальнейшее выпаривание растворителя с целью получения геля с последующим обжигом и получением мелкокристаллических порошков [1].

Спекающие добавки, используемые для реализации жидкофазного спекания карбида

кремния, прежде всего, не должны взаимодействовать с карбидом кремния (образовывать новые химические соединения). Расплав должен смачивать поверхность карбида кремния и иметь малую вязкость, а также возможно низкую температуру образования жидкой фазы, что возможно реализовать с помощью введения активированных добавок. Представленным требованиям удовлетворяют, в числе прочих, тройные оксидные системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ; согласно термодинамическим расчетам, проведенным в работе [2], оксиды этих систем не взаимодействуют с карбидом кремния в широком интервале температур. При выборе составов спекающих добавок выдвинуто предположение о том, что сложные оксидные соединения, слагающие эвтектики, также не взаимодействуют с карбидом кремния.

По данным [3], в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  стабильными фазами являются тройные соединения  $\text{CaYAlO}_4$ , плавящееся конгруэнтно при температуре 1810 °С, и  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$ , плавящееся инконгруэнтно при температуре 1630 °С. В рассматриваемой системе присутствует одна эвтектическая и несколько перитектических точек, представленные в табл. 1; из описания системы исключены некоторые

инвариантные точки, имеющие температуру плавления выше 1900 °С.

**Таблица 1. Инвариантные точки системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по [3])**

Температура, °С	Тип	Состав (мол. %)		
		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1860	Перитектика	24	59	17
1860	Перитектика	52	36	12
1725	Эвтектика	50	33	17

Характеристика инвариантных точек системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным [4] приведена в табл. 2, в системе описаны 4 эвтектических состава, имеющие температуры плавления ниже 1800 °С.

**Таблица 2. Инвариантные точки системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по [4])**

Температура, С	Тип	Состав (мол. %)		
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1740	Эвтектика	38,0	31,0	31,0
1760	Эвтектика	27,5	50,0	22,5
1775	Эвтектика	21,0	58,0	21,0
1790	Эвтектика	37,0	21,0	42,0

**Экспериментальная часть.** Для синтеза спекающих добавок использовали золь-гель метод с использованием в качестве гелеобразователя раствор высокомолекулярного соединения – поливинилового спирта (ПВС); принципиальная возможность использования такого подхода для синтеза активных кристаллических соединений обсуждается в [5, 6]. Исходными соединениями послужили водорастворимые соли металлов, слагающих эвтектические композиции (хлориды и нитраты). В ходе работы опробовали две методики растворения прекурсоров: растворение солей в воде с последующим введением гелеобразователя, а также растворение солей в заранее подготовленном растворе ПВС. Полученный гель выдерживали в течение 24 ч для равномерного распределения компонентов в объеме.

Далее гель высушивали в сушильном шкафу при температуре 120 °С для получения ксерогеля в воздушно-сухом состоянии. Полученный ксерогель измельчали и прокаливали, температуру термообработки определяли по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии с учетом завершения процессов, характеризующихся потерей массы. Для системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

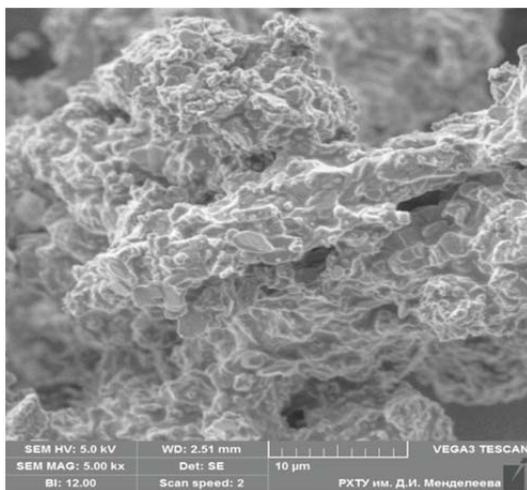
были выбраны температуры прокаливания 750 и 850 °С, для системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтез проводили при температурах 850 и 1000 °С. Полноту протекания синтеза оценивали по результатам рентгенофазового (РФА) и петрографического анализа порошков полученных добавок, полученные данные находятся в хорошем согласии. Идентифицированные кристаллические фазы для обеих систем при различной температуре синтеза приведены в табл. 3.

**Таблица 3. Фазовый состав синтезированных спекающих добавок**

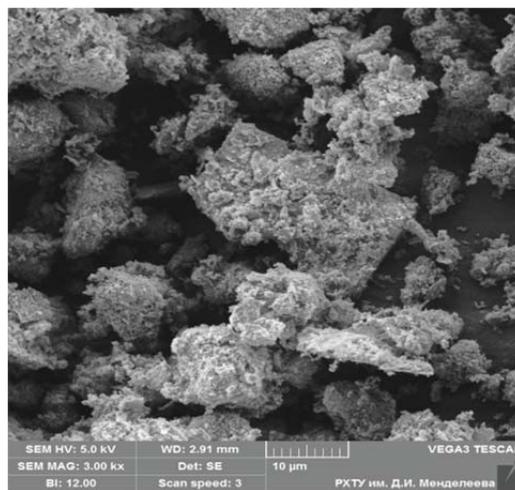
Температура синтеза, °С	Соединение
Система CaO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
750	YAlO <sub>3</sub> , Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YOCl
850	YOCl, Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , 12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (майенит)
Система MgO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
850	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YAlO <sub>3</sub> , Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
1000	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YAlO <sub>3</sub>

При повышении температуры наблюдается тенденция к образованию более сложных и совершенных кристаллических фаз, что при нагревании до температуры обжига керамики может привести к образованию эвтектической композиции. Следует отметить, что иттрий-содержащие фазы в обоих случаях отличались большей степенью кристалличности, чем фазы алюминатов щелочноземельных металлов, последние присутствовали в образцах в рентгеноаморфном состоянии. При использовании прекурсоров основного компонента (соли иттрия) с различными анионами отличия наблюдаются лишь в структуре ксерогеля, на микроструктуру и фазовый состав добавки после синтеза существенного влияния химической предыстории компонентов не выявлено. Порядок введения компонентов также не оказывал заметного влияния на характеристики ксерогеля.

Анализируя фотографии микроструктуры, показанные на рисунке, можно сделать вывод о неравномерном распределении кристаллов синтезированных добавок по размерам. При наличии большого количества кристаллов размером меньше 5 мкм отмечены кристаллические агрегаты с линейными размерами порядка десятков мкм. При повышении температуры синтеза для обеих систем наблюдается укрупнение кристаллических агрегатов, а также рост их прочности.



а



б

Микроструктуры добавок систем  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  (б)  
(синтез при температуре 850 и 1000 °С соответственно)

**Выводы.** Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о перспективности использования модификации золь-гель метода с использованием растворов полимеров в качестве гелеобразователя. Порошки, полученные этим методом, имеют меньший размер кристаллических агрегатов, чем при использовании стандартного спекового метода.

Применение конвективной сушки для получения ксерогеля для дальнейшего синтеза спекающих добавок имеет как преимущества, так и недостатки. К преимуществам стоит отнести простоту процесса и достаточно четкие рефлекссы кристаллических веществ, что может способствовать формированию более совершенной кристаллической структуры эвтектики после кристаллизации расплава спекающей добавки. Среди недостатков метода следует отметить большую продолжительность процесса и необходимость термообработки ксерогелей при сравнительно высоких температурах, что приводит к укрупнению кристаллических агрегатов, а также к росту их прочности.

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

### Список литературы

1. Анохин А.С., Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Макаров Н.А., Жиров Д.А., Солнцев К.А. Получение золь-гель методом и свойства нанодисперсных порошков легированного хромита лантана // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 9. С. 1003-1008.
2. Макаров Н.А., Вартамян М.А., Жуков Д.Ю., Лемешев Д.О., Назаров Е.Е. Термодинамический анализ как способ выбора модификаторов в технологии керамики из карбида кремния // Стекло и керамика. 2016. № 12. С. 18-22.
3. Richter A., Gobbels M. Phase equilibria and crystal chemistry in the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2010. Vol. 31 No. 2. P. 157-163.
4. Перевислов С.Н., Чупов В.Д., Орданьян С.С., Томкович М.В. Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного спекания в системе компонентов  $\text{SiC} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 4-5. С. 26-32.
5. Файков П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных золь-гель методом. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2007. 163 с.
6. Абдель Гавад С. Кордиеритовая керамика из порошков, полученных золь-гель методом. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2006. 163 с.

УДК 581.5:502:667.7

Назарова Ю.П., АунгХтутТху, Захаров А.И.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЦВЕТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Назарова Юлия Петровна, студентка 4 курса факультета Химическая технология РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

e-mail: juli.nazarova@mail.ru

Захаров Александр Иванович, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

[alezakharov@rambler.ru](mailto:alezakharov@rambler.ru)

Аунг Хтут Тху, аспирант с кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

[aunghutthu1991@gmail.com](mailto:aunghutthu1991@gmail.com)

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

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

*В результате работы была проведена термообработка образцов рисовой шелухи. Процесс обжига происходил при разных температурах и при обработке нескольких образцов соляной кислотой. В результате были установлены основные зависимости термообработки различных образцов.*

*Ключевые слова: рисовая шелуха; кремнезем; цветовые характеристики.*

## INVESTIGATION OF THE IMPACT OF IMPURITIES AND THERMAL PROCESSING ON THE COLOR CHARACTERISTICS OF THE RICEHUSKS

Nazarova Yuliya Petrovna\*, Zaharov Alexander Ivanovich, Aung Htut Thu

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

\* e-mail: juli.nazarova@mail.ru

*As a result of the work, heat treatment of rice husk samples was carried out. The firing process took place at different temperatures and when several samples were processed with hydrochloric acid. As a result, the main dependencies of heat treatment of various samples were established.*

*Key words: rice husks; silica; color characteristics.*

При обработке риса образуется значительное количество отходов (шелуха, солома), которые могли бы быть использованы в различных отраслях, как сельского хозяйства, так и других отраслях промышленности.

Шелуха риса, отличается по химическому составу от плодовых оболочек других злаков высоким содержанием аморфного кремнезема (до 20 %) и может быть использована для получения ряда кремнийсодержащих соединений [1-3].

В рисовой шелухе содержатся примеси в виде оксидов алюминия, железа, калия, кальция, марганца, натрия, титана, фосфора, часть из них ( $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$ ) являются выраженными хромофорами. В зависимости от условий термообработки (температуры, длительности обжига, содержания кислорода в газовой среде) в золе рисовой шелухи может содержаться углерод и оксид кремния в виде кристобалита и тридимита [4].

Целью работы было изучение влияния предварительной обработки и режима термообработки на хромофорные характеристики золы рисовой шелухи.

Предварительно рисовую шелуху анализировали методами дифференциально-термического, и термогравиметрического анализ, которые показали, что сгорание шелухи происходит в диапазоне 250-700 °С. В работе исследовали образцы золы рисовой шелухи, полученных путем термообработки в окислительной среде при температуре 600 °С, 750 °С, 1050 °С и различной выдержке (1 и 4 ч).

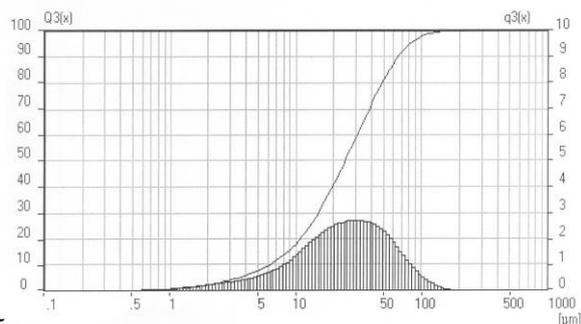
Часть образцов подвергали обработке 0.1 н раствором соляной кислоты при 90 °С в течение 1 ч по методике, изложенной в [5].

Полученные образцы золы анализировали несколькими методами, анализами: лазерной гранулометрии, рентгенофазовыми элементным анализами, электронной микроскопией.

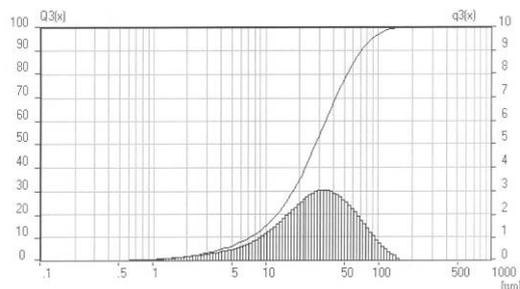
На рис. 1, а и б представлено распределение по размеру частиц золы рисовой шелухи, полученной из обработанных и необработанных проб. Из результатов анализа можно заключить, что предварительная обработка кислотой не привела к изменению дезагрегационной способности частиц (показатели  $D_{50}$  24,7 и 27,9, соответственно) после

обработки ультразвуком. Наоборот, при обжиге обработанной шелухи образовывались более прочные агрегаты, что может быть связано с частичным удалением перегородок органических соединений в процессе кислотной обработки.

а



б



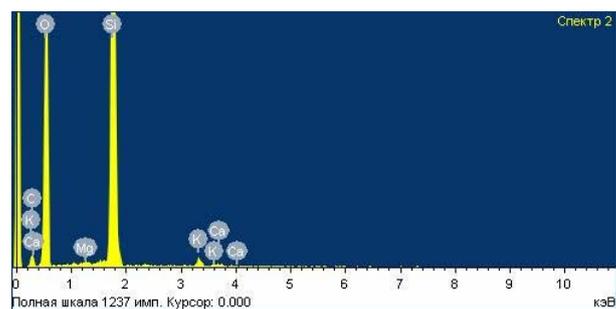
**Рис. 1.** Распределение по размеру частиц золы, полученной термообработкой при температуре 600 °С из необработанной (а) и обработанной (б) рисовой шелухи (обработка ультразвуком в течение 5 мин).

Результаты элементного анализа золя показали (табл. 1, рис.2 а, б), что кислотная обработка приводит к существенному уменьшению содержания соединений таких элементов как магний и калий. Напротив, соединения кальция, присутствующие в небольшом количестве в необработанном материале (менее 1 %), повышают свое относительное содержание. Примесь углерода, несмотря на частичное разрешение органических соединений кислотой, остается на прежнем уровне.

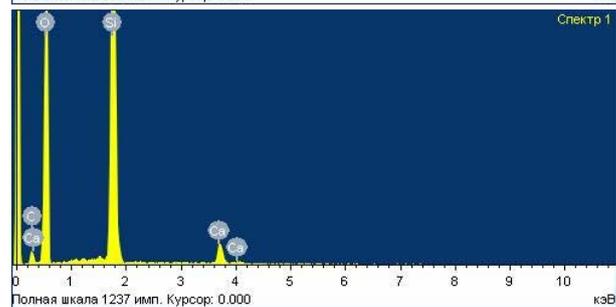
Результаты рентгенограммы показали, что при нагревании образца до 750 °С кремнезем из аморфного состояния переходит в кристаллическое, соответствующее форме  $\alpha$ -тридимита. А при температуре 1050 °С появляется смесь из  $\alpha$ -тридимита и  $\alpha$ -кristобалита (рис.3 а, б) Наличие примесей в образцах необработанной рисовой шелухи, особенно таких как натрий и калий, которые являются наиболее активными ионами-минерализаторами, приводит к активной кристаллизации кристобалита и тридимита.

**Таблица 1.** Содержание основных элементов в образцах

Элемент	Содержание элементов в образцах при различных, %			
	600 °С	600°С, кислотная обработка	900°С	T=900°С, кислотная обработка
Si	34,33	33,15	37,21	36,63
C	8,84	9,24	5,48	6,2
O	54,93	54,22	55,3	54,93
Mg	0,19	-	0,31	-
K	1,18	-	0,96	-
Ca	0,53	3,31	0,74	2,24
Al	-	0,34	-	-



а

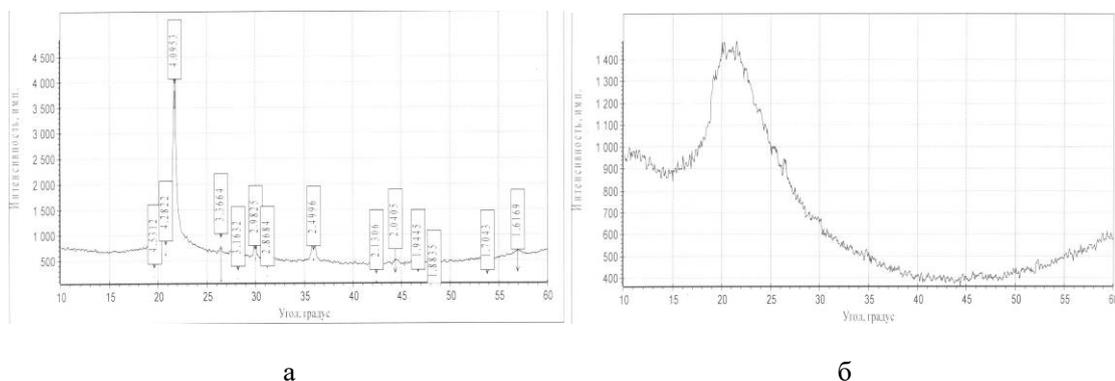


б

**Рис. 2.** Содержание основных элементов в образцах, полученных термообработкой при температуре 600 °С из необработанной (а) и обработанной (б) рисовой шелухи

Были проведены измерения с помощью спектрофотометра X-RiteColori5, который обладает точностью и высокой производительностью измерения цвета различных образцов.

В таблице 2 представлены данные эксперимента. Проведя анализ, было установлено, что, с повышением температуры и при обработке образцов кислотой, количество красящих примесей значительно уменьшилось. А выдержка в данном анализе не имеет особого влияния, так как значения показателей при 1 ч и 4 ч приблизительно одинаковые.



а

б

Рис. 3. Рентгенограммы кремнийсодержащих образцов, полученных термообработкой при температуре 1050°C из необработанной (а) и обработанной (б) рисовой шелухи: кристаллический диоксид кремния в формах  $\alpha$  – тридимита и  $\alpha$  – кристобалита

Таблица 2. Анализ хромофорных характеристик образцов

№ образца	$T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$ обр. HCl	$a^*$ (краснота)	$b^*$ (желтизна)	$L^*$ (светлота)	WI-CIE (белизна)
1	600	1 ч	3,45	6,72	80,52	22,91
2	600	1 ч (обр.)	1,97	4,78	85,09	42,52
3	750	1 ч	4,45	5,95	83,05	32,47
4	750	1 ч (обр.)	3,93	5,29	90,98	53,87
5	750	4 ч	4,28	7,04	81,95	24,48
6	750	4 ч (обр.)	4,28	5,69	90,08	49,82
7	900	1 ч	4,68	5,48	84,02	36,93
8	900	1 ч (обр.)	2,65	3,85	92,07	63,09
9	900	4 ч	5,13	5,58	82,80	33,81
10	900	4 ч (обр.)	5,47	7,60	88,53	37,17
11	1050	1 ч	4,74	5,23	83,38	36,84
12	1050	1 ч (обр.)	3,10	3,97	92,49	63,61

У необработанных образцов рисовой шелухи мы видим наиболее высокий показатель красноты ( $a^*$ ) и желтизны ( $b^*$ ), в тоже время у обработанных экземпляров преобладает светлота ( $L^*$ ) и белизна (WI-CIE). Все эти данные также зависят от наличия примесей в исходном материале, количество которых уменьшается при обработке рисовой шелухи соляной кислотой. Влияние режима термообработки на цвет не выявлено

Определения методом СЭМ с элементным анализом проводили в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Авторы выражают благодарность профессору РЭА им. Г. В. Плеханова Ю. Т. Платову за помощь в определении цветовых характеристик материалов.

### 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.Захаров А. И., Беляков А. В., Цвигунов А.Н. Формы выделения соединений кремния в рисовой шелухе // Стекло и керамика. - 1993. - № 9-10. - С. 37-41.
- 5.Холомейдик А. Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса.: дис. канд. хим. наук. — Владивосток, 2016.— С. 34

УДК 666.1.001.5

Намакшина А.А., О.Д. Хорозова, В.В. Сахаров, В.Н. Сигаев

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В АМОРФНЫХ ТЕРМОДЕСТРУКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

**Намакшина Артур Азарович**, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов, инженер АО ВНИИХТ;

**Хорозова Ольга Дмитриевна**, к.х.н., ведущий научный сотрудник АО ВНИИХТ;

**Сахаров Вячеслав Васильевич**, д.т.н., главный научный сотрудник АО ВНИИХТ, e-mail: baskov58@mail.ru; Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 33

**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Термодеструкционным методом получены наноразмерные слои покрытий различных составов в системе  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . Методом ИК-спектроскопии показано формирование боросиликатных связей с атомами бора в тройной координации в области составов с высоким содержанием кремния (молярное соотношение Si:B – 5:1; 7:1) при сохранении основной структуры связей Si-O-Si, наследуемых от силоксанового прекурсора*

**Ключевые слова:** ИК-спектроскопия, термодеструкционный синтез, стекловидное покрытие

## STRUCTURAL FORMATION IN AMORPHOUS THERMODESTRUCTIVE COATINGS OF THE SYSTEM $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Namakshinas A.A.\*, Khorozova O.D.\*, Sakharov V.V.\*, Sigaev V.N.

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

\*Leading Research Institute of Chemical Technology, Moscow, Russia

*The thermodestructive method was used to obtain nanosized covers of various compositions in the  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  system. The IR spectroscopy method shows the formation of borosilicate bonds with boron atoms in triple coordination in the region of compositions with high silicon content (the molar ratio Si:B – 5:1; 7:1) while maintaining the basic structure of Si-O-Si bonds inherited from the siloxane precursor*

**Keywords:** IR spectroscopy, thermodestructive synthesis, vitreous cover

Композиционные материалы, содержащие оксиды кремния и бора в виде стеклообразных покрытий используются в различных областях – материалах фотоники, покрытиях в авиакосмической технике, термостойких эмалях [1]. Для стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  характерно образование в зависимости от состава боратных, боросиликатных и кварцевых стекол, легированных оксидом бора. Структура этих стекол является комбинацией кремнекислородных тетраэдров и атомов бора в тройной и/или четверной координации [2]. Стекловидные покрытия в отличие от массивных стекол изучены недостаточно подробно.

Цель данной работы заключалась в изучении методом ИК-спектроскопии особенностей структурирования стеклообразных наноразмерных покрытий в системе  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , полученных при термодеструкции органических растворов. Специфика термодеструкционного синтеза заключается в последовательности одной или нескольких стадий термического разложения с постепенным удалением органической фазы. Затем осуществляются температурно-временные процессы с образованием аморфных оксидных компонент с постепенной организацией структурных мотивов и

их трансформацией в структурных сетках.

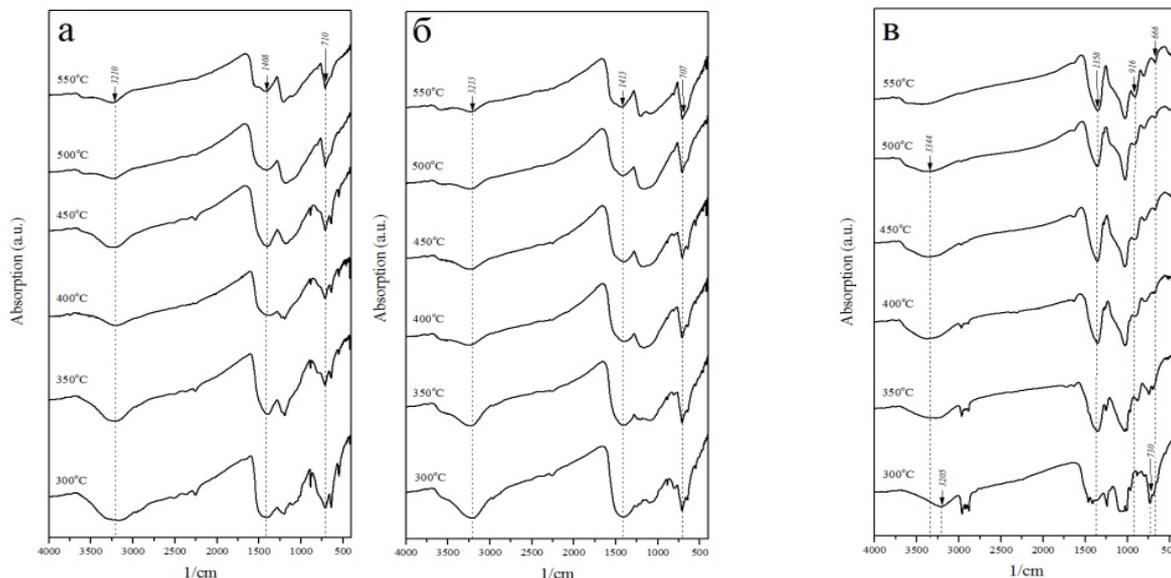
**Методика проведения эксперимента.** Пленкообразующие растворы включали следующие компоненты: полидиэтилсилоксан марки ПЭС-2 (ГОСТ 16480), борную кислоту (ТУ 9392-005-83696358-2012), растворитель изопропанол («ХЧ» ТУ 6-09-402), полиэтиленгликоль (ТУ 6-14-826) и нониловый спирт («Ч» ТУ 6-09-3331-73). Молярное соотношение компонентов Si:B в приготовленных растворах составляло 7:1; 5:1; 1:1; 1:3. Растворы наносили на подложки из нержавеющей стали и проводили термообработку на воздухе с изотермическими выдержками длительностью 10 минут в диапазоне температур 300-600°C с шагом 50 градусов. Термодеструкционный синтез проводился однотипно для различных составов, что дает возможность сопоставления структуры аморфных оксидных покрытий, формирующихся с ростом температуры.

Для изучения структурообразования в покрытиях применяли метод ИК спектроскопии. Регистрацию спектров осуществляли на Фурье-спектрометре Prestige-21 (Shimadzu) с приставкой для получения спектров отражения «GladiATR Vision» в диапазоне 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  и разрешением 2  $\text{cm}^{-1}$ . Количество

сканов варьировалось от 50 до 100. Толщина полученных покрытий составляла порядка 100-120 нм, величина которой была определена по интерференционной методике на основе оптоволоконного дистанционного зондирования на спектрометре AvaSpec [3].

**Результаты и их обсуждение.** На рисунке 1 приведены ИК-спектры боросиликатных покрытий с

молярными соотношениями компонентов Si:B – 5:1; 1:1; 1:3, полученных при термообработке на воздухе в диапазоне температур 300-550°C. При температурах ниже 300°C покрытия находятся в жидком агрегатном состоянии, поскольку полидиэтилсилоксан обладает достаточно высокой термической устойчивостью.



**Рисунок 1.** ИК-спектры покрытий в температурном интервале 300-550°C для образцов различных составов с молярными соотношениями, а) Si:B = 1:3 б) Si:B = 1:1 в) Si:B = 7:1

В твердофазных продуктах термолитиза наблюдаются отличия в процессах удаления остаточной органической компоненты в зависимости от состава. Для составов с соотношениями Si:B – 1:3 и 1:1 (рисунок 1 а, б) при температуре 300°C на спектрах полностью исчезают полосы поглощения в диапазоне 2950-2800  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к метильным и метиленовым группировкам. На рисунке 1 (в) поглощение в области валентных колебаний органических радикалов сохраняются до 400°C. По-видимому, увеличение содержания бора способствует ускорению термодеструкции полидиэтилсилоксана.

При соотношениях Si:B – 1:1 и 1:3 на спектрах присутствуют полосы вблизи 640 и 700  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к интервалу 740-590  $\text{см}^{-1}$ , где располагаются наиболее интенсивные линии, характерные для связи В-О-В. Полоса вблизи 3200  $\text{см}^{-1}$  характерна для гидроксильных групп, связанных с атомами бора. В области 1400  $\text{см}^{-1}$  проявляется интенсивная полоса поглощения, соответствующая атомам бора в тройной координации [4]. Широкие полосы в диапазоне 1100-1000  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к кремнекислородным группировкам. Характер спектров в температурном интервале 300-550°C практически не меняется, что свидетельствует о сходстве структуры покрытий в диапазоне соотношений Si:B 1:1 – 1:3.

Для состава с соотношением Si:B = 5:1 (рисунок

1 в) вид спектров, полученных после термических обработок в температурном интервале 300-550°C резко меняется. Полоса поглощения в области 700  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к связи В-О-В постепенно исчезает, при этом полосы, относящиеся к связям Si-O-Si проявляются более четко вблизи 1020 и 800  $\text{см}^{-1}$ . Характерно, что начиная с 350°C происходит образование связей Si-O-B (полосы поглощения вблизи 910 и 660  $\text{см}^{-1}$ ). Атомы бора находятся в тройной координации в соответствии с полосой поглощения 1370  $\text{см}^{-1}$ . Сдвиг на 30  $\text{см}^{-1}$  относительно значения 1400  $\text{см}^{-1}$  характеризует уменьшение прочности связи, обусловленное формированием боросиликатных группировок. Поглощение в области 3200  $\text{см}^{-1}$  на спектре, полученном после термообработки при 300°C, относится к гидроксильным группам, связанными с атомами бора. С увеличением температуры до 350°C наблюдаются полосы гидроксильных групп в более коротковолновой области (3300  $\text{см}^{-1}$ ), что объясняется наличием ОН-групп другого структурного типа, которые, вероятно, связаны с кремнекислородным каркасом продукта разложения полидиэтилсилоксана по месту удаления органических радикалов.

Характер спектров после термообработки при температуре 600°C сохраняет тенденцию структурообразования в покрытиях (рисунок 2).

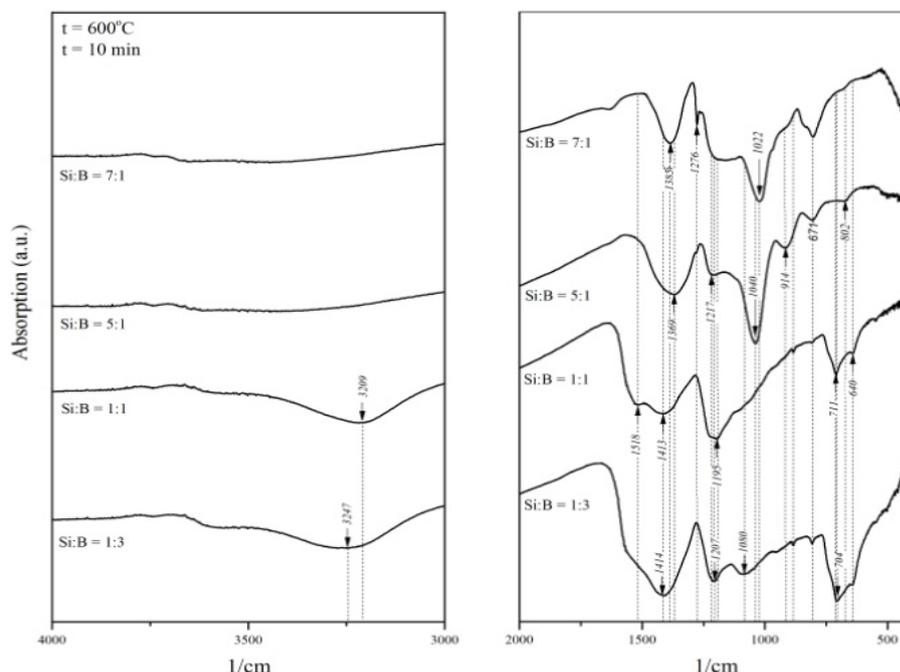


Рисунок 2. ИК-спектры покрытий после термообработки при 600°C

Наиболее характерно в фазах с соотношениями Si:B – 1:1 и 1:3 наличие областей с преимущественными связями В-О-В с атомами бора в тройной координации. Индивидуальность связей Si-O-Si сохраняется, но они проявляются на спектрах в виде полос слабой интенсивности в диапазоне 1100-1000  $\text{см}^{-1}$ . Гидроксильные группы, связанные с атомами бора присутствуют в составе. ИК-спектры синтезированных покрытий с соотношениями Si:B – 5:1 и 7:1 согласуются с известными данными о стекловидных пленках, полученных золь-гель методом [5]. На всех спектрах проявляются полосы поглощения в области 1200  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям Si-O-Si связей, представляющих собой линейные цепочки [6].

Результаты ИК-спектроскопического исследования выделяют два вида структурных преобразований в покрытиях с переменным содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В областях составов с высоким содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  проявляются мотивы Si-O-Si и В-О-В. Структурной основой покрытий с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  является кремнекислородный каркас, наследуемый от полидиэтилсилоксана с образованием боросиликатных связей на периферии макромолекул  $(\text{Si-O-Si})_n$ . Соотношения Si:B – 5:1 и 7:1 близки к числу степени полимеризации в исходном кремнийорганическом прекурсор. Подобное строение аморфной фазы делает возможной реализацию структурных мотивов, относящихся к стекловидным покрытиям на кварцевой основе, отличающимся, как известно большей термической

устойчивостью в сравнении с боросиликатными стеклами. Это может быть использовано для создания высокотемпературных тонкопленочных покрытий нейтрон-чувствительных элементов радиаторного приборостроения.

#### Список литературы

1. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение, 1984. – 255с.
2. Аппен А.А. Химия стекла / А.А. Аппен – Л.: Химия, 1970. – 352с
3. Намакшина А.А. ИК спектроскопическое изучение аморфных наноразмерных слоев диоксида кремния при термодеструкции полиорганосилоксанов / А.А. Намакшина, О.Д. Хорозова, В.В. Сахаров // Успехи в химии и химической технологии – 2016. № 7. – С. 74-76.
4. Флоринская В.А. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол / А.Г. Власов, В.А. Флоринская – Л.: Химия, 1974. – 360с.
5. Matsuda. A. Preparation of  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  coating films by the sol-gel method / A. Matsuda, T. Minami, N. Tohge // Journal of materials science – 1992. № 27. – P. 4189-4194.
6. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172с.

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

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

## ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАНАЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ

**Наумов Андрей Сергеевич** - студент 4 курса 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., ведущий инженер Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла имени П.Д. Саркисова 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;

**Шевякина Дарья Михайловна** – аспирант 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 продемонстрирована возможность формирования кристаллических каналов, состоящих из сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , в объеме стекла состава  $33\text{-Li}_2\text{O-33Nb}_2\text{O}_5\text{-34SiO}_2$  (мол. %) под действием фемтосекундных лазерных импульсов. Найдены режимы лазерного облучения, при которых происходит выпадение кристаллической фазы ниобата лития в объеме стекла. Исследована морфология закристаллизованных областей в зависимости от параметров лазерного пучка.*

**Ключевые слова:** литиево-ниобиево-силикатное стекло, лазерная кристаллизация, ниобат лития,  $\text{LiNbO}_3$ , спектроскопия комбинационного рассеяния света.

## THE FORMATION OF CRYSTALLINE CHANNELS OF LITHIUM NIOBATE BY FEMTOSECOND LASER BEAM

Naumov A.S., Lipatiev A.S., Savinkov V.I., Lotarev S.V., Shevyakina D.M., Sigaev V.N.  
D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The work demonstrates the possibility to form crystalline channels consisting of ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  crystals inside  $33\text{-Li}_2\text{O-33Nb}_2\text{O}_5\text{-34SiO}_2$  (mol. %) glass by means of femtosecond laser pulses. The regimes of laser irradiation resulting in the precipitation of lithium niobate crystals were determined. The dependence of the morphology of the crystalline channels on the laser beam parameters was studied.*

**Key words:** lithium niobium silicate glass, laser crystallization, lithium niobate,  $\text{LiNbO}_3$  crystal, Raman spectroscopy

Развитие лазерных технологий в области микро- и наноструктурирования материалов посредством фемтосекундного лазерного излучения открывает новые возможности управляемого локального модифицирования стекла для развития элементной базы интегральной и волоконной оптики.

Формирование микро- и наноструктур заданной геометрии с отличным от стекломатрицы показателем преломления лежит в основе создания оптических элементов волноводных и микрофлюидных систем [1]. Различные виды модификаций в стекле могут быть достигнуты варьированием как широкого спектра параметров лазерного облучения энергия, частота следования импульсов, длительность импульса и т.д.), так и химического состава стекла.

С точки зрения кристаллизационных, физико-химических и технологических свойств значительный интерес представляют ниобий-содержащие стекла. 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. Особый интерес для исследования лазерной кристаллизации представляют составы стекол в системе  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , лежащие в поле кристаллизации ниобата лития. Перспективность метода локальной кристаллизации ЛНС стекол под действием лазерного пучка подтверждают работы последних лет, в которых были получены точечные и протяженные микрокристаллические, а также периодические нанокристаллические структуры [3-5].

Для лазерного модифицирования нами синтезировано стекло состава (мол.%)  $33\text{-Li}_2\text{O-33Nb}_2\text{O}_5\text{-34SiO}_2$ . Ранее для выбранного состава ЛНС стекла была показана возможность объемного выделения ниобата лития под действием фемтосекундных лазерных импульсов длительностью 300 фс и частотой следования 300 кГц [3]. Данная

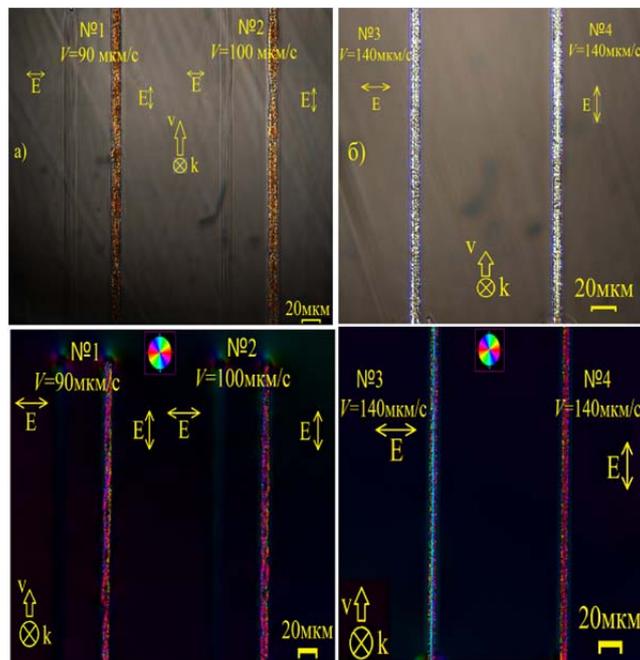
работа продолжает цикл исследований, посвященных лазерной кристаллизации ЛНС стекол.

В качестве сырьевых компонентов для синтеза стекла выбранного состава использовались:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (осч),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (хч),  $\text{SiO}_2$  (осч). Шихта рассчитывалась на 30 г стекла. Варка стекла осуществлялась в электрической печи в платиновом тигле при температуре  $1430^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Стекло получали закалкой расплава между стальными плитами с последующим отжигом при  $540^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Из отожженного стекла изготавливались полированные плоскопараллельные образцы площадью  $\sim 2\text{ см}^2$  и толщиной  $\sim 1,5\text{ мм}$ .

Источником фемтосекундного лазерного излучения был выбран лазер Pharos SP, генерирующий на длине волны 1030 нм импульсы длительностью 180 фс, энергией до 5 мкДж и частотой следования 200 кГц. Лазерный пучок диаметром около 4,5 мм фокусировали в объем образца стекла на глубину 100 мкм с помощью объектива Olympus 20X (числовая апертура 0.45). Для получения перетяжки лазерного пучка с эллиптическим сечением использовали цилиндрическую линзу с фокусным расстоянием  $f = -400\text{ мм}$ , которую устанавливали перед фокусирующим объективом. Данный способ хорошо зарекомендовал себя для получения однородных кристаллических структур в лантаноборогерманатном стекле [2].

Кристаллические каналы в ЛНС стекле, формировались из предварительно выращенного и служащего кристаллической затравкой канала с помощью обычного Гауссова лазерного пучка и пучка с перетяжкой эллиптического сечения. При облучении стекла варьировались энергия, поляризация лазерных импульсов и скорость сканирования лазерным пучком. Полученные кристаллические каналы были изучены с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX61 с приставкой микроанализа двулучепреломления Avbio Microbirefringence.

Установлено, что размер и качество полученных кристаллических каналов существенно зависят от параметров лазерной обработки (рис. 1). При уменьшении скорости сканирования Гауссовым лазерным пучком от 100 до 50 мкм/с ширина модифицированной области увеличивалась с 12 до 18 мкм. При скорости сканирования 100 мкм/с и энергии импульса 1200 нДж поляризация, параллельная направлению сканирования лазерным пучком, не позволяла осуществлять кристаллизацию ЛНС стекла, в то время как при поляризации, перпендикулярной направлению сканирования, кристаллизация происходила. Максимальная скорость сканирования, при энергии импульса, равной 1200 нДж, была установлена в 140 мкм/с. При увеличении скорости сканирования рост кристаллических каналов становился не стабильным, а при её уменьшении – поликристаллическими получаемых структур повышалась.



**Рис. 1. Оптические фотографии в скрещенных поляризаторах (сверху) и псевдоцветовая карта ориентации медленной оси двулучепреломления (снизу): а – каналов, сформированных обычным пучком ( $E = 1200\text{ нДж}$ ); б – каналов, сформированных эллиптической перетяжкой ( $E = 1650\text{ нДж}$ ). Стрелками указаны направления: поляризации  $E$ , лазерного пучка  $k$ , сканирования лазерным пучком  $v$ )**

Стоит отметить, что уменьшение энергии импульсов на 100 нДж при сниженной до 100 мкм/с скорости сканирования лазерным пучком не позволило вырастить протяженный кристаллический канал длиной более 500 мкм.

Как видно из рисунка 1, использование перетяжки лазерного пучка с эллиптическим сечением, как и для случая лантаноборогерманатного стекла [2], позволило повысить однородность кристаллических каналов, однако сформированные структуры получались поликристаллическими при условии оптимизации энергии импульса и скорости сканирования. О поликристаллическости и однородности полученных каналов можно судить по анализу ориентации медленной оси двулучепреломления. В кристаллических каналах, сформированных Гауссовым пучком, не обнаружено зависимости ориентации медленной оси микрокристаллических зерен, составляющих канал, от поляризации лазерного пучка.

Примечательным фактом явилось то, что медленная ось двулучепреломления в центральной части кристаллических каналов, сформированных эллиптической перетяжкой лазерного пучка, оказалась перпендикулярной поляризации лазерного излучения (рис. 2). Аналогичный результат был получен ранее в работе [3], где обычным лазерным пучком осуществлялась кристаллизация ЛНС стекла и были получены нанопериодические кристаллические структуры. В настоящей работе при формировании кристаллических каналов Гауссовым пучком зависимости медленной оси

двулучепреломления от поляризации лазерного излучения не наблюдалось. Учитывая полученные результаты и то, что авторы [3] в экспериментах использовали объектив с числовой апертурой 0.6, обеспечивающий более плотную фокусировку лазерного излучения, можно говорить об определяющей роли геометрии лазерного пучка в процессе лазерной кристаллизации.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) проводилась с использованием конфокального КРС-микроспектрометра «ИНТЕГРА Спектра». В качестве источника возбуждения применялся аргоновый ионный лазер с длиной волны 488 нм, диаметр пучка в фокусе составлял ~1 мкм. Поляризованные спектры КРС кристаллических каналов регистрировались при различных ориентациях поляризации возбуждающего и регистрируемого излучений:

параллельной и перпендикулярной направлению роста кристалла (рис. 2). Полученные спектры хорошо согласуются со спектрами КР монокристалла  $\text{LiNbO}_3$  [6,7] с учетом наличия в спектрах компоненты от ЛНС стекла. По поляризованным спектрам КР можно судить об ориентации сформированных кристаллов. Известно, что в монокристалле ниобата лития интенсивный пик вблизи  $883 \text{ см}^{-1}$  присутствует только в спектре КР, при возбуждающем лазерном пучке, совпадающем по направлению с полярной осью  $c$  (конфигурация  $Z(\text{XX}, \text{YY}, \text{XY})Z$ ).

В ходе анализа полученных спектров наблюдалось отсутствие пиков в области от  $850$  до  $890 \text{ см}^{-1}$  на спектрах  $Y(\text{XZ})\hat{Y}$  и  $Y(\text{ZX})\hat{Y}$ . На спектрах  $Y(\text{XX})\hat{Y}$  и  $Y(\text{ZZ})\hat{Y}$  пик в области  $850 - 890 \text{ см}^{-1}$  мало заметен.

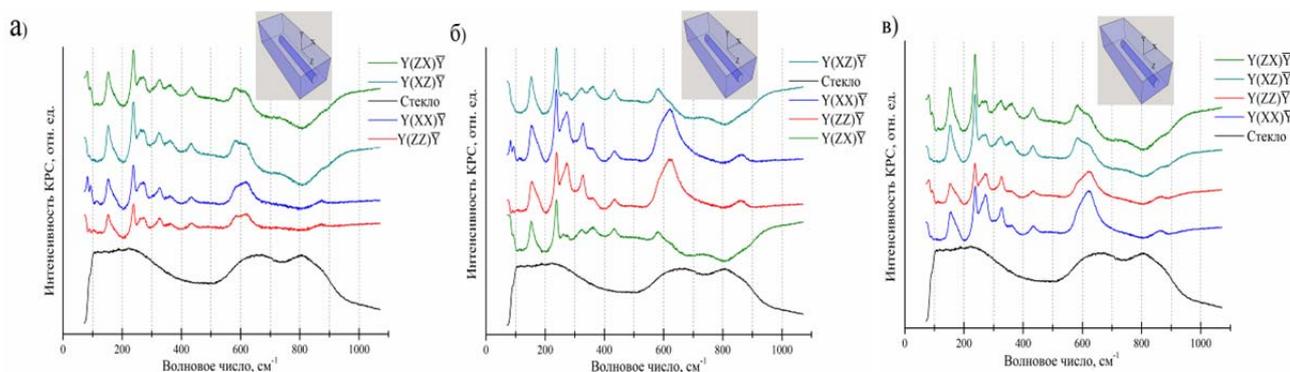


Рис. 2 – поляризованные спектры КР кристаллических каналов  $\text{LiNbO}_3$  с учетом вычета компоненты ЛНС стекла при различной конфигурации съемки: а – кристаллический канал 2; б – кристаллический канал 3; в – кристаллический канал 4.

Данные поляризационной оптической микроскопии и спектроскопии КР позволяют сделать вывод о том, что полярная ось кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных в объеме стекла ЛНС стекла действием фемтосекундного лазерного излучения, лежит параллельно плоскости поверхности образца. Для получения более детальной информации об ориентации кристаллов в полученных каналах будут применены методы электронной микроскопии.

Таким образом, формирование однородных кристаллических каналов  $\text{LiNbO}_3$  в стекле состава  $33\text{Li}_2\text{O} - 33\text{Nb}_2\text{O}_5 - 34\text{SiO}_2$  (мол.%) было реализовано при помощи Гауссова и эллиптического лазерного пучка при различных режимах лазерной обработки. Установлено, что при выращивании кристаллических каналов эллиптической перетяжкой, медленная ось двулучепреломления в центральной части кристаллических каналов зависит от поляризации лазерного излучения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-33-60081, 16-33-01050, 16-03-00541) и Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0009).

#### Список литературы

1. Righini G. C., Chiappini A. Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques //

Optical Engineering. 2014. V. 53. Is. 7. P. 071819 – 071819.

2. А. С. Липатьев, Т. О. Липатьева, С. В. Лотарев, С. С. Федотов, Е. В. Лопатина, В. Н. Сигаев. Особенности кристаллизации лантаноборогерманатного стекла фемтосекундным лазерным пучком // Стекло и керамика. 2016. № 12.

3. J. Cao, L. Mazerolles, M. Lancry, F. Brisset, B. Poumellec. Modifications in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure// J. Optical Society of America - January 2017. - Vol. 34, No. 1

4. J. Cao, B. Poumellec, L. Mazerolles, F. Brisset, A. Helbert, S. Surble, X. He, M. Lancry. Nanoscale phase separation in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser irradiation // J. American Ceramic Society – 2016.

5. K. Veenhuizen, S. McAnany, D. Nolan, B. Aitken, V. Dierolf, H. Jain. Fabrication of graded index single crystal in glass // Scientific reports – 2017.

6. S. Sanna, S. Neufeld, M. Rusing, G. Berth, A. Zrenner, W. G. Schmidt. Raman scattering efficiency in  $\text{LiTaO}_3$  and  $\text{LiNbO}_3$  crystals // J. American Physical Society – 2015.

7. D. Wieboldt, R. Heintz, M. Wall. Fundamentals of Raman Polarization Microscopy // Thermo Fisher Scientific – 2016

УДК 666.3.017

Никитина Ю.О., Попова Н.А., Лукин Е.С.

**СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НАНОПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ РЗЭ****Никитина Юлия Олеговна** студентка 2 курса магистратуры факультета Технология неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва. e-mail: nuo.94@yandex.ru;**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.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20*В результате работы были получены образцы оптической керамики ИАГ, легированные оксидами  $Er^{3+}$  и  $Y^{3+}$  с размером кристаллитов до 15 мкм, изучено влияние ТЭОСа и температуры обжига в вакууме на пористость, плотность и размер кристаллитов.***Ключевые слова:** керамика из ИАГ, влияние ТЭОСа на пористость, плотность и размер кристаллитов, влияние температуры обжига в вакууме на пористость, плотность и размер кристаллитов.**THE SYNTHESIS OF SOLID SOLUTION NANOSTRUCTURED POWDERS YAG DOPED REE OXIDES**

Nikitina Yulya Olegovna, Popova Nelly Alexandrovna, Lukin Evgeniy Stepanovich

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

*As a result of work exemplars of laser ceramics of YAG the doped by  $Er^{3+}$  and  $Y^{3+}$  oxides with a size of crystallites up to 15 microns. The influence TEOS and temperatures of roasting in vacuo on porosity, density and the size of crystal grains is studied.***Keywords:** laser ceramics of YAG; influence of TEOS on porosity, density and the size of crystal grains is studied, influence of temperatures of roasting in vacuo on porosity, density and the size of crystal grains is studied.**Введение**

Прозрачные керамические материалы привлекают внимание исследователей во всем мире из-за потенциальной возможности их применения в качестве активных сред твердотельных лазеров ближнего ИК диапазона [1-5]. Твердотельные лазеры широко используются в промышленности, включая электронную, химическую, медицинскую и военную промышленность. В качестве рабочей среды таких лазеров наиболее часто используют монокристаллы, в частности иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом (Nd:ИАГ). Несмотря на ряд преимуществ по сравнению с аналогами, применение подобного материала ограничено экономическими и технологическими проблемами. Решением стало применение и изготовление поликристаллических лазерных материалов на основе ИАГ. Технология получения керамических лазерных материалов позволяет достигать значимых показателей высокоэффективной лазерной генерации. Леглируемый эрбием иттрий-алюминиевый гранат (Er:ИАГ), лазерный материал, комбинирующий универсальную выходную длину волны и превосходные тепловые и оптические свойства ИАГ.[2] При использовании прозрачных материалов легированных эрбием, в качестве лазерного тела, затрудняется увеличение эффективности лазера. Данный недостаток связан со

спецификой свойств иона  $Er^{3+}$ , а именно наличие трех энергетических уровней лазерной системы и присущее иону низкое поглощение к источнику накачки. Решить данную задачу возможно введя в материал иона  $Yb^{3+}$ , который имеет способность поглощать излучение в диапазоне световой волны 900-1000 нм. Ионы  $Yb^{3+}$ , имеют подобный ионный радиус с ионами  $Y^{3+}$ , поэтому при образовании твердого раствора ионы иттербия замещают ионы иттрия в кристаллической решетки без ее искажения. Поглощённая энергия по механизму Direct Energy (DE) передается от  $^2F_{5/2}$  уровня иона  $Yb^{3+}$  к  $^4I_{11/2}$  уровню иона  $Er^{3+}$ . Таким образом, ионы  $Yb^{3+}$  играют роль дарителя, а ионы  $Er^{3+}$  можно рассматривать как получателей энергии. Это также подразумевает, что энергетическая схема передачи между  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  устойчива с увеличивающейся силой возбуждения [3]

В данной работе керамику из иттрий-алюминиевого граната легированного ионами  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  получали обжигом в вакууме. Исследовали влияние концентрации легантов на фазовый состав, кинетику роста зерен микроструктуру и время измельчения прекурсоров в присутствии спекающей добавки ТЭОСа на плотность, пористость и оптическую прозрачность керамики.

**Экспериментальная часть**

В качестве сырьевых компонентов использовались

коммерческие кристаллогидратные соли высокой чистоты  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$ . Препаратор активированного граната ИАГ получали обратным гетерофазным соосаждением из насыщенного водного раствора этих солей, стехиометрического состава при катионном соотношении  $\text{Y}:\text{Al} = 3:5$ . Полученные гидроксиды  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Al}_5(\text{OH})_z$  измельчали на планетарной мельнице в течение 40 мин, затем термообработывали на воздухе при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Полученные оксиды исследуемых составов измельчали в течение 40 мин на планетарной мельнице. Из полученного порошка одноосным прессованием формовали таблетки диаметром 25 мм. Подготовленные таким способом заготовки прокаливали при температуре  $800^\circ\text{C}$  с выдержкой 4 ч для удаления органических соединений (временной технологической связки) и затем обжигали в вакууме при температуре  $1790^\circ\text{C}$  и  $1830^\circ\text{C}$  с выдержкой 10 ч. После обжига образцы отжигали при  $1550^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 5 ч в воздушной среде для удаления вакансий по кислороду. Образцы полировали до зеркального блеска с обеих сторон алмазными пастами различной зернистости. Полированные образцы подвергали термическому травлению при температуре  $1500^\circ\text{C}$ , для проявления границ зерен. Фотографии микроструктуры порошков прекурсоров получали с помощью автоэлектронной сканирующей микроскопии (TESCAN, модель VEGA 3, Чехия). Фазовый состав в прокаленных порошках

определяли методом РФА (модель D/max2200PC, Rigaku, Япония). Микроструктуру поверхности образцов после термического травления изучали методом оптической микроскопии (FESEM модель S-4800, Hitachi, Япония). Размеры частиц в спеченных образцах оценивали по фотографиям микроструктуры методом секущей (более чем по 400 зернам). Средний размер зерен рассчитывали, умножая среднюю длину секущей на 1,56. Линейное пропускание измеряли с помощью спектрофотометра ближнего ИК, видимого и УФ диапазона (модель Cary-5000, Varian, США).

### Результаты и обсуждения

Размер частиц наноструктурированных порошков гидроксидов (рис. 1) составляет 76-96 нм, габитус частиц близкий к шарообразной форме. Полученные порошки термообработывали на воздухе при температуре  $1100^\circ\text{C}$ , с целью получения оксидов исследуемых составов. Все полученные образцы, согласно рентгенофазовому анализу (рис. 2) являются однофазными и обладают структурой граната.

В качестве спекающей добавки во все порошки вводили ТЭОС (ТУ 2435-419-05763441-2003) в количестве 0,08 масс%. ТЭОС вводили на различных технологических стадиях для изучения влияния на плотность и пористость: 1) при измельчении гидроксидов (время измельчения 30 мин, 60 мин, 90 мин); 2) при измельчении оксидов (время измельчения 30 мин, 60 мин, 90 мин).

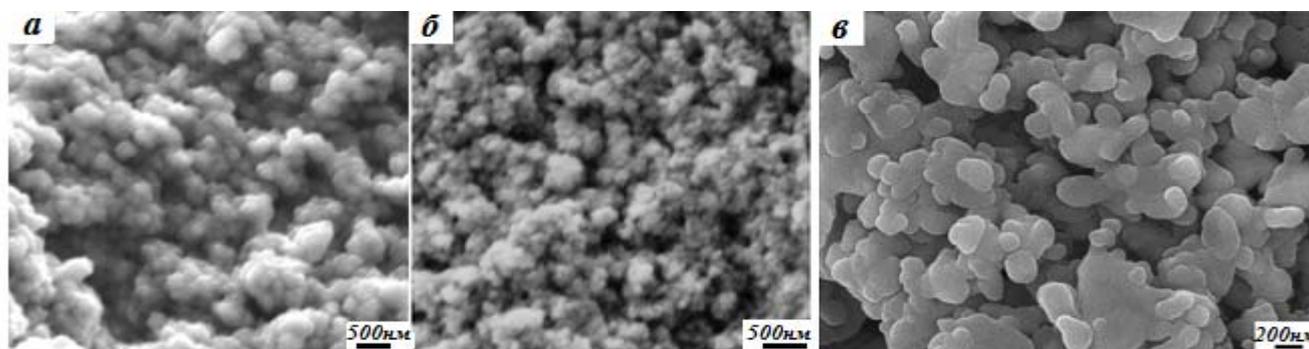


Рис. 1. Фотографии микроструктуры порошков  $(\text{Y}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Al}_5(\text{OH})_z)$  а)  $x=0,45, y=0,15$ ; б)  $x=0,6, y=0,09$ ; в) шихта ИАГ:  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ :

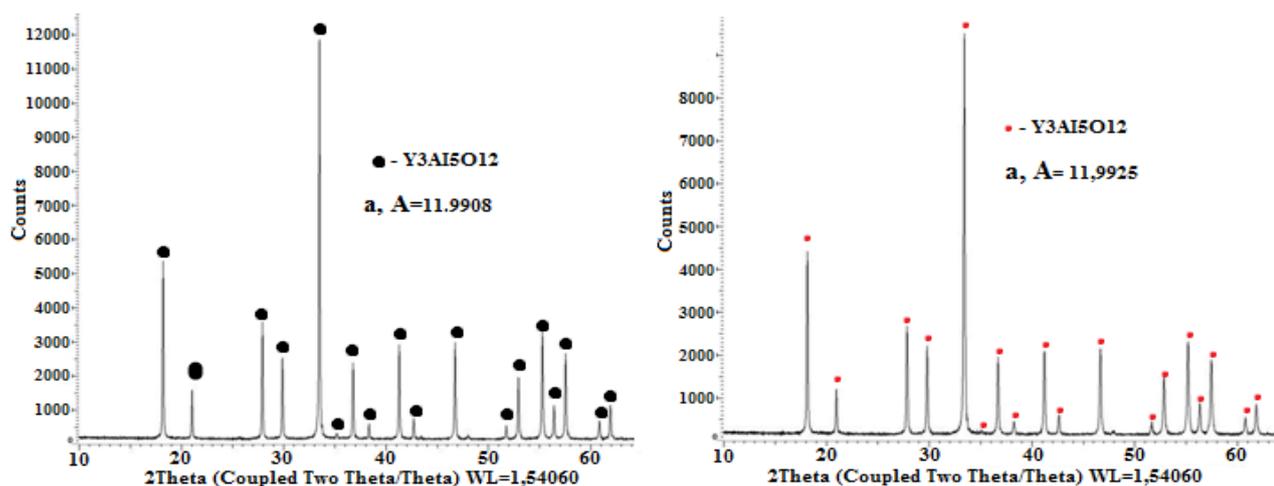


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ оксидов 15 ат%  $\text{Yb}^{3+}$ ; 5 ат%  $\text{Er}^{3+}$ : ИАГ (слева) чистый, (справа) с ТЭОСом.

Порошки оксидов, в которые ТЭОС вводили при измельчении гидроксидов однофазны, со структурой граната. (Рис.2) Следовательно ТЭОС не изменяет фазовый состав и не нарушает стехиометрию. Результаты расчетов пористости и плотности представлены в таблицах 1 и 2. Для образцов наблюдается снижение пористости при уменьшении продолжительности измельчения.

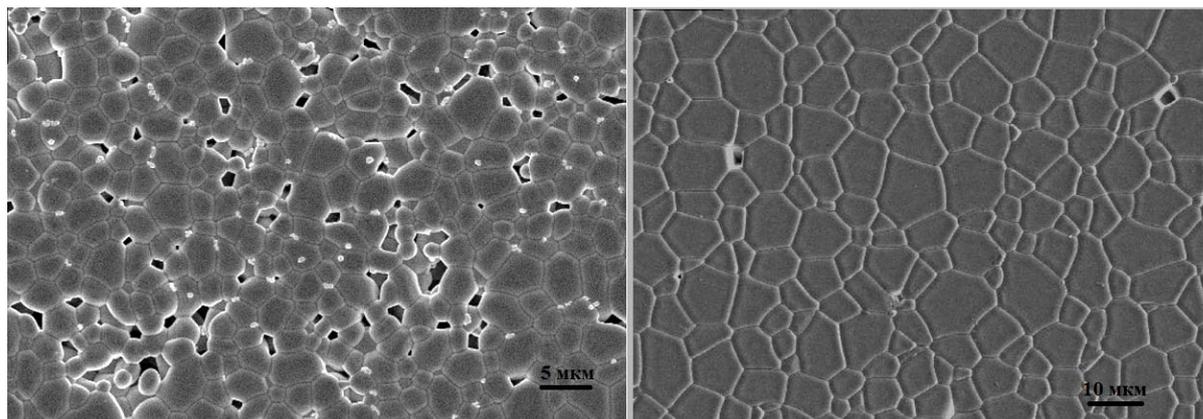
На рис.3 представлены микрофотография поверхности образцов состава 15 ат% Yb<sup>3+</sup>; 5 ат% Er<sup>3+</sup>:ИАГ спеченных в вакууме при температурах 1790°C и 1830°C с выдержкой в течение 10 ч. Из представленных данных следует, что с увеличением температуры обжига происходит рост кристаллов и удаление пор.

**Таблица 1. Плотность и пористость образцов с добавкой (ТЭОС), введенной при измельчении гидроксидов.**

T <sub>обж</sub> =1790°C						T <sub>обж</sub> =1830°C					
Время измельчения, мин											
30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90
ρ <sub>с</sub> , г/см <sup>3</sup>			П, %			ρ <sub>с</sub> , г/см <sup>3</sup>			П, %		
20 ат% Yb <sup>3+</sup> ; 3 ат% Er <sup>3+</sup> :ИАГ											
4,97	4,95	4,95	0,13	0,21	0,43	4,94	4,92	4,93	0,18	0,12	0,13

**Таблица 2. Плотность и пористость образцов с добавкой (ТЭОС), обожженных при температуре 1830°C.**

ρ <sub>с</sub> , г/см <sup>3</sup>						П, %					
при измельчении гидроксидов						при измельчении оксидов					
Время измельчения, мин											
30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90
20 ат% Yb <sup>3+</sup> ; 3 ат% Er <sup>3+</sup> :ИАГ											
4,94	4,92	4,93	0,18	0,13	0,12	4,99	4,93	4,96	0,01	0,05	0,45
20 ат% Yb <sup>3+</sup> ; 1 ат% Er <sup>3+</sup> :ИАГ											
	4,92	4,87		0,08	0,04		4,94	4,944		0,01	0,03



**Рис. 3. Микрофотография поверхности образца состава 15 ат% Yb<sup>3+</sup>; 5 ат% Er<sup>3+</sup>:ИАГ (слева) T<sub>обж</sub> =1790°C (справа) T<sub>обж</sub> =1830°C**

Материал, полученный обжигом при температуре 1790°C (рис. 3, слева), имеет открытые межкристаллические поры, которые образовывали полости диаметром больше размера кристаллов. Средний размер кристаллов в данных образцах составлял около 5-7 мкм. При увеличении температуры до 1830°C (рис. 3, справа) поры уменьшаются, а размер кристаллов увеличивается до 10-15 мкм.

#### Заключение

Установлено, что введение ТЭОСа при измельчении гидроксидов не влияет на фазовый состав и стехиометрию граната. С увеличением времени измельчения увеличивается пористость, образцы всех исследуемых составов, в которые ТЭОС введен в течении 30 минут обладают наименьшей пористостью. 0,18% и 0,13% для 20 ат% Yb<sup>3+</sup>; 3 ат% Er<sup>3+</sup>:ИАГ. Средний размер кристаллов

увеличивается, а пористость уменьшается при повышении температуры обжига в вакууме.

#### Список литературы

1. K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths // North-Holland Publishing Company. – 1979. – p. 276-290.
2. Wangliang Sun, Jun Yi, Lili Miao, Jiang Li, Tengfei Xie, Chujun Zhao, Yubai Pan, Shuangchun Wen. Nonlinear optical responses of erbium-doped YAG ceramics // Optical Materials. – 2016. – v. 57. – p. 231 – 235.
3. Jun Zhou, Wenxin Zhang, Tongde Huang, Liang Wang, Jiang Li, Wenbin Liu, Benxue Jiang, Yubai Pan, Jingkun Guo. Optical properties of Er, Yb co-doped YAG transparent ceramics // Ceramics International. – 2011. - v. 37. – p. 513- 519.

УДК 666.32, 666.3.047

Пирогова Е.С., Захаров А.И.

## ТЕРМООБРАБОТКА ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ НАГРЕВОМ МАЙОЛИКОВОЙ МАССЫ

**Пирогова Елена Станиславовна**, студентка 1 курса магистратуры факультета Химическая технология РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва; e-mail: lena27-02@mail.ru;

**Захаров Александр Иванович**, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой Общая технология силикатов 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 работы изучали изменение характеристик структуры полуфабрикатов из майоликовой массы в результате СВЧ-нагрева. Исследовали изменения массы, усадки, плотности и структуры образцов. После микроволновой термообработки структура становится более плотной с меньшим размером частиц, происходит частичное удаление кристаллизационной воды.*

**Ключевые слова:** глина, высокочастотная сушка.

## HEAT EXTRACTION BY HIGH-FREQUENCY HEATING MAYOLIC MASS

Pirogova E. S., Zakharov A. I.

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

*Changes in the characteristics of the structure of semifinished products from majolica mass as a result of microwave heating were studied in the work. The changes in mass, shrinkage, density and structure of the samples were studied. After microwave heat treatment, the structure becomes denser with a smaller particle size, a partial removal of the crystallization water takes place.*

**Key words:** clay, high-frequency drying.

Применение СВЧ энергии в технологических целях началось около 70 лет назад. Бытовые СВЧ печи вошли в наш быт и заняли постоянное место на наших кухнях, однако стремление создать новые материалы и модифицировать уже известные приводят исследователей к созданию новых технологий и использованию уже известных в нетрадиционных сферах. Одной из таких перспективных сфер является использование СВЧ нагрева для реализации высокотемпературной термообработки.

Обработка материалов с помощью СВЧ демонстрирует большое количество перспективных преимуществ по сравнению с традиционными технологиями нагрева, например, улучшенное качество изделия, сокращение временного интервала управления процессом, экономию энергии и затрат на энергию благодаря более высокому КПД, снижению уровня загрязнения окружающей среды, незначительные расходы по содержанию оборудования и более высокую гибкость установки.

Под СВЧ-нагревом понимают процесс, в котором энергия с частотой от 300 МГц до 300 ГГц проникает в нагреваемый материал в качестве электромагнитной волны с длиной волны в диапазоне от 1 м до 1 мм, а затем преобразуется в тепло [1]. Одним из перспективных направлений применения СВЧ-обработки является ее

использование в технологии керамики, в которой сушка занимает значительное место.

Для технологии керамики глины являются основным природным сырьем, используемым для производства материалов различного назначения. Глины отбирают главным образом на основе химического и минералогического состава. При сушке глиняных полуфабрикатов учитывать, что в формовке имеются большие перепады влагосодержания по объему, поэтому в неоднородных полях температуры и влагосодержания могут возникнуть механические напряжения, способные разрушить образец. Использование СВЧ-излучения способствует равномерному прогреву образца, и удалению влаги, поскольку сушка начинается с центральной части. Это создает благоприятные температурные условия, совпадают по направлению градиенты температуры, концентрации и давления, что ускоряет выход паров воды [2].

В работе [3] обработка полем СВЧ вызывала формирование в тонкой глинистой фракции особых структур алюмосиликатов и сопровождалась изменением технологических характеристик (приращения, текучести шликера и прочности образцов материала). Причем, при добавлении в силикатную композицию наноразмерного алюмооксидного модификатора эффект от СВЧ

обработки значительно усиливался. При обработке полем СВЧ и добавлении нано - модифицирующей добавки активизировались процессы на границе раздела  $Al_2O_3-SiO_2$ , деформировались поверхностные силоксановые группы у кварца и кварцевых пластин алюмосиликатного каркаса минералов бентонитовой глины, происходила переориентация зарядов, что способствовало образованию ассоциатов.

В работе [4] образцах в образцах глин, обработанных полем СВЧ, наблюдалось увеличение объема структурообразующих высокодисперсных кристаллитов размером в несколько десятков нанометров по сравнению с массами без обработки СВЧ. Эти образцы показали наибольшую прочность.

Целью работы было исследование влияния СВЧ-нагрева на структуру и характеристики образцов из майоликовой массы.

Была использована майоликовая масса марки БСТ-1 (химический состав, %:  $SiO_2$  - 63,0,  $Al_2O_3$  - 14,6,  $Fe_2O_3$  - 1,2,  $TiO_2$ -0,75,  $CaO$  - 4,5,  $MgO$  - 2,3,  $K_2O$  - 2,2,  $Na_2O$ - 0,6, прочее - 10,85). По данным петрографии масса содержит монтмориллонит с примесями каолинита, кварц и полевые шпаты. По диаграмме Августиника масса относится к легкоплавким глинам, пригодным для производства кирпича.

Образцы в виде балок размерами 28x10x9 мм изготавливали способом пластического формования.

После формования образцы предварительно сушили конвективным способом в сушильном шкафу до постоянной массы.

Непрерывную усадку образцов определяли на приборе NETZSCH со скоростью 35 градусов в минуту (рисунок 1). Полученная зависимость типична для глинистых масс и содержит диапазоны расширения (до 1,06 %) из-за наличия в массе кварца. Общая усадка составила 1,28 %.

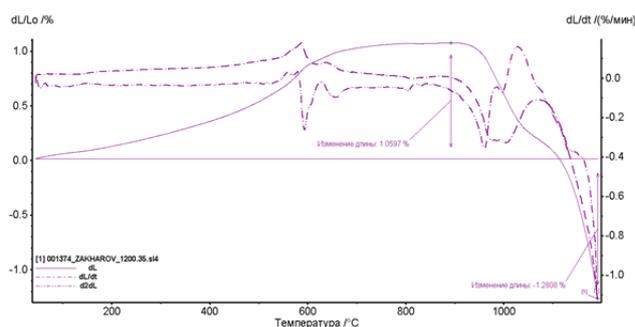
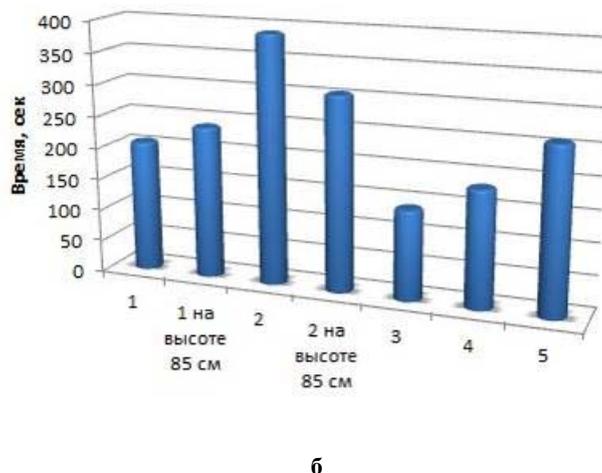
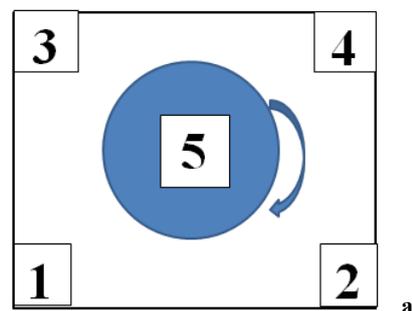


Рис. 1. Кривая усадки образцов

Для проведения СВЧ-термообработки была изготовлена теплоизоляционная ячейка. Для выбора материалов ячейки провели эксперименты с

использованием каолиновой ваты, являющейся одним из самых распространенных теплоизоляционных материалов при обжиге [5] и кварцевого стакана, являющегося прозрачным для волн и хорошим изолятором [6]. Наилучший результат был получен с применением каолиновой ваты и кварцевого стакана: за 40 минут термообработки ячейка нагрелась до 50 °С, усадка образцов составила до 2,17 %.

Для выбора наилучшей области в микроволновой установке провели эксперименты по ее картированию. Емкость с 40 мл воды последовательно помещали в разные места микроволновой печи (рисунок 2 а) и нагревали до температуры кипения. На рисунке 2, б представлены результаты измерений в виде времени нагрева емкости в разных местах печи.



б

Рис. 2. Картирование СВЧ – печи: а – схема областей проведения экспериментов по картированию установки, б – результаты картирования установки

Для определения усадки образцов через фиксированные промежутки времени определяли их размеры. По полученным данным строили зависимость усадки образцов от времени (рисунок 3). В целом график соответствует графику, приведенному на рисунке 1.

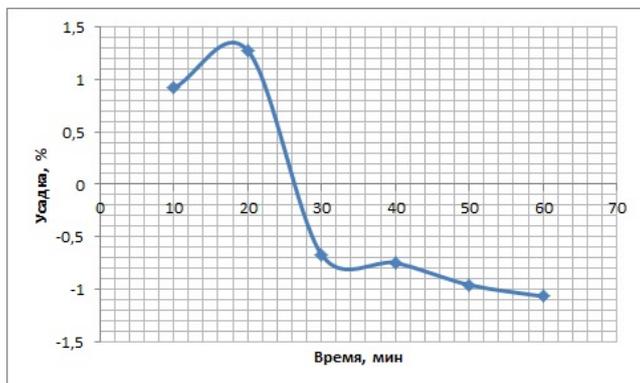


Рис. 3. Зависимость усадки образцов от времени

Исследование микроструктуры образцов (рисунок 4) проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе марки «Jeol» в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева.

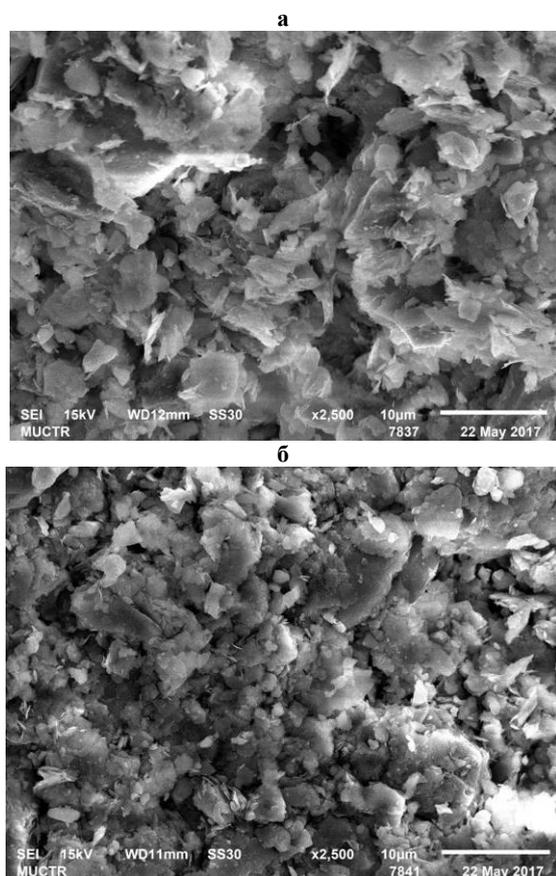


Рис. 4. Результаты исследования микроструктуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии: а – до микроволнового нагрева, б – после микроволнового нагрева

В результате исследования микроструктуры образцов методами петрографии и сканирующей электронной микроскопии установили, что после СВЧ-нагрева структура образца становится более плотной, размер глинистых агрегатов уменьшается, происходит частичное удаление кристаллизационной воды.

Микроволновая термообработка приводит к уплотнению структуры образцов из майоликовой массы. Применение СВЧ-нагрева перспективно для предварительной обработки керамических полуфабрикатов с целью уплотнения структуры, уменьшения усадки и увеличения трещиностойкости полуфабриката.

### Список литературы

1. Огурцов, К. Н. Высокотемпературные СВЧ электротехнологии / К. Н. Огурцов, Д. Д. Давыдов // Вестник СГТУ – Выпуск № 2 (66) – 2012
2. Di Zhang. Synthesis of clay minerals / Di Zhang, Chun-Hui Zhou, Chun-Xiang Lin, Dong-Shen Tong, Wei-Hua Yu // Applied Clay Science. - 2010. - Volume 50, Issue 1. - Pages 1 - 11.
3. Женжурист И. А. Перспективы микроволнового инициирования фазообразования в технологии низкотемпературного спекания алюмосиликатной керамики / Женжурист И. А. // инновационные исследования: проблемы внедрения результатов и направления развития: сборник статей Международной научно - практической конференции. – 2017. – Часть 2. – с. 24-28.
4. Lisiane N.L. Santana. Microstructure development in clays upon heat treatment: Kinetics and equilibrium / Lisiane N.L. Santana, Josileido Gomes, Romualdo R. Menezes, Gelmires A. Neves, Helio L. Lira, Ana M. Segadães // Applied Clay Science. - 2017. - Volume 135. - Pages 325 – 332
5. Дёмин Е.Н. Основные принципы выбора теплоизоляционных материалов при высоких температурах эксплуатации // СпецОгнеупорКомплект, г. Екатеринбург. Апрель 2010. URL: [http://www.spetsogneupor.ru/stati/stati\\_05-teplo-silikat.htm](http://www.spetsogneupor.ru/stati/stati_05-teplo-silikat.htm) (дата обращения: 22.05.17).
6. Стенд для исследований по СВЧ нагреву и превращению веществ [Препринт] / А. В. Аржанников [и др.]. - Новосибирск: ИЯФ им. Г. И. Будкера СО РАН, 2004. - 12 с.

УДК 666.189.242

Пианзина К.И., Шахгильдян Г.Ю., Степко А.А., Натыров А.Н., Сигаев В.Н.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА С КОНТРОЛИРУЕМЫМ РАЗМЕРОМ ПОР ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ

<sup>1</sup>Пианзина Ксения Ивановна, магистрант 2 курса Института материалов современной энергетики на нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

<sup>1</sup>Шахгильдян Георгий Юрьевич, к.х.н., ведущий инженер Международного Центра Лазерных Технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

<sup>1</sup>Степко Александр Александрович, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

<sup>2</sup>Натыров Алексей Николаевич, научный сотрудник ФГБНУ ВНИИСБ и ООО "НПФ Синтол", Россия, Москва;

<sup>1</sup>Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва; e-mail: 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>Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной биотехнологии (ФГБНУ ВНИИСБ), ООО "НПФ Синтол" Москва, Россия  
127550 Москва, ул. Тимирязевская, д. 42

*В работе представлены результаты получения нанопористого СРГ-стекла со средним размером пор 100 нм и размером частиц 100 мкм. Произведена химическая функционализация стекла и показана эффективность его использования в качестве твердофазного носителя при синтезе олигонуклеотидов длиной до 100 звеньев по сравнению с зарубежными аналогами.*

**Ключевые слова:** нанопористые стекла, стекла с контролируемым размером пор, СРГ, синтез олигонуклеотидов

## SYNTHESIS AND FUNCTIONALIZATION OF NANOPOROUS GLASS WITH CONTROLLED POROSITY FOR THE SOLID-PHASE SYNTHESIS OF OLIGONUCLEOTIDS

Piyanzina K.I.<sup>1</sup>, Shakhgildyan G. Yu.<sup>1</sup>, Stepko A.A.<sup>1</sup>, Natyrov A.N.<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>All-Russia Research Institute of Agriculture Biotechnology, SYNTOL LLC, Moscow, Russia

*Controlled porous glass (CPG) was synthesized. The medium pore size was 100 nm and particle size was above 100 μm. The chemical functionalization of glass has been performed. It was shown that functionalized CPG is excellently suited for the synthesis of oligonucleotides up to 100 bases in length.*

**Keywords:** porous glass, controlled porous glass, CPG, oligonucleotides synthesis.

К пористым стеклам преимущественно относятся продукты селективного травления в кислоте двухфазных натриевоборосиликатных стекол. К нанопористым относят материалы со средним размером пор 1-100 нм, для расширения пор нанопористые стекла подвергают дополнительной обработке раствором щелочи, что позволяет получать пористый материал со средним диаметром пор до 500 нм.

Пористые стекла всегда играли важную роль в промышленности, порошки пористых стекол использовались в качестве адсорбентов для очистки технических масел, органических растворителей, керосина,  $CCl_4$ , извлечения радионуклидов, осушения низкомолекулярных жирных кислот и т.д.[1-2].

Особое место нанопористые стекла занимают в области медицины и биотехнологий ввиду своих уникальных свойств [3]. Для использования в

области биотехнологий применяют порошковые стекла СРГ (стекло с контролируемым размером пор), впервые они были введены в хроматографическую практику в 1965 г. [4]. Их применяют для газопроницающей хроматографии (в водных растворах) белков, вирусов, углеводов, компонентов нуклеиновых кислот; фракционирования (в органических растворителях) синтетических полимеров, а также в качестве инертных носителей для жидкостной распределительной хроматографии и носителей биоспецифических сорбентов для аффинной хроматографии.

В начале 70-х годов 20 века был предложен способ твердофазного синтеза олигонуклеотидов (относительно коротких фрагментов нуклеиновых кислот с заданной химической структурой), который предполагает использование ненабухающего твердофазного носителя. Наиболее часто

используемым носителями для подобного синтеза в мировой практике стало стекло СРG [5].

Главной характеристикой СРG является диаметр пор, который может быть равным от 7 до 400 нм, при этом поры весьма однородны по размеру (отклонение составляет  $\pm 10\%$  для 80% пор). Для того, чтобы сделать такой носитель пригодным для синтеза олигонуклеотидов, его обрабатывают аминопропильными силанами, получая функционализированное СРG.

Размер пор СРG и их разброс являются важнейшими свойствами, от которого зависят две ключевые характеристики синтеза: масштаб, определяемый числом активных функциональных групп на единицу массы носителя, и максимальная длина синтезируемого олигонуклеотида. Существенной проблемой в синтезе олигонуклеотидов на СРG является низкая функциональная нагрузка при синтезе олигонуклеотидов с длиной более 100 оснований, нагрузка таких СРG находится на уровне 30 мкмоль/г, в то время как для адекватной работы современных высокопроизводительных олигонуклеотидных синтезаторов нагрузка должна быть не менее 100 мкмоль/г.

Производство СРG-стекол в России отсутствует, главными производителями являются страны ЕС и США. В то же время потребность в это материале постоянно увеличивается, рост биотехнологического сектора промышленности России обуславливает необходимость производства СРG-стекол в России. В связи с этим в данной работе поставлена задача получения СРG-стекол по технологии химического травления ликвирующих натриевоборосиликатных стекол, эффективность которых для синтеза олигонуклеотидов не уступает или даже превышает эффективность промышленных зарубежных аналогов компании Vitra Bio: PGSucDMTr-dT 1000A и CPGLCAA DMTr-dT 1000A.

Порошок нанопористого стекла был получен на основе ликвирующего натриевоборосиликатного стекла мольного состава, %: SiO<sub>2</sub>- 68, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27, Na<sub>2</sub>O-4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1. Процесс получения включал в себя следующие стадии: многостадийная термообработка, химическое травление и помол до фракции 100±10 мкм. После термообработки образцы обрабатывались раствором NaOH для вскрытия дефектов поверхности. Затем промывались дистиллированной водой и травились в 3Н растворе HCl для образования развитой сквозной пористой структуры. Для увеличения размеров пор до нужных значений после кислотного травления образцы подвергались травлению в 0,5Н растворе NaOH. Затем образцы промывались большим объемом дистиллированной воды и сушились, после чего измельчались в механической ступке и просеивались. Отбиралась фракция с размером частиц от 90 до 110 мкм.

Полученный порошок нанопористого стекла отобранной фракции был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 1а видна типичная для нанопористого стекла

структура, характеризующаяся наличием сквозных взаимопроникающих пор. Средний размер пор по данным СЭМ составил 94 нм (рис. 1б), при этом разброс по размерам был минимальный, более 80% составлял размер пор 100±20 нм. Для СРG-стекол компании Vitra Bio разброс по размеру пор примерно тот же: 98±25 нм.

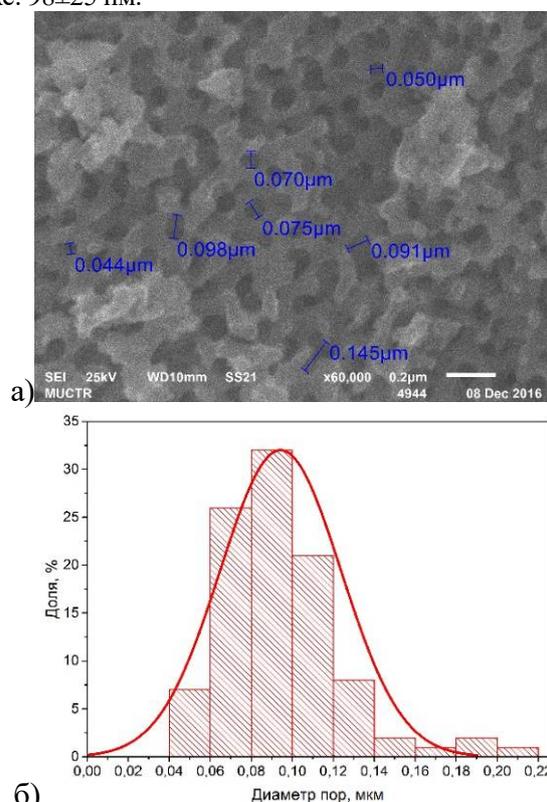


Рис.1. а) - Снимок СЭМ порошка синтезированного нанопористого стекла, б)-соответствующая снимку кривая распределение пор по размерам.

Для проверки применимости разработанных СРG-стекол в качестве твердофазных носителей для синтеза олигонуклеотидов была проведена их химическая функционализация. Перед функционализацией порошок обрабатывали 2Н раствором HCl и дегазировали, затем отфильтровывали, промывали и высушивали. Процесс функционализации заключался в обработке СРG-стекол 3-аминопропилтриэтоксисиланом в толуоле. Объем полезной загрузки СРG определялся по реакции с пикриновой кислотой. Для этого порошок СРG-стекол был погружен в смесь пикриновой кислоты и изопропанола, после чего промыт изопропанолом, отфильтрован и обработан водным раствором аммиака. Потраченный объем (фильтрат) системы аммиак-вода собирали в мерную пробирку и измеряли оптическую плотность раствора на длине волны 358 нм. Расчет объема полезной загрузки осуществляли по формуле:

$$L = \frac{1000 \cdot V \cdot d \cdot Abs}{\epsilon \cdot m}, (1)$$

где  $L$  – загрузка, мкмоль/г;  $V$  – объем раствора, мл;  $d$  – разбавление;  $Abs$  – оптическая плотность на длине волны 358 нм;  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции;  $m$  – масса навески, мг. По расчету объем загрузки составил

74,5 мкмоль/г, что находится на одном уровне с имеющимися аналогами.

На полученном порошке СРГ-стекла (обозначен СРГ-РХТУ), а также на импортных СРГ, имеющихся на рынке (обозначены СРGSucDMT и СРGLCAADMT), были проведены синтезы олигонуклеотидов с разной длиной цепи от 20 до 100 нуклеотидов. Анализ эффективности синтеза олигонуклеотидов заданной длины на различных СРГ-стеклах был проведен при помощи метода электрофореза в полиакриламидном геле. Под действием электрического поля происходит разделение олигонуклеотидов в зависимости от молекулярного веса и длины образца вследствие их различной подвижности в геле, в результате чего можно определить выход целевых олигонуклеотидов. Визуализация геля производится под УФ-лампой. Этот метод детектирования позволяет различить олигонуклеотиды, отличающихся на 1 нуклеотид. На рисунке 2а представлены фотографии участков полиакриламидных гелей олигонуклеотидов, синтезированных на различных СРГ-стеклах. На снимке видно, что степень локализации контрастного пятна (которое характеризует количество олигонуклеотидов заданной длины) близка для всех образцов СРГ-стекол при синтезе олигонуклеотидов с длиной цепи до 80 ед. В то же время, при синтезе олигонуклеотидов с длиной 100 ед. пятно для образца СРGSucDMT размывается практически полностью, что говорит о минимальном выходе олигонуклеотидов заданной длины, в то время как образец СРГ-РХТУ, синтезированный в данной работе, также, как и аналог СРGLCAADMT, демонстрирует сохранение контрастности пятна.

Для количественного определения результатов проведенного синтеза подсчитан выход полученных олигонуклеотидов с разной длиной цепи на различных СРГ-стеклах. Зоны олигонуклеотидов целевой длины были вырезаны из геля, и выделены методом элюции, после чего была измерена концентрация с использованием УФ-спектрофотометра при длине волны 260 нм (в области максимального поглощения олигонуклеотидов). На рис. 2б представлены диаграммы количеств олигонуклеотидов с разной длиной цепи, синтезированных на различных СРГ-стеклах. Видно, что образец, синтезированный в данной работе, продемонстрировал степень выхода, не уступающую западным аналогам.

Дальнейшие исследования будут связаны с разработкой СРГ-стекол, обеспечивающих повышенный выход олигонуклеотидов. Успех в этом направлении позволит решить вопрос импортозамещения СРГ-стекол и будет способствовать развитию отечественных биотехнологий.

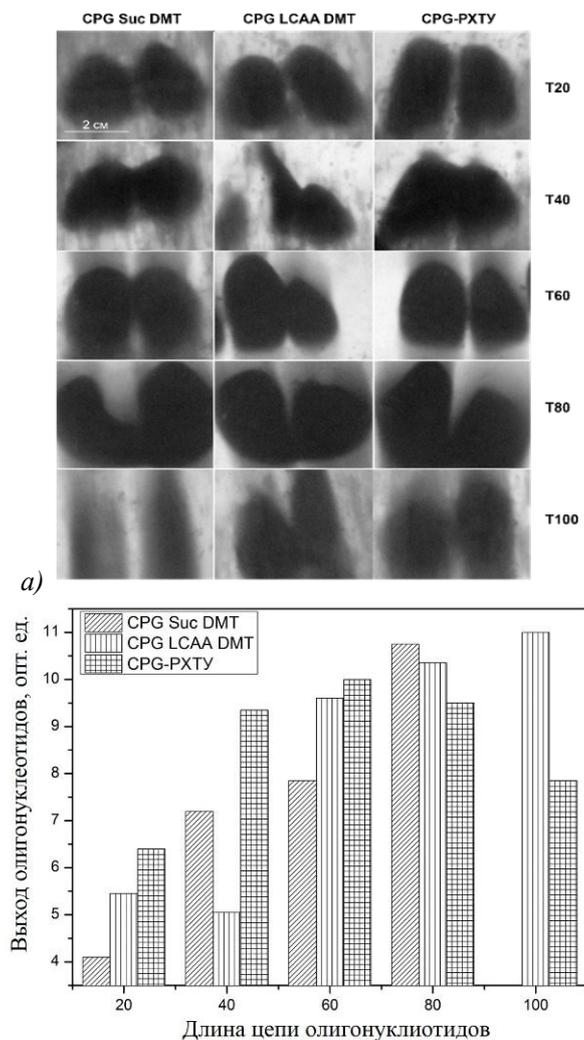


Рис.2. а) Фотографии участков полиакриламидных гелей олиготимидилатов с разной длиной цепи Т (20-100), синтезированных на различных СРГ-стеклах, после электрофоретического разделения б) диаграммы количеств олигонуклеотидов с разной длиной цепи, синтезированных на различных СРГ-стеклах.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0009).

#### Список литературы

1. Варшал Б. Г., Мазурин О. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. – " Наука," Ленинградское отд-ние, 1991.
2. Вензель Б. И., Роскова Г. П., Цехомская Т. С. Пористые стекла: процесс образования, структура и некоторые свойства //Физикохимия силикатов и оксидов.—СПб.: Наука. – 1998. – С. 199-216.
3. Mazilu C.J. Optoelectronics and advanced mat. – 2007. – Vol. 9, № 7.–P. 2036-2040.
4. Haller W., Nature, 1965, v. 206, No. 4985, p. 693-696.
5. Guzaev A.P. Current Protocols in Nucleic Acid Chemistry. — Wiley, 2013

УДК 666.221.6

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

## ОДНОСТАДИЙНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЦИНКОФOSФАТНЫХ СТЕКЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДОВОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

**Попова Виктория Витальевна**, обучающийся 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.

**Шахгильдян Георгий Юрьевич**, к.х.н., ведущий инженер Международного Центра Лазерных Технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**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.

**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 кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: vlad.sigaev@gmail.com

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

*В работе представлены результаты микромодифицирования цинкофосфатных стекол с различным содержанием серебра фемтосекундным лазерным пучком. Показана возможность одновременного формирования плазмонных наночастиц и люминесцентных нанокластеров серебра в облученных зонах без дополнительной термообработки. Установлено влияние параметров лазерного излучения и состава стекла на размер формирующихся микрообластей, содержащих наночастицы и нанокластеры серебра. Данное исследование является перспективным для разработки новых технологий в области плазмоники и сверхплотной оптической памяти.*

**Ключевые слова:** цинкофосфатное стекло, фемтосекундный лазер, нанокластеры серебра, наночастицы серебра, люминесценция, поверхностный плазмонный резонанс

## ONE-STEP FORMATION OF SILVER NANOCCLUSERS AND NANOPARTICLES IN ZINC-PHOSPHATE GLASSES BY FEMTOSECOND LASER IRRADIATION

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

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

*The paper presents the results of a study of micromodification of zinc-phosphate glasses with different silver content by femtosecond laser beam. The possibility of simultaneous formation of plasmonic silver nanoparticles and luminescent silver nanoclusters in irradiated zones without additional heat treatment is shown. The influence of laser radiation parameters and glass composition on the size of formed microregions, containing silver nanoparticles and nanoclusters, are established. This study is promising for developing new technologies in the field of plasmonics and superdense optical memory.*

**Key words:** zinc-phosphate glass, femtosecond laser, silver nanoclusters, silver nanoparticles, luminescence, surface plasmon resonance

В настоящее время наноразмерные частицы благородных металлов (Au и Ag) являются объектами повышенного интереса в различных областях науки, особый интерес они представляют для передовых областей фотоники. Это обусловлено их уникальными оптическими свойствами, которые зависят от размеров и могут изменяться в широких пределах [1]. Формирование подобных объектов в оптически прозрачных средах, а именно в стеклах, позволяет получать принципиально новые и уникальные материалы, которые находят широкое применение в фотонике, интегральной оптике и новых способах хранения информации [2]. Так, одним из направлений в развитии многомерной оптической памяти является фемтосекундное лазерное модифицирование,

позволяющее формировать люминесцентные нанокластеры серебра нанометрового масштаба в цинкофосфатном стекле. Однако сформировать плазмонные наночастицы в таких стеклах удавалось лишь после их термообработки [3]. Цинкофосфатные стекла представляют практический интерес благодаря их способности содержать фоточувствительные частицы, такие как серебро, в сравнительно больших концентрациях. Ранее нами было показано, что под действием фемтосекундных лазерных импульсов возможно локально сформировать микрообласти, обладающие и люминесценцией, и двулучепреломлением. Это является важным шагом на пути к реализации процесса многомерной записи данных при кодировании более четырех битов

информации путем варьирования параметров микрообластей [4]. В данной работе мы показали возможность одновременного формирования люминесцентных нанокластеров и плазмонных наночастиц серебра в сформированных лазерным излучением микрообластях без дополнительной термообработки и изучили свойства микрообластей в зависимости от различных параметров лазерного пучка.

В качестве стеклообразующей системы для проведения исследований была выбрана цинкофосфатная система с оптимизированным для стеклообразования содержанием оксида цинка и фосфора, в которую вводилось различное содержание оксида серебра:  $x\text{Ag}_2\text{O}; (100 - x) \cdot [57\text{ZnO}; 43\text{P}_2\text{O}_5]$ , где  $x = 1, 4, 8, 16$  мол.%, обозначенные в соответствии с содержанием оксида серебра как PZA-1, -4, -8, -16. Столь высокое содержание оксида цинка приводит к встраиванию цинка в структуру стекла и образованию плотной связи цинкофосфатных цепочек в плоскости, что обеспечивает гибкость структуры и возможность введения оксида серебра в сравнительно высоких концентрациях. Варку стекол осуществляли в лабораторной электрической печи шахтного типа с SiC нагревателями при температуре  $1200^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 2 часов. Выработка стекломассы производилась в предварительно подогретую металлическую форму, после чего отливки отправлялись на отжиг при температуре  $325^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Синтезированные стекла характеризуются низкими значениями температуры стеклования  $T_g$  [5], что позволяет минимизировать образование дефектов стекла при осуществлении фемтосекундного лазерного наноструктурирования. Для проведения эксперимента по лазерному облучению были получены образцы синтезированных стекол в виде плоскопараллельных пластин, которые подвергались воздействию фемтосекундного лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd.) с длиной волны излучения 1030 нм, частотой следования импульсов 100 кГц и длительностью импульса 600 фс. Диапазон энергий импульсов, в котором осуществляли облучение – 18-144 нДж, число импульсов варьировалось от  $1,25 \cdot 10^5$  до  $10 \cdot 10^5$  при фокусировке пучка на глубину 100 мкм от поверхности.

В результате облучения образцов серии PZA были получены кольцевидные микрообласти, форма которых обусловлена Гауссовым распределением интенсивности лазерного излучения. При наблюдении в оптический микроскоп заметно, что области окрашены в желтый цвет, изучение областей с помощью флуоресцентного микроскопа (Olympus BX41TF, режим регистрации люминесценции в диапазоне более 420 нм при  $\lambda_{\text{возб}}=330-385$  нм) демонстрирует люминесценцию сформированных областей в видимом диапазоне (рис.1а). Увеличение числа и энергии импульсов, а также молярного содержания оксида серебра приводят к увеличению размеров образующихся микрообластей, что объясняется большим локальным нагревом стекла и, следовательно, распространению тепловой диффузии от центра микрообласти на большие расстояния. На

рис. 1б показано изображение поперечного сечения микрообластей, сформированных при разной энергии импульсов (50-150 нДж) в образце PZA-8: увеличение энергии также приводит к увеличению линейных размеров модифицированной области. Анализ изображений с поверхности и с поперечного сечения показывает, что сформированные микрообласти представляют собой каплевидные структуры, вытянутые в объеме стекла вдоль направления лазерного пучка.

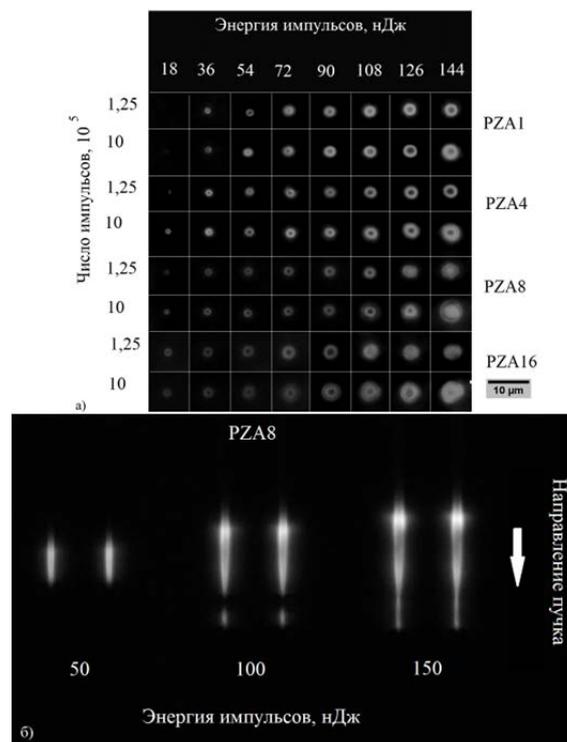


Рис.1 – Изображение сформированных микрообластей в синтезированных стеклах, полученное с помощью флуоресцентного микроскопа ( $\lambda_{\text{возб}}=340-380$  нм) а) вид сверху, б) вид сбоку (поперечное сечение) образца PZA-8

Изображение с ПЭМ (Titan 80-300 S/TEM, FEI) крупного плана стенки цилиндрической структуры, сформированной в образце PZA-4 при  $1,25 \cdot 10^5$  импульсов и энергии импульса 100 нДж, приведено на рис. 2а. На рисунке видно, что она состоит из наночастиц с широким распределением по размерам (от 2 до 30 нм). Элементный анализ рассмотренной области приведен на рис. 2б, на энергодисперсионном спектре заметны аналитические линии серебра, что подтверждает формирование наночастиц серебра в стекле.

Более того, были изучены оптические свойства областей, облученных лазерным излучением, для этого в объеме образца стекла PZA-4 на глубине 45 мкм была сформирована площадка (при частоте следования импульсов 100 кГц и энергии 73 нДж), с помощью микроспектрофотометра были записаны спектры поглощения и люминесценции.

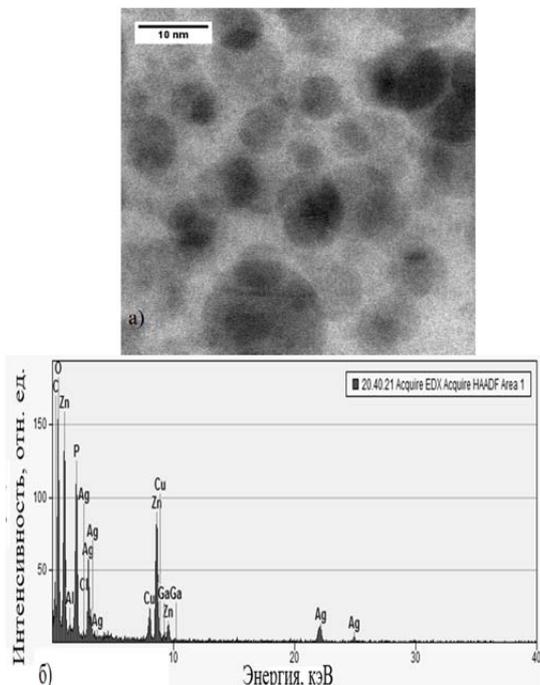


Рис.2 а) Изображение наночастиц серебра, сформированных в микрообласти образца стекла PZA-4, полученное с помощью ПЭМ; б) Результаты химического анализа области с рис. а) методом энергодисперсионной спектроскопии

На рис. 3а. приведен спектр поглощения, полученный вычитанием спектров облученной и необлученной области, спектр демонстрирует полосу с максимумом при 445 нм, которая обусловлена эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра. На рис.3б приведены спектры люминесценции, снятые при возбуждении на 410 нм, для исходного и облученного стекл состава PZA8. На спектрах облученной области присутствуют две полосы в области 490 и 610 нм.

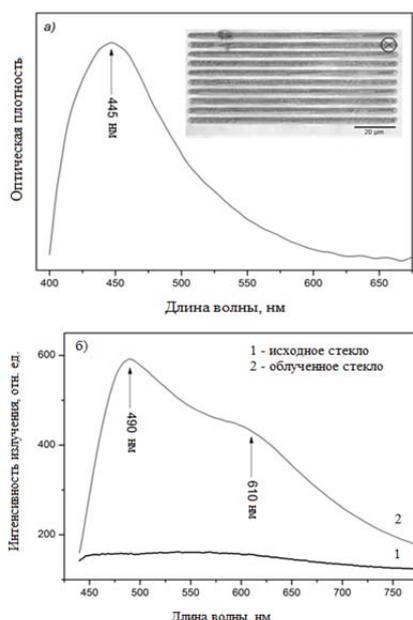


Рис.3 а) Спектр поглощения облученной области в образце стекла PZA-4, вставка – микрофотография области, б) Спектр люминесценции образца стекла PZA-4 вне (1) и в (2) облученной области (возбуждение на длине волны 410 нм)

Известно [6], что эти полосы соответствуют люминесценции нанокластеров, которые состоят из 10-50 атомов серебра. Таким образом, спектральный анализ сформированных лазером областей подтверждает одновременное формирование как плазмонных наночастиц серебра, так и люминесцентных нанокластеров. Можно предположить, что используемые в работе режимы лазерного облучения приводят к мощному локальному перегреву стекла, в результате чего возникает тепловая диффузия ионов серебра. При подобном движении ионы агрегируют в нанокластеры, которые в свою очередь собираются в наночастицы и увеличиваются в размерах. Область выделения наночастиц строго ограничена зоной модификации, размеры которой можно варьировать энергией лазерного излучения. Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейших исследований для разработки режимов облучения, приводящих к отдельному выделению наночастиц и нанокластеров серебра с уникальными свойствами, что открывает возможность для осуществления процесса многомерной записи информации.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-9290.2016.3) и Министерства образования и науки РФ (грант №14.Z50.31.0009).

#### 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. Canioni L., et al., Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass // Optics Letters. 2008. №33. С. 360-362.
3. Marquestaut N. et al. Adv. Funct. Mat. 24(37), 2014, p. 5824-5832.
4. Липатъев А.С. и др. Формирование люминесцирующих и двулучепреломляющих микрообластей в фосфатном стекле, содержащем серебро // Стекло и керамика. 2016. №8. С.3-9.
5. Попова В.В., Ветчинников М.П., Шахгильдян Г.Ю. и др. Структура и свойства цинкфосфатных стекол, содержащих серебро // Успехи в химии и химической технологии. 2016. – Т. 30. – №7. – С. 86-88.
6. Belharouak I. et al. Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the  $Ag_2O-ZnO-P_2O_5$  system // Journal of non-crystalline solids. – 1999. – Т. 244. – No. 2. – С. 238-249.

УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

Сенина М.О., Журба Е.В., Русакова Л.Ю., Педченко М.С., Лемешев Д.О.

## СИНТЕЗ ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Сенина Марина Олеговна**, аспирант 2 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: snnmarina@rambler.ru

**Журба Елена Владимировна**, обучающийся группы МН-24 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

**Русакова Любовь Юрьевна**, обучающийся группы Н-46 кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

**Педченко Мария Сергеевна**, обучающийся группы ЗДО-41 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

*Рассмотрены перспективы применения оптически прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели в различных областях. Методом термического синтеза получен прекурсор шпинели. Показано влияние температуры синтеза на структуру и фазовый состав порошка  $MgAl_2O_4$ .*

**Ключевые слова:** прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагниевого шпинель, синтез шпинели

## SYNTHESIZING OF MAGNESIUM-ALUMINATE SPINEL POWDERS FOR THE PRODUCTION OF TRANSPARENT CERAMIC MATERIALS

Senina M.O., Zhurba E.V., Rusakova L. Yu., Pedchenko M. S., Lemeshev D.O.

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

*Prospects of use optically of transparent ceramics basis of magnesium-aluminate spinel in various areas are considered. The spinel precursor was prepared by the method of thermal synthesis. The influence of the synthesis temperature on the structure and phase composition of the  $MgAl_2O_4$  powder is shown.*

**Key words:** transparent ceramics, optical ceramics, magnesium-aluminate spinel, spinel synthesis

В настоящее время существует высокий спрос на качественные материалы для различных областей применения, в которых помимо высоких механических характеристик необходима частичная или полная прозрачность в заданном спектральном диапазоне. Особенно возрос интерес к разработке прозрачных бронематериалов для военных и гражданских целей. Поэтому очень актуальной является проблема поиска новых материалов, которые смогут использоваться для изготовления пулезащитных окон военной и гражданской автотехники, самолетов и вертолетов, забрал для шлемов и смотровых окон бронешитов, банков и офисов [1].

На сегодняшний день очень эффективно использование композиционной брони, имеющей в составе несколько слоев, отличающихся по свойствам. При этом можно использовать подложку из недорогих материалов, например, стеклопластика, стали или алюминия, что приводит к снижению стоимости брони. При столкновении с наружным керамическим слоем снаряд разрушается, а высокая прочность керамики при сжатии позволяет ей выдержать возникающую при ударе нагрузку. В материале снаряда появляется текучесть, и, в конечном счете, он разрушается на мелкие

фрагменты. Подложка брони останавливает эти осколки и смягчает опасность получения травмы от удара. Основными недостатками брони с керамическим лицевым слоем являются ее недостаточные ударо- и виброустойчивость [2].

Несмотря на все преимущества керамическая броня обладает двумя существенными недостатками: низкой живучестью и высокой стоимостью. Именно решение этих проблем является одной из главных задач ученых и инженеров всего мира.

На сегодняшний день прозрачная поликристаллическая керамика на основе алюмомагниевого шпинели (АМШ) является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления прозрачной брони. Ее преимущество связано, прежде всего, с изотропностью структуры, так как кубическое строение решетки позволяет избежать рассеивания света из-за отличия в показателях преломления по осям кристалла, и как следствие постоянным светопропусканием до 92 % в видимой области спектра, а также более простым способом получения по сравнению с технологией выращивания монокристаллов из расплава. Керамика из  $MgAl_2O_4$  имеет значительное преимущество перед АІОН вследствие большей доступности исходных порошков и меньшей

температуре горячего изостатического прессования, в процессе которого происходит спекание [2].

Оптическая керамика из АМШ представляет собой материал с исключительными механической прочностью, износостойкостью на истирание, эрозионной стойкостью, устойчивостью к одностороннему аэродинамическому удару, химической инертностью; материал механически стабилен до температуры 1250 °С (до 1500 °С при кратковременном воздействии) [3], характеризуется прозрачностью в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолетовой (УФ) до инфракрасной (ИК) области спектра).

Каждый технологический передел при создании оптически прозрачных керамических материалов имеет ряд особенностей. Одно из главных мест в технологии шпинельной керамики занимает предварительный синтез шпинели, без которого невозможно спекание материала до высокоплотного состояния.

В керамике наблюдается наследование последующей фазой структуры предыдущей, поэтому особое внимание следует уделять чистоте исходных соединений. Помимо этого, наличие примесей сильно тормозит процесс образования шпинели.

Методы получения порошков можно классифицировать по различным принципам, например [4]:

- 1) Осаждение из газовой фазы – при этом образование частиц происходит в результате конденсации или химической реакции компонентов газовой фазы или разложения).
- 2) Синтез в водных растворах – в этом случае фазообразование протекает за счет химических реакций обмена, разложения, полимеризации, кристаллизации.
- 3) Твердофазные реакции – позволяют получить связнодисперсную систему частиц (образование кристаллов при термообработке).

Одним из распространенных методов создания порошков АМШ является термический синтез из исходных солей. Метод достаточно прост в исполнении и заключается в прокаливании смеси исходных компонентов, взятых в определенном соотношении.

Установлено, что процесс шпинелеобразования зависит от многих факторов: дисперсности исходных компонентов, их природы и вида примесей, специально введенных добавок, условий отжига и т.д. Образование шпинели начинается при 397-497 °С [5]. Хорошая кристаллизация шпинели наблюдается, как правило, при температуре выше 1000 °С.

Целью исследования являлось получение порошка АМШ методом термического синтеза. В

качестве исходных материалов использовались  $MgCO_3$  и  $Al(OH)_3$ , которые смешивались в шаровой мельнице в течение 12 ч с учетом потерь при прокаливании при заданном соотношении оксид магния:оксид алюминия – 50:50 мол. %. С целью определения дальнейших температур обжига проведен дифференциально-термический анализ смеси, результаты которого представлены на рис.1.

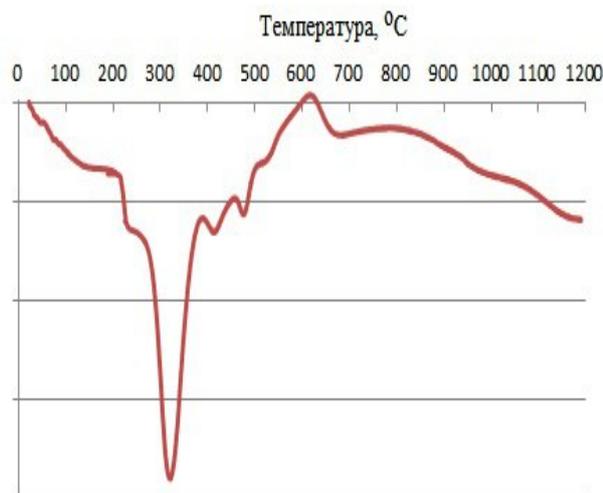


Рис.1 – Термограмма смеси  $MgCO_3$  и  $Al(OH)_3$

По данным ДТА порошка кристаллизация шпинели начинается при температуре 620 °С и заканчивается при 850 °С.

Для более полного прохождения образования фазы шпинели  $MgAl_2O_4$ , а также для совершенствования структуры порошка полученную смесь прокаливали в диапазоне температур от 1000 до 1200 °С.

Порошок исследовался методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопией.

На рис. 2 (а-в) представлены фотографии микроструктуры порошков алюмомагнезиальной шпинели.

При получении прозрачной керамики значение имеет размер кристаллов исходного порошка. Но значительное влияние оказывает изменение размера частиц от 1-2 мкм до 10-12 мкм. В дальнейшем величина кристаллов не имеет особого значения, и прозрачную керамику можно получить как из порошка с размером частиц 10 мкм, так и 100 мкм [6].

Полученные порошки имеют полифракционный состав. Имеется большое количество агломератов сферической формы размером 20-50 мкм.

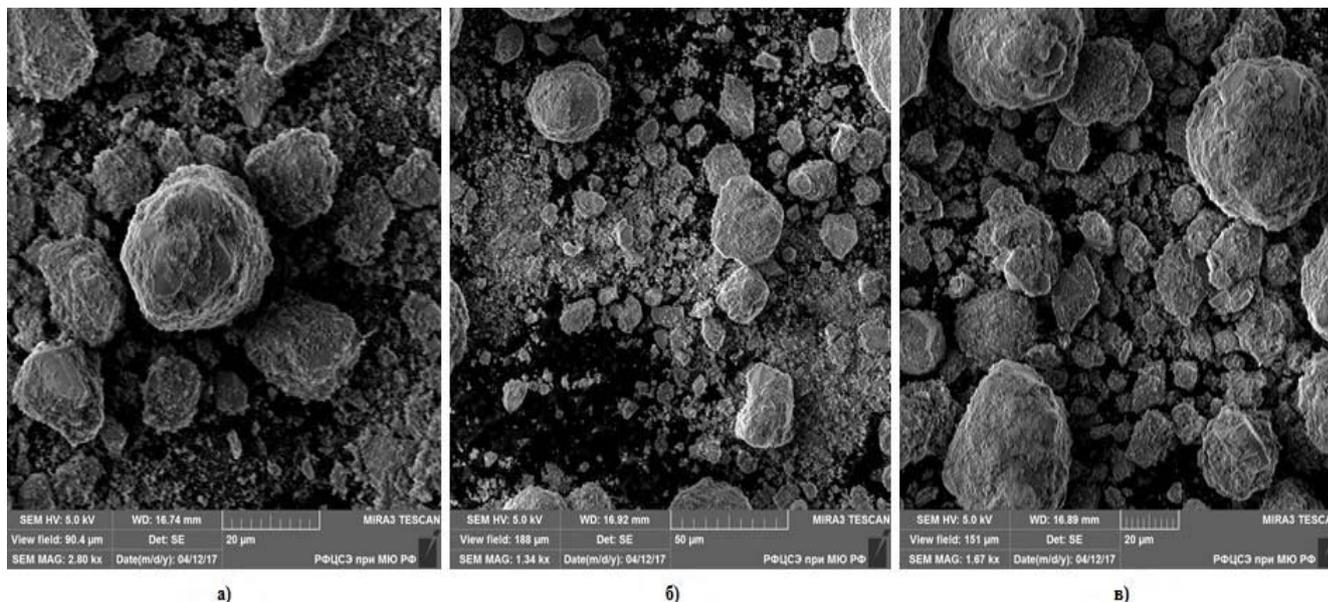


Рис. 2 – Фотографии микроструктуры порошков шпинели, полученных при:  
а) 1000 °С; б) 1100 °С; в) 1200 °С

Кроме этого, в порошке присутствуют частицы пластинчатой формы сравнительно небольших размеров (2-10 мкм). Полученное распределение частиц может положительно сказываться на прозрачность получаемого материала. Следует отметить, что температура синтеза не оказывает сильного влияния на структуру получаемого порошка.

Данные рентгенофазового анализа, проведенного для порошка, полученного 1200 °С, позволяют сделать вывод о том, что при данной температуре образование чистой фазы алюмомагнезиальной шпинели не происходит, о чем свидетельствует наличие посторонних фаз. В связи с этим целесообразным является синтез шпинели  $MgAl_2O_4$  при более высокой температуре.

Таким образом, по результатам работы показана перспектива получения порошка АМШ методом термического синтеза. В ходе исследования получены порошки алюмомагнезиальной шпинели.

Анализируя полученные данные, также данные работ, проведенных ранее на кафедре ХТКиО, можно сказать, что подобные порошки могут быть использованы для получения прозрачного керамического материала.

### Литература

1. 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. Легкие баллистические материалы. Под ред. Бхатнагара А. – М.: «Техносфера». – 2011. – 392 с.
3. Шарыпин В.В., Повышение оптической прозрачности керамики  $MgAl_2O_4$  при применении двухстадийного одноосного прессования / В.В. Шарыпин, С.К. Евстропьев. // Оптический журнал. Т.83. №3. С.60-65.
4. Мамонова Д.В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: Дис. к.х.н. / СПбГУ. Санкт-Петербург. 2015. 136 с.
5. Выдрик Г.А. Прозрачная керамика / Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов. М.: Энергия. 1980. 96 с.
6. Лукин, Е.С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики. Учебное пособие. – М. – МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1982. – 36 с.

УДК 666.91

Сергеева Н.А., Сычева Л.И.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АНГИДРИТОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА СВОЙСТВА МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

**Сергеева Нина Александровна**, студент 1 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

*Изучено влияние структуры ангидрита на свойства многофазовых гипсовых вяжущих. Установлено, что наиболее значимыми параметрами ангидрита для получения многофазовых гипсовых вяжущих является температура его получения и фазовый состав. Показано, что полугидрат сульфата кальция может выступать в качестве активатора твердения ангидритовой составляющей в многофазовых гипсовых вяжущих.*

**Ключевые слова:** многофазовые гипсовые вяжущие, высокообжиговый гипс, нерастворимый ангидрит, гипсовый камень.

## INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF ANHYDRITE CONSTITUENT ON THE PROPERTIES OF MULTIPHASE GYPSUM BINDERS

Sergeeva N.A., Sycheva L.I.

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

*The effect of anhydrite structures on the properties of multiphase gypsum binders was investigated. It has been established that the most significant parameters of anhydrite for the production of multiphase gypsum binders are the temperature of its preparation and its the phase composition. It is shown that the hemihydrate of calcium sulphate can act as an activator for hardening of anhydrite constituent of multiphase gypsum binders.*

**Keywords:** multiphase gypsum binders, hard-burned gypsum, insoluble anhydrite, gypsum.

Наиболее широко гипсовое вяжущее и материалы на его основе используют для внутренней отделки помещения. Гипсовое вяжущее обладает такими преимуществами как тепло- и звукоизоляция, огнестойкость, высокая пористость, небольшая плотность. Эти характеристики обуславливают область применения материалов на основе гипса.

Одним из перспективных видов гипсовых вяжущих является многофазовое гипсовое вяжущее, которое представляет собой смесь строительного гипса (полугидрат сульфата кальция) и ангидритового вяжущего. Изменяя соотношение компонентов в многофазовом гипсовом вяжущем можно управлять их свойствами, такими как сроки схватывания, прочность, водостойкость и другие. Производство многофазовых гипсовых вяжущих не представляет особых трудностей, его можно получить либо однократным обжигом гипсового камня в интервале 350 – 450°C или смешением строительного гипса и ангидрита. Однако в России многофазовые гипсовые вяжущие и материалы на их основе практически не производят. Для их производства и широкого внедрения необходимы исследования в области получения, твердения и применения многофазовых гипсовых вяжущих.

Целью работы явилось изучение влияния структуры ангидритовой составляющей на свойства многофазовых гипсовых вяжущих.

Под структурой ангидритовой составляющей мы подразумеваем условия получения ангидрита и, соответственно, его фазовый состав.

Многофазовые гипсовые вяжущие (МГВ) были приготовлены из строительного гипса и ангидритового вяжущего, полученного обжигом гипсового камня (ГК) при 400, 500 и 600°C в муфельной печи в течение 2 часов. Выбор температур объясняется тем, что при обжиге ГК при 400°C ангидритовое вяжущее имеет нестабильную структуру, а при 500°C происходит перестройка кристаллической структуры в вяжущем. Только при 600°C и выше образуется стабильная структура ангидрита.

Для исследования влияния ангидритовой составляющей на свойства многофазовых гипсовых вяжущих были приготовлены следующие составы вяжущих: 70% гипсового вяжущего (ГВ) и 30% ангидрита (А), 50%ГВ и 50%А, 30%ГВ и 70%А. Такие составы были выбраны на основании данных, полученных ранее при исследовании составов МГВ с содержанием строительного гипса и ангидрита от 10% до 90%.

Нормальную консистенцию ГВ определяли на вискозиметре Суттарда, а нормальную плотность (НГ) ангидритового вяжущего (АВ) и МГВ определяли на приборе Вика (таблица 1). Сроки схватывания как гипсового вяжущего, так и многофазовых гипсовых вяжущих определяли на приборе Вика.

Многофазовые гипсовые вяжущие твердели на воздухе.

Нормальная плотность МГВ снижалась при увеличении доли ангидритовой составляющей, но не значительно.

Таблица 1. Свойства гипсовых вяжущих

Свойства	Составы					
	Гипсовое вяжущее	Ангидритовое вяжущее, полученное при t, °С	70%ГВ+30А	50%ГВ+50%А	30%ГВ+70%А	
НГ, %	64	400°С	46	39	38	42
		500°С	44,5	40	39	38,5
		600°С	43	39	38	38
Начало схватывания, мин – сек	12 – 30	400°С	-	4 – 00	3 – 30	3 – 00
		500°С	-	5 – 30	4 – 00	3 – 30
		600°С	-	5 – 30	6 – 00	6 – 30
Конец схватывания, мин – сек	15 – 00	400°С	-	6 – 30	5 – 00	4 – 30
		500°С	-	7 – 30	7 – 00	6 – 30
		600°С	-	8 – 00	9 – 00	8 – 30

Сроки схватывания всех составов МГВ сократились по сравнению с гипсовым вяжущим с 12 до 3 минут (начало схватывания) и с 15 до 4 минут (конец схватывания). Снижение нормальной плотности МГВ приводит к снижению сроков схватывания вяжущих. Следует отметить, что составы МГВ с содержанием ангидрита, полученного при 400°С, имеют самые короткие сроки схватывания, несмотря на то, что нормальная плотность у этих составов МГВ выше с содержанием АВ, полученного при 400°С. Увеличение НГ МГВ, в состав которых входит А, полученный при 400°С, обусловлено наличием растворимого ангидрита (РА), который обладает высокой водопотребностью.

Все составы МГВ имеют высокую прочность по сравнению с гипсовым вяжущим (рис 1, 2, 3).

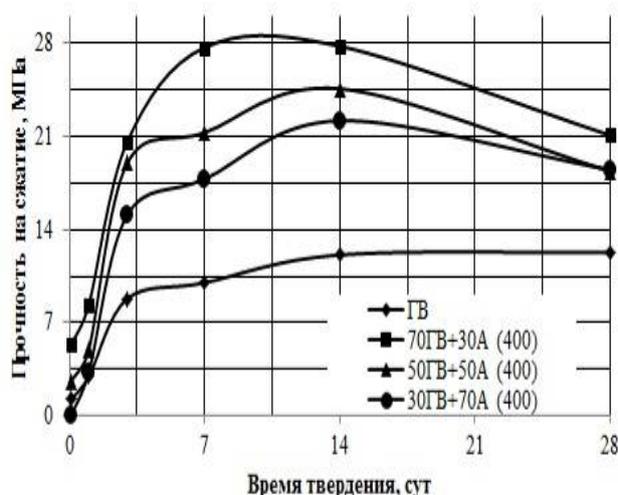


Рис.1. Прочность многофазовых гипсовых вяжущих с ангидритом, полученным при 400°С

К 7 суткам твердения МГВ уже набирают максимальную прочность. Самая высокая прочность у МГВ с ангидритовой составляющей, полученной

при 400°С. У МГВ с содержанием 70% гипсового вяжущего и 30% ангидрита (400°С) прочность достигает 27,8 МПа к 14 суткам твердения (рис.1). В то время как МГВ, имеющее в своем составе 30% ангидритового вяжущего, полученного при 500°С, и 70% гипсового вяжущего к 14 суткам твердения имеет прочность только 22,4 МПа (рис.2).

МГВ, имеющие в своем составе ангидритовое вяжущее, полученное при 600°С, имеют прочность также выше, чем у гипсового вяжущего, но ниже, чем у других составов МГВ с ангидритовой составляющей, полученным при 500 и 400°С (рис.3). Прочность, которую имеет МГВ, включающее в себя 70% ГВ и 30% АВ, полученного при 600°С, составляет 20,1 МПа к 7 суткам твердения.

Следует отметить, что все составы многофазовых гипсовых вяжущих, содержащие 70% ангидритовой составляющей, полученной при разной температуре, и 30% гипсового вяжущего имеют прочность на сжатие выше, чем гипсовое вяжущее.

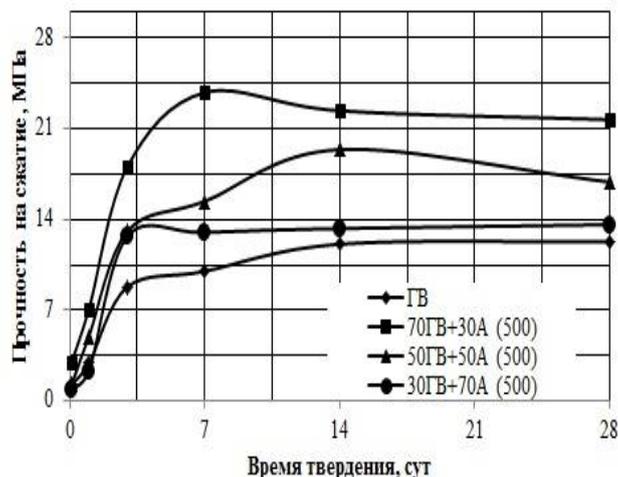


Рис.2. Прочность многофазовых гипсовых вяжущих с ангидритом, полученным при 500°С

Сравнения составы МГВ можно сделать вывод, что прочность вяжущих напрямую зависит от температуры получения ангидритовой составляющей и ее фазового состава.

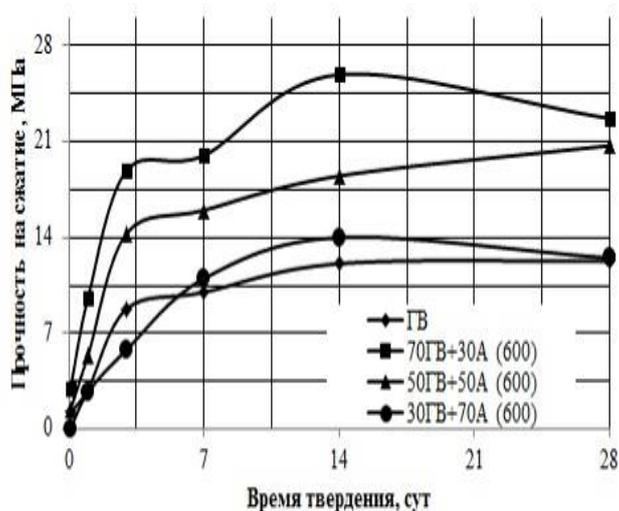


Рис.3. Прочность многофазовых гипсовых вяжущих с ангидритом, полученным при 600°C

При обжиге ГК при 400°C в вяжущем присутствует РА, который имеет нестабильную структуру и быстро переходит в полугидрат сульфата кальция (ПГСК). ПГСК, образовавшийся из РА, имеет высокую активность и ускоряет процесс гидратации А. При обжиге ГК при 500°C образуется ангидрит в результате перестройки кристаллической структуры. Происходит переход из моноклинной в ромбическую кристаллическую структуру.

Полученное АВ при 500°C обладает также высокой гидравлической активностью. АВ, полученное обжигом ГК при 600°C, имеет уже стабильную структуру с упорядоченным расположением атомов и минимальным количеством дефектов. Примером взаимосвязи прочности МГВ и температурой получения его ангидритовой составляющей может служить полученное МГВ, в состав которого входит АВ, полученное при 400°C. Такое АВ имеет в своем составе ПГСК, который обладает высокой гидратационной активностью, что способствует активации процесса твердения МГВ и набору его прочности.

Например, к 14 суткам твердения прочность у МГВ с содержанием 30% гипсового вяжущего и 70% ангидрита, полученного при 400°C - 22,2 МПа, а в случае ангидрита, полученного при 500 и 600°C прочность в среднем 13,6 МПа.

В результате исследования установлено, что наибольшей скоростью набора прочности обладает МГВ с содержанием ангидрита, полученного при 400°C. Это подтверждает наше предположение о том, что наличие растворимого ангидрита активизирует процесс твердения ангидритовой составляющей.

МГВ обладает более низкой нормальной плотностью и короткими сроками схватывания по сравнению с гипсовым вяжущим. Наибольшую прочность на сжатие имеют составы с ангидритом, полученным при 400°C. Опытным путем доказано, что в качестве активаторов твердения ангидрита могут выступать растворимый ангидрит и полугидрат сульфата кальция.

УДК666.3:535.345

Сизова А.С., Попова Н.А., Лукин Е.С.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ КАРБОНАТОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА МАГНИЯ, ЛЕГИРУЕМОЙ ОКСИДОМ ЦИНКА

**Сизова Анастасия Сергеевна** студентка 1 курса магистратуры факультета Технология неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва. \* e-mail: nastay224@yandex.ru;  
**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.  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В работе в результате твердофазового спекания в вакууме получена керамика из оксида магния. Порошки прекурсоров, содержащие 5, 10 и 15 % моль оксида цинка, были получены методом обратного гетерофазного осаждения. Исследовано влияние температуры синтеза прекурсоров на микроструктуру, кинетику роста зерен и свойства керамики. Наибольшие значения прочности получены на образцах, содержащих 5,0 моль% оксида цинка, с температурой синтеза прекурсора 1100°C. При содержании 10,0 и 15,0 моль% оксида цинка, показано, что при температуре синтеза прекурсоров 800°C средний размер кристаллов увеличивается в 2 раза.*

**Ключевые слова:** оксид магния, оксид цинка, оксид скандия, обратное гетерофазное осаждение, прекурсоры, карбонат магния, температура синтеза, вакуумплотная керамика.

## INFLUENCE OF TEMPERATURE OF SYNTHESIS ON THE PROPERTIES OF CERAMICS FROM MAGNESIUM OXIDE CONTAINING ZINC OXIDE AS A DEPENDENT ADDITIVES

Sizova Anastasya Sergeevna.\*, Popova Nelly Alexandrovna, Lukin Evgeniy Stepanovich  
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: nastay224@rambler.ru

*In the resulting solid-phase sintering in vacuum is obtained from magnesium oxide ceramics. Precursor Powders containing 5, 10 and 15 mol% of zinc oxide were obtained by reverse heterophase precipitation. The effect of temperature on the synthesis precursor microstructure, grain growth kinetics and properties of ceramics. The highest strength values obtained for samples containing 5.0 mol% of zinc oxide, a precursor synthesis temperature of 1100°C. At a content of 10.0 and 15.0 mol% of zinc oxide, it is shown that at a temperature of 800°C synthesis precursors average crystal size is increased by 2 times.*

**Key words:** magnesium oxide, zinc oxide, scandium oxide, reverse heterophase precipitation, precursors, magnesium carbonate, synthesis temperature, vacuum-tight ceramics.

Керамика из оксида магния обладает превосходными термическими свойствами и высокой температурой плавления (2800°C), благодаря этим важным свойствам керамика является перспективным материалом для изготовления технической керамики, применимой при самых высоких температурах. Предел прочности при сжатии в пределах 1200÷1500 МПа, значение может изменяться в зависимости от условий изготовления образцов. Окись магния хороший изолятор, диэлектрическая постоянная спеченной поликристаллической MgO равна 8-9. По своим химическим свойствам окись магния является основным оксидом, и, следовательно, не подвергается действию щелочных сред и расплавов. Обожженная, при высоких температурах, и электроплавная окись магния противостоит действию кислотных газов, органических кислот и почти не растворима в воде.

Оптическая прозрачная керамика из оксида магния характеризуется высоким светопропусканием в видимой части спектра более 80%. Поликристаллическая прозрачная керамика из MgO является потенциальным заменителем сапфира ИК окон и протекторов для датчиков. Данный материал применяют в качестве оболочек высокоинтенсивного источника света, высокотемпературного изоляционного материала, в

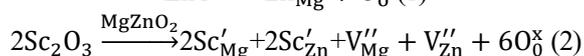
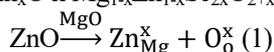
качестве окон в электровакуумных приборах, оптических приборов для работы в ИК-области. Оптически прозрачный материал на основе окиси магния также используется для ветровых стекол вертолетов, в технике тонких пленок и в качестве высокотемпературного МГД-генератора.

Несмотря на свои свойства, применение прозрачной керамики из окиси магния не столь распространено, ввиду сложностей, связанных с технологией производства. Способность к гидратации, приводит к помутнению полированных поверхностей изделий, следовательно, требуется применение защитных пленок. Повышенная летучесть окиси ограничивает температуру ее использования на воздухе до 2000-2200°C, и до 1700°C в вакууме и в восстановительной среде. Высокий коэффициент расширения и небольшая теплопроводность значительно снижает термостойкость материала [1-3].

Кристаллы оксида магния имеют кубическую решетку, в виду чего для материала характерна сильная рекристаллизация при спекании. Для уменьшения степени рекристаллизации необходимо использовать добавки, которые образуя с окисью магния твердые растворы замещения, уменьшают или увеличивают потенциальную энергию и параметры кубической

решетки. Образование непрерывного ряда твердых растворов замещения возможно в том случае, если выполняется ряд условий: близость параметров решетки вводимого и основного оксидов, совпадение величины зарядов катионов оксидов, образующих твердые растворы [4]. Для повышения твердофазного спекания и уменьшения температуры спекания применяют добавки образующие вакансии в анионной или катионной подрешетке. Управлять скоростью конечной стадии спекания, за счет регулирования концентрации вакансий в кристаллической решетке оксидов возможно при введении катиона с зарядом, отличающимся от заряда основного оксида.

В настоящей работе в качестве добавок, использовали оксид цинка и оксид скандия, образующий с окисью магния твердые растворы замещения  $Mg_{1-x}Zn_xO$  и  $Mg_{1-x}Zn_{1-x}Sc_{2x}O_{2+x}$  (1,2)



Появление вакансий по магнию позволяет ускорить процесс диффузии катионов магния, снизив тем самым температуру спекания.

Исходные материалы и метод получения порошков оказывают большое влияние на прозрачность керамики. Основные требования, предъявляемые к порошкам: отсутствие агрегатов, размер которых более 1 мкм; однородность фазового состава. Традиционный способом подготовки шихты оксидных материалов – одновременное смешивание и помол оксидов исходных компонентов, и дальнейшее прокаливание порошка, с целью синтеза твердых растворов, так называемый оксидный метод, не достаточно эффективен. Добиться равномерного распределения добавки при помол крайне тяжело и шихта загрязняется материалом мельницы и мелющих тел. В настоящей работе будет

актуально применения химических методов получения малорастворимых промежуточных соединений [5-6].

Целью работы явилось получение вакуумплотной термостойкой керамики на основе окиси магния. В ходе работы были поставлены следующие задачи: разработка метода синтеза наноструктурированных порошков  $Mg_{1-x}Zn_xO$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15$ ) основанных на гетерофазном соосаждении в присутствии осадителя 2М раствора карбоната аммония в смеси с гидроксидом аммония; исследование влияние температуры синтеза порошков прекурсоров на спекание, фазовый состав и микроструктуру материала; анализ физико-механических характеристик полученных образцов.

Высокодисперсные прекурсоры, содержащие 5, 10 и 15 % моль оксида цинка были получены методом обратного гетерофазного соосаждения из растворов хлоридов ( $MgCl_2 \cdot nH_2O$  и  $ZnCl_2 \cdot nH_2O$ ) при распылении в раствор водного аммиака и 2М раствора карбоната аммония в соотношении 1:1.

Для исследования фазового состава проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого подтверждают образование рентгеноаморфных осадков  $MgCO_3 \cdot Zn(OH)_2$  как единственной фазой во всех случаях. На рис. 2 представлены микрофотографии осадка. Размеры частиц определены методами СЭМ и БЭТ составляют 150 нм и 145 нм соответственно для всех составов. Агрегаты повторяют форму вытянутых частиц.

Добавку оксида скандия вводили в виде хлорида в количестве 3% моль при помол в планетарной мельнице. Синтез порошков прекурсоров проводили на воздухе в печи с хромитлантановыми нагревателями при температурах 800, 1000, и 1100°C. Во всех случаях образуется единственная кристаллическая фаза MgO, с увеличением концентрации ZnO не наблюдается появления второй фазы. (рис.3)

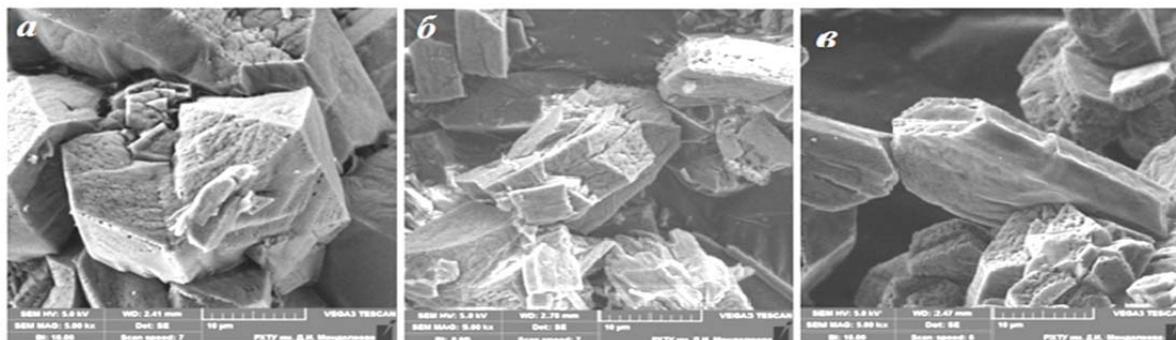


Рисунок 2. Микрофотографии  $MgCO_3 \cdot Zn(OH)_2$  (количество вводимой добавки ZnO: а – 5%; б – 10%; в – 15%)

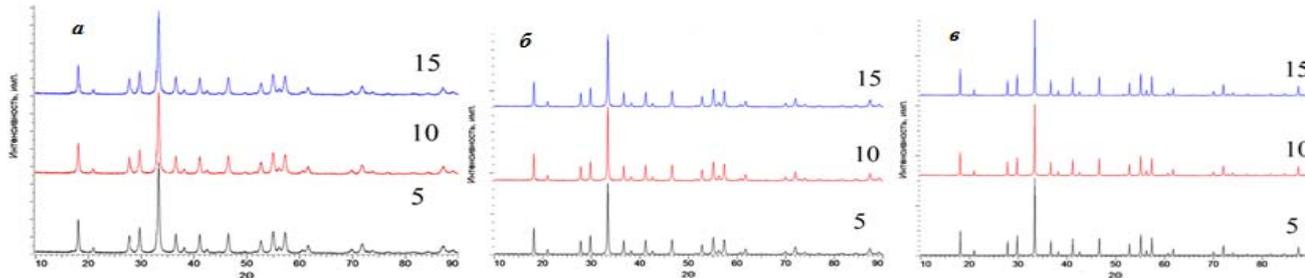


Рисунок 3. Дифрактограмма порошков оксида магния, содержащих оксид цинка, синтезированных а) при 800°C; б) при 1000°C; в) при 1100°C

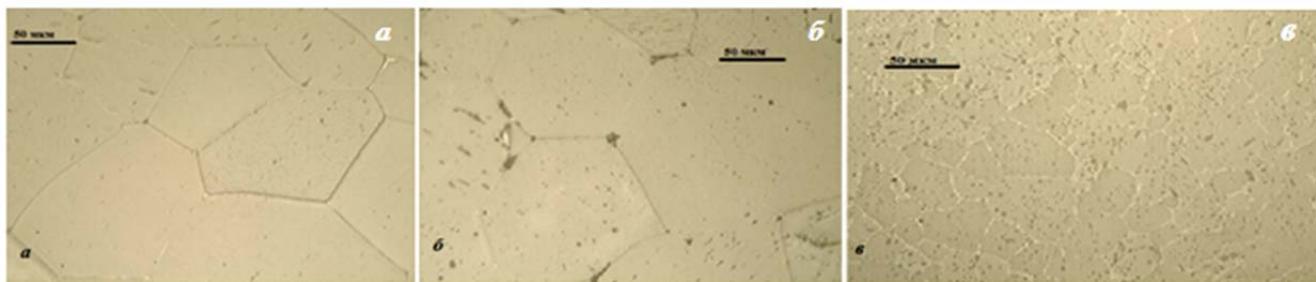


Рисунок 6. Микрофотографии поверхности спеченной керамики из оксида магния, содержащей 15% моль ZnO (а, – синтезированной при 800 °С; б - синтезированной при 1000°С; в - синтезированной при 1100 °С)

Образцы формовали в виде дисков диаметром 12,0 мм методом одноосного двустороннего прессования при давлении 100 МПа. Обжиг дисков проводили в вакуумной печи при температурах 1700°С с выдержкой при максимальной температуре 2 часа. Микрофотографии поверхности керамики предоставлены на рис. 6. Зависимость размера зерен от температуры синтеза порошка прекурсора представлена на рис. 7. Средний размер кристаллов в образцах, показанных на рисунке 6, измеряли методом секущей. Установлено, что размер кристаллов растет с увеличением  $x$  от 0,05 до 0,15 %, при температурах синтеза порошков прекурсоров 800 и 1000°С, но при температуре синтеза 1100°С размер кристаллов резко снижается. Это объясняется тем, что повышение температуры термообработки приводит к сегрегации ZnO на границах кристаллов MgO, что эффективно снижает подвижность границ (так называемый механизм примесного торможения). Открытая пористость и средняя плотность спеченных образцов были определены методом гидростатического взвешивания. Измерение микротвердости проводилось по методу Викерса. Прочность при изгибе определена методом трехточечного изгиба. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства поликристаллической керамики на основе MgO, легированной ZnO, обожженной при температуре 1700°С

Количество ZnO, моль%	Открытая пористость $P_o$ , %	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Прочность на изгиб $\sigma_{изг}$ , МПа	Микротвердость HV, ГПа
Температура синтеза 800°С				
5	7,7	3,57	120±15	7,5
10	8,4	3,63	110±15	7,3
15	9,5	3,79	100±15	7,0
Температура синтеза 1000°С				
5	7,1	3,61	140±15	7,9
10	7,7	3,73	130±15	7,6
15	8,3	3,86	110±15	7,3
Температура синтеза 1100°С				
5	6,7	3,68	220±15	8,9
10	7,1	3,76	210±15	8,7
15	7,9	3,87	205±15	8,5

Из представленных данных следует, что с увеличением температуры синтеза прекурсора

происходит рост средней плотности материала и уменьшение открытой пористости. Однако с изменением концентрации леганта при  $x > 0,1$  остаточная пористость сохраняется до 9,5%. По-видимому, причиной сохранения пористости в керамике является тот же механизм примесного торможения.

В результате проведенной работы показана возможность получения методом гетерофазного соосаждения порошков прекурсоров  $MgCO_3 \cdot Zn(OH)_2$  со средним размер частиц 150 нм, с распределением по размерам близким к мономодальному. Установлено, что увеличение температуры термообработки прекурсоров способствует снижению рекристаллизации в процессе спекания керамики. Получена плотная керамика из MgO, содержащей 5 моль% ZnO, после синтеза при 1100°С с прочностью при изгибе 240 МПа и твердостью по Викерсу 8,9 ГПа.

#### Список литературы

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1968. – 200с.
2. Е.С. Лукин. Теоретические основы получения и технологии оптически прозрачной керамики. Учебное пособие. – Москва, МИХТ им. Д.И. Менделеева, 1982. – 36 с.
3. Е.С. Лукин. Высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Огнеупоры и техническая керамика. Часть VI. Получение оптически прозрачных оксидных керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – № 7. – С. 4-9
4. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1964. – 567 с.
5. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 4 – С. 2-13
6. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 5 – С2-9

УДК 666.1.001.5

Скворцов М.В., Михайленко Н.Ю., Стефановский С.В.

**БОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ****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 радиэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН). Лаборатория радиэкологических и радиационных проблем, 119071 г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4, Тел.: (495) 954-86-73 E-mail: serge.stefanovsky@yandex.com

*Синтез и исследование свойств боросиликатных стекол на основе природного сырья является перспективным направлением создания материалов для иммобилизации высокоактивных ядерных отходов (ВАО). В настоящей работе исследовано влияние имитаторов ВАО ядерных реакторов типа ВВЭР на свойства и структуру стекла. В результате работы определены структурные особенности, а также склонность стекол к кристаллизации как одного из факторов, определяющих устойчивость стекломатрицы для захоронения ядерных отходов.*

**Ключевые слова:** боросиликатные стекла, имитаторы высокоактивных ядерных отходов, иммобилизация ВАО.

**BOROSILICATE GLASS BASED ON NATURAL MATERIALS FOR IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTE**

Skvortsov, M. V., Mikhailenko N. Y., Stefanovsky S. V.\*

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,

*Synthesis and study of properties of borosilicate glasses based on natural raw materials is a promising direction of creation of materials for immobilization of high-level nuclear waste (HLW). In the present work the influence of simulated HLW nuclear reactors of the type WWER on the properties and structure of glass. The result of the structural characteristics and the tendency of glasses to crystallization as one of the factors that determine the stability of salomatina for the disposal of nuclear waste.*

**Keywords:** borosilicate, simulators high-level nuclear waste, immobilization of HLW

В настоящее время к наиболее эффективным методам утилизации высокоактивных ядерных отходов (ВАО) относится их остекловывание. В связи с этим во всем мире разрабатываются составы стекол, отвечающих ряду требований, обеспечивающих безопасное хранение ВАО [1]. Для остекловывания ВАО от переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) АЭС с реакторами типа ВВЭР перспективны боросиликатные стекла.

Составы ВАО (в пересчете на оксиды, масс.%) включают: Na<sub>2</sub>O – 14.84; Rb<sub>2</sub>O – 0.37; SrO – 3.76; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.77; ZrO<sub>2</sub> – 8.42; MoO<sub>3</sub> – 1.15; TeO<sub>2</sub> – 2.84 (MnO<sub>2</sub>); RuO<sub>2</sub> – 0.11; Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.02 (RuO<sub>2</sub>); PdO – 5.23 (RuO<sub>2</sub>); Ag<sub>2</sub>O – 0.27; CdO – 0.23; SnO<sub>2</sub> – 0.05; Cs<sub>2</sub>O – 8.14; TeO<sub>2</sub> – 1.85; SeO<sub>2</sub> – 0.34; BaO – 5.84; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 35.12; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.16; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3.29; NiO – 0.52; UO<sub>3</sub> – 2.78; PuO<sub>2</sub> – 0.05 (CeO<sub>2</sub>); NpO<sub>2</sub> – 0.03 (CeO<sub>2</sub>); Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.82 (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (в скобках приведены оксиды – имитаторы ВАО).

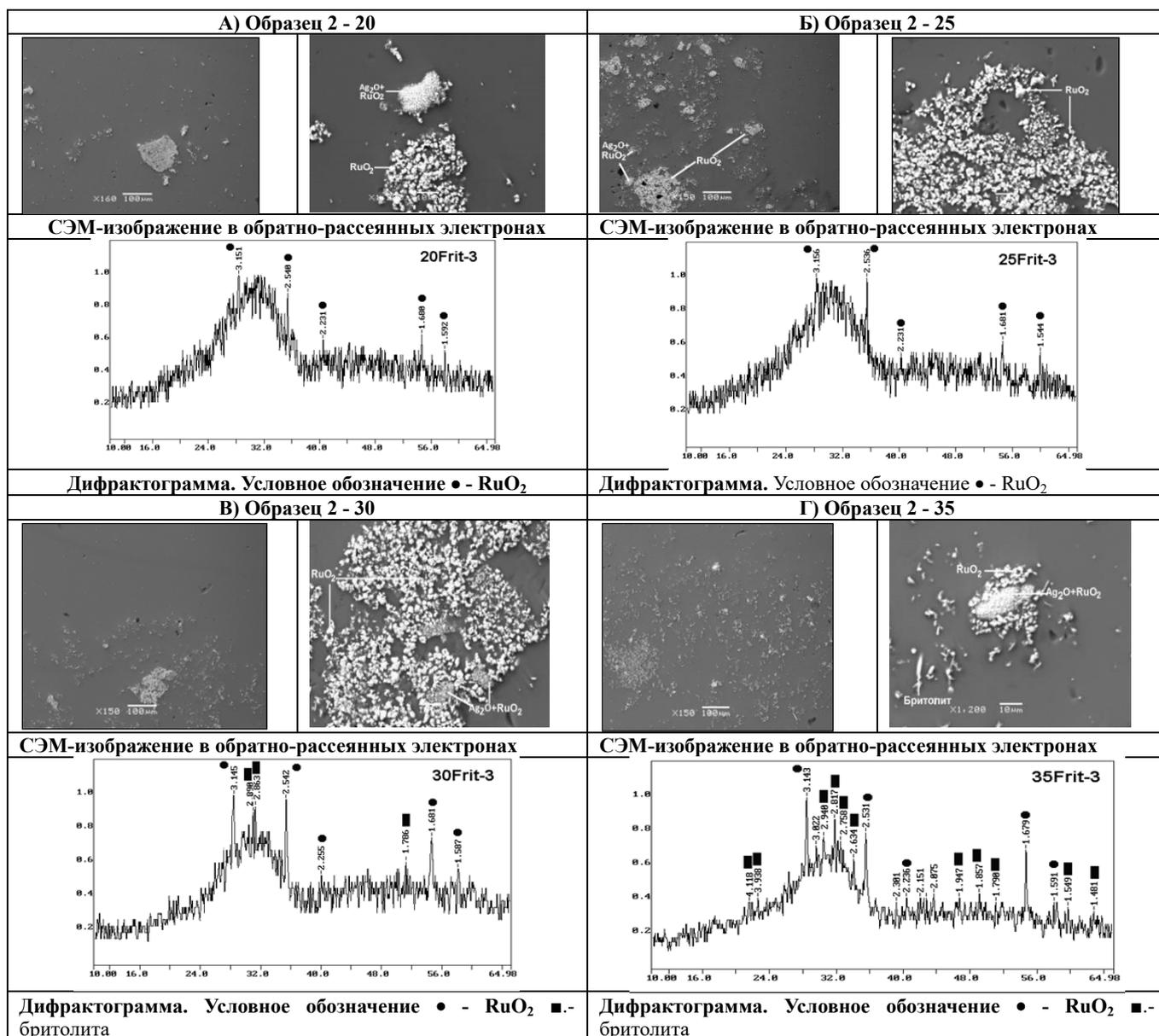
Составы стеклообразующих матриц, используемых в работе для синтеза стекол с ВАО, представлены в табл. 1.

**Табл. 1. Составы стеклообразующих матриц боросиликатных стекол (масс. %)**

№№	2 - 20	2 - 25	2 - 30	2 - 35	2 - 40
SiO <sub>2</sub>	20,00	18,75	17,50	16,25	15,00
Na <sub>2</sub> O	12,00	11,25	10,50	9,75	9,00
Датолит <sup>1</sup>	32,00	30,00	28,00	26,00	24,00
Бентонит <sup>2</sup>	12,00	11,25	10,50	9,75	9,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00	3,75	3,50	3,25	3,00
∑ (по матрице)	80,00	75,00	70,00	65,00	60,00
Имитаторы ВАО	20,00	25,00	30,00	35,00	40,00

<sup>1</sup> датолит - CaBSiO<sub>4</sub>(OH)<sup>2</sup> бентонит - природный гидроалюмосиликат, примерный состав Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3.4(SiO<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O

Все стекла, полученные с использованием природных материалов (датолитовый концентрат и бентонит), хорошо проварены и осветлены при температурах 1100 - 1200 °С. Во всех образцах наблюдаются признаки кристаллизации. С повышением концентрации имитаторов ВАО в составе стекла склонность к кристаллизации существенно возрастает (рис.1).



**Рис. 1. СЭМ-изображения стекол в обратно-рассеянных электронах и их дифрактограммы**

В образце 2-20 наблюдаются распределенные в стекломатрице индивидуальные агрегированные кристаллы, образованные оксидами благородных металлов (рис. 1А). На дифрактограмме этого образца присутствуют отдельные дифракционные максимумы кристаллической фазы на основе RuO<sub>2</sub> и (RuO<sub>2</sub> + Ag<sub>2</sub>O) (рис.1А).

Образец 2-25 отличается большим по объему количеством оксидной кристаллической фазы (рис. 1.Б). На его дифрактограмме также присутствуют максимумы фазы на основе RuO<sub>2</sub>.

В образце 2-30, кроме оксидов благородных металлов, кристаллизуется дополнительная фаза - бритолит (рис. 1В).

В образцах 2-35 и 2-40 содержание кристаллической составляющей из оксидов

благородных металлов и бритолита продолжает возрастать (рис. 1Г).

Кристаллическая фаза бритолит представляет собой удлиненные кристаллы, имеющие почти белый цвет (рис. 2) и содержит обычный для нее набор элементов: Ca, Si и PЗЭ, а также примесь натрия (рис. 2). Экспериментально определен состав кристаллов (табл. 2) пересчитывается на формулу, типичную для бритолита:



Таким образом, редкоземельные элементы, входящие в состав ВАО, в основном концентрируются в бритолите; в стеклофазе их содержание, за исключением неодима, меньше или находится в пределах определения.

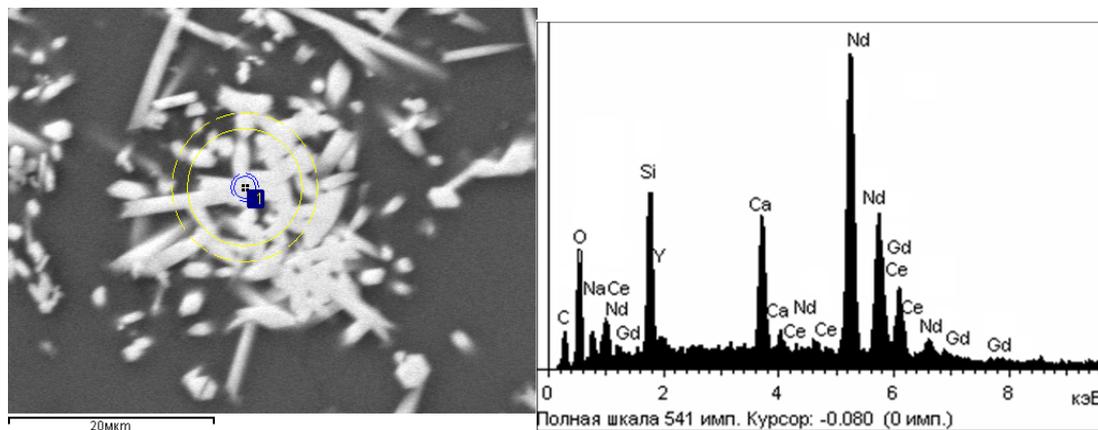


Рис. 2. СЭМ-изображение участка стекла 2-35 с бритолитом (слева), и энергодисперсионный спектр бритолита (справа)

Таблица 2. Усредненный состав бритолита (по данным СЭМ/ЭДС), масс. %

Компонент	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма
Концентрация	1,78	23,47	8,64	3,57	0,80	58,70	3,04	100,00

Интенсивные полосы в диапазоне 750-1200 см<sup>-1</sup> и 400-550 см<sup>-1</sup> относятся к валентным и деформационным колебаниям в кремнекислородной сетке стекла, а полосы с максимумами при ~1400, 1280 и 720 см<sup>-1</sup> - валентные и деформационным колебаниям связей О-В-О в борокислородных группах с трехкоординированным бором. [2]

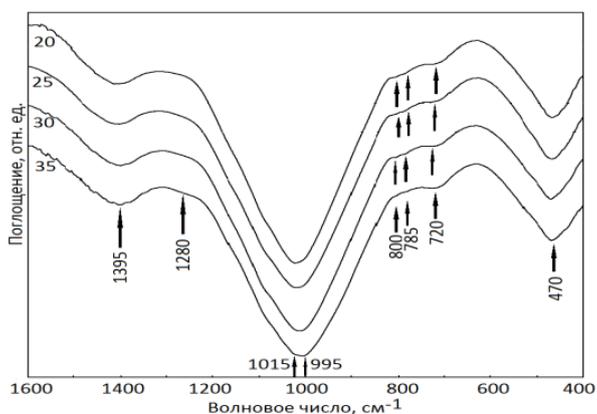


Рис. 2. ИК спектры стекол, синтезированных на основе датолитового концентрата и бентонита

При увеличении содержания имитатора ВАО от 20 до 35 масс. % максимумы поглощения в диапазонах 850-1250 см<sup>-1</sup> и 700-800 см<sup>-1</sup> смещаются

в сторону меньших волновых чисел, указывая на повышение доли тетраэдров SiO<sub>4</sub> с меньшим числом мостиковых ионов кислорода, т.е. на общее понижение степени связности структурной сетки стекла.

В результате выполнения экспериментов показано, что в процессе остекловывания имитатора ВАО по мере увеличения его концентрации склонность стекла к кристаллизации увеличивается. При концентрации имитатора 30% и более в стекле образуется кристаллическая фаза бритолит, являющиеся перспективной вмещающей фазой для трехвалентных РЗЭ и актинидов. Показано что при увеличении содержания имитаторов ВАО от 20 до 35 масс. % в структуре стекла несколько снижается степень связанности структурной сетки, что может отрицательно сказаться на химической стойкости стекла.

### Список литературы

1. I.W. Donald. Waste Immobilisation in Glass and Ceramic Based Hosts. Wiley, Chichester, 2010.

УДК 691.335

Урбанов А.В., Манушина А.С., Потапова Е.Н.

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Урбанов Андрей Витальевич**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: bobatru96@gmail.com;

**Манушина Анна Сергеевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета инженерной химии;

**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

*Изучено влияние модифицирующих добавок и процесса механоактивации на свойства композиционного гипсового вяжущего. Разработан состав композиционного гипсового вяжущего, обладающий повышенной прочностью, водостойкостью и морозостойкостью.*

**Ключевые слова:** *органоминеральный модификатор, композиционное гипсовое вяжущее, функциональные добавки, прочность, водостойкость, морозостойкость.*

## INFLUENCE OF MODIFYING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE GYPSUM BINDING

Urbanov A.V., Manushina A.S., Potapova E.N.\*

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

*The influence of modifying additives and the process of mechanical activation on the properties of composite gypsum binder. The composition of the composite gypsum binder with high strength, water resistance and frost resistance.*

**Keywords:** *organomineralic modifier, composite gypsum binder, functional additives, strength, water resistance, frost resistance.*

Традиционные гипсовые материалы и изделия на их основе обладают рядом положительных свойств: 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. Данные свойства делают невозможным использование различных строительных смесей на гипсовой основе в наружных и несущих конструкциях [1]. Инновационным решением является создание вяжущего в состав, которого входит органоминеральная часть, которая подвергается механохимической активации [2]. Механоактивация позволяет значительно улучшить качество сырья ввиду уменьшения степени лещатности, сдирания с поверхности частиц оксидных пленок, равномерно распределяя частицы вяжущего по поверхности инертных материалов [3]. Активированная смесь значительно улучшает качество конечной продукции (прочность изделий, водопроницаемость, морозостойкость). Поэтому, целью работы является разработка состава композиционного гипсового

вяжущего, который будет обладать повышенной прочностью, морозостойкостью, а также иметь высокие показатели водостойкости.

Для проведения испытаний использовали гипсовое вяжущее Г-5 – Г-6 Б (П) ООО «РусГипс» (ГВ), портландцемент ЦЕМ I 52,5 Н ООО «Хайдельберг Цемент Рус» (ПЦ), активную минеральную добавку (АМД) – метакаолин ООО «Пласт-Рифей» (МК), гиперпластификатор Melflux 2641F (ГП), редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas 5010 N (РПП), замедлитель схватывания – винная кислота (ВК), эфиры целлюлозы – Mecellose FMC 21010 (ЭЦ).

По ТУ 21-53-110-91 композиционное гипсовое вяжущее содержит 60 - 85 % гипсового вяжущего, а также портландцемент, активную минеральную добавку и пластифицирующую добавку. Для точного определения содержания компонентов в составе КГВ были приготовлены составы со средним содержанием ГВ – 70 %. Данные составы для КГВ были приготовлены путем смешения: 70 % гипсового вяжущего, 26 – 20 % портландцемента и 4 - 10 % метакаолина [4].

Уменьшение количества цемента с 26 % до 24 % и увеличение количества минеральной добавки с 4 %

до 6 % приводит к снижению нормальной плотности с 43 до 41 %. Сроки схватывания практически не изменяются. Проведены испытания образцов на прочность. Так, наибольшую прочность в возрасте 28 сут на сжатие – 32,2 МПа и на изгиб – 16 МПа имеет состав, содержащий 70 % ГВ, 24 % ПЦ и 6 % МК. Стоит заметить, что данный состав также характеризуется высокой плотностью ( $\rho = 1,52 \text{ г/см}^3$ ), водостойкостью ( $K_b = 0,83$ ), относительно низкими водопоглощением ( $W = 12,5 \%$ ), пористостью ( $\Pi = 13,5 \%$ ), по сравнению с другими составами.

Определение морозостойкости, проведенное по ускоренной методике при попеременном замораживании-оттаивании образцов в 5 % р-р NaCl, показало, что наименьшим падением прочности

характеризуется состав, содержащий 70 % ГВ, 24 % ПЦ и 6 % МК (падение прочности после 20 циклов замораживания-оттаивания составляет 9 %). Для этого же состава характерна повышенная коррозионная стойкость, которую определяли при погружении образцов на 30 сут в 3 % раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (коэффициент  $K_s = 0,88$ ). Во время хранения образцов в агрессивной среде раствора не выявлено признаков коррозии.

Таким образом, наибольшей прочностью, водостойкостью, морозостойкостью и коррозионной стойкостью характеризуется состав, содержащий 70 % ГВ, 24 % ПЦ и 6 % МК. Поэтому данный состав (состав 1.1 по табл. 1) был выбран для дальнейших исследований.

Таблица 1. Влияние состава композиционного гипсового вяжущего на его свойства

№ п/п	Функциональные добавки				НГ, %	Сроки схватывания, мин		$K_b$	W, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	ПППЗиО*, %	$K_s$
	ГП	ВК	РПП	ЭЦ		начало	конец						
1.1	-	-	-	-	41,0	2,0	2,5	0,83	12,5	1,520	13,8	9,0	0,88
1.2	+	-	-	-	37,5	2,0	2,5	0,90	4,3	1,789	9,8	7,0	0,91
1.3	-	+	-	-	40,0	9,0	16,5	0,97	2,5	1,768	10,3	5,0	0,97
1.4	-	-	+	-	40,0	8,0	14,0	0,95	3,0	1,687	11,7	2,6	0,95
1.5	-	-	-	+	40,5	2,0	2,5	0,9	4,1	1,614	12,8	5,6	0,9
1.6	+	+	+	+	38,5	9,0	15,5	0,94	2,4	1,786	10,6	3,0	0,94

\*ПППЗиО – потеря прочности при попеременном замораживании и оттаивании

Поскольку в композиционном гипсовом вяжущем (КГВ) обязательно присутствует органоминеральный модификатор, состоящий из портландцемента, активной минеральной добавки и пластифицирующей добавки, то на втором этапе работы было изучено влияние гиперпластификатора на свойства КГВ. Гиперпластификатор Melflux 2641 F вводили в количестве от 0,5 – 1,5 %. При введении пластифицирующей добавки нормальная плотность уменьшается по сравнению с бездобавочным составом (бездобавочный состав не подвергался механоактивации) на 3 - 5 %, сроки схватывания вяжущего практически не меняются. Наибольшая прочность характерна для состава, содержащего 0,7 % Melflux 2641 F, и составляет в возрасте 28 сут на сжатие – 54 МПа, на изгиб - 26 МПа (рис. 1).

Модифицирование КГВ гиперпластификатором увеличивает  $K_b$  на 5-7 % и уменьшает водопоглощение на 6-8 %, по сравнению с бездобавочным составом. Наибольшей водостойкостью характеризуется состав, содержащий 0,7 % ГП ( $K_b = 0,9$ ). Определение водопоглощения композиционного гипсового камня подтверждают полученные результаты: при введении 0,7 % ГП –  $W = 4,3 \%$ . Модифицирование КГВ гиперпластификатором приводит к снижению пористости вяжущего на 3 – 5 % по сравнению с бездобавочным составом. Наименьшей пористостью ( $\Pi = 9,8 \%$ ), характеризуется состав, содержащий 0,7 % ГП. Также данный состав обладает высокой плотностью ( $\rho = 1,79 \text{ г/см}^3$ ), высокой коррозионной

стойкостью ( $K_s = 0,91$ ), а также наименьшим падением прочности при попеременном замораживании-оттаивании (7 %). Таким образом, наилучшими характеристиками обладает состав, содержащий 0,7 % гиперпластификатора Melflux 2641 F (табл.1).

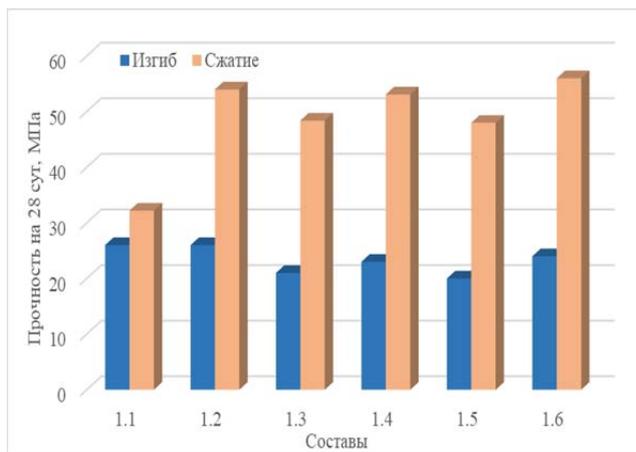


Рис. 1. Прочностные характеристики КГВ на 28 суток твердения

В связи с тем, что полученный состав композиционного гипсового вяжущего характеризуется сроками схватывания, не удовлетворяющим ТУ 21-53-110-91, то в органоминеральную часть вводили замедлитель схватывания – винную кислоту с содержанием от

0,05 – 0,5 %. После проведения механохимической активации, наблюдается увеличение сроков схватывания КГВ с 2 мин до 9,5 мин (начало схватывания) и с 3,5 мин до 17,5 мин (конец схватывания). Для всех составов нормальная густота составляет 40 %. Наибольшей прочностью в возрасте 28 сут (рис. 1) обладает состав, содержащий 0,4 % ВК. Он характеризуется повышенной водостойкостью ( $K_v = 0,97$ ), наименьшим значением водопоглощения ( $W = 10$  %), наибольшей морозостойкостью (падение прочности составляет 5 %) и коррозионной стойкостью ( $K_s = 0,93$ ). Таким образом, наилучшими характеристиками обладает состав 1.3, содержащий 0,4 % винной кислоты (табл. 1).

Поскольку композиционное гипсовое вяжущее входит в состав сухих строительных смесей, то обязательно используют такие функциональные добавки, которые повышают водоудерживающую способность и реологические свойства смеси. Исследовано влияние релаксируемого полимерного порошка Vinnapas 5010 N и эфира целлюлозы Mecellose FMC 21010 на свойства композиционного гипсового вяжущего. РПП вводили в органоминеральную часть КГВ в количестве 0,5 – 1,5 % и затем подвергали механоактивации. После механохимической активации наблюдается незначительное повышение водопотребности до 39,5 % для всех составов, по сравнению с бездобавочным ( $HG = 37,5$  %). Сроки схватывания практически не меняются. При введении в состав РПП наблюдается сначала снижение, а затем постепенное нарастание прочности до 53,1 МПа на сжатие и до 23 МПа на изгиб, для состава, содержащего 1,5 % РПП (см. рис. 1). Для состава, содержащего 1,5 % РПП характерно повышенное значение водостойкости ( $K_v = 0,95$ ), коррозионной стойкости ( $K_s = 0,95$ ), наименьшее значение водопоглощения ( $W = 3$  %), наименьшей потерей прочности после 20 циклов попеременного замораживания-оттаивания. Таким образом, наилучшими свойствами обладает состав 1.4, содержащий 1,5 % Vinnapas (табл. 1).

Эфир целлюлозы Mecellose FMC 21010 вводили в количестве от 0,5 до 1,5 % в органоминеральную часть, которую затем подвергали механоактивации. При введении ЭЦ не наблюдается изменения нормальной густоты и сроков схватывания, по сравнению с бездобавочным составом (состав 1.2). Наибольшей прочностью (см. рис. 1) при сжатии – 48 МПа, при изгибе – 21 МПа, характеризуется

состав, содержащий 0,7 % ЭЦ. Он характеризуется наибольшей водостойкостью ( $K_v = 0,9$ ), коррозионной стойкостью ( $K_s = 0,9$ ), наименьшим водопоглощением ( $W = 4,1$  %) и потерей прочности при попеременном замораживании-оттаивании равной 5,6%. Таким образом, наилучшими свойствами обладает состав 1.5, содержащий 0,7 % Mecellose FMC 21010 (табл. 1).

На основании полученных данных был разработан состав композиционного гипсового вяжущего, содержащий: 70 % ГВ, а также органоминеральный модификатор, состоящий из 24 % ПЦ, 6 % МК, 0,7 % гиперпластификатора Melflux 2641 F, 1,5 % РПП Vinnapas 5010 N, 0,7 % эфира целлюлозы Mecellose FMC 21010 и 0,4 % модификатора схватывания – винной кислоты. Данный состав 1.6 характеризуется высокими показателями прочности (см. рис.1), водостойкости, плотности, морозостойкости и сульфатостойкости (см. табл. 1).

Таким образом, в работе исследовано влияние механохимической активации на свойства композиционного гипсового вяжущего. Механоактивация положительно влияет на свойства и структуру КГВ, происходит увеличение таких показателей, как: прочность, водостойкость, морозостойкость, коррозионная стойкость. Разработан состав композиционного гипсового вяжущего, характеризующегося удовлетворительными свойствами по ТУ 21-53-110-91 и обладающим повышенной водостойкостью, морозостойкостью, сульфатостойкостью.

#### 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., с ил.
3. Балдин В.П. Современные виды эффективных гипсовых изделий и способы их производства. М., 1990, 143 с.
4. Патент РФ №2070172 по заявке №4857294/33 от 07.08.92. Б.И., №34, 1996

УДК 544.032.7

Устинова А.А., Потапова Е.Н., Коняшкина А.Ю.

## МОДИФИКАЦИЯ БЕТОНА ДЛЯ МАЛЫХ АРХИТЕКТУРНЫХ ФОРМ

**Устинова Анастасия Андреевна**, студент 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: ustinova-nastya55@mail.ru

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

**Коняшкина Анна Юрьевна**, к.т.н., доцент кафедры химической технологии силикатов  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Разработан состав мелкощебеночного бетона на основе белого портландцемента с улучшенными формовочными свойствами. Показано, что при введении в белый портландцемент комплекса модифицирующих добавок повышаются прочностные характеристики, плотность, морозостойкость и коррозиестойкость цементного камня, снижается его пористость. Проведенные исследования показали возможность изготовления малых архитектурных форм из разработанного мелкощебеночного бетона.*

**Ключевые слова:** белый портландцемент, модифицирующие добавки, пластичность, прочность, долговечность

## MODIFICATION OF CONCRETE FOR SMALL ARCHITECTURAL FORMS

Ustinova A.A., Potapova E.N., Konyashkina A.U.

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

*A composition of fine-concrete concrete based on white Portland cement with improved molding properties has been developed. It is shown that when introducing a complex of modifying additives into white Portland cement, strength characteristics, density, frost resistance and corrosion resistance of cement stone are increased, and its porosity is reduced. The carried out researches have shown the possibility of manufacturing small architectural forms from the developed fine-grained concrete.*

**Keywords:** white portl and portlandcement, complex additives, ductility, strength, durability

Малые архитектурные формы из бетона – это, безусловно, лучшее украшение парка, сада или территории, прилегающей к дому. Декоративные строительные материалы должны отвечать жестким требованиям к прочности, атмосферо-, коррозионной и морозостойкости (особенно в северных широтах). К таким декоративным строительным материалам относятся белый и цветной портландцементы. Эти цементы позволяют получать сухие смеси широкого ассортимента, как для наружной, так и для внутренней отделки зданий и интерьеров, а также декоративные цветные и белые бетоны самого различного назначения [1].

В отличие от произведений, выполненных из цельного куска камня, бетонной конструкции можно придать любую форму или размер без лишних затрат сил, известными способами формования, такими как вибропрессование и вибролитье. Однако для этого, прежде всего, необходимо изготовить форму. При этом получаемые изделия будут одинаково строго «копировать» данную форму. Вызывает интерес создания вяжущего с новыми свойствами, позволяющими работать с бетонной смесью, как с глиной или пластилином, придавая ей нужную форму (и содержание). Здесь воедино могли

бы соединиться фантазии технолога, архитектора и скульптора. То есть бетонная смесь вначале должна быть пластичной и упругой, а по истечению определенного времени затвердевать в прочный и долговечный камень, не подвергающийся коррозии. Изменить свойства вяжущего материала можно путем введения различных минеральных или функциональных добавок.

Для изготовления малых архитектурных форм применяются материалы, которые характеризуются высокими эксплуатационными свойствами. С другой стороны новое вяжущее должно характеризоваться хорошими формовочными свойствами. Поэтому для изменения удобоукладываемости теста в состав цемента вводили комплекс добавок, повышающих его пластичность, а для повышения прочности и долговечности – проводили армирование материала полипропиленовым волокном [2].

Для исследований был выбран белый портландцемент 500 ДО «Holcim» (далее ПЦ). Для получения пластичного и удобоукладываемого материала с требуемыми свойствами использовали такие добавки, как: релаксифицируемый полимерный порошок Vinnapas 5010 N (РПП), эфир целлюлозы Mecellose 23010 (ЭЦ), эфир крахмала Esamid NA

(ЭК) и модифицированное полипропиленовое волокно (ППВ).

На первом этапе работы исследовали влияние РПП на свойства цемента. РПП вводили от 1 до 20 % от массы вяжущего. При использовании РПП повышается водоудерживающая способность цементного теста, происходит увеличение прочности и устойчивости к истиранию, что важно для малых архитектурных форм. Состав, содержащий 10 % редиспергируемого полимерного порошка (состав 1.2 таблица 1) характеризовался удлинёнными сроками схватывания, наиболее высокими прочностными характеристиками (рис.1), был менее пористым, более морозостойким и коррозиестойким,

чем остальные составы, поэтому для дальнейших исследований был выбран именно этот состав.

Затем в цемент с РПП (состав 1.2) вводили водоудерживающую добавку – эфир целлюлозы в количестве от 0,5 до 1 % от массы вяжущего. Введение эфиров целлюлозы улучшает клеящую основу, эффективно регулируют такие параметры качества как эластичность и формоустойчивость. Состав, содержащий 10 % РПП и 0,5 % эфира целлюлозы (состав 1.3) отличался пластичностью, цементное тесто было менее липкое, цементный камень на его основе имел более высокие прочностные характеристики (см. рис.1).

Таблица 1. Влияние добавок на свойства цемента и бетона

№ п/п	Добавка				Щ/П	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Пористость, %	Потеря прочности*, %	Коэффициент Кс
	РПП	ЭЦ	ЭК	ППВ			начало	конец			
1.1	-	-	-	-	-	33,0	120	210	7,1	-14,0	0,79
1.2	10	-	-	-	-	35,5	120	320	6,7	-8,5	0,90
1.3	10	0,5	-	-	-	36,0	45	140	8,4	-2,1	0,83
1.4	10	0,5	0,01	-	-	41,0	50	235	8,3	-5,6	0,74
1.5	10	0,5	0,05	-	-	44,0	105	245	10,2	-7,8	0,87
1.6	10	0,5	0,1	-	-	46,0	115	250	14,5	-7,9	0,93
1.7	10	0,5	0,01	0,2	-	41,5	45	220	10,1	-5,4	0,88
1.8	10	0,5	0,01	0,5	-	42,0	50	210	9,9	-7,6	0,92
1.9	10	0,5	0,01	1	-	42,5	55	200	9,1	-7,9	0,95
1.10	10	0,5	0,01	2	-	43,0	45	210	8,6	-8,9	0,98
2.1	10	0,5	0,01	1	1:1	42,5	70	200	5,9	-1,2	0,84
2.2	10	0,5	0,01	1	1:2	41,5	65	150	6,2	-2,5	0,83
2.3	10	0,5	0,01	1	1:3	37,0	65	110	7,4	-2,9	0,78
2.4	10	0,5	0,01	1	1:4	36,5	55	110	8,1	-4,1	0,77

\*Потеря прочности после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания

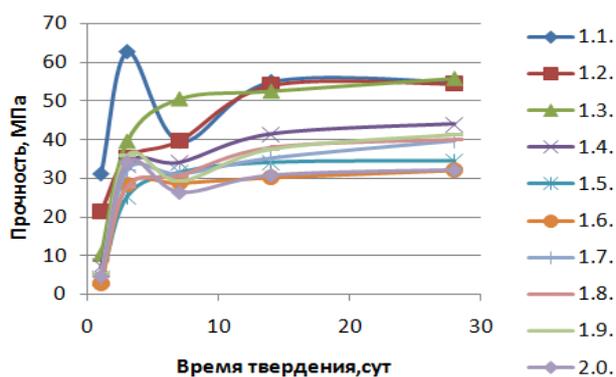


Рис.1. Прочность при сжатии цементного камня в присутствии добавок (28 сут)

На следующем этапе работы в цемент, содержащий РПП и ЭЦ вводили загуститель – эфир крахмала в количестве от 0,01 до 0,1 % от массы цемента (составы 1.4-1.6 по таблице 1). Проведенные исследования показали, что введение комплекса добавок приводит к замедлению схватывания, по сравнению с бездобавочным составом, это время дает нам больше времени

работать с цементным тестом. При этом повышаются прочностные характеристики, но несколько увеличивается пористость материала. Анализ полученных результатов позволил выбрать для дальнейших исследований состав 1.4, который характеризуется наименьшей водопотребностью. Цемент данного состава медленно схватывается, что позволяет больше времени работать с ним.

Для того, чтобы бетон был более долговечен и на этапе усадки и в процессе эксплуатации не образовывались трещины, вводили полипропиленовое волокно в количестве от 0,2 % до 2 % (составы 1.7-1.10 по таблице 1). Проведенные исследования показали, что при введении полипропиленового волокна наблюдается незначительное повышение водопотребности, а цементное тесто при этом становится более упругим и пластичным. Прочностные характеристики незначительно увеличиваются, а пористость уменьшается. Состав 1.9 хоть и имеет наибольшую водопотребность, но при этом показал высокие прочностные характеристики. Цементное тесто при добавлении 1 % волокна было упругим и пластичным, похожее на пластилин, что позволяет

скульптору или архитектору выполнять различные изделия из полученного материала.

Заполнители занимают в бетоне до 80 % объема и, следовательно, позволяют сократить расход цемента – наиболее дорогого компонента бетона. Без заполнителей вообще нельзя получить бетон из-за того, что превращение цементного теста в цементный камень, его последующее твердение сопровождаются большими усадочными деформациями.

Жесткий скелет из высокопрочного заполнителя несколько увеличивает прочность и модуль деформации бетона, уменьшает деформации конструкций под нагрузкой, а также ползучесть бетона – необратимые деформации, возникающие при длительном действии нагрузки. Заполнитель уменьшает усадку бетона, способствуя получению более долговечного материала. А также воспринимает усадочные напряжения и в несколько раз уменьшает усадку бетона по сравнению с усадкой цементного камня.

В качестве заполнителя используется Богаевский речной песок. Для исследований был выбран состав 1.9, содержащий 10 % РПП, 0,5 % ЭЦ, 0,01 % ЭК и 1 % ППВ. Песок вводили к портландцементу, соотношение портландцемент: песок составляет от 1:1 до 1:4 (составы 2.1 - 2.4 по таблице 1).



Рис.3. Садово-парковые архитектуры

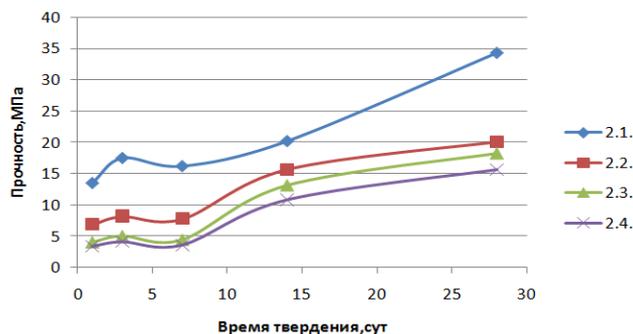


Рис.2. Прочность при сжатии мелкощелебного бетона (28 сут)

Водопотребность смесей с увеличением содержания заполнителя уменьшается до 36 %. Сроки схватывания мелкощелебных бетонов при этом уменьшаются (см. таблицу 1). Прочность постепенно растет, наиболее высокие показатели имеет состав 2.3. Он имеет наиболее пластичную и упругую массу, которая позволяет создавать малые архитектурные формы без применения дополнительных форм.

Для всех изученных составов, кроме прочностных и структурных характеристик, были изучены морозостойкость (20 циклов попеременного замораживания и оттаивания) и коррозионная стойкость (Кс, хранение образцов в 5 %-ном растворе сульфата натрия).

Высокая пластичность и эластичность полученного материала позволила разработать технологию изготовления малых архитектурных форм. На рис. 3. представлены некоторые виды созданных садово-парковых скульптур.

Таким образом, полученные результаты показывают, что наиболее наилучшим составом для приготовления цементного теста является состав 1.9, так как данный состав характеризуется повышенной пластичностью и удобоукладываемостью. Он позволяет изготавливать изделия без применения дополнительных форм, так же с ним приятно и легко работать, так как тесто не липнет к рукам и к инструментам. При этом данный состав имеет высокие прочностные характеристики. Для приготовления бетонной смеси наилучшими результатами обладает состав 2.1, соотношении портландцемента и песка которого составляет 1:1.

#### Список литературы

1. Урбанов А. В., Манушина А. С., Курдюмова С. Е., Дмитриева Е. А. Потапова Е. Н. Разработка цементно-песчаной смеси для малых архитектурных форм / Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики: материалы VII Международной научно-практической конференции. 14-16 марта 2017 г.: в 2 ч. Ч. 2 [Текст] / под ред. Т. Ю. Овчинниковой, И. Р. Салагор. – Томск: Изд-во Том. Гос. Архит.-строит. Ун-та. - 2017. – С. 440-446.

2. Значение мелкого заполнителя для цементных бетонов и растворов - пескобетон и другие смеси. [Электронный ресурс]: Электронная библиотека - <http://www.barnaul-altai.ru/business/zement/zementnews13.php> Режим доступа: Дата обращения: 20.05.2017.

УДК 666.3.015.4

Царевская О.О., Зорин М.Ю., Сетракова Е.С., Вартанян М.А., Анохин А.С.

## СВЕРХТВЕРДЫЕ КОМПОЗИТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ

**Царевская Ольга Олеговна**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;  
**Зорин Михаил Юрьевич**, студент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;  
**Сетракова Елена Сергеевна**, студент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;  
**Вартанян Мария Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров  
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Анохин Александр Сергеевич**, к.т.н., главный технолог, e-mail: valery.putlayev@gmail.com  
ЗАО «Микробор Нанотех», Москва, Россия  
117036 Москва, проспект 60-летия Октября, 10А

*В работе приведен обзор современного состояния и перспектив развития технологии сверхтвердых материалов для пороодообразующего и металлообрабатывающего инструмента. Особое внимание уделено ультратвердым гибридным материалам на основе монокристаллического алмаза, выращиваемого методом осаждения из газовой фазы.*

**Ключевые слова:** CVD алмаз, алмазный композит, ультратвердый гибридный материал.

## SUPER-HARD COMPOSITES AND PERSPECTIVES FOR THEIR DEVELOPMENT

Tsarevskaya O.O., Zorin M.Y., Setrakova E.S., Vartanyan M.A., Anokhin A.S.

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

<sup>2</sup>LLC «Microbor Nanotech», Moscow, Russia

*The paper presents the state of the art and perspectives in super-hard materials development for rock- and metal-processing tools, featuring ultra-hard hybrid materials based on chemical vapour deposited monocrystalline diamond.*

**Keywords:** CVD diamond, diamond composite, ultra-hard hybrid material

Реализация новых высокоэффективных технологий, обеспечивающих стремительное развитие техносферы XXI века, подразумевает, в частности, существенное увеличение нагрузки на инструмент. Соответственно, инструментальный материал должен обладать высокой износостойкостью, сочетать высокую прочность и твердость, обладать термостабильностью в широком интервале температур [1]. К сверхтвердым материалам предлагается относить таковые с твердостью 20 – 120 ГПа, т.е. твердость которых выше твердости природного корунда и может достигать твердости грани (111) монокристаллов природного алмаза типа 2а. Подобными свойствами обладают такие материалы, как алмаз, кубический нитрид бора (сBN), карбид бора (В<sub>4</sub>С), карбонитрид бора (ВС<sub>2</sub>N), сплавы AlMgB<sub>14</sub>, AlB<sub>40</sub>C<sub>4</sub>, ромбическая фаза бора высокого давления  $\gamma$ -В<sub>28</sub> и др. Поиск новых сверхтвердых материалов не только представляет большой научный интерес, но и имеет большое практическое значение [2]. В результате активного изучения особенностей формирования материалов с высокими физико-механическими характеристиками, применения новейших технологий – техники сверхвысоких (выше 15 ГПа) давлений [3], использования материалов наноструктурного диапазона [4], специальных методов воздействия на материал [5, 6] – перечень сверхтвердых материалов был существенно пополнен. В частности,

превращением из нанографита при давлении 25 ГПа и температуре 2200 К был получен поликристаллический алмаз, твердость которого достигает 140 ГПа [3]. После термообработки при высоком давлении твердость монокристалла природного алмаза типа Am2 составила 130 – 150 [6], а твердость монокристалла алмаза, выращиваемого методом осаждения из газовой фазы (CVD алмаза) – 160 – 180 ГПа [5].

**Создание алмазного инструмента.** Современное применение алмазных инструментов началось примерно 150 лет назад, когда 1862 году швейцарским инженером Ж. Лешо была предложена концепция создания алмазных буровых коронок [7], что дало название данному классу материалов. Первоначально для изготовления алмазного инструмента использовали природный сверхтвердый материал карбонадо (скрытокристаллические массы из микроскопических кристаллов алмаза, графита, аморфного углерода и пр.). Последующий прогресс в технологиях производства и широкое использование методов порошковой металлургии привели к созданию в 1940 году пропитанных алмазной крошкой режущих дисков [7].

Дальнейшее развитие технологии производства режущего инструмента в основном связано с появлением синтетических алмазов, когда в 1953 году, когда группой исследователей шведской фирмы ASEA

были получены положительные и воспроизводимые результаты [8]. В 1955 году, независимо от них, компания «Дженерал Электрик» объявила о возможности промышленного изготовления синтетических алмазов [9] и подала заявку на патент [10]. Постоянный прогресс в технологии производства синтетических алмазов способствовал повышению коммерческой значимости синтетических шлиф-порошков, которые сейчас составляют почти 99 % всех используемых технических алмазов [11]. В новом тысячелетии рынок алмазного инструмента продолжает быстро расти. Данные 2010 года свидетельствуют о том, что мировое производство синтетических алмазов превысило 4,38 млрд карат [11], где лидирующие позиции в сфере их производства и потребления занимает Китай [12]. Действующая в настоящее время классификация материалов для алмазного инструмента показана на рис. 1.

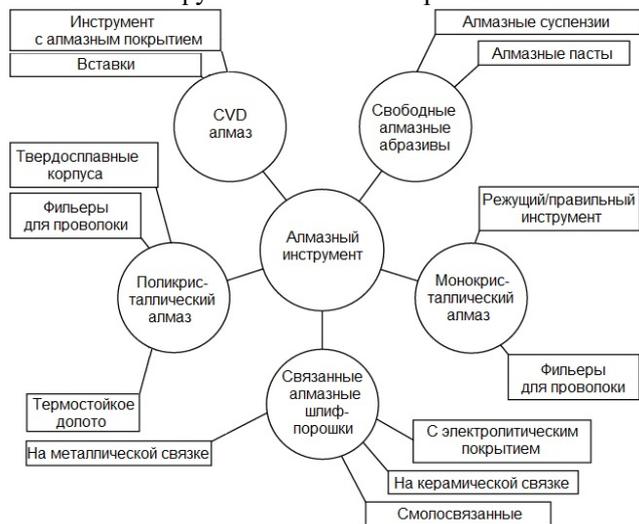


Рис. 1. Классификация сверхтвердых материалов (по [12])

### Сверхтвердые материалы на основе алмаза.

Композиционные сверхтвердые материалы на основе поликристаллических алмазов (PCD) нашли широкое применение при изготовлении режущего и бурового инструмента (долот, коронок, резцов) [13, 14]. CVD алмаз, приближающийся по своим свойствам к наиболее совершенным монокристаллам алмаза, также находит все большее применение как инструментальный материал, в частности, как покрытие на вставках режущего инструмента. Разнообразный режущий и сверильный инструмент, в частности, буровые головки, развертки, зенковки с CVD алмазными покрытиями, широко применяется для механической обработки цветных металлов, пластмасс и композиционных материалов. Однако существует ряд технологических препятствий на пути получения эффективного инструмента на основе CVD алмаза. Прежде всего, это характерный для алмаза вообще и CVD алмаза, в частности, чрезвычайно низкий коэффициент теплового расширения, в-вторых, это анизотропия свойств поликристаллических CVD алмазов, обусловленная колончатый строением кристаллитов. Эти факторы при изготовлении

традиционными способами и эксплуатации инструмента на основе CVD алмаза часто приводят к возникновению опасных термических напряжений в материале, которые ведут к его разрушению.

### Список литературы

1. Шульженко А.А., Ашкинази Е.Е., Соколов А.Н. и др. Новый гибридный ультратвердый материал // Сверхтвердые материалы. 2010. № 5. С. 3-14.
2. Jingnan Zhao, Pranav Shrotriya. Ultrahard Polycrystalline Cubic Boron Nitride Composite through Hybrid Laser/Waterjet Heat (LWH) Treatment // Procedia Manufacturing. 2016. Vol. 5. P. 747-760.
3. Hitoshi S., Irifune T. Formation mechanism and some properties of superhard nanopolycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metallurgy. 2006. Vol. 53, N 5. P. 452-458.
4. Соколов А.Н., Шульженко А.А., Гаргин В.Г. Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 50, № 1. С. 50-53.
5. Pat. Appl. 20030230232 US. Method of making enhanced CVD diamond / Frushou R.H., Li W.; Appl. 18.12.03.
6. Pat. 7115241 US. Ultrahard diamonds and method of making thereof / Russell J.H., Ho-Kwang M., Chih-shiue Y. Publ. 03.10.06.
7. Hughes F.H. The early history of diamond tools // Industrial Diamond Review. 1980. Vol. 40. P. 405-407.
8. Lundblad E. Swedish synthetic diamond scooped the world 37 years ago // Indiaqua. 1990. Vol. 55. P. 17-23.
9. Bundy E.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Man-made diamond // Nature. 1955. Vol. 176. P. 51-55.
10. Pat. 2947610 US. Method of making diamonds / Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Publ. 02.08.1960.
11. Mineral Commodity Summaries. US Geological Survey. Reston, Virginia, 2011. 51 p.
12. Konstanty J.S. Applications of powder metallurgy to cutting tools. In: Advances in Powder Metallurgy. Woodhead Publishing Ltd, 2013. P. 555-585.
13. Лошак М.Г., Шульженко А.А., Александрова Л.И. и др. Влияние свойств микропорошков алмаза на прочность и долговечность изготовленных на их основе поликристаллических сверхтвердых материалов // Породообразующий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Киев, 2008. Вып. 11. С. 173-179.
14. Шульженко А.А., Ножкина А.В., Богданов Р.К. и др. Износостойкость и термостабильность алмазных поликристаллических композиционных материалов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Киев, 2008. Вып. 11. С. 237-242.

УДК 666.3.017

Шарова Н.В., Попова Н.А., Лукин Е.С.

## ВЛИЯНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ НА СВОЙСТВА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

**Шарова Наталья Владимировна** студентка 2 курса магистратуры факультета Технология неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва. e-mail: mn14.ns@gmail.com;

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

*Представлены результаты по получению алюмооксидной керамики для подложек интегральных микросхем. Рассмотрены особенности влияния эвтектической добавки на структуру и свойства алюмооксидной керамики.*

**Ключевые слова:** подложки для интегральных микросхем, алюмооксидная керамика для микроэлектроники, эвтектическая добавка

## INFLUENCE OF THE EVETIC ADDITIVE IN THE SYSTEM OF $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ ON THE PROPERTIES OF CORUNDUM CERAMICS

Sharova Natalia Vladimirovna, Popova Nellya Aleksandrovna, Lukin Evgeniy Stepanovich

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

*The results on the production of alumina ceramics for substrates of integrated microcircuits are presented. The features of the effect of the eutectic additive on the structure and properties of alumina ceramics are considered.*

**Keywords:** substrates for integrated microcircuits, alumina ceramic for microelectronics, eutectic additive.

### Введение

Корундовая керамика по сравнению со всеми другими оксидными материалами наиболее широко применяется во многих областях техники благодаря совокупности своих физико-технических свойств. Одной из важнейших областей применения корундовой керамики является электронная техника. Благодаря хорошим электрофизическим свойствам, высоким механическим характеристикам, возможности получения высокой чистоты поверхности после механической обработки корундовая керамика применяется в электронной технике в виде самых разнообразных изделий, в том числе подложек интегральных микросхем.

Требования, предъявляемые к корундовым материалам, применяемым в качестве подложек весьма жесткие в отношении свойств и, особенно, в отношении чистоты и шероховатости поверхности. Наиболее качественными являются подложки с мелкокристаллической и равнокристаллитной структурой, позволяющей при шлифовке и полировке получить высокую чистоту поверхности при отсутствии дефектов.

Такие материалы имеют высокую механическую прочность, максимальную теплопроводность, высокую изоляционную способность, малые диэлектрические потери, высокую стойкость к высоким температурным

нагревам, а также высокую износостойкость. Что делает их идеальными для применения в СВЧ-приборах.

К наиболее важным характеристикам качества изделий относится минимальный разброс показателей их свойств и стабильность свойств в службе. Эти показатели зависят от чистоты исходного сырья и микроструктуры керамики, т.е. от технологических факторов, которые должны учитывать все тонкости процессов в керамической технологии.

Кроме размеров кристаллов на степень шероховатости поверхности при механической обработке подложек, существенное влияние оказывает степень срастания кристаллов по границам, которое происходит при спекании. Границы кристаллов должны быть малоугловыми и по оптическим свойствам не отличаться от объема кристаллов, т.е. чтобы керамика имела монолитное строение, которое по свойствам приближается к монокристаллу. Такое строение может быть достигнуто при определенном механизме спекания, когда в процессе удаления пористости кристаллы под действием сил поверхностного натяжения перемещаются в объем пор за счет изменения формы кристаллов и при этом поворачиваются до совпадения кристаллических решеток по границам, срастаясь между собой. Подобная структура при шлифовке поверхности обеспечивает высокую

чистоту и отсутствие выколов кристаллов, т.к. связи по границам кристаллов очень прочные.

Такая структура может быть получена только при использовании высокодисперсного исходного материала с равномерным распределением порошка и добавки, обеспечивающей механизм спекания, подобный вязкому течению.

В настоящее время основным материалом для подложек интегральных микросхем является корундовая керамика «Поликор», которая представляет собой оксид алюминия с добавкой 0,25% масс. оксида магния. Микроструктура керамики «Поликор» характеризуется гетеробластовым строением, что и приводит при полировке поверхности к выколам кристаллов и вскрытию закрытой пористости.

Целью настоящей работы является изучение влияния концентрации высокодисперсного порошка добавки эвтектического состава на плотность и микроструктуру керамики после обжига при 1550°C в воздушной среде.

#### Экспериментальная часть

В качестве сырьевых компонентов использовали гидроксид алюминия (ТУ-1711-001-00658716-99) и кристаллогидратные соли  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (ГОСТ 3759-75),  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (ТУ 6-09-3677-74) и  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  (ТУ 6-09-4773-84). Промышленный порошок гидроксида алюминия предварительно измельчали совместно с гидроскарбонатом магния вводимого в пересчете на  $MgO$  в количестве 0,1% масс.. Измельчение проводили на планетарной мельнице в среде этанола в течении 90 минут. Высушенный порошок прокаливали при 1300°C в воздушной среде в течении 2 часов. На рис. 1 приведен РФА порошка после прокаливания, который показывает полный переход в  $\alpha-Al_2O_3$

Прекурсор эвтектической добавки получали

обратным гетерофазным соосаждением из насыщенного водного раствора солей иттрия, циркония и алюминия. Первоначально соли в процентном соотношении в пересчете на чистые оксиды  $Al_2O_3 : ZrO_2 : Y_2O_3 - 50$  масс. %: 42 масс. %: 8 масс. % растворяли в дистиллированной воде при нагревании и далее раствор выпаривали до насыщенного состояния ( $T_{нас.р-ра.}=124^\circ C$ ). Затем насыщенный раствор через форсунку распыляли сжатым газом в раствор осадителя – гидроксил аммония. Высушенный порошок гидроксидов прокаливали на воздухе при температуре 1100°C в течении 2 часов. После прокаливания порошок добавки, состоящий из  $\alpha-Al_2O_3$  и кубического диоксида циркония подвергали дезагрегации на планетарной мельнице в среде этанола в течении 30 минут для получения неагломерированной дисперсии. Кривая распределения частиц по размерам приведена на рисунке 2 (слева) и свидетельствует о мономодальном распределении. На рисунке 2 (справа) показана микроструктура порошков после дезагрегации в планетарной мельнице. Порошок эвтектики состоит из мелких кристаллов, средний размер которых составляет порядка 0,3 мкм. Порошок  $\alpha$ -корунд, полученный из гидроксида алюминия, измельчали совместно с эвтектической добавкой на планетарной мельнице в течении 90 минут в среде этанола. Порошок добавки вводили в количестве 1, 3 и 5% масс.

Из полученной шихты формовали штабики размером 50×5×5 мм методом полусухого прессования на связке из парафина, вводимого в количестве 6 масс. %, растворенного в  $CCl_4$ .

Образцы прессовали под давлением 150 Мпа. Обжиг образцов проводили при 1300°C с выдержкой 5 часов и при 1550° с выдержкой 5 часов. Свойства образцов приведение в таблице 1.

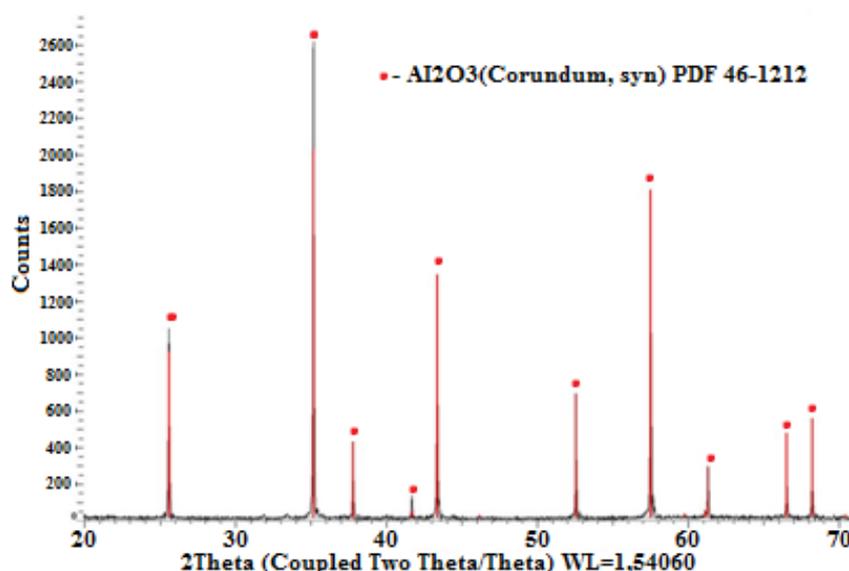


Рисунок 1– Рентгенофазовый анализ порошка состава  $Al_2O_3 + 0,1$  масс.%  $MgO$

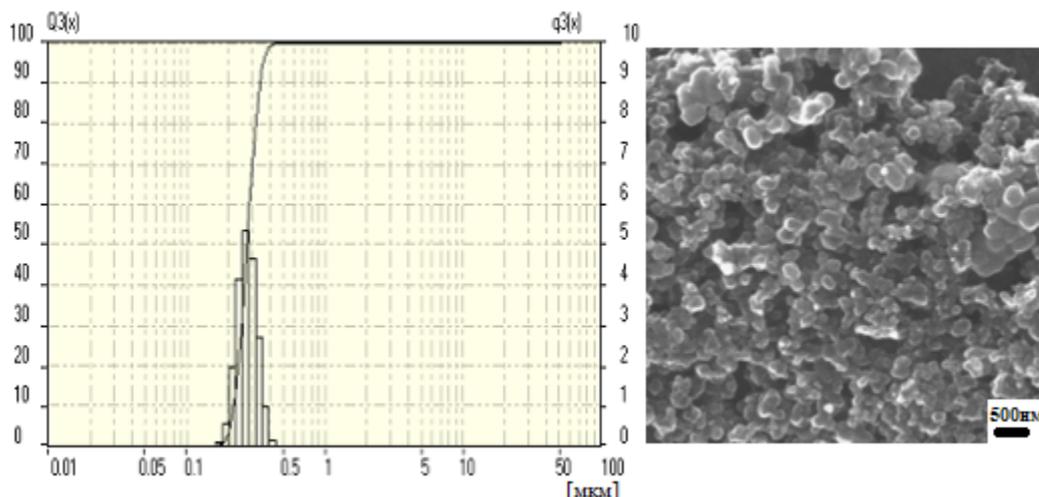


Рисунок 2 – Кривая распределения частиц по размерам оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (слева); микроструктура порошка после дезагрегации (справа)

Таблица 1. Значение плотности и пористости образцов

Температура обжига, °С	Количество добавки, % масс.	Плотность прессовок, г/см <sup>3</sup>	Плотность после обжига, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %
1300	0	2,41	2,29	48
	1	2,44	2,31	43
	3	2,5	2,35	44
	5	2,51	2,39	46
1550	0	2,41	3,72	5,2
	1	2,44	3,88	2,0
	3	2,50	3,87	2,1
	5	2,51	3,86	2,2

Плотности прессовок, несмотря на высокую дисперсность порошка, составляют достаточно высокие значения. После обжига при 1300°С плотности образцов керамики уменьшаются за счет выгорания парафина. При этой температуре спекание еще не происходит. При температуре 1550°С достигается достаточно высокая плотность образцов, что свидетельствует об активности порошков к спеканию.

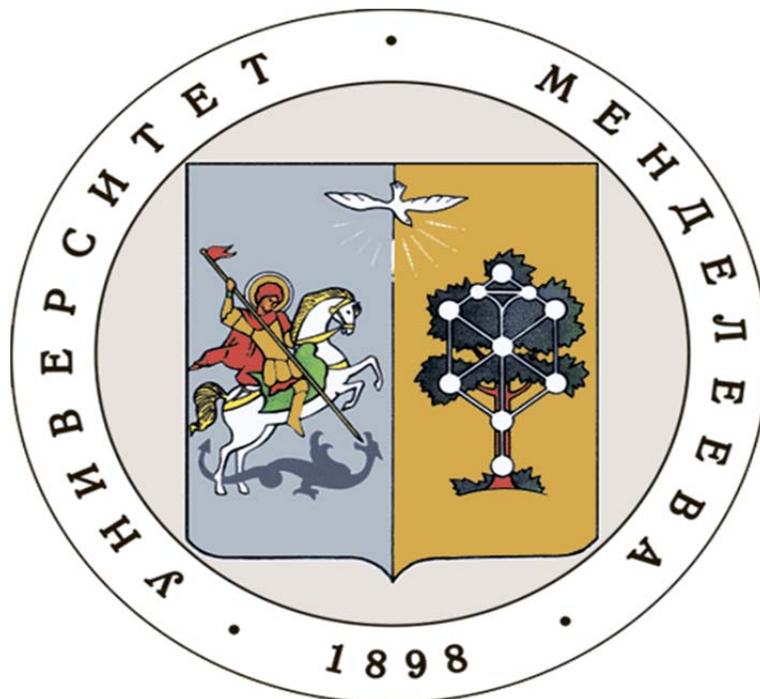
#### Заключение

Полученные результаты рассматриваются начальным этапом изучения кинетики спекания, которое будет продолжено при более высоких температурах на воздухе и в вакууме для установления режима обжига, обеспечивающего получение беспористого мелкокристаллического материала.

#### Список литературы

1. Лукин Е.С., Ануфриева Е.В., Макаров Н.А., Попова Н.А., Бакунов В.С. Оксид алюминия и керамика на его основе – материалы XXI века // Новые огнеупоры. – 2008. – №3. – с. 155-160
2. Лукин Е.С., Ануфриева Е.В., Попова Н.А., Морозов Б.А., Преображенский В.С. Анализ микроструктуры качества поверхности и свойств подложки из оксида алюминия // Стекло и керамика. – 2010. – №9. – с.9-14

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

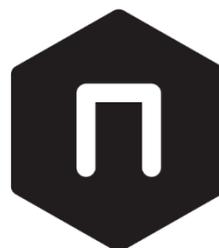
**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



**Федерального государственного  
учреждения культуры "Политехнический  
музей"**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXI**

**№ 3 (184) 2017**

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