

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXX

№ 7

Москва
2016

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 XXX,
У78 № 7 (176). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 136 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2016», XXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», 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, 2016

Содержание

Высокотемпературные материалы и технологии

- Д. И. Аксенов, А.А. Мочалов, С.А. Перфилов, П. П. Файков, Е. В. Жариков
СИНТЕЗ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО НАНОПОРОШКА ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПОЛИМЕРНО-ИНКАПСУЛЯЦИОННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ 8
- Р. О. Алексеев, В. И. Савинков, В. Н. Сигаев
ЛАНТАНАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА С ВЫСОКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ДЛЯ СВЕТООТРАЖАЮЩИХ МИКРОШАРИКОВ 11
- А. М. Ахметжанов, А. В. Урбанов, Е. Н. Потапова
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ИЗУЧЕНИИ КОМПЛЕКСНОГО ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ВЯЖУЩЕГО 14
- А. В. Балужева, Ю. В. Акимутина, А. И. Захаров
МОДИФИКАЦИЯ СПОСОБА ФОРМОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕШАЛОК ДЛЯ ВАРКИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ 17
- О. П. Баринаова, О. О. Васильков, В.М. Просвириков, С.В. Токарь
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ ШПИНЕЛИ NiCr2O4. 19
- О.П. Баринаова, К.А. Вериго, С.В. Кирсанова
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Li2O-MoO3-WO3 В ОБЛАСТИ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОЛЬФРАМА 21
- О.П. Баринаова, С.В. Кирсанова, Ф.С. Кияткин
СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Li2O-MoO3 В ОБЛАСТИ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МОЛИБДЕНА 24
- А.В. Беляков, Зо Е Мо У, Н.А. Попова, Йе Аунг Мин
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФАРФОРОВОЙ СВЯЗКИ НА СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА 27
- Вершинин Д.И., Макаров Н.А..
КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ Li2O – ZnO – TiO2 С ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА 30
- Н.В. Гудимов, А.В. Беляков
ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ 32

| | |
|---|----|
| Г. И. Дейнега, Н. А. Попова, Е. С. Лукин | |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ | 34 |
| А. А. Еленова, Ю. Р. Кривобородов | |
| ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ДОБАВКИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА НА ГИДРАТАЦИЮ И ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ | 36 |
| Е. В. Журба, Д. О. Лемешев, Н. А. Попова | |
| ПРЕКУРСОР АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО СООСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ | 39 |
| А.В. Закалашный, В.Н. Сигаев, В.И. Савинков, Р.О. Алексеев | |
| СИНТЕЗ СИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ MgO-Al₂O₃-SiO₂ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ – САПФИРИН | 41 |
| М. С. Зырянов, А. М. Ахметжанов, А. С. Манушина, Е. Н. Потапова | |
| ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУЦЦОЛАНОВОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАКАОЛИНА | 44 |
| Е.О. Козлова, Н.В. Голубев, Е.С. Игнатьева, В.Н. Сигаев, Р.Лоренци, А. Палеари | |
| КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГАЛЛИЕВОСИЛИКОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ С РАЗНЫМ ОТНОШЕНИЕМ Me₂O/Ga₂O₃ | 47 |
| И.В. Корчунов, Н.В. Свентская | |
| ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА | 50 |
| В.Ю. Крахматова, А.И. Захаров | |
| ФОРМОВОЧНЫЕ МАССЫ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ | 53 |
| А.И. Курина, С.С. Федотов, С.В. Лотарев, В.Н. Сигаев | |
| ФЕМТОСЕКУНДНОЕ ЛАЗЕРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАТРИЕВОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ | 55 |
| А. К. Левашова, Л. И. Сычева | |
| ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА АНГИДРИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО | 58 |
| А.В. Летов, Н.А. Попова, Е.С. Лукин | |
| ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА СКАНДИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ Al₂O₃ – Sc₂O₃ | 61 |
| Е. В. Макарова, И.М. Кроль, О. П. Баринова, О. О. Васильков, П. И. Иванов | |
| ОСОБЕННОСТИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ФАЗ В СИСТЕМЕ ZnO-CoO-SiO₂ | 63 |

| | |
|--|----|
| А.С. Манушина, А.В. Урбанов, А.Д. Немцев, Е.Н. Потапова | |
| ВЛИЯНИЕ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО | 66 |
| Д.А. Мартюхова, Г.Р.Галиева, Н.Ю. Михайленко | |
| ВЛИЯНИЕ ОСВЕТИТЕЛЕЙ НА ДЕГАЗАЦИЮ АВИАЦИОННОГО И ТАРНОГО СТЕКОЛ | 69 |
| А.К. Мымрина, С.П.Сивков | |
| ПРИМЕНЕНИЕ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ БЕТОНОВ | 72 |
| А. А. Намакшина, О. Д. Хорозова, В.В. Сахаров | |
| ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ | 74 |
| Ю.О. Никитина, Н.А. Попова | |
| СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НАНОПОРОШКОВ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ РЗЭ | 77 |
| Т.Е. Островская, Ю.Р. Кривобородов | |
| ВЛИЯНИЕ МЕТАКАОЛИНА НА СВОЙСТВА АЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ | 80 |
| Е. С. Пирогова, А. И Захаров | |
| ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ СУШКА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛУФАБРИКАТОВ | 83 |
| В.В. Попова, М.П. Ветчинников, Г.Ю. Шахгильдян, А.С. Липатьев, С.В. Лотарев, В.Н. Сигаев | |
| СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦИНКФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО | 86 |
| Н.А. Попова, Е. С. Копаева | |
| КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ | 89 |
| Д. Н. Протасов, Р. И. Герасимов, Н. А. Макаров | |
| КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ | 91 |
| Е.Г. Пузанова, Д.А. Мартюхова, В.Н. Сигаев, Е.Е. Строганова, В.И. Савинков | |
| ИОНООБМЕННОЕ УПРОЧНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СИТАЛЛОВ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ | 93 |
| О.И. Родимов, Н.А. Макаров | |
| КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА | 96 |
| Н.А. Рукавичкин, М.В. Воропаева, Е.С. Игнатьева, Н.В. Голубев, В.Н. Сигаев | |
| ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТЕКЛЕ КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА С ДОБАВКОЙ TiO₂ | 98 |

| | |
|--|-----|
| М.О. Сенина, Д.О. Лемешев | |
| СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ (ОБЗОР) | 101 |
| Н.А. Сергеева, Л.И. Сычева | |
| ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ | 104 |
| К.В.Смаль, Ю. А. Спиридонов, Д. К. Чакветадзе | |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И РЕЖИМОВ НА СИНТЕЗ β-ЭВКРИПТИТА | 107 |
| А.А. Степко, В.И Савинков, В.В. Ковгар, В.Н. Сигаев | |
| ФОСФАТНОЕ СТЕКЛО, АКТИВИРОВАННОЕ ИОНАМИ Yb^{3+}, ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА | 110 |
| Е.С. Субботина, М.В. Воропаева, Е.С. Игнатьева, Н.В. Голубев, В.Н. Сигаев | |
| ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НУКЛЕАЦИИ СТЕКЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА С ДОБАВКОЙ TiO_2 | 113 |
| И.Н. Тихомирова, А.В. Макаров | |
| О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ ХТС-МЕТОДА ФОРМИРОВАНИЯ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС ДЛЯ СТАЛЬНЫХ ОТЛИВОК В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЕСТКОВО- КВАРЦЕВЫХ ВЯЖУЩИХ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ | 115 |
| А. О. Торшин, Е. Н. Потапова | |
| ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 3D-ПРИНТЕРА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ | 118 |
| С.С. Федотов, А.С. Липатьев, С.В. Лотарев, П.Г. Казанский, В.Н. Сигаев | |
| ЛОКАЛЬНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ | 121 |
| А.В. Феоктистов, Н.А. Попова | |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ SiC ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ АМОРФНОГО БОРА | 124 |
| Э.М.Шакирова, Д.К. Чакветадзе, Ю.А.Спиридонов, В.Н. Сигаев | |
| ФОСФАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ПРИПОЕЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ | 127 |
| Н.В. Шарова, Н.А. Попова, Е.С. Лукин | |
| КЕРАМИКА ИЗ Al_2O_3 ДЛЯ ПОДЛОЖЕК ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ | 130 |
| А.С. Шкуратко, М.З. Зиятдинова, Н.В. Голубев, В.Н. Сигаев, Т.Г. Хотченкова, Г.Е. Малашкевич, А.В. Масалов, А. Г. Турьянский, С. С. Гижга, И.В. Пиршин | |
| ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВИРОВАННЫХ ИТТРИЙАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ НА ИХ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ | 132 |

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

УДК 666.3-121

Д. И. Аксенов*, А.А. Мочалов, С.А. Перфилов¹, П. П. Файков, Е. В. Жариков

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

1. ФБГУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: nexten1990@mail.ru

СИНТЕЗ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО НАНОПОРОШКА ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПОЛИМЕРНО-ИНКАПСУЛЯЦИОННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В работе обсуждается получение наноразмерных порошков иттрий-алюминиевого граната (ИАГ). Порошки ИАГ получали полимерно-инкапсуляционным золь-гель методом из водорастворимых солей нитратов иттрия и алюминия с использованием в качестве гелеобразователя-капсулятора поливинилового спирта. Данная разновидность золь-гель метода получения ультрадисперсных порошков позволяет при соблюдении высокой степени чистоты регулировать фазовый состав и размер частиц получаемого материала. Для этого метода характерны невысокие температуры и небольшие времена обжига, возможность управления стехиометрией и введения активирующих добавок, получение агломератов с размером частиц меньше 100 нм.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, золь-гель метод, полимерная инкапсуляция, нанопорошки, оксидная нанокерамика

Иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ), активированный ионами лантаноидов или переходных металлов, является наиболее широко используемым материалом для твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов, работающих как в непрерывном, так и в импульсном режимах.

Удачное сочетание высоких термомеханических свойств ИАГ обуславливает их применение в квантовой электронике. Особенностью соединений с кристаллической структурой граната является возможность широкого варьирования их характеристик при замещении части кристаллообразующих катионов (Y, Al) на катионы переходных и редкоземельных металлов. На протяжении многих лет соединения со структурой граната широко применяются в качестве активных сред как для твердотельных лазеров (ИАГ:Nd, ИАГ:Cr), так и эффективных катодов (ИАГ:Ce) и рентгенолюминофоров (ИАГ:Nd, ИАГ:Ce, ИАГ:Cr и др.) [1].

В настоящее время разработано получение оксидной нанокерамики, пригодной для изготовления активных элементов твердотельных лазеров нового поколения большой мощности (более 100 кВт в непрерывном режиме). Такие лазеры имеют ряд преимуществ по сравнению с используемыми сейчас газовыми химическими лазерами. Они могут стать основой для разработки мощных лазеров импульсно-периодического действия для термоядерных электростанций.

Традиционная схема получения прозрачной керамики состоит из нескольких последовательных технологических стадий: синтез порошкообразного материала, компактирование (спекание, прессование). Важным моментом процесса изготовления является получение порошков с характеристиками, удовлетворяющими ряду требований, таких как ограничения по размеру (до

нескольких сотен нанометров), сферическая форма частиц, монодисперсность, отсутствие прочных агломератов, однородность химического состава, высокая чистота по лимитирующим примесям.

Нанопорошки граната представляют особый интерес, так как переход к наночастицам повышает световыход люминесценции. Особые спектроскопические свойства наночастиц, содержащих ионы лантаноидов, обусловлены следующими особенностями: отсутствие фоонов низких энергий и низкая плотность фоонов, что ведет к кардинальному изменению динамики передачи энергии; изменение локальной симметрии катионов в малых кластерах и на поверхности частиц; малые штарковские расщепления из-за уменьшения силы кристаллического поля. Для сохранения полезного наноразмерного эффекта в изделиях используют или пленки, или полупрозрачную (просвечивающую) нанокерамику, состоящую из наноразмерных зерен [2].

Получение ультрадисперсных порошков ИАГ. Основной сложностью синтеза монофазного стехиометрического ИАГ ($Y_3Al_5O_{12}$), является образование в системе $Y_2O_3 - Al_2O_3$ нескольких соединений: стабильных граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG, ИАГ), кристаллизующегося в кубической сингонии и моноклинного $Y_4Al_2O_9$ (YAM), а также наличие метастабильного алюмината иттрия $YAlO_3$ (YAP) ромбической сингонии [3].

Для получения порошков использовано множество методов: твердофазный синтез, СВС, криохимический, механохимический, распылительный гидролиз и соосаждение из растворов, золь-гель технология.

В настоящей работе предлагается специфический полимерно-инкапсуляционный вариант золь-гель технологии. Принципиальная сущность данного метода заключается в получении геля высокомолекулярного полимера, образующего

пространственный каркас с равномерно распределенной в его ячеистой структуре гомогенной смесью одного или нескольких оксидных компонентов. Компоненты смеси распределяются в ячейках, окруженных полимером - капсулах. Таким образом получается пространственная капсульная промежуточная структура. Полученный гель сушится инфракрасным (ИК) излучением. Таким образом на данной стадии удаляются побочные газообразные компоненты смеси (H_2O , CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O) и происходит первичное формирование структуры будущего соединения через объединение капсул. Образовавшийся ксерогель обладает характерной структурой, присущей гелеобразователю (ПВС). Высушенный ксерогель, далее прокаливается ИК-излучением на воздухе при температурах от 600 до 1300°C в зависимости от вида и характера оксида. Таким образом удаляется углеродный каркас и оксидные компоненты образуют устойчивое соединение. Пористая масса превращается в сыпучий агломерированный порошок. Наличие в конечном материале углерода сводится к минимуму при использовании микроволновой сушки на стадии получения ксерогеля. Пористость образовавшихся агрегатов зависит от объемной доли высокомолекулярного полимера, чем его больше, тем меньше пористость агрегатов, тем они крупнее, и труднее разрушаются от механического воздействия [4].

Таким методом был получен порошок ИАГ путем двухстадийного прокаливания. Ксерогель, полученный при микроволновой сушке геля, синтезированного из прекурсоров нитратов иттрия и алюминия с использованием в качестве гелеобразователя раствора ПВС был прокален сначала в течение 2-х часов при температуре 1050°C (I стадия) и далее выдерживался 2 часа при температуре 1200°C (II стадия) с промежуточным охлаждением до комнатной температуры.

В результате был получен рассыпчатый порошок иттрий-алюминиевого граната с агломератами в виде тонких пленок, размером порядка 5-10 мкм и состоящий из более мелких частиц, размером до 100 нм (Рис. 1.1).

Данные рентгенофазовых исследований подтвердили удаление примесных фаз альфа- Al_2O_3 и алюмината иттрия ($YAlO_3$), образующихся в ходе первой стадии пиролиза, и, следовательно, образование 100 об. % фазы ИАГ (узкие пики, соответствующие $Y_3Al_5O_{12}$), других фаз не наблюдается, что свидетельствует о полном протекании синтеза (Рис. 1.2).

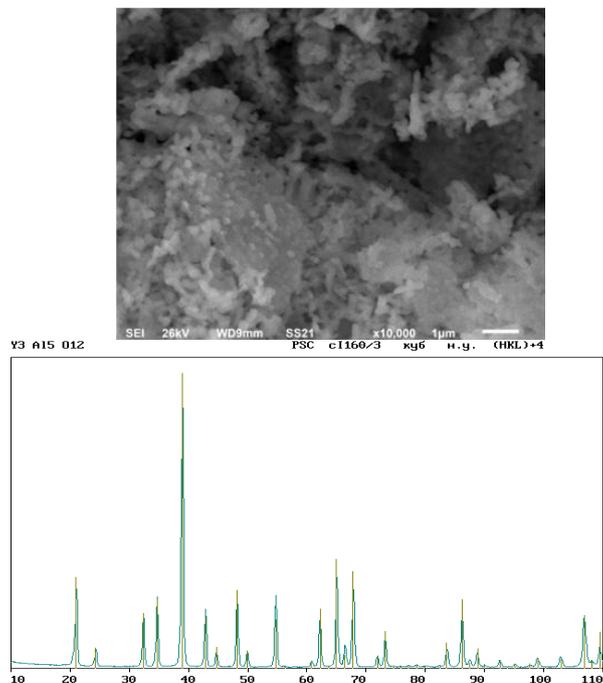


Рис. 1. Характеристики 1.1. Микроструктура, 1.2. Рентгенограмма порошков ИАГ после двухстадийного синтеза при 1050 и 1200°C.

Выводы и заключение. Подводя итоги всей вышеописанной работы, следует отметить, что предлагаемый специфический полимерно-инкапсуляционный вариант золь-гель технологии по характерным стадиям протекания реакции можно представить в виде следующей линейной схемы: «раствор – капсулы - каркасная структура - соединение».

Благодаря данному методу получения порошков, была в короткие сроки синтезирована целая серия образцов и исследовано влияние температурно-временных параметров синтеза на итоговый состав порошков. Установлено, что полноценный синтез монофазного нанопорошка иттрий-алюминиевого граната в системе $Y_2O_3 - Al_2O_3$ проходит лишь при двухстадийном процессе термообработки порошка с 2-х часовой выдержкой на каждой стадии при температуре 1050°C (I стадия) 1200°C (II стадия) с промежуточным охлаждением до комнатной температуры.

Синтезированные порошки монофазного ИАГ являлись исходными компонентами для получения функциональной высокоплотной керамики (Рис. 2). Керамика изготавливалась методом горячего прессования при сверхвысоком давлении 5ГПа и температуре $\approx 1500^\circ C$ с последующим 3 часовым отжигом при температуре 1000°C.



Рис. 2. Образец керамики ИАГ, синтезированный методом прессования при сверхвысоком давлении.

В заключение, отметим, что керамическая технология делает возможным получение функциональных материалов на основе ИАГ. Представленная разновидность золь-гель метода получения ультрадисперсных порошков метод позволяет синтезировать ультрадисперсные (нано) порошки с достаточной чистотой, позволяет регулировать фазовый состав и размер частиц получаемого материала путем изменения параметров синтеза. Данный метод не требует больших затрат времени и сложного высокотехнологичного аппаратного оформления, что в комплексе со всеми вышеописанными преимуществами делает его весьма перспективным для получения наноматериалов.

Аксенов Денис Игоревич аспирант. кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва

Мочалов Алексей Андреевич студент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва.

Перфилов Сергей Алексеевич к.т.н., заведующий отделом конструкционных и функциональных наноматериалов ФБГУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, г. Троицк.

Файков Павел Петрович к.т.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва

Жариков Евгений Васильевич д.т.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва.

Литература

1. Yanagida T, Sato H (2014) Optical and scintillation properties of Nd-doped complex garnet. Opt. Mater 38:74-78.
2. Lu J., Ueda K., Yagi H. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics — a new generation of solid state laser and optical materials // J. Alloys Comp. - 2002. - Vol. 341. - P. 220-225.
3. Федоров П. П., Маслов В. А., Усачев В. А., Кононенко Н. Э. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Приборостроение». 2012 С. 28-34.
4. Баранова Г. В., Гринберг Е. Е., Жариков Е. В. Гибридный золь-гель метод получения наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната для лазерной керамики // Стекло и керамика – 2009. – № 9. – С. 25 – 28.

Aksenov Denis Igorevich^{1}, Mochalov Aleksey Andreevich¹, Perfilov Sergey Alekseevich², Faykov Pavel Petrovich¹, Zharikov Evgeniy Vasilyevich¹*

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

2.Technological Institute of Superhard and Novel Carbon Materials, Moscow, Troitsk, Russia.

* e-mail: nexten1990@mail.ru

THE SYNTHESIS OF STOICHIOMETRIC NANOPOWDER OF YTTRIUM ALUMINUM GARNET BY POLYMERIC SOL-GEL INCAPSULATION

Abstract

The paper discusses the fabrication of nano-sized powders of yttrium aluminum garnet (YAG). YAG powders were obtained with the polymer-incapsulant sol-gel method from water-soluble salts, namely, yttrium and aluminium nitrates, using the gelling agent-polyvinyl alcohol as incapsulator. The variety of the sol-gel method allows the preparation of ultrafine powders in compliance with high purity to adjust the phase composition and particle size of the resulting material. This method is characterized by low operation temperature and short firing times, the ability to control the stoichiometry and the introduction of activating additives, obtaining agglomerates with a particle size of less than 100 nm.

Key words: yttrium-aluminum garnet, the Sol-gel method, polymeric incapsulation, nanopowders, oxide nanoceramics.

УДК 666.189.42

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

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* e-mail: alexeev-roma@mail.ru

ЛАНТАНАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА С ВЫСОКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ДЛЯ СВЕТООТРАЖАЮЩИХ МИКРОШАРИКОВ

Определена область стеклообразования в алюмоборосиликатной системе с содержанием оксида лантана 27 мол. %. Выбраны составы стекол, обладающие высоким коэффициентом преломления $n_D=1,72\div 1,79$ для получения светоотражающих стеклянных микрошариков. Содержание компонентов в области стеклообразования варьируются в пределах: SiO_2 (38 – 48 мол. %), Al_2O_3 (18 – 21 мол. %), B_2O_3 (15 – 45 мол. %) и при фиксированном содержании La_2O_3 (27 мол. %) позволяют получать стекла без признаков кристаллизации традиционным методом. Результаты исследования могут быть использованы также для разработки оптических стекол, не содержащих оксида свинца.

Ключевые слова: лантаналюмоборосиликатные стекла, показатель преломления, светоотражающие стеклянные микрошарики.

Стеклянные микрошарики (СМШ) представляют собой легкосыпучие порошки, состоящие из частиц стекла сферической формы, размер которых составляет от нескольких микрометров до нескольких миллиметров. СМШ находят постоянное широкое применение в качестве наполнителей композиционных материалов, светоотражающих покрытий, лаков и красок, в струйно-абразивной обработке и т.д.). Светоотражающие СМШ применяются в производстве дорожных знаков, покрытий и в различных сигнальных светотехнических устройствах. Для этих целей в основном используются СМШ размером 100-1000 мкм с высоким значением коэффициента преломления ($n_D = 1,6 - 2,3$), что достигается, прежде всего, выбором химического состава стекла или нанесением специальных модифицирующих покрытий [1].

Для получения стекол с высокими светоотражающими свойствами применяются свинецсодержащие компоненты для обеспечения необходимого значения показателя отражения (преломления). Однако, свинец – один из наиболее токсичных металлов, используемых человеком. Во всем мире загрязнение окружающей среды свинцом и его соединениями считается опасным фактором вредного воздействия на экологию и здоровье человека, что подтверждено включением его в списки основных загрязнителей рядом международных организаций. В связи с этим в последнее десятилетие в странах Европейского Союза усилился процесс ужесточения экологических стандартов. К 2015 году Еврокомиссия обязала все компании перейти на бессвинцовые технологии, и большинство крупных производителей стекла уже исключают или значительно снижают долю свинца в своих изделиях, выводя на рынок так называемые «green»-продукты. И хотя перевод Российских

предприятий на экологичные технологии во многом зависит от доброй воли и социальной ответственности производителей, перспективы освоения зарубежных рынков диктуют необходимость развития технологий бессвинцовых стекол, чем и обусловлена актуальность данного исследования. Перспективным направлением в этой области является замена оксида свинца на менее токсичные сырьевые компоненты, обеспечивающие повышение коэффициента преломления и снижение плотности: оксид лантана, оксид бария, оксид титана и др. при введении их в алюмоборосиликатную матрицу стекла.

Увеличение концентрации концентрирующего оксида приводит к повышению кристаллизационной способности стекла и увеличивает связанные с этим технологические сложности получения воспроизводимых результатов [2]. Учитывая вышеописанные факты, нами проведена серия лабораторных варок стекол на основе алюмоборосиликатной системы с содержанием оксида лантана La_2O_3 27 мол. % с целью определения области стеклообразования. На основании результатов исследования стеклообразующей способности и химической устойчивости алюмоборосиликатных стекол с высоким содержанием оксидов редкоземельных элементов [3] выбран состав: SiO_2 – 36 мол. %, Al_2O_3 – 27 мол. %, B_2O_3 – 10 мол. %, La_2O_3 – 27 мол. %. Последовательным замещением оксида алюминия на оксид бора при фиксированном содержании оксида кремния и оксида лантана, а также замещением оксида кремния на оксид бора при фиксированном содержании оксида алюминия и оксида лантана синтезированы опытные образцы стекла и определены границы области стеклообразования выбранной четырехкомпонентной системы [4]. Критерием определения границы стеклообразования являлось

получение отливки стекла, и результаты рентгенофазового анализа образцов порошков стекла при отсутствии признаков кристаллизации на рентгенограммах (рис. 1).

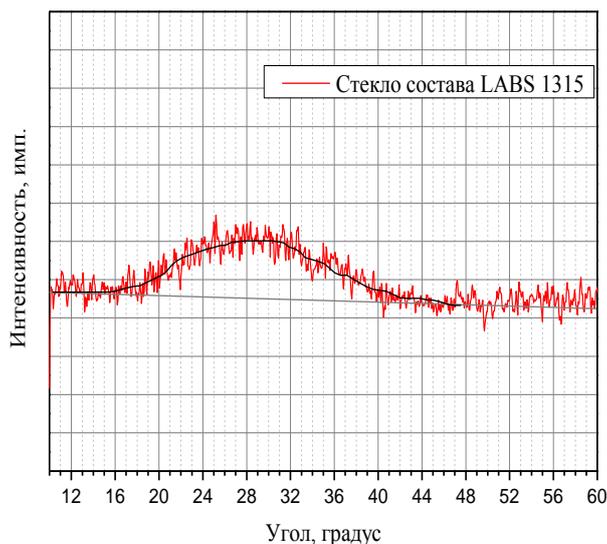


Рис. 1. Рентгенограмма стекла состава LABS 1315

В качестве сырьевых материалов для приготовления шихты использовали реактивы SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 и La_2O_3 категории не ниже ХЧ. Оксид лантана подвергали предварительной термообработке при температуре 1100°C в течение 3 ч. Компоненты шихты смешивались в пластиковом контейнере на валиках в течение 40 мин до получения однородной смеси. Варка стекол проводилась в корундовых тиглях с расчетом шихты на 50 г стекломассы при температуре 1450°C в электрической печи шахтного типа с SiC нагревателями. Длительность выдержки при максимальной температуре, соответствующей полной гомогенизации стекломассы, не превышала 2 ч. Выработка стекол осуществлялась литьем в форму на разогретую металлическую подложку. Отжиг стекол проводился в муфельной печи с выдержкой при температуре 650°C в течение 4 ч и инерционным охлаждением. Полученные стекла предварительно измельчали на дисковом

истирателе до получения порошка с размером частиц от 100 до 500 мкм.

Светоотражающие стеклянные микрошарики были получены на специально сконструированной плазатронной установке. Основными достоинствами этого метода является высокая температура дуги плазатрона (порядка 8000°C), высокая производительность и простота получения микрошариков практически идеальной геометрии. Данная методика хорошо зарекомендовала себя в получении стеклянных микросфер для ядерной медицины [5].

На рисунке 2 представлена диаграмма с исследованными составами стекол. Полученные в области стеклообразования составы характеризуются хорошими технологическими свойствами и не проявляют склонности к кристаллизации. Температура стеклования T_g составов стекол с наименьшим содержанием оксида бора (менее 20 мол. %) составляет $760\text{--}770^\circ\text{C}$ и при его увеличении линейно снижается до $650\text{--}670^\circ\text{C}$. Значение плотности и коэффициента преломления n_D составов, находящихся на границах кристаллизации представлены в таблице 1.

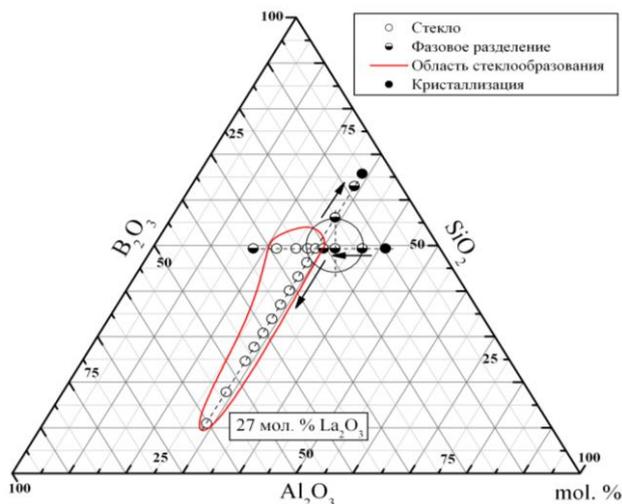


Рис. 2. Область стеклообразования в алюмоборосиликатной системе при содержании оксида лантана 27 мол. %

Таблица 1 – Значение плотности некоторых составов стекол

| Стекло обозначение | Содержание мол. % | | | | Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ | Коэффициент преломления n_D |
|--------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | B_2O_3 | La_2O_3 | | |
| LABS 035 | 36 | 18,5 | 18,5 | 27 | 4,11 | 1,741 |
| LABS 135 | 36 | 16 | 21 | 27 | 4,06 | 1,730 |
| LABS 1315 | 13 | 21 | 39 | 27 | 4,00 | 1,728 |
| LABS 1415 | 8 | 21 | 44 | 27 | 3,97 | 1,725 |

При замещении оксида кремния на оксид бора, как и ожидалось, наблюдается уменьшение плотности стекол от 4,32 до 3,97 г/см³ и уменьшение значения коэффициента преломления от 1,79 до 1,72. При замене оксида алюминия на оксид бора наблюдается подобная тенденция. Таким образом, варьируя состав стекол в области стеклообразования, можно добиваться значений коэффициента преломления в пределах от 1,72 до 1,79 при фиксированном содержании оксида лантана 27 мол. %. Использование алюмоборосиликатной системы с высоким содержанием La₂O₃ дает возможность для разработки новых составов стекол, имеющих экстремальные оптические характеристики. Модифицирование установленной области составов другими компонентами, такими как ВаО, TiO₂ и др., эффективно не только для

повышения оптических свойств, но и для улучшения технологических характеристик стекла. В целом, для получения светоотражающих микрошариков в соответствие с технологией greenline могут быть рекомендованы составы стекол, разработанные в настоящей работе. Результаты исследования могут быть использованы в полной мере для создания стекол специального назначения и в частности магнитооптических стекол при эквимольном замещении оксида лантана оксидами лантаноидов с большой парамагнитной восприимчивостью: оксиды тербия, диспрозия, празеодима. В рамках программы импортозамещения остается востребованной необходимость в разработке бесцветных оптических стекол с высоким значением коэффициента преломления при снижении их плотности.

Алексеев Роман Олегович студент 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва.

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

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

Литература

1. Будов В. В. Стекланные микрошарики. Применение, свойства, технология (обзор). В. В. Будов, Л. С. Егорова. Стекло и керамика, 1993, № 7., С. 2-5.
2. Зарубина, Т.В. Отечественные магнитооптические стекла. Т.В.Зарубина, Г.Т. Петровский. Оптический журнал, 1992, №11, С. 48-52.
3. Glass-forming Ability and Chemical Stability of Magneto-optical Glass Heavily Doped with Rare Earth Oxide. YIN Hairong et al. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2009, Vol.24 No.4, P. 640-643.
4. Wancheng Zhou. Method for exploring glass-forming regions in new systems. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 201, P. 256-261.
5. Атрощенко Г.Н., Савинков В.И., Палеари А., Саркисов П.Д., Сигаев В.Н. Стеклообразные микросферы для ядерной медицины с повышенным содержанием иттрия. Стекло и керамика, 2012, №2., С. 3-7.

Alexeev Roman Olegovich, Savinkov Vitaliy Ivanovich, Sigayev Vladimir Nikolaevich.*

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

* e-mail: alexeev-roma@mail.ru

LANTHANALUMOBOROSILICATE GLASSES WITH HIGH REFRACTIVE INDEX FOR REFLECTIVE GLASS BEADS

Abstract

The region of glass-forming in aluminoborosilicate system containing lanthanum oxide 27 mol. %. Selected glass compositions having a high refractive index $n_D = 1,72 \div 1,79$ for reflective glass beads. The contents in the glass-forming ingredients are in the range: SiO₂ (38 – 48 mol. %), Al₂O₃ (18 – 21 mol. %), B₂O₃ (15 – 45 mol. %) For a fixed content of La₂O₃ (27 mol. %) allow receive window without any signs of crystallization traditional method. The results can also be used to develop a new generation of leadless optical glass.

Key words: lanthanalumoborosilicate glasses, refractive index, reflective glass beads.

УДК 51.74

А. М. Ахметжанов, А. В. Урбанов, Е. Н. Потапова*

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

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

* e-mail: cement@rctu.ru

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ИЗУЧЕНИИ КОМПЛЕКСНОГО ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ВЯЖУЩЕГО

Исследовано комплексное влияние гиперпластификатора, редиспергируемого полимерного порошка и эфира целлюлозы на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего при использовании двух методов планирования эксперимента. Установлено, что при изучении диаграмм «состав - свойство» более подходит метод симплекс-решетчатого планирования.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, методы планирования эксперимента, модифицирующие добавки, прочность.

С развитием химической промышленности появились многочисленные химические добавки, которые по-разному могут влиять на свойства строительных растворов и бетонов. Одни добавки придают растворной смеси более высокую пластичность, другие добавки уменьшают водопотребность, ускоряют или замедляют процесс схватывания. Спектр таких свойств достаточно велик, но для современного строительства наиболее важным аспектом является сочетание этих свойств. Поэтому в состав вводят не одну, а несколько модифицирующих добавок.

При изучении совместного влияния добавок на свойства вяжущего для уменьшения количества экспериментов используются методы планирования эксперимента. Планирование эксперимента позволяет варьировать одновременно все факторы и получать количественные оценки основных эффектов и эффектов взаимодействия [1-4]. На сегодняшний день известно большое количество таких методов. В данной работе рассматриваются два метода: симплекс-решетчатое планирование и полный факторный эксперимент.

Для получения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) использовали гипсовое вяжущее Г-5 «Кнауф Гипс» (Красногорск), портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ЗАО «Осколцемент» и активную минеральную добавку – метакаолин. Соотношение между компонентами (гипсовое вяжущее – 57,1 %, портландцемент – 35,7 %, метакаолин – 7,2 %) было определено ранее [5]. В качестве модифицирующих добавок использовали гиперпластификатор (ГП) – Melflux 2641F, редиспергируемый полимерный порошок (РПП) – Vinnapas LL 5999/2 и эфир целлюлозы (ЭЦ) – Mecellose 7117.

В ходе эксперимента были определены нормальная плотность, сроки схватывания, прочность образцов в возрасте 3, 7, 14 и 28 сут, водостойкость, водопоглощение, открытая пористость и коррозионная стойкость (при погружении образца в раствор сульфата натрия) ГЦПВ с комплексом модифицирующих добавок. Для каждого из этих свойств было получено уравнение регрессии, позволяющее оценить данное свойство при любой комбинации вводимых добавок. В данной статье

приведены примеры получения функциональных зависимостей для прочности вяжущего в возрасте 7 и 28 сут.

Метод симплекс-решетчатого планирования используется в том случае, когда изучаемое свойство можно представить полиномом некоторой степени от g переменных, являющихся концентрациями компонентов смеси. Экспериментальные точки представляют $\{g, n\}$ – решетку, где g – число экспериментальных точек, n – степень полинома [1-4]. Число экспериментальных точек равно числу коэффициентов полинома n . Необходимым условием в симплекс-методе является $\sum X_i = 1$, в каждой экспериментальной точке, где X_i – концентрация компонентов смеси в кодированных значениях.

Для наших экспериментов диапазон варьирования исследуемых добавок выбирается следующим образом:

X_1 – ГП – 0,1 – 0,3 %; X_2 – РПП – 0,1 – 0,5 %; X_3 – ЭЦ – 0,1 – 0,5 %.

В кодированных переменных это соответствует значениям исследуемых факторов $X_j = 0-1$. Для получения модели третьего порядка экспериментальные точки распределялись согласно решетке $\{3, 3\}$. Количество экспериментальных точек равно – 10. Матрица планирования и результаты определения значений прочности гипсоцементно-пуццоланового вяжущего в присутствии комплекса добавок в возрасте 7 и 28 сут по методу симплекс-решетчатого планирования представлена в табл. 1. На основании данных табл. 1 по формулам расчета коэффициентов полинома третьего порядка для трехкомпонентной смеси были получены математические модели - уравнения регрессии (1), (2), отражающее влияние комплекса добавок ГП – РПП – ЭЦ на прочность вяжущего на 7 и 28 сут.

$$Y_7 = 16,4 * X_1 + 16,17 * X_2 + 8,17 * X_3 + 22,5 * X_1 * X_2 - 11,3175 * X_1 * X_3 + 8,685 * X_2 * X_3 - 50,535 * X_1 * X_2 * (X_1 - X_2) + 8,8875 * X_1 * X_3 * (X_1 - X_3) - 38,25 * X_2 * X_3 * (X_2 - X_3) - 158,9625 * X_1 * X_2 * X_3 \quad (1)$$

$$Y_{28} = 32,45 * X_1 + 23,6 * X_2 + 23,85 * X_3 - 7,2 * X_1 * X_2 - 46,463 * X_1 * X_3 - 30,488 * X_2 * X_3 - 102,825 * X_1 * X_2 * (X_1 - X_2) + 3,263 * X_1 * X_3 * (X_1 - X_3) - 16,313 * X_2 * X_3 * (X_2 - X_3) - 15,75 * X_1 * X_2 * X_3 \quad (2)$$

Таблица 1. Матрица симплекс-решетчатого планирования эксперимента

| № п/п | Факторы в натуральном масштабе | | | Факторы в безразмерной системе координат | | | Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа | |
|-------|--------------------------------|------|------|--|-------|-------|-------------------------------------|--------|
| | ГП | РПП | ЭЦ | X_1 | X_2 | X_3 | 7 сут | 28 сут |
| 1 | 0,30 | 0,10 | 0,10 | 1 | 0 | 0 | 16,40 | 32,45 |
| 2 | 0,10 | 0,50 | 0,10 | 0 | 1 | 0 | 16,17 | 23,60 |
| 3 | 0,10 | 0,10 | 0,50 | 0 | 0 | 1 | 8,17 | 23,85 |
| 4 | 0,26 | 0,17 | 0,10 | 2/3 | 1/3 | 0 | 22,97 | 28,15 |
| 5 | 0,13 | 0,33 | 0,10 | 1/3 | 2/3 | 0 | 19,60 | 24,70 |
| 6 | 0,26 | 0,10 | 0,17 | 2/3 | 0 | 1/3 | 11,80 | 19,50 |
| 7 | 0,13 | 0,10 | 0,33 | 1/3 | 0 | 2/3 | 7,74 | 16,15 |
| 8 | 0,10 | 0,33 | 0,17 | 0 | 2/3 | 1/3 | 12,60 | 15,70 |
| 9 | 0,10 | 0,17 | 0,33 | 0 | 1/3 | 2/3 | 15,60 | 18,20 |
| 10 | 0,13 | 0,17 | 0,17 | 1/3 | 1/3 | 1/3 | 9,90 | 16,70 |
| 11 | 0,20 | 0,25 | 0,10 | 1/2 | 1/2 | 0 | 14,00 | 25,00 |
| 12 | 0,10 | 0,25 | 0,25 | 0 | 1/2 | 1/2 | 7,90 | 12,90 |

Проверка коэффициентов в уравнениях (1) и (2) на значимость показала, что все коэффициенты значимы. Адекватность полученной модели проверялась по 2-м проверочным точкам (составы 11 и 12 в табл.1) по критерию Стьюдента. В результате расчета были получены уравнения регрессии, характеризующие прочность вяжущего в возрасте 7 (3) и 28 сут (4)

$$Y_7 = 13.57 + 2.83 \cdot X_1 + 2.6 \cdot X_2 - 5.4 \cdot X_3 \quad (3)$$

$$Y_{28} = 19.67 + 12.78 \cdot X_1 + 3.93 \cdot X_2 + 4.18 \cdot X_3 \quad (4)$$

По уравнению регрессии для прочностных показателей при сжатии в возрасте образцов 7 и 28 суток были построены изолинии, которые показывают изменение прочности в зависимости от концентрации каждой из добавок (рис. 1). В возрасте 7 сут прочность вяжущего меньше всего зависит от содержания РПП, а в возрасте 28 сут – в большей степени зависит от содержания РПП и ЭЦ. С увеличением содержания ГП прочность возрастает, а с ростом ЭЦ – падает. Оптимальное содержание РПП – от 0,25 до 0,3%. Наибольшей прочностью характеризуется состав ГЦПВ, содержащий менее 0,12 % ЭЦ и более 0,2 % РПП.

Аналогичным образом получены подобные зависимости и для других свойств. Подставляя значения концентраций добавок различных составов в данные уравнения, можно прогнозировать характер изменения свойств вяжущего в зависимости от содержания добавок.

В методе полного факторного эксперимента на начальных этапах оптимизации для определения градиента применяют неполные полиномы второго порядка или линейные полиномы. Вычисление оценок коэффициентов таких полиномов осуществляется на основе обработки результатов реализации наиболее простых планов, в которых каждый фактор принимает только два значения $V_{i,\min}$ и $V_{i,\max}$ расположенные симметрично относительно некоторого нулевого уровня или центра плана по данному фактору.

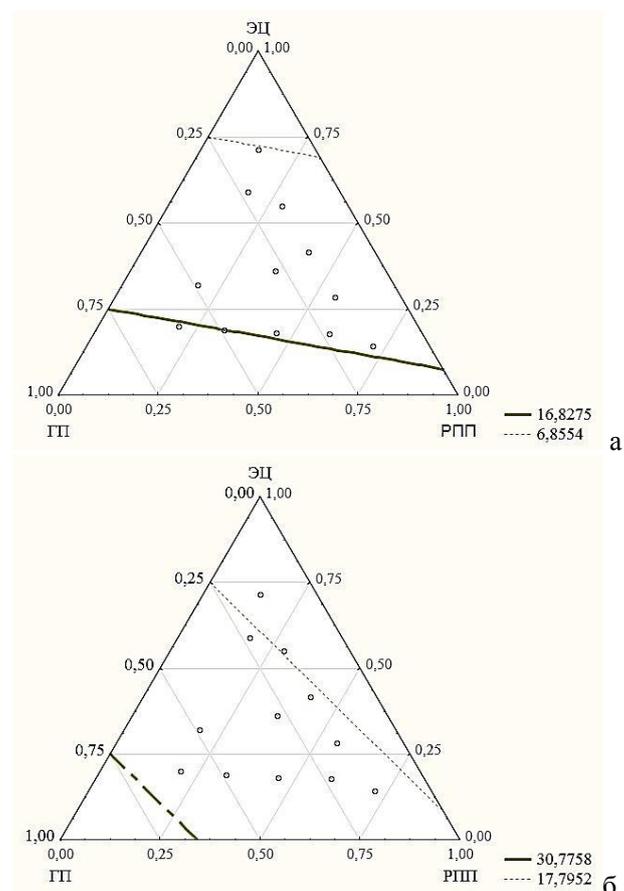


Рисунок. Изменение прочности при сжатии в зависимости от содержания добавок на 7 (а) и 28 (б) сут
 Значения уровней варьирования выбирает исследователь, исходя из возможного диапазона изменения каждого фактора и возможности применения линейной аппроксимации функции отклика в выбранном диапазоне изменений параметра. Без ограничения общности можно считать, что кодированные значения X_i принимают значения -1 и +1 соответственно. Множество всех точек в n-мерном пространстве, координаты которых являются комбинациями «-1» и «+1», называется полным факторным планом или планом полного факторного эксперимента типа 2^n .

Для данного метода были взяты аналогичные интервалы концентраций добавок (табл. 2).

Таблица 2. Матрица полного факторного эксперимента

| № п/п | Факторы в натуральном масштабе | | | Факторы в безразмерной системе координат | | | | Прочность на сжатие, R _{сж} (МПа) | |
|----------|--------------------------------|-----|-----|--|----------------|----------------|----------------|--|--------|
| | ГП | РПП | ЭЦ | X ₀ | X ₁ | X ₂ | X ₃ | 7 сут | 28 сут |
| 1 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | +1 | +1 | +1 | +1 | 8,00 | 9,03 |
| 2 | 0,3 | 1,0 | 0,1 | +1 | +1 | +1 | -1 | 13,68 | 16,74 |
| 3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | +1 | +1 | -1 | +1 | 6,53 | 10,20 |
| 4 | 0,1 | 1,0 | 1,0 | +1 | -1 | +1 | +1 | 6,03 | 8,32 |
| 5 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | +1 | +1 | -1 | -1 | 15,90 | 14,61 |
| 6 | 0,1 | 1,0 | 0,1 | +1 | -1 | +1 | -1 | 13,90 | 19,77 |
| 7 | 0,1 | 0,1 | 1,0 | +1 | -1 | -1 | +1 | 2,50 | 6,39 |
| 8 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | +1 | -1 | -1 | -1 | 10,45 | 16,20 |

На основании данных табл. 2 были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии, которые затем проверяли на значимость. Адекватность полученной модели проверяли по критерию Стьюдента. В результате выполненных расчетов получены уравнения регрессии для прочности вяжущего при сжатии в возрасте 7 сут. (5) и 28 сут (6).

$$Y_7 = 9,62 + 1,404 \cdot X_1 + 0,78 \cdot X_2 - 3,86 \cdot X_3 - 0,97 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (5)$$

$$Y_{28} = 12,66 + 0,81 \cdot X_2 - 4,17 \cdot X_3 - 0,57 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,14 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,62 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,21 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (6)$$

При подстановке кодированных переменных в уравнения регрессий, можно прогнозировать

результаты по тому или иному критерию, в данном случае это прочностные характеристики. По уравнениям регрессий видно, что наибольшей прочностью обладает состав, включающий в себя максимальную концентрацию РПП и минимальные концентрации ГП и ЭЦ.

Сопоставление полученных результатов по двум методам планирования показало, что при планировании по схеме полного факторного эксперимента реализуются все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях. При изучении диаграмм «состав - свойство» более подходит метод симплекс-решетчатого планирования.

Ахметжанов Азат Мухаррямович, студент 2 курса бакалавриата факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Урбанов Андрей Витальевич, студент 2 курса бакалавриата факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: учеб. пособие для химико-технологических вузов. – М.: Высшая школа. – 1978. – 319 с.
2. Григорьев, Ю.Д. Методы оптимального планирования эксперимента: линейные модели [Электронный ресурс]: учебное пособие. — Электрон. дан. – СПб.: Лань. – 2015. – 320 с.
3. Спирин Н. А., Лавров В. В. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента/конспект лекций (отдельные главы из учебника для ВУЗов). – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – 2004. – 257 с.
4. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: ИКЦ Академкнига. – 2008. – 416 с.
5. 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.

*Akhmetzhanov Azat Mucharryamovich, Urbanov Andrey Vital'evich, Potapova Ekaterina Nikolaevna**

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

* e-mail: cement@rctu.ru

APPLICATION METHODS OF THE EXPERIMENTAL PLANNING FOR THE STUDY OF COMPLEX EFFECT OF ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF THE BINDER

Abstract

We studied the effect of complex plasticizing additive, redispersible polymer powder and cellulose ether on the properties of gypsum cement-pozzolan binder using two experimental design methods. It was found that in the study of charts "structure - property" is more suitable method of simplex-lattice planning.

Keywords: gypsum cement-pozzolan binder, methods of experimental planning, strength.

УДК 666.76

А. В. Балужева,^{1,2*} Ю. В. Акимутин¹, А. И. Захаров¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва ул. Миусская пл., д. 9²АО Лыткаринский завод оптического стекла, Лыткарино, Россия
140081, Московская обл., г. Лыткарино, ул. Парковая, д. 1

*e-mail: anastasiya-balueva@mail.ru

МОДИФИКАЦИЯ СПОСОБА ФОРМОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕШАЛОК ДЛЯ ВАРКИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Цель работы заключалась в уменьшении массы керамической мешалки для варки стекла, формируемой способом шликерного литья. В результате работы была определена скорость набора массы и установлена зависимость толщины набранного слоя от времени, при помощи которой определяли необходимую толщину набранного слоя массы для формирования крепежного паза. Для более точного размера крепежного замка были проведены работы по литью в форму через трубку, диаметр которой соответствовал необходимому диаметру крепежного замка.

Ключевые слова: керамические мешалки, шликер, гипсовая форма, вязкость, текучесть.

Формовочная масса для огнеприпаса, используемого для варки оптических стекол содержит в себе шамот разных фракций, глину (20 %) и каолин (20 %). Для изготовления плотносспекшегося шамота с водопоглощением до 5 % используют глину и каолин в определенном соотношении. Обжиг массы на шамот производят при 1450 °С. Производство огнеупоров для стекловарения имеет свои особенности по сравнению с огнеупорами, используемых в других отраслях промышленности, так как необходимо удовлетворять чрезвычайно жестким и специфичным требованиям стекольной промышленности к качеству огнеупоров. Огнеупоры для стекловарения в результате действия на них высоких температур и температурных колебаний подвергаются значительному разрушению, влекущему за собой то или иное засорение стекломассы, что является недопустимым в технологии производства оптического стекла. Соответственно к нему предъявляются требования: химическая и термическая стойкость, прочность [1, 2].

Керамическая мешалка состоит из лопастей для перемешивания стекла и стержня с пазом для крепления, расположенным в верхней части. Мешалка крепится на стекломешальную штангу холодильника. Технологические сложности вызывают значительные габариты мешалки (высота – 680 мм, размах лопастей – 535 мм, ширина лопастей – 270 мм, толщина лопасти – 45 мм) и ее масса (30 кг).

Керамические мешалки в условиях производства изготавливают шликерным литьем в гипсовые формы. Крепежный паз образуют вкладышем, вставляемым в форму после заливки шликера. Из образовавшегося в процессе литья сплошное изделие после подвялки в форме извлекают вкладыш и специальным штырем – ножницами вырезают горизонтальные пазы замка для крепления мешалки. Изделие подвергают длительной сушке (10-12 суток), которая делится на два этапа: естественная (в условиях цеха) и искусственная (в сушильной камере). Длительность операций литья и сушки объясняются, прежде всего, массивностью изделия.

Цель работы заключалась в уменьшении массы керамической мешалки для варки стекла, формируемой способом шликерного литья.

Существует несколько способов шликерного литья в пористые формы: литье изделий наливным способом, литье полых изделий сливным способом и литье полых изделий стержневым способом. Наливным способом обычно формируют толстостенные детали, сливным – тонкостенные полые. Основные достоинства сливного способа: относительная простота конструкции формы, меньшее количество технологических операций по формированию изделий. Основным недостатком этого способа – неравномерность толщины изделия [3].

Переход с наливного способа формирования мешалок на сливной с образованием полости внутри мешалки возможен при оптимизации реологических характеристик шликера и решении вопроса крепления мешалки. Реологические характеристики шликера (вязкость, предел текучести) улучшали путем замены электролита на основе жидкого стекла и гидроксида натрия на натриевую соль поликарбонатовых кислот. Замена электролита позволило упростить технологию приготовления шликера.

Исследование характеристик шликера показали его низкую вязкость и предел текучести. Были определены малый предел текучести шликера, значительная скорость набора массы и установлена зависимость толщины набранного слоя от времени (рис. 1).

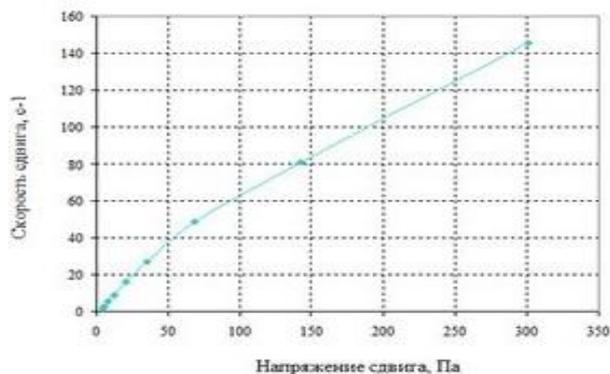


Рис. 1. Зависимости толщины слоя мешалки от времени набора

Для отработки технологических приемов изготовления мешалки с помощью фрезерного станка с числовым программным управлением была изготовлена гипсовая форма в масштабе 1:5. С помощью этой формы изготовили несколько образцов мешалок, на

которых определяли необходимые толщины набранного слоя массы для формирования крепежного паза. Один из полученных образцов показан на рис.2.



Рис.2. Образец полый мешалки, полученный способом сливного шликерного литья.

Известно, что для изготовления изделий способом сливного шликерного литья требуется удаление избытка шликера, которое обычно производится опрокидыванием формы. Для крупных изделий, формы которых имеют большую массу, используют способ слива через отверстие в дне формы, след от которого на полуфабрикате заделывается массой после разборки формы.

Есть также способ отсоса избытка шликера из формы через патрубок, опускаемый в форму со шликером. Последний способ применяется также для тонкостенных изделий для обеспечения равномерности

толщины стенки, которая может быть нарушена из-за образования натека шликера в процессе опрокидывания формы. Наиболее рациональным предполагается использование комплексного способа литья, с формированием тела мешалки сливным литьем, а места крепления в верхней части – наливным.

Для отработки параметров формирования образцы мешалок получали опрокидыванием формы по истечении 15—25 мин от заливки шликера в форму. Чтобы предотвратить обратное натекание шликера на дно формы и, таким образом, заметное утолщение дна изделия, форму оставляли на несколько минут в опрокинутом состоянии. После подвялки мешалку извлекали из формы, оправляли, измеряли полученную толщину стенки и сушили в сушильном шкафу в течение часа при температуре 100 °С. Затем мешалку обжигали в печи с карбидкремниевыми нагревателями при температуре 1050 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 часов. Общая линейная усадка полученных изделий составила не более 0,45 %, что соответствовало заводским требованиям.

Толщина стенок мешалки, измеренная с разных сторон получилась приблизительно одинакова, независимо от стороны слива, разница не превышала 7 %, однако для обеспечения более точного размера отверстия были проведены эксперименты по литью в форму через трубку, диаметр которой соответствовал необходимому диаметру отверстия. Масса изделия была уменьшена на 10 % по сравнению с массой полнотелой мешалки, что должно привести не только к экономии используемых материалов, но и к уменьшению времени сушки.

Балуева Анастасия Владимировна, магистрант 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Акимуткина Юлия Владимировна, студентка 3 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Захаров Александр Иванович, к.т.н., зав. кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Андрианов Н. Т., Гаспарян М. Д., Андреева Ж. В., Захаров А. И., Игнатов А. И., Кожевников А. А. Модернизация участка производства керамических мешалок для варки оптических стекол. Научно-практическая конференция «Опτικο-электронные комплексы наземного и космического базирования» Тезисы докладов. Общественная академия «Контенант». ЛЗОС. 2014. 121-122 с.
2. Крехова Е. Ю., Поздняков А. Е., Гаспарян М. Д., Захаров А. И., Попова Н. А. Стекловаренные сосуды для малотоннажного производства оптического стекла// Стекло и керамика. 2014. №7, С.21-25.
3. Добровольский А. Г. Шликерное литье, изд. 2-е доп. и перераб., «Металлургия», 1977.- 240 с.

Balueva Anastasiya Vladimirovna^{1,2}, Akimushina Ulia Vladimirovna¹, Zakharov Alexander Ivanovich¹*

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

²AO Lytkarino Optical Glass Factory, Lytkarino, Russia.

**e-mail: anastasiya-balueva@mail.ru*

MODIFICATION OF THE METHOD OF FORMING CERAMIC MIXERS FOR COOKING OPTICAL GLASSES

Abstract. The aim of this work was to reduce the weight of ceramic mixers for glass cooking. Formable ceramic slurry casting method. As a result of the work was defined by a set of mass and velocity dependence of thickness of layer recruited from time to time, which determined the necessary thickness of layer forming mass recruited mounting slot. For a more accurate size of mounting the Castle were carried out by casting into the mold through a tube, the diameter of which is consistent with the desired diameter of the mounting lock.

Keywords: ceramic mixers, slip, gypsum mold, viscosity, fluidity.

УДК 546.06

О. П. Барина^{1*}, О. О. Васильков^{1**}, В.М. Просвириков², С.В. Токарь².¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

* e-mail: opbar@rambler.ru; ** e-mail: vasilkov.oleg@yandex.ru

²ОАО «Композит». Королев, Россия, Московская область, ул. Пионерская д.4.**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ ШПИНЕЛИ NiCr₂O₄**

Низкотемпературным методом синтезирован хромит никеля NiCr₂O₄, принадлежащей к структурному типу шпинели Fd3m. На его основе изготовлены терморегулирующие покрытия, исследованы спектры диффузного отражения и рассчитаны коэффициент поглощения солнечного излучения ($A_s = 0,948-0,949$) и коэффициент излучения ($\epsilon = 0,929-0,931$).

Ключевые слова: хромоникелевая шпинель NiCr₂O₄, терморегулирующие покрытия, спектральные характеристики, коэффициент поглощения солнечного излучения, коэффициент излучения.

Кристаллические порошки хромоникелевой шпинели представляют интерес для создания терморегулирующих покрытий (ТРП) с высокой излучательной способностью для деталей космических аппаратов, работающих под тепловой нагрузкой в высоком вакууме [1,2]. Перспективность создания терморегулирующих покрытий на основе NiCr₂O₄ определяется уникальным сочетанием высокой излучательной способности (не менее 0,87 в интервале температур 538-1150 °С), высокой термостойкости (температура плавления 1900 °С) и достаточно высокой микротвердости [2]. При исследовании диаграммы состояния NiO-Cr₂O₃ установлено образование одного соединения состава NiCr₂O₄, наличие полиморфных модификаций хромита никеля [4]. Для хромита никеля изучены некоторые физико-химические свойства [4,5,6,7]. Для функциональных свойств ТРП существенное значение имеют спектральные характеристики: коэффициента поглощения солнечного излучения A_s и коэффициент излучения ϵ , которые определяют эффективность работы покрытия [1], поэтому их исследования актуальны.

Целью настоящей работы является исследование особенностей спектральных характеристик терморегулирующих покрытий на основе NiCr₂O₄ в жидкостекольных композициях.

Синтез хромита никеля NiCr₂O₄ проводился с использованием оксида никеля NiO марки «ч» (ТУ 6-09-5095), оксид хрома (III) Cr₂O₃ марки «чда» (ТУ 6-09-4272). Фазовый состав кристаллического порошка хромоникелевой шпинели определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (CuK α =1.5418 Å, никелевый фильтр), с проведением расчета параметров элементарной ячейки и рентгеновской плотности. Гранулометрический состав порошков исследовали на лазерном анализаторе размера частиц Mastersizer micro фирмы Malvern Instruments, морфологию и размер - на электронном микроскопе (Jeol JSM-6510LV). Измерение спектров диффузного отражения для расчета коэффициентов A_s и ϵ проводили на спектрофотометре «MPS-2000» с многоцелевой приставки RTA-2000 и интегрирующей сферы.

Для получения терморегулирующих покрытий была синтезирована опытная партия кристаллических

порошков хромита никеля NiCr₂O₄. Синтезированный кристаллический хромит никеля NiCr₂O₄ по данным рентгеноструктурного анализа принадлежит к структурному типу шпинели, пространственная группа Fd3m и имеет характеристические рентгеновские рефлексы 2,50 Å°, 2,94 Å°, 1,60 Å°. Рассчитанный параметр элементарной ячейки синтезированного хромита никеля составляет $a = 8,30$ Å°, а рентгеновская плотность имеет величину $\rho = 5,26$ г/см³. Исследование морфологии синтезированного NiCr₂O₄ с помощью электронной микроскопии показало, что NiCr₂O₄ имеет преимущественное огранение в виде октаэдра, что соответствует его структурному типу Fd3m (рис. 1).

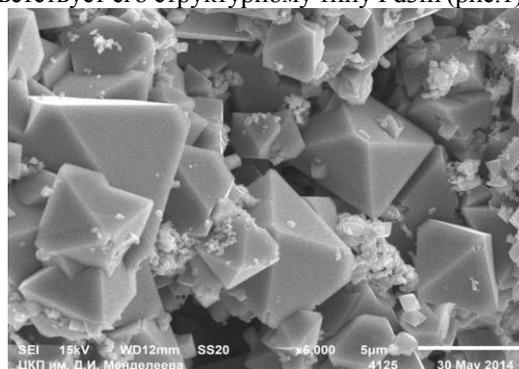


Рис.1. Морфология кристаллического порошка NiCr₂O₄.

Для формирования лакокрасочных терморегулирующих покрытий существенное значение имеет гранулометрический состав кристаллических порошков NiCr₂O₄. Установлено, что средний размер частиц составляет 20,36 мкм распределение частиц по фракциям: менее 0-20 мкм – 63,65%, 20-40 мкм – 30,81%, 40-60 мкм – 5,18% и более 60-80 мкм – 0,36% (табл.1.). Для формирования хорошего лакокрасочного покрытия необходимо, чтобы размер частиц составлял менее 40 мкм. В опытной партии частицы NiCr₂O₄ размером менее 40 мкм составляют 94,46%, причем частицы менее 20 мкм составляют 63,65%, что должно обеспечить получения качественного терморегулирующего покрытия.

Таблица. 1. Зерновой состав кристаллических порошков NiCr₂O₄.

| Размер частиц, мкм | 0-20 | 20-40 | 40-60 | 60-80 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Фракционный состав, % | 63,65 | 30,81 | 5,18 | 0,36 |

Для исследования спектральных характеристик получены три варианта (табл.2) терморегулирующие покрытия на основе хромоникелевой шпинели NiCr₂O₄ и жидкостекольных композиций, отличающихся по составу введенных добавок, улучшающих адгезию.

Таблица. 2. Коэффициенты поглощения солнечного излучения (As) и излучения (ε) ТРП.

| Наименование образца | Номер образца | As | ε |
|---|---------------|-------|-------|
| Покрытие черное AC + NiCr ₂ O ₄ | 1 | 0,948 | 0,929 |
| Покрытие черное AC + NiCr ₂ O ₄ | 2 | 0,949 | 0,931 |
| Покрытие черное AC + NiCr ₂ O ₄ | 3 | 0,948 | 0,930 |

Измерения спектров диффузионного отражения в диапазоне 200-2500 нм проводили на сформированных ТРП, нанесенных на подложку в виде квадрата 40 на 40 мм, толщина покрытия от 80 до 100 мкм (рис.2). На основании спектра диффузного отражения были рассчитаны коэффициент поглощения солнечного излучения As и коэффициент излучения (степень черноты) ε. Для расчета As использовалось известное соотношение и данные по спектральной плотности заатмосферного солнца:

$$As = 1 - R_s = \frac{\int_{200\text{ нм}}^{2500\text{ нм}} (1 - R(\lambda)) \times S(\lambda) d\lambda}{\int_{200\text{ нм}}^{2500\text{ нм}} S(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

где R(λ) – спектральный коэффициент отражения, S(λ) – спектральная плотность заатмосферного солнца.

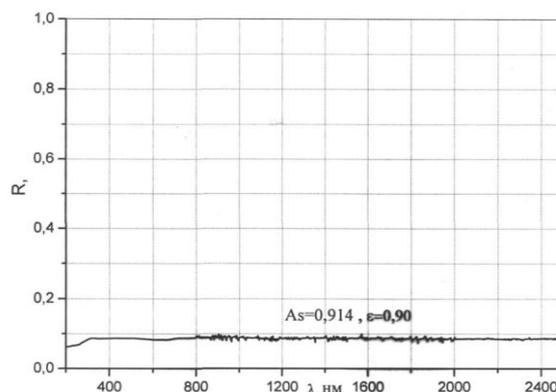


Рис.2. Спектры диффузного отражения покрытий на основе NiCr₂O₄.

Результаты измерений и расчета показали, что коэффициент поглощения излучения As составляет от 0,948 до 0,949 (табл.2.); коэффициент излучения (степень черноты) ε составляет от 0,950 до 0,952 в зависимости от состава лакокрасочной композиции.

Таким образом на основе хромоникелевой шпинели по лакокрасочной технологии получены терморегулирующих покрытия с высокой степенью черноты.

Барина Ольга Павловна к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Васильков Олег Олегович аспирант кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Просвириков Василий Михайлович начальник лаборатории ОАО «Композит», Россия, Королев

Токар Сергей Вячеславович зам. начальника отдела 0654 ОАО «Композит», Россия, Королев

Литература

1. Абрамович Б.Г. Интенсификация теплообмена излучением с помощью покрытий – М.: Энергия, 1977. - 256с.
2. Мосиенко С.А. Материал покрытия с высокой излучательной способностью // Патент России № 2262552. 2005.
3. Тимохин Н.Н., Нерсесян М.Д., Боровинская И.П. Шихта для получения пигмента черного цвета // Патент России № 2029746. 2005.
4. Иванов В.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Ферриты-хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства / Москва: Изд.-во “Академия Естественных наук”, 2013. – 69 с.
5. R. K. Singh, A. Yadav, A. Narayan, A. K. Singh, L. Verma, R. K. Verma. Thermal, structural and magnetic studies on chromite spinel synthesized using citrate precursor method and annealed at 450 and 650°C // J. Therm. Anal. Calorim. - 2011. - V.107, № 1. - P. 197-204.
6. 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 NiCr₂O₄ powders // Journal of Solid State Chemistry - 2013 V. 201. - P. 270-279.
7. S. N. Li, Y. Chen, Ch. Hu, C. Hsieh, S Lo. Stabilization of nickel-laden sludge by a high-temperature NiCr₂O₄ synthesis Process // J. Haz. Mat. - 2011. - V.198 – P. 356-361.

Barinova Ol'ga Pavlovna^{1*}, *Vasil'kov Oleg Olegovich*^{1**}, *Prosvirnikov Vasilii Mihailovich*², *Tokar' Sergei Vyacheslavovich*².

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

* e-mail: opbar@rambler.ru; ** e-mail: vasilkov.oleg@yandex.ru

²JSC «Composite». Korolev, Moscow region, Russia.

INVESTIGATION OF THE SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THERMOSTATIC COATINGS BASED ON CHROMIUM-NIKEL SPINEL NiCr₂O₄.

Abstract. A low temperature method of synthesized nickel chromite NiCr₂O₄ belonging to the structural type of spinel Fd3m. On the basis of temperature-control coatings are made, studied diffuse reflectance spectra and calculated the absorption coefficient of solar radiation (As = 0,948-0,949) and emissivity (ε = 0,929-0,931).

Key words: chromium-nikel spinel NiCr₂O₄, thermostatic coatings, spectral characteristics, solar radiation absorption coefficient, emission coefficient.

УДК 546.05

О.П. Баринаова, К.А. Верига, С.В. Кирсанова*

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

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

* e-mail: sherlana@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Li₂O-MoO₃-WO₃ В ОБЛАСТИ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОЛЬФРАМА

В результате работы были определены температуры экстремумов эндотермических эффектов смесей Li₂CO₃, MoO₃ и H₂WO₄ для получения фаз состава Li₂Mo_{1-x}W_xO₄, где x = 0,70, 0,80, 0,88, 0,92, 0,99, выдвинуто предположение о 3-х ступенчатом механизме их образования, подобраны температурно-временные условия получения фаз со структурой фенакита Be₂SiO₄ без применения тигля.

Ключевые слова: система Li₂O-MoO₃-WO₃, молибдат-вольфрамат лития, синтез фаз состава Li₂Mo_{1-x}W_xO₄

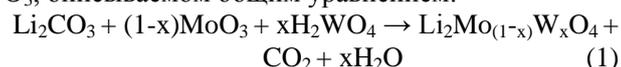
Получение кристаллических и поликристаллических молибден-вольфрамсодержащих материалов в настоящее время является актуальной задачей, поскольку такие материалы находят широкое применение в качестве сцинтилляционных (детекторы ионизирующих излучений, фонон-сцинтилляционные детекторы), оптических (оптические элементы ВКР-лазеров) и влажочувствительных материалов (сенсоры влажности). Особый интерес представляет молибдат лития Li₂MoO₄, обладающий как влажочувствительными, так и сцинтилляционными свойствами. Сенсор влажности на основе кристаллического Li₂MoO₄ обладает высокой чувствительностью и селективностью к парам воды [1], однако гигроскопичен, поэтому не работоспособен при высоких влагосодержаниях. Керамические материалы в системе Li₂MoO₄-Li₂WO₄ также имеют влажочувствительные свойства, их чувствительность и быстродействие снижается с увеличением содержания вольфрама, однако увеличивается длительность применения в условиях высоких влагосодержаний [2]. Предварительный синтез фаз для керамических элементов сенсоров проводили, спекая смеси Li₂CO₃, MoO₃ и WO₃ с разным содержанием молибдена и вольфрама в циркониевых тиглях. При подобном методе получения возможно образование небольших примесей как цирконата лития Li₂ZrO₃, так и двойного молибдата лития Li₂Zr(MoO₄)₃, что может осложнить выращивание кристаллов синтезированных фаз для сенсоров влажности. Следует отметить также расхождения в кристаллической структуре образующихся в системе Li₂MoO₄-Li₂WO₄ фаз: часть исследователей говорит о непрерывном ряде твердых растворов [2], другие об ограниченном ряде твердых растворов с существованием смеси фаз в области с содержанием вольфрама от 0,7 до 0,9 моль. [3]. Поэтому перспективным и практически востребованным будет являться получение фаз в системе Li₂MoO₄-Li₂WO₄ методом спекания без применения тигля.

Целью работы являлось исследование условий получения фаз с высоким содержанием вольфрама

состава Li₂Mo_(1-x)W_xO₄ (x=0,7; 0,8; 0,88; 0,92; 0,99) по безтигельной методике.

Для подбора температурных режимов получения фаз в системе Li₂O-MoO₃-WO₃ исследованы 5 смесей, содержащих Li₂CO₃, MoO₃ и H₂WO₄, в соотношениях, соответствующих фазам составов Li₂Mo_{1-x}W_xO₄, где x=0,70, 0,80, 0,88, 0,92, 0,99. Выбор области мольного содержания вольфрама от 0,70 до 0,99 обусловлен несколькими причинами: различиями в существовании непрерывного ряда твердых растворов в этой системе и практическим интересом получения именно фаз с высоким содержанием вольфрама, например, для влажочувствительных датчиков, работоспособных при высоких значениях влагосодержания, или для сцинтилляционных материалов (поиск безнейтринного ββ-распада ядер изотопов ¹⁸⁶W). Выбор вольфрамовой кислоты H₂WO₄ обусловлен необходимостью получения фаз с контролируемым содержанием молибдена и вольфрама. Известно, что современные реактивы оксида молибдена MoO₃ марки «хч» содержат высокий процент микропримеси вольфрама, а оксид вольфрама WO₃ марки «хч» – микропримесь молибдена. Многоступенчатая очистка позволяет уменьшить уровень этих примесей, однако значительно повышает стоимость реактива. Поэтому вольфрам в составы вводили в виде вольфрамовой кислоты, при получении которой происходит естественная очистка от примеси молибдена вследствие различной растворимости в воде молибденовой и вольфрамовой кислот. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе системы «Paulic–Paulic–Erdei» фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур 20 - 800 С при скорости нагревания 10 К/мин и навеске 0,6 - 1,0 г. в платиновом тигле, в качестве эталона использовали порошок α-Al₂O₃.

В исследуемом диапазоне температур было отмечено присутствие 4 эндотермических пиков (рис.1), которые свидетельствуют о сложном механизме образования фаз в системе Li₂O-MoO₃-WO₃, описываемом общим уравнением:



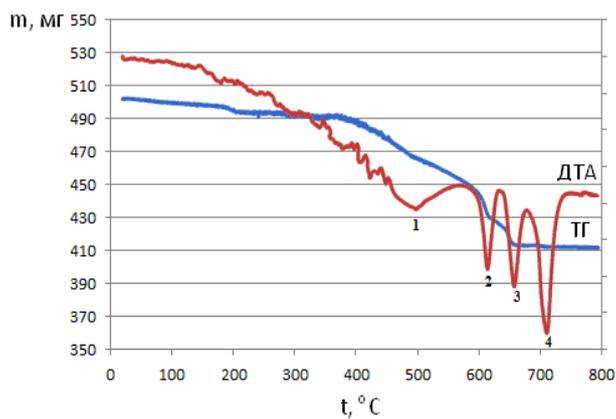


Рис.1. Общий вид кривой изменения массы (ТГ) и дифференциальной кривой содержания тепла (ДТА) исследованных смесей на примере смеси $\text{MoO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{WO}_4$, соответствующей составу $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,30}\text{W}_{0,70}\text{O}_4$

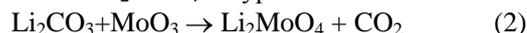
Для определения последовательности образования различных фаз в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{WO}_3$ в данной работе было проведено сравнение температур экстремумов эндотермических пиков смесей, содержащих Li_2CO_3 , MoO_3 и WO_3 [4], и смесей, содержащих Li_2CO_3 , MoO_3 и H_2WO_4 (табл.1.) Отмечена разница в количестве экстремумов: 4 в данной работе и 3 в [4]. Следует отметить, что у всех исследованных в данной работе составов обнаружены по 2 экстремума с фактически одинаковыми температурами.

Таблица 1. Сравнение температур экстремумов эндотермических пиков смесей $\text{Li}_2\text{CO}_3+(1-x)\text{MoO}_3+x\text{H}_2\text{WO}_4$, где x – содержание вольфрама (моль. доля) и $\text{Li}_2\text{CO}_3+(1-x)\text{MoO}_3+x\text{WO}_3$ [4]

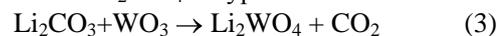
| Содержание вольфрама | Смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MoO}_3+\text{H}_2\text{WO}_4$ | | | | Смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MoO}_3+\text{WO}_3$ | | | $t_{\text{пл}}$ составов $\text{Li}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ (расчч) |
|----------------------|---|-------|-------|-----------------|---|-------|-----------------|---|
| | t_1 | t_2 | t_3 | $t_{\text{пл}}$ | t_1 | t_2 | $t_{\text{пл}}$ | |
| 0,70 | 497,2 | 614,0 | 656,9 | 709,9 | 624 | 648 | 726 | 729,7 |
| 0,80 | 494,0 | 614,8 | 666,2 | 709,7 | 611 | 669 | 728 | 733,8 |
| 0,88 | 493,5 | 611,9 | 673,1 | 721,4 | - | - | - | 737,1 |
| 0,90 | - | - | - | - | 645 | 678 | 731 | 737,9 |
| 0,92 | 500,3 | 609,9 | 677,6 | 711,5 | - | - | - | 738,7 |
| 0,95 | - | - | - | - | 676 | 719 | 725 | 740,0 |
| 0,99 | 493,5 | 611,9 | 673,1 | 721,4 | - | - | - | 741,6 |
| 1,00 | - | - | - | - | 704 | 704 | 741 | 742,0 |

Получение образцов для последующего синтеза фаз системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{WO}_3$ проводили, смешивая в соответствующих соотношениях химические реактивы Li_2CO_3 , MoO_3 и H_2WO_4 , с дальнейшим измельчением в агатовой ступке в течение 25 – 30 минут до получения однородной смеси. Компоненты смеси взвешивали на аналитических весах AND GR-200. Далее в каждую смесь добавляли необходимое количество изопропилового спирта до получения пластичной массы. Предполагалось, что после сушки в силиконовой форме спирт испарится, а сухие вещества, благодаря компактированию, сохранят форму и будут достаточно прочными для транспортировки. Смеси сушили в форме в течение 5 дней, однако оказалось, что полученные образцы при извлечении из формы легко деформируются, а,

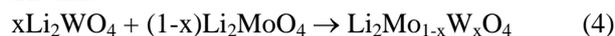
Первая серия пиков со средней температурой $495,7\pm 4,3^\circ\text{C}$ является температурой синтеза молибдата лития Li_2MoO_4 по уравнению:



Вторая серия пиков со средней температурой $612,5\pm 2,6^\circ\text{C}$ является температурой синтеза вольфрамата лития Li_2WO_4 по уравнению:



Температуры пиков третьей серии имеют тенденцию к увеличению от $656,9^\circ\text{C}$ до $677,6^\circ\text{C}$. Можно предположить образование при этих температурах фаз состава $\text{Li}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ по уравнению:



Последняя серия экстремумов представляет собой плавление полученных составов. Следует отметить, что температуры плавления составов ниже теоретических, рассчитанных по правилу Вегарда: теоретические температуры были рассчитаны, исходя из температуры плавления молибдата лития Li_2MoO_4 701°C и вольфрама лития Li_2WO_4 742°C по уравнению $t = 41x + 701$. Следует отметить, что температуры серии 3 близки с данными [4], а температуры 4 серии (предположительно температуры плавления твердых растворов) отличаются от температур плавления смесей по данным [4], хотя общая тенденция сохраняется.

следовательно, не пригодны для дальнейшего синтеза, поэтому вместо спирта была использована дистиллированная вода в необходимом количестве. Образцы после сушки в течение 3 дней оказались достаточно прочными для применения методики безтигельного синтеза.

Для синтеза была выбрана методика получения фаз состава $\text{Li}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ из трехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MoO}_3+\text{WO}_3$, разработанная в [4]: $t = 495^\circ\text{C}$ в течение 2 часов и $t = 600^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. В работе [4] отмечено, что синтезированные фазы имели белый цвет, однако в нашем случае синтез прошел не до конца: образцы имели светло-желтый цвет. Поэтому следующий синтез проводили при более высокой температуре: 2 часа при $t = 535^\circ\text{C}$ и 1 час при $t = 620^\circ\text{C}$, однако полученные

образцы имели зонирование по толщине: сердцевина образца была желтоватой, в то время, как края были белыми.

Следующий режим выбирали, исходя из предположительного механизма синтеза в 3 стадии: при температуре 495 °С – 2 часа выдержки, далее при температуре 620 °С – 2 часа выдержки и при температуре 660 °С – 4 часа выдержки. Подобный режим синтеза привел к получению белых образцов, как снаружи, так и внутри. Следует отметить, что получение фаз в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{WO}_3$ с применением безтигельной методики из трехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MoO}_3+\text{H}_2\text{WO}_4$ требует более высоких температур, чем при синтезе в корундовых или циркониевых тиглях из трехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MoO}_3+\text{WO}_3$, однако позволяет избежать внесения дополнительных примесей Al или Zr.

Таким образом, по результатам работы можно сделать вывод, что при использовании одностадийного режима синтеза полученный продукт будет представлять собой смесь молибдата лития Li_2MoO_4 , вольфрамата лития Li_2WO_4 и фаз с переменным содержанием молибдена и вольфрама состава $\text{Li}_2\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$. Для получения в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{WO}_3$ однофазного продукта без применения тигля следует придерживаться 3-х ступенчатого режима синтеза: выдержка на первой стадии при температуре и 495 °С приводит к процессу образования молибдата лития Li_2MoO_4 ; выдержка на 2-й стадии при температуре 620 °С приводит к образованию вольфрамата лития Li_2WO_4 ; на 3-ей стадии наиболее продолжительной по длительности выдержки при температуре 660 °С образуются фазы состава $\text{Li}_2\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$.

Барина Ольга Павловна, доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Вериго Ксения Андреевна, студентка 4 курса факультета Естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кирсанова Светлана Викторовна, доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Kornilov S. V., Singh I., Kim I. J. Fabrication and characterization of humidity sensor based on $(\text{Li}_2\text{MoO}_4)_x(\text{CaMoO}_4)_{1-x}$ system// Materials Science and Engineering B. – 2005. – V.116. – № 2. – P.226-230.
2. Барина О.П., Кирсанова С.В. Влагочувствительная керамика системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$ // Стекло и керамика. – 2008. – № 10.– С. 40-43.
3. Nagasaki T., Inui Sh., Matsui T. Phase relation in $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$ system//Thermochimica Acta. – 2000. – V.352–353. – P. 81–85.
4. Кирсанова С. В. Синтез и физико-химические свойства кристаллических материалов для сенсорных устройств в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$: дис.... канд. хим. наук. – М., 2010. – С.49-51.

*Barinova Olga Pavlovna, Verigo Ksenya Andreevna, Kirsanova Svetlana Viktorovna**

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

* e-mail: sherlana@yandex.ru

THE STUDY OF THE PROCESSES OF PHASE FORMATION IN THE RICH IN TUNGSTEN AREA OF $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{WO}_3$ SYSTEM

Abstract

The extremum temperatures of endothermic effects of Li_2CO_3 , MoO_3 и H_2WO_4 mixtures for $\text{Li}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($x = 0,70, 0,80, 0,88, 0,92, 0,99$) synthesizing were determined as a result of the work. The assumption of the 3-staged mechanism of their formation was made. Temperature and time conditions of obtaining phases with phenacite-type structure Be_2SiO_4 are chosen.

Key words: $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{WO}_3$ system, lithium molybdate-tungstate, synthesis of $\text{Li}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$.

УДК 546.05

О.П. Барина, С.В. Кирсанова*, Ф.С. Кияткин

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

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

* e-mail: sherlana@yandex.ru

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ В ОБЛАСТИ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МОЛИБДЕНА

В данной работе было проведено исследование дифференциально-термическим методом анализа смесей, содержащих Li_2CO_3 и MoO_3 в соотношениях основных оксидов $\text{Li}_2\text{O}:\text{MoO}_3 = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:5$, соответствующих вероятным соединениям в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ в области от Li_2MoO_4 до MoO_3 , выдвинуто предположение об очередности образования соединений, синтезированы в условиях одностадийного режима молибдат лития Li_2MoO_4 и пентамолибдат лития $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ без применения тигля.

Ключевые слова: система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$, полимолибдаты лития, Li_2MoO_4 , $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, синтез

Материалы с высоким содержанием молибдена в настоящее время привлекают особый интерес для решения фундаментальной задачи физики по поиску безнейтринного 2β -распада на ядрах изотопа ^{100}Mo . Полимолибдаты лития в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ обладают значительным содержанием молибдена (более 55 масс.%), что делает их перспективными для исследования скинтилляционных свойств, низкотемпературной люминесценции и выращивания кристаллов для низкотемпературных (криогенных) скинтилляторов. В настоящее время достаточно полно исследованы многие свойства (электрофизические, диэлектрические, оптические и скинтилляционные свойства, растворимость, температура и характер плавления) и методики получения только одного соединения в этой системе (Li_2MoO_4). Свойства других соединений в этой системе, методы их получения и кристаллические структуры мало изучены, до сих пор открытым является вопрос о существовании в этой системе кроме молибдата лития Li_2MoO_4 и тетрамолибдата лития $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ полимолибдатов с соотношением основных оксидов $\text{Li}_2\text{O}:\text{MoO}_3$ равным 1:2, 1:3, 2:5 [1-3]. Поэтому актуальным является исследование процессов получения полимолибдатов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ в области высоких концентраций молибдена.

Целью данной работы являлось изучение дифференциально-термическим методом анализа смесей Li_2CO_3 и MoO_3 в соотношениях, соответствующих составам существующих или вероятных соединений в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$.

В данной работе было проведено исследование дифференциально-термическим методом анализа смесей, содержащих Li_2CO_3 и MoO_3 в соотношениях основных оксидов $\text{Li}_2\text{O}:\text{MoO}_3 = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:5$. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе системы

«Paulic–Paulic–Erdei» фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур 20 - 800 С при скорости нагревания 10 К/мин и навеске 0,6 - 1,0 г., в качестве эталона использовали порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Предварительный анализ химического реактива марки «хч» Li_2CO_3 показал незначительную потерю массы вплоть до температуры плавления. Отсутствуют ярко выраженные тепловые эффекты, однако можно отметить интенсивные процессы влагообмена с окружающей средой в диапазоне температур от комнатной до 260 °С и слабый эндотермический пик с неявно выраженным экстремумом в диапазоне температур от 460°С до 520 °С. Слабая интенсивность эндотермического пика свидетельствует о небольшом содержании примеси. Учитывая, что основным способом получения Li_2CO_3 является пропускание через раствор LiOH углекислого газа CO_2 , можно предположить неполное протекание реакции образования карбоната лития Li_2CO_3 - вместе с ним кристаллизуется и моноводный гидроксид лития $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, который разлагается в интервале температур 450-470°С.

Исследование химического реактива оксида молибдена (VI) MoO_3 марки «хч» показало, что в диапазоне температур 20-800°С он не претерпевает практически никаких изменений. Следует отметить отсутствие указанного в литературных источниках полиморфного перехода при температуре $467 \pm 10^\circ\text{C}$.

Результаты исследований смесей, содержащих Li_2CO_3 и MoO_3 , в соотношениях основных оксидов $\text{Li}_2\text{O}:\text{MoO}_3 = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:5$ приведены в таблице 1. Температуры экстремумов наблюдаемых эндотермических пиков условно разделили на 6 серий.

Таблица 1. Результаты дифференциально-термического анализа смесей, содержащих Li_2CO_3 и MoO_3 в соотношениях соответствующих существующим или предполагаемым соединениям в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

| Соотношение Li_2CO_3 и MoO_3 | Соединение | Температуры экстремумов, t, °C | | | | | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 1 серия | 2 серия | 3 серия | 4 серия | 5 серия | 6 серия |
| 1 : 1 | Li_2MoO_4 | - | - | 492,1 | 523 | - | - |
| 1 : 2 | $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | - | - | 491,2 | 519,6 | - | - |
| 2 : 5 | $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ | 446,4 | 472,1 | - | 524,3 | 551,2 | - |
| 1 : 3 | $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ | - | - | 490,3 | 518,2 | 538,6 | 560 |
| 1 : 4 | $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ | 457,6 | 476,6 | - | 517,8 | - | 570 |

Температуры первой серии наблюдали только для смесей в соотношении основных оксидов 1:4 и 2:5. Это свидетельствует о том, что процессы, протекающие при такой температуре, не протекают или протекают с крайне низкой интенсивностью в других составах. Можно предположить, что при этой температуре с максимальной интенсивностью протекает процесс взаимодействия LiOH , образовавшегося вследствие гидролиза Li_2CO_3 из-за влагообмена с окружающей средой, и MoO_3 с образованием молибдата лития Li_2MoO_4 .

Температуры тепловых эффектов 2 серии наблюдали только на 2 образцах с высоким содержанием молибдена. Температура близка к температуре плавления $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Возможно, при подготовке смеси, процессы влагообмена с окружающей средой шли более интенсивно, вследствие чего образовалось большее количество LiOH , плавление которого мы и наблюдали на дериватограмме. Следует отметить, что на этих составах мы не наблюдали температуру приблизительно 490°C , характерную для составов 1:1, 1:2, 1:3., что согласуется с предположением о другом механизме образования молибдата лития Li_2MoO_4 .

Для составов 1:1, 1:2, 1:3, со средней температурой пика $491,2^\circ\text{C}$, наблюдали тепловые экстремумы с близкими значениями, что свидетельствует об образовании молибдата лития Li_2MoO_4 .

Температуры 4 серии также близки наблюдаются у всех составов, их средняя температура $520,6^\circ\text{C}$ хорошо согласуется с данными [2,3] и соответствует температуре плавления эвтектики между молибдатом лития Li_2MoO_4 и пентамолибдатом лития $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$.

Сопоставление дериватограмм смесей 1:2, 1:3, 2:5 свидетельствует о том, что соединения с соотношением основных оксидов 1:2 и 1:3 не существуют, поскольку температуры и форма кривых ДТА в случае смесей с соотношением оксидов 1:1 и 1:2 одинаковы. А в случае смеси с соотношением оксидов 1:3, наблюдается дополнительный пик пятой

серии, который можно рассматривать скорее как температуру плавления $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ ($544,9^\circ\text{C}$), чем как температуру эвтектики между $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ и $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. Характер плавления пентамолибдата лития $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ инконгруэнтный.

Температуры 6 серии соответствуют инконгруэнтному плавлению $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (средняя температура 565°C).

Таким образом, можно сказать, что особенностью данной системы является ступенчатый характер образования полимолибдатов, с крайне слабой интенсивностью экстремумов при протекании реакции образования соединений $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ и Li_2MoO_4 (рис.1). Процесс образования этих соединений носит сглаженный характер, в достаточно узком температурном диапазоне образуются тетрамолибдат $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ и пентамолибдат $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$. Первичной стадией образования всегда является образование молибдата лития Li_2MoO_4 , остальные два процесса идут параллельно при более высоких температурах. Поэтому можно проводить синтез в одну стадию, выбирая температуру выдержки в диапазоне от 495°C до 550°C и варьируя ее длительность.

В работе были подготовлены смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$ и $\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$ в стехиометрических соотношениях, соответствующих составам $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ и $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, которые измельчали в агатовой ступке в течение 25 – 30 минут до получения однородной массы. Взвешивание исходных реагентов проводили на аналитических весах AND GR-200. Далее в каждую смесь добавляли необходимое количество дистиллированной воды до получения пластичной массы и помещали в силиконовую форму. После сушки в течение 3-х дней образцы оказались достаточно прочными, чтобы проводить синтез соединения без применения тигля. Исходя из результатов анализа смесей, были выбраны несколько режимов одностадийного синтеза соединений Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (табл.2).

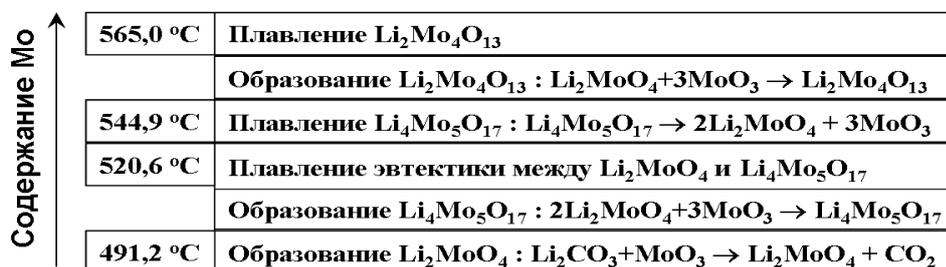
Рис.1.Схема стадий образования соединений в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$

Таблица 2. Температурно-временные условия режимов синтеза соединений в системе Li₂O-MoO₃

| № | Компоненты смеси | Состав соединения | Температура выдержки, °С | Время, ч. |
|---|---|---|--------------------------|-----------|
| 1 | Li ₂ CO ₃ , MoO ₃ | Li ₂ Mo ₄ O ₁₃ | 495 | 4 |
| 2 | Li ₂ CO ₃ , MoO ₃ | Li ₂ Mo ₄ O ₁₃ | 495 | 6 |
| 3 | Li ₂ CO ₃ , MoO ₃ | Li ₂ Mo ₄ O ₁₃ | 550 | 7 |
| 4 | Li ₂ MoO ₄ , MoO ₃ | Li ₂ Mo ₄ O ₁₃ | 550 | 7 |
| 5 | Li ₂ CO ₃ , MoO ₃ | Li ₂ MoO ₄ | 505 | 6 |
| 6 | Li ₂ CO ₃ , MoO ₃ | Li ₄ Mo ₅ O ₁₇ | 505 | 4 |
| 7 | Li ₂ CO ₃ , MoO ₃ | Li ₄ Mo ₅ O ₁₇ | 505 | 6 |
| 8 | Li ₂ CO ₃ , MoO ₃ | Li ₄ Mo ₅ O ₁₇ | 510 | 7 |
| 9 | Li ₂ MoO ₄ , MoO ₃ | Li ₄ Mo ₅ O ₁₇ | 510 | 7 |

Полноту проведения синтеза контролировали визуально (по изменению цвета с зеленоватого на белый) и с помощью рентгенофазового метода анализа (дифрактометр фирмы «Bruker» D2 Phaser, CuK_α-излучение, Ni-фильтр, Международная лаборатория функциональных материалов на основе стекла, РХТУ им.Д.И. Менделеева). Все образцы, кроме № 5 и 9, имели зеленоватый оттенок, что свидетельствовало о неполном протекании процесса. Образец № 5 имел белый цвет и представлял собой Li₂MoO₄. Образец № 6 также имел белый цвет и представлял собой Li₄Mo₅O₁₇. Следует отметить, что при температуре 510°С и выдержке в течение 7 часов удалось получить пентамолибдат лития только

из смеси, состоящей из Li₂MoO₄ и MoO₃, что свидетельствует о необходимости введения дополнительной стадии – стадии получения молибдата лития Li₂MoO₄. Синтезировать тетрамолибдат лития Li₂Mo₄O₁₃ в данной работе не удалось.

Таким образом, в настоящей работе были исследованы процессы фазообразования в системе Li₂O-MoO₃ дифференциально-термическим методом анализа, выдвинуто предположение об очередности образования соединений, синтезированы в условиях одностадийного режима молибдат лития Li₂MoO₄ и пентамолибдат лития Li₄Mo₅O₁₇ (из смеси Li₂MoO₄ и MoO₃)

Барина Ольга Павловна, доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кирсанова Светлана Викторовна, доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кияткин Федор Сергеевич, студент 4 курса факультета Естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. – Новосибирск: Наука, 1978. – 320 с.
2. Солодовников С.Ф., Базаров Б.Г., Пыльнева И.А. Фазовая диаграмма системы Li₂MoO₄ – MoO₃ и кристаллическая структура Li₄Mo₅O₁₇ // ЖНХ– 1999. – Т. 44, №6 – С. 1016 – 1023.
3. M. Moser, D. Klimm, S. Ganschow, A. Kwasniewski, K. Jacobs. Re-determination of the Pseudobinary System Li₂O-MoO₃// Cryst. Res. Technol. – 2008. – V. 43. № 4. –P. 350-354.

Barinova Olga Pavlovna, Kirsanova Svetlana Victorovna, Kiyatkin Fedor Sergeevich*

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

* e-mail: sherlana@yandex.ru

THE SYNTHESIS OF COMPOUNDS IN Li₂O-MoO₃ SYSTEM IN THE AREA WITH HIGH MOLYBDENUM CONTENT

Abstract

In this work the mixtures of MoO₃ and Li₂CO₃ in the ratio of basic oxides Li₂O:MoO₃ = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:5 matching with the composition of potential compounds in the system Li₂O-MoO₃ in the Li₂MoO₄ - MoO₃ area was studied by differential thermoanalysis. The order of compound formation was suggested. Lithium molybdate Li₂MoO₄ and lithium pentamolybdate Li₄Mo₅O₁₇ without the crucible were synthesized in conditions of one-stage process.

Key words: Li₂O-MoO₃ system, lithium polymolybdates, Li₂MoO₄, Li₄Mo₅O₁₇

УДК 666.3.7:539.2.6

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

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

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

*e-mail: chemical.romancee@gmail.com

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФАРФОРОВОЙ СВЯЗКИ НА СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА

Исследованы образцы пористой керамики на основе электроплавленного корунда (ЭПК) с размером частиц 0,5 мкм и связкой из фарфора. Изучены составы с различными соотношениями ЭПК / связка, мас. %: 90/10, 93/7, 95/5, 97/3 и 99/1. Образцы прессовали под давлением 25 и 50 МПа и обжигали при 1350 и 1450 °С. Предел прочности при изгибе спеченных образцов составил от 1,1 до 9,8 МПа, открытая пористость – от 22 до 33 %. Полученная пористая проницаемая керамика перспективна для использования в виде фильтров и подложек керамических мембран.

Ключевые слова: керамика, открытая пористость, прочность, зернистые порошки, электроплавленный корунд, керамические фильтры.

Керамические пористые материалы, являющиеся частью класса неорганических теплоизоляционных и проницаемых материалов, играют важную роль в современной технике и применяются в двух главных направлениях. Первым является теплоизоляция и теплозащита. Пористые материалы могут быть использованы в качестве теплоизоляции и теплозащиты благодаря высокой пористости и значительно меньшей теплоемкости, тепло- и температуропроводности, чем у плотных материалов. Вторым направлением применения являются области, где решающим свойством материала является его пористая структура и связанный с нею свойства, главным образом размеры пор, проницаемость, удельная поверхность. Важнейшими процессами, проводимыми с применением пористой керамики, являются фильтрация, адсорбция, аэрация, диффузия, электролиз. Обычно эти процессы проводят при комнатной температуре, однако иногда их необходимо производить при весьма высоких температурах в агрессивных средах. В этом случае важно учитывать такие свойства материала, как теплоемкость, тепло- и температуропроводность, прочность и химическая стойкость [1–3].

Цель данной работы – получение пористой проницаемой керамики на основе электроплавленного корунда (ЭПК) со связкой из фарфора и исследование ее свойств в зависимости от содержания связки. Для использования в качестве фильтрующего элемента, особенно подходящий пористый материал с узким распределением пор по размерам и средний размер пор 4–6 мкм [4].

В качестве наполнителя использовали электроплавленный корунд F20 (размер частиц 0,5 мкм). В качестве связки применяли порошок фарфора (гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ-1, далее фарфор). Для получения образцов пористой

проницаемой керамики с улучшенными фильтрующими свойствами и достаточной для условий эксплуатации прочностью исследовали составы с соотношением «ЭПК / фарфор», мас. %: 90/10, 93/7, 95/5, 97/3 и 99/1. При формовании образцов давление прессования составляло 25 и 50 МПа, максимальная температура обжига керамических заготовок была 1350 и 1450 °С. У спеченных образцов определяли открытую пористость, плотность и механическую прочность по методикам, описанным в [5].

Высушенную гжельскую фарфоровую массу ПФЛ-1 1, 3, 5, 7 и 10 (мас. %) смешивали с наполнителем сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение определенного времени, соотношение мелющие шары : материал = 1 : 1. Суммарное время смешивания шихты составляло 3 ч. 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 (5 мас. %). Временную технологическую связку вводили в количестве 7 % от массы шихты.

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 балочки длиной 40 мм, высотой 7,5 мм и шириной 6,5 мм обжигали их при 1350 и 1450 °С в печи с нагревателями из хромита лантана на воздухе. Нагрев образцов осуществляли по режиму, представленному на рисунке (1).

Кривая обжига керамических материалов(1350/1450 °С)

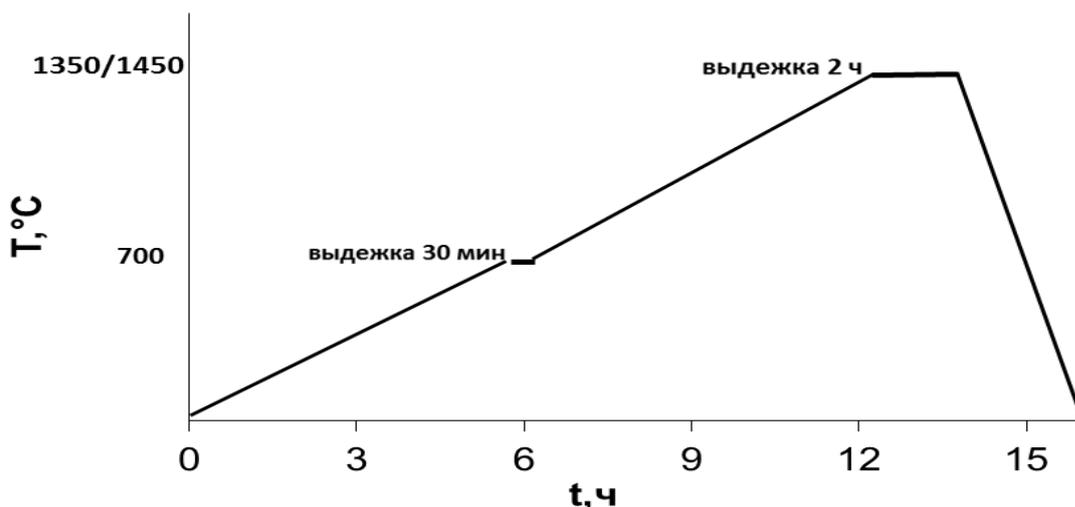


Рис. 1. Режим обжига образцов, максимальная температура 1350 и 1450 °С

Результаты определения керамических свойств и предела прочности при изгибе образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1350 °С, представлены в табл. 1. С увеличением содержания добавки фарфора открытая пористость образцов ($P_{отк}$) уменьшалась от 33 – 31 до 23 – 22 %. Плотность керамики (ρ) возрастала при увеличении содержания добавки фарфора при всех давлениях прессования. Из образцов, спеченных при 1350 °С, максимальную открытую пористость 33 % с прочностью при изгибе $\sigma_{изг}$ 1,1 МПа показали образцы с соотношением ЭПК/фарфор равным 99 / 1, спрессованные под давлением 25 МПа. Максимальная открытая прочность при изгибе 9,3 МПа с пористостью 22 % с соотношением 90 / 10 фракций ЭПК (0,5мм) и связка из фарфора, спрессованные под давлением 50 МПа (табл. 1).

Результаты определения керамических свойств и предела прочности при изгибе образцов, отпрессованных под давлением 25 и 50 МПа и обожженных при 1450 °С, представлены в табл. 2. С увеличением содержания добавки фарфора открытая

пористость $P_{отк}$ уменьшается от 33 – 30 до 22 – 21 %. Плотность материала возрастает при увеличении содержания добавки фарфора при всех давлениях прессования. Из этих материалов, спеченных при 1450 °С, максимальную открытую пористость 33 % с прочностью при изгибе $\sigma_{изг}$ 1,5 МПа показали образцы с соотношением ЭПК/фарфор равным 99 / 1, спрессованные под давлением 25 МПа. Максимальная открытая прочность при изгибе 9,8 МПа с пористостью 22 % с соотношением 90 / 10 фракций ЭПК (0,5мм) и связка из фарфора, спрессованные под давлением 50 МПа (табл. 2).

Выводы:

Проведенная работа показала, что пористую проницаемую и достаточно прочную керамику, перспективную для фильтров и подложек мембран, возможно изготовить спеканием на воздухе при температурах 1350 – 1450 °С из электроплавленного корунда F-20 и связки из фарфора.

Таблица 1. Керамические свойства образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и обожженных при температуре 1350 °С.

| Соотношение ЭПК / фарфор, мас. % | Давление прессования, МПа | Открытая пористость, % | ρ г / см ³ | $\sigma_{изг}$, МПа |
|----------------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|
| 99 / 1 | 50 | 31 | 2.65 | 3,4 |
| | 25 | 33 | 2.59 | 1,1 |
| 97 / 3 | 50 | 30 | 2.71 | 4,8 |
| | 25 | 31 | 2.62 | 2,5 |
| 95 / 5 | 50 | 28 | 2.74 | 6,6 |
| | 25 | 30 | 2.67 | 3,5 |
| 93 / 7 | 50 | 25 | 2.85 | 8,6 |
| | 25 | 25 | 2.85 | 4,0 |
| 90 / 10 | 50 | 22 | 2.88 | 9,3 |
| | 25 | 22 | 2.91 | 4,5 |

Таблица 2. Керамические свойства образцов, изготовленных при давлениях прессования 25 и 50 МПа и обожженных при температуре 1450 °С.

| Соотношение ЭПК / фарфор, мас. % | Давление прессования, МПа | Открытая пористость, % | ρ г / см ³ | $\sigma_{изг}$, МПа |
|----------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 99 / 1 | 50 | 30 | 2.69 | 4,1 |
| | 25 | 33 | 2.55 | 1,5 |
| 97 / 3 | 50 | 28 | 2.78 | 5,8 |
| | 25 | 30 | 2.68 | 2,6 |
| 95 / 5 | 50 | 26 | 2.80 | 7,4 |
| | 25 | 28 | 2.73 | 3,7 |
| 93 / 7 | 50 | 25 | 2.86 | 9,0 |
| | 25 | 25 | 2.85 | 4,0 |
| 90 / 10 | 50 | 22 | 2.90 | 9,8 |
| | 25 | 22 | 2.90 | 5,4 |

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

Зо Е Мо У, докторант с кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Попова Н.А, старший преподаватель с кафедры технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Литература

1. Гузман, И. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика / И. Я. Гузман. М. : Металлургия, 1971. 283 с.
2. Беркман, А. С. Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман. М. : Стройиздат, 1969. 170 с.
3. Андрианов, Н. Т. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2011. 496 с.
4. Андрианов, Н. Т. Практикум по химической технологии керамики : учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. М. :ОООРИФ «Стройматериалы», 2005. 336 с.
5. Андрианов, Н. Т. Практикум по химической технологии керамики : учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. 336 с.

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

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

*email – chemical.romancee@gmail.com

EFFECT OF PORCELAIN BINDERS CONTENT ON PROPERTIES OF POROUS CERAMICS FROM ELECTROFUSION CORUNDUM

Abstract

Porous ceramics studied samples based on electrofused corundum (EFC) with a particle size of 0.5 mm and a binder of porcelain. Studied composition with different ratios of EFC / binder, wt.%: 90/10, 93/7, 95/5, 97/3 and 99/1. The samples were pressed under the pressure 25 and 50 MPa and fired at 1350 and 1450 °C. The flexural strength of sintered samples ranged from 1,1 to 9,8 MPa, open porosity - from 22 to 33%. The resulting porous permeable ceramic is promising for use as filters and ceramic membrane supports.

Key words: ceramics, open porosity, strength, granular powders, fused-cast corundum, ceramic filters.

УДК 666.3.015.4:666.366

Вершинин Д.И.*, Макаров Н.А.

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

125047, Москва, ул. Миусская площадь, д.9.

* e-mail: d.i.vershinin@yandex.ru

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ С ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

В системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ с использованием добавки эвтектического состава $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ синтезирован материал, который впоследствии может быть использован для изготовления микроволновых приборов, таких, как фильтры, резонаторы и ряд иных электронных компонентов. Показано, что введение модификатора в количестве 3,0 мас. % позволяет уже при температуре 950 °С добиться относительной плотности на уровне 97 %. Разработанная керамика характеризуется диэлектрической проницаемостью 17,8 и фактором диэлектрической добротности 45000 ГГц. Впоследствии необходимо детально исследовать влияние добавки на кинетику спекания, фазовый состав, микроструктуру и диэлектрические свойства.

Ключевые слова: низкотемпературный со-обжиг, ЛТСС – технология, микроволновые приборы, диэлектрическая проницаемость, фактор потерь, жидкофазное спекание, эвтектическая добавка.

В настоящее время, в связи с интенсивным развитием Wi-Fi и мобильной связи, значительно увеличилось количество широко используемых микроволновых приборов, таких, как фильтры, резонаторы и ряд иных электронных компонентов. Поскольку современные электронные приборы имеют тенденцию к миниатюризации и портативности, необходимо, чтобы электронные компоненты были также миниатюрными и высокосоввершенными.

Технология низкотемпературного со-обжига керамики (ЛТСС) позволяет миниатюризировать многослойные компоненты, используя в качестве высокопроводящего металлического электрода серебро. Кроме того, помимо необходимости обеспечить микроволновые диэлектрические свойства, керамика, полученная методом ЛТСС технологии, должна иметь температуру спекания, которая не превышает температуру плавления серебра, составляющую 961 °С. Несмотря на то, что существует ряд материалов с высокими микроволновыми диэлектрическими свойствами, они не могут быть получены методом ЛТСС технологии, поскольку имеют температуру спекания, значительно превышающую 961 °С [1]. Следовательно, целью работы является синтез материала с более низкой температурой спекания при сохранении необходимого уровня электрофизических свойств: диэлектрическая проницаемость ϵ не ниже 20 и фактор диэлектрической добротности $Q \times f$, где Q – величина, обратная тангенсу угла диэлектрических потерь, а f – частота, на которой проведено измерение, 60000 – 70000 ГГц [1-2].

Известны три способа снижения температуры спекания керамических материалов: повышение дисперсности припекающихся частиц, повышение дефектности кристаллической решетки и использование добавок, которые, с одной стороны, способны повышать дефектность кристаллической решетки, а с другой, образуют жидкую фазу при

спекании, преимущественно эвтектического состава [3]. Наиболее эффективным, с точки зрения авторов, является третий способ.

В качестве спекающей добавки использовали состав, отвечающий одной из эвтектических точек в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$. В данном исследовании, как первом этапе работ по предложенной тематике, рассмотрено влияние температуры обжига на величину средней плотности и открытой пористости керамики, а также определены диэлектрические свойства.

В качестве исходных материалов для синтеза материала в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ использовали Li_2CO_3 , ZnO и TiO_2 квалификации не ниже «чда». Стехиометрические количества исходных компонентов в соответствии с выбранным химическим оксидным составом, с учетом их потерь при прокаливании, измельчали в шаровой мельнице в течение 8 ч в ацетоне корундовыми шарами. Суспензию высушивали в конвективной сушилке при комнатной температуре, порошок впоследствии дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. После сушки и гомогенизации, смесь прокаливали при температуре 900 °С с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч.

Порошок модификатора в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ получали методом плавления и последующей закалки. Исходными материалами для синтеза добавки служили Li_2CO_3 , ZnO и B_2O_3 квалификации не ниже «чда». Стехиометрические количества исходных компонентов в соответствии с выбранным составом, с учетом потерь при прокаливании, измельчали в шаровой мельнице в течение 8 ч в ацетоне корундовыми шарами. Суспензию высушивали в конвективной сушилке при комнатной температуре, порошок впоследствии дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм. После сушки и гомогенизации, смесь подвергали плавлению в корундовых тиглях при температуре 1000 °С с выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. Расплав выливали из

тиглей в сосуд с проточной водой. Впоследствии материал измельчали в планетарной мельнице в дистиллированной воде шарами из диоксида циркония. После измельчения, порошок высушивали при температуре 85 °С и дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм.

В работе использовали составы, содержащие модификатор в количестве 1,5 и 3,0 мас. %. Материал в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ смешивали с добавкой в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 8 ч. После сушки и гомогенизации, смесь дважды протирали через сито с размером ячеек 0,5 мм.

В качестве временной технологической связки для прессования использовали 5 мас. % раствор поливинилового спирта. После грануляции порошка, из него прессовали образцы в виде балочек размером 40×6×4 мм методом двустороннего прессования при давлении 100 МПа. Впоследствии, образцы обжигали при температурах 800 – 950 °С с шагом 50 °С в печи с нагревателями из карбида кремния в воздушной среде. Выдержка при конечной температуре обжига составила 2 ч.

Результаты исследований показывают, что, независимо от вводимого количества добавки, с ростом температуры обжига средняя плотность керамики увеличивается, в то время как открытая пористость – уменьшается. Содержания добавки в 1,5 мас. % недостаточно для сколько-нибудь

серьезного уплотнения во всем исследованном температурном интервале. В то же время, введение модификатора в количестве 3,0 мас. % позволяет уже при температуре 900 °С добиться относительной плотности на уровне 95 %, в то время как при температуре обжига 950 °С – 97 %. Последний результат признан наиболее удовлетворительным.

В дальнейшем, образцы состава, содержащего 3 мас. % модификатора, формовали в виде таблеток Ø22×5 мм и обжигали при температуре 950 °С. После нанесения на поверхность обожженных образцов металлизации, определяли электрофизические свойства. Полученные результаты показывают, что для разработанного материала $\varepsilon = 17,8$ и $Q \times f = 45000$ ГГц. Несколько заниженные значения диэлектрической проницаемости, а также фактора диэлектрической добротности могут быть связаны, с одной стороны, с остаточной пористостью, а с другой – с наличием стеклофазы в материале.

Впоследствии необходимо детально исследовать влияние добавки $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ на кинетику спекания, фазовый состав, микроструктуру и диэлектрические свойства материала на основе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ с целью достижения свойств, отвечающих целям, поставленным в работе.

Вершинин Дмитрий Игоревич, обучающийся по программе магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Макаров Николай Александрович, д.т.н., профессор, профессор кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Sumesh G., Mailadil T.S. Microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q $\text{Li}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{A}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_3\text{O}_8$ (A = Mg, Zn) ceramics // J. Europ. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 2585 – 2592.
2. Sayyadi-Shahraki A., Taheri-Nassaj E., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Barzegar-Bafrooei H. Microwave dielectric properties and chemical compatibility with silver electrode of Li_2CO_3 ceramics with $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ glass additive // Physica B. 2015. V. 457. P. 57 – 61.
3. Макаров Н.А. Керамика на основе Al_2O_3 и системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, модифицированная добавками эвтектических составов: дис. ... д.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 394 с.

Vershinin Dmitry Igorevich, Makarov Nikolay Aleksandrovich*

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

*e-mail: d.i.vershinin@yandex.ru

CERAMICS IN THE SYSTEM OF $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ WITH THE ADDITION OF THE EUTECTIC COMPOSITION

Abstract

The system $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ using additives eutectic $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ synthesized material which can subsequently be used to make microwave devices such as filters, resonators and a number of other electronic components. It has been shown that the introduction of a modifier in an amount of 3.0 wt.% allows at a temperature of 950 °C to achieve a relative density of 97%. Designed ceramics characterized by a dielectric constant of 17.8 and a Q-factor of the dielectric 45,000 GHz. Subsequently, the effect of additives on the sintering kinetics, the phase composition, microstructure and dielectric properties should be investigated.

Keywords: low-temperature co-fired, LTCC - technology, microwave devices, the dielectric constant and loss factor, liquid-phase sintering, eutectic additive.

УДК 666.3.046.4

Н.В. Гудимов*, А.В. Беляков

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

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

* e-mail: nicgud@mail.ru

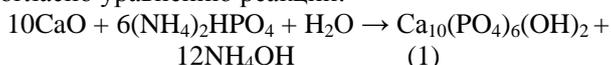
ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ

В результате проделанной работы, было выявлено отрицательное влияние, побочных продуктов химической реакции при синтезе гидроксиапатита, на процесс спекания. По результатам dilatометрии были выявлены температуры (300, 700 и 1050 °С), при которых происходят химические реакции, в результате чего гидроксиапатит разлагается на другие фосфаты кальция, а затем происходит плавление образца.

Ключевые слова: биокерамика, фосфаты кальция, гидроксиапатит кальция, трикальцийфосфат, костная ткань, спекание, усадка, химические реакции.

Биокерамика - это один из видов материалов, использующийся для костной имплантации. Первыми стали применять виды биокерамики, обладающие биоинертными свойствами. Они были устойчивы к биохимическим воздействиям организма, не токсичными и не отторгались организмом, как инородное тело (диоксид-циркониевая, корундовая керамика). В настоящее время, наряду с биоинертной, широко применяют биоактивную керамику, способную создавать прямую связь с биологической системой с образованием на ней собственной костной ткани или замещением её костной тканью. К биоактивной керамике относят некоторые ортофосфаты кальция, наиболее применимые считаются трикальцийфосфат β-модификации (β-ТКФ) и гидроксиапатит (ГАП) [1].

Существует множество методов синтеза трикальцийфосфата и гидроксиапатита. В работе был выбран один из методов получения нанопорошков гидроксиапатита методом механоактивации [2]. Суть данного метода заключается в одновременном смешивании и измельчении в планетарной мельнице материалов в твердом виде, и последующим добавлением воды, согласно уравнению реакции:



После синтеза в планетарной мельнице в работе [2] проводили стадию промывания порошка от

побочных продуктов химической реакции (гидрат аммиака NH_4OH и солей аммония). Задачей являлось изучение влияния побочных продуктов химической реакции на процесс спекания.

Для этого была исключена стадия промывания порошка гидроксиапатита. Образцы из гидроксиапатита были отформованы двухсторонним прессованием при давлении прессования 100 МПа. В дальнейшем было проведено спекание образцов (кривая усадки ($dL = f(t)$), где dL - изменение длины образца, t - температура и кривая изменения её производной (dL/dt) представлены на рисунке).

Из рисунка видно, что при 1200 °С усадка составляла 13,8 % при скорости нагрева 10 °С/мин. На кривой производной от усадки видны пики, соответствующие протеканию химических реакций (300, 700 и 1050 °С). Были проведены дополнительные обжиги образцов при указанных температурах с продолжительностью выдержки при максимальной температуре 2 часа. Также было проведено нагревание образца до температуры 1300 °С, при которой образец расплавился.

Был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) порошка, до спекания и после спекания. Расшифровку спектров осуществляли с помощью библиотеки JCPDS-ICDD с использованием специализированного программного обеспечения (результаты расшифровки представлены в таблице).

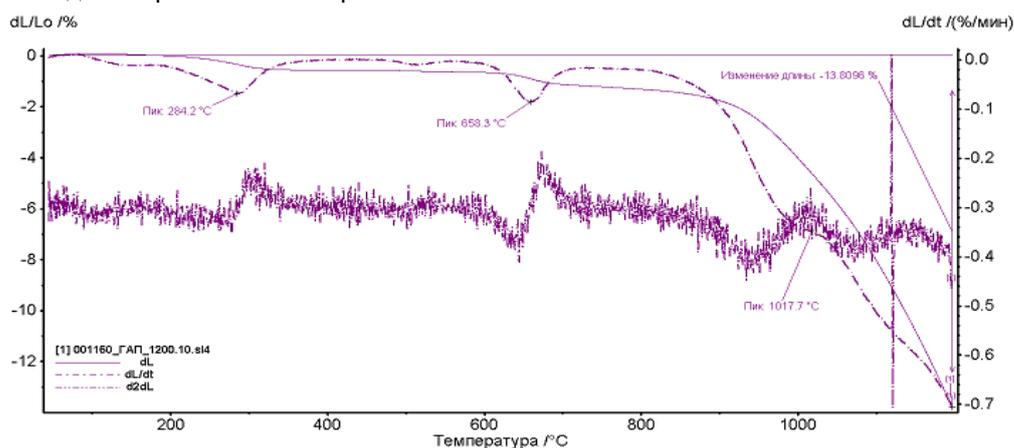


Рисунок. Усадка образцов гидроксиапатита, не прошедшего стадию промывки

Таблица. Результаты рентгенофазового анализа

| Вид образца | Основные кристаллические фазы |
|-----------------------------------|--|
| Порошок ГАП после синтеза | гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (карточка 72-1243) |
| Спеченный при температуре 300 °С | гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (карточка 72-1243) |
| Спеченный при температуре 700 °С | ромбоэдрический ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – 18% (карт. 70-2065) тетрагональный пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 34% (карт. 81-2257) моноклинный пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 48% (карт. 73-0440) |
| Спеченный при температуре 1050 °С | ромбоэдрический ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – 45% (карт. 70-2065) тетрагональный пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 55% (карт. 09-0345) |
| Спеченный при температуре 1200 °С | ромбоэдрический ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – 40% (карт. 70-2065) тетрагональный пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 60% (карт. 81-2257) |
| Спеченный при температуре 1300 °С | ромбоэдрический ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – 46% (карт. 70-2065) орторомбический ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – 20% (карт. 09-0348) моноклинный пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 34% (карт. 73-0440) |

Из таблицы видно, что при 300 °С гидроксиапатит кальция сохраняется, побочные продукты химической реакции в связи с малым количеством остаются на уровне фона и не видны. Уже при 700 °С не наблюдали гидроксиапатит кальция, он полностью разложился на трикальцийфосфат и пирофосфаты кальция.

Установлено, что разложению гидроксиапатита кальция и последующему плавлению образца при 1300 °С способствовали побочные продукты химической реакции, так как после их полного удаления, методом многократного промывания порошка дистиллированной водой и спиртом [2], не обнаружено никаких химических реакций вплоть до температуры 1500 °С. Причем усадка после промывания порошка гидроксиапатита кальция и

последующего спекания до 1200 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин составила 19,7 %, что на 5,9 % больше, чем без промывания с таким же режимом обжига. Это может быть связано с объемными изменениями и изменениями структуры материала в результате химических реакций и проявлением эффекта Киркендалла-Френкеля [3]. Следовательно, побочные продукты химической реакции при синтезе гидроксиапатита и последующие химические реакции в процессе спекания не способствуют, а препятствуют процессу уплотнения заготовки, что приводит к низкой прочности спеченной керамики. Поэтому для получения высокоплотной и прочной керамики побочные продукты, образующиеся при синтезе гидроксиапатита, необходимо полностью удалять.

Гудимов Николай Вадимович, аспирант, кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Беляков Алексей Васильевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М. : Наука, 2005. 203 с.
2. Петракова Н. В. Влияние условий синтеза и спекания нанопорошков гидроксиапатита на формирование микроструктуры и свойств керамики: дис. канд. техн. наук — М., 2014. — 143 с.
3. О возможности получения плотной керамики из цирконатов щелочноземельных металлов при совмещении синтеза и спекания // В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Н. Т. Джигайло, Р. Я. Попильский / Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. - 1983. - Вып. 128. - С. 67 - 71.

Gudimov Nikolay Vadimovich, Belyakov Alexey Vasylevich*

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

* e-mail: nicgud@mail.ru

EFFECT OF BY-PRODUCTS OF CHEMICAL REACTIONS DURING THE SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE ON THE SINTERING PROCESS

Abstract

The result of this work revealed the negative effect of byproducts of chemical reactions during the synthesis of hydroxyapatite on the sintering process. According dilatometry were identified temperature points (300, 700 и 1050 °С) at which chemical reactions occur, causing the decomposed hydroxyapatite to other calcium phosphates, and after that occurs the melting of the sample.

Key words: bioceramics, calcium phosphates, calcium hydroxyapatite, tricalcium phosphate, bone tissue, sintering, shrinkage, chemical reactions.

УДК 666.651.5:3.015.4:3-16

Г. И. Дейнега*, Н. А. Попова, Е. С. Лукин

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

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

* e-mail: deynegagi@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Методом термолиза солей в качестве добавки к ЧСДЦ получена алюмомагнезиальная шпинель ($MgAl_2O_4$). Определено влияние количества добавки алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) на температуру спекания, механические, трибологические и высокотемпературные свойства композиционного материала на основе ЧСДЦ.

Ключевые слова: композит, частично стабилизированный диоксид циркония, ЧСДЦ, алюмомагнезиальная шпинель, наноструктурированный материал, $MgAl_2O_4$.

Растущий спрос на конструкционные материалы концентрируется в области машиностроения, где решающими факторами являются износостойкость, механическая прочность и термостойкость [1]. Свойства оксидной керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) и алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) хорошо отвечают этим требованиям. Некоторые свойства ЧСДЦ и $MgAl_2O_4$ приведены в Таблице 1.

Таблица 1

| | ZrO ₂ | MgAl ₂ O ₄ |
|------------------------------|------------------|----------------------------------|
| Плотность, г/см ³ | 6,05 | 3,58 |
| Прочность, МПа | 1300 | 150 |
| Твердость по Моосу | 8,5 | 8 |
| ТКЛР, ·10 ⁻⁶ 1/°С | 8,5-9 | 8 |

Особенностью оксидной керамики на основе ЧСДЦ является наличие полиморфного перехода тетрагональной фазы в моноклинную, которая заполняет объем трещины. Однако недостатком ЧСДЦ является его плохая устойчивость к термоудару. Введение в состав алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) позволяет повысить устойчивость материала к термоциклированию.

Целью данной работы является исследования влияния концентрации добавки алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) на температуру спекания и свойства оксидной керамики на основе ЧСДЦ.

Алюмомагнезиальную шпинель ($MgAl_2O_4$) стехиометрического состава 71,7% – Al₂O₃ и 28,3% – MgO, синтезировали методом термолиза солей Al(OH)₃ и MgCO₃ при температуре 1100 °С.

Было приготовлено 3 состава композиционного материала на основе матрицы ЧСДЦ с различной добавкой алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) равной 10, 20 и 30 мас. %.

Образцы формовали в виде балочек (40х6х4мм) и дисков (Ø32х8мм) методом холодного гидростатического прессования. Обжиг проводили при температурах 1450 – 1600 °С, с шагом 50 °С в воздушной среде. Испытание на прочность проводили методом трехточечного изгиба, открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания. Результаты испытаний приведены в Таблице 2.

При увеличении температуры обжига у всех составов наблюдается увеличение прочности, что объясняется взаимным сдерживанием роста кристаллов ЧСДЦ и $MgAl_2O_4$, которое приводит к равномерному росту зерен обеих фаз. При увеличении $MgAl_2O_4$ в матрице ЧСДЦ механическая прочность падает ввиду увеличения доли в композиционном материале компонента с меньшим значением прочности чем у матрицы и аномального роста кристаллов $MgAl_2O_4$ (Рис.1)

Таблица 2

| Т, °С | ZrO ₂ – 90%, MgAl ₂ O ₄ -10% | | ZrO ₂ – 80%, MgAl ₂ O ₄ -20% | | ZrO ₂ – 70%, MgAl ₂ O ₄ -30% | |
|-------|---|-----------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|
| | σ _{изгнб} , МПа | П _{откр} , % | σ _{изгнб} , МПа | П _{откр} , % | σ _{изгнб} , МПа | П _{откр} , % |
| 1450 | 547±87 | 2,7 | 436±74 | 2,3 | 290±53 | 0,1 |
| 1500 | 578±98 | 0,1 | 440±92 | 0,9 | 416±80 | 0,5 |
| 1550 | 560±100 | 0,1 | 452±84 | 0,5 | 251±54 | 0,62 |
| 1600 | 451±72 | 0,1 | 430±90 | 0,9 | 215±42 | 0,83 |

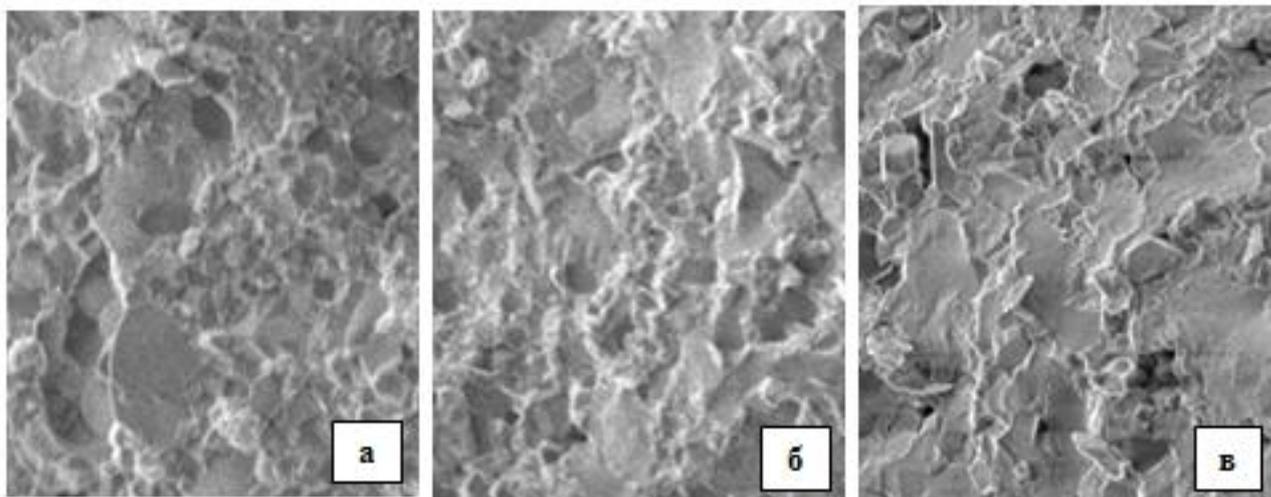


Рис.1. а - микроструктура образца состава 1 (10 масс. % $MgAl_2O_4$) температура обжига 1500°C; б - микроструктура образца состава 2 (20 масс. % $MgAl_2O_4$) температура обжига 1500°C; в - Микроструктура образца состава 3 (30 масс. % $MgAl_2O_4$) температура обжига 1500°C

В качестве абразива для испытания на износостойкость использовали частицы электроплавленного корунда с размером зерен 0,16-0,32мм. Путь трения составил 540 м при давлении 0,33 МПа в зоне контакта. Потеря массы составила $1 \cdot 10^{-4}$ грамм, что свидетельствует о высоком сопротивлении композиционного материала к истиранию.

Таким образом, в проведенном исследовании получен наноструктурированный композиционный материал на основе ЧСДЦ с добавкой

алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$), который обладает средней прочностью 550 МПа, малой открытой пористостью, плотностью равной 5,20 г/см³; высокой износостойкостью и устойчивостью к термоциклированию (не менее 50 циклов при 1300 °С). Полученный композиционный материал на основе ЧСДЦ с добавкой алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) может быть использован для изготовления деталей или защитного покрытия на элементы двигателя внутреннего сгорания.

Дейнега Григорий Иванович, студент 1 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Попова Нелля Александровна, доцент, старший преподаватель кафедры Керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Лукин Евгений Степанович, д.т.н., профессор кафедры Керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Швейкин Г. П. Керамика: Прогнозы развития на 2000 – 2005 гг. Огнеупоры и техническая керамика. 2000. №7. – С. 5–9.

Deynega Gregory Ivanovich, Popova Nelly Aleksandrovna, Lukin Evgeny Stepanovich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.
deynegagi@gmail.com

THE INFLUENCE OF ADDITIVES ALUMOMAGNESIUM SPINEL ON SINTERING AND PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIUM DIOXIDE

Abstract

By the method of thermolysis of salts as additives to zirconium dioxide received alumomagnesium spinel ($MgAl_2O_4$). The influence of the amount of additives alumomagnesium spinel ($MgAl_2O_4$) at the sintering temperature, the mechanical, tribological and high temperature properties of the composite material on the basis of zirconium dioxide.

Key words: composite, partially stabilized zirconium dioxide, alumomagnesium spinel, nanostructured material, $MgAl_2O_4$.

УДК 666.972.16

А. А. Еленова*, Ю. Р. Кривобородов

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

125047, Москва, Героев Панфиловцев, дом 20, строение 4

* e-mail: aurika-zolotko@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ДОБАВКИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА НА ГИДРАТАЦИЮ И ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

В статье представлены результаты влияния гидродинамически активированных микродисперсных добавок на процессы гидратации, структурообразования и твердения цемента. Проведено изучение дисперсности, состава, морфологии полученной добавки, а так же выявлена их высокая интенсифицирующая способность на процесс твердения цементного камня. Применение добавки кристаллогидратов повышает прочность как в ранние, так и в поздние сроки твердения, способствует уменьшению общей пористости и формированию плотной структуры цементного камня.

Ключевые слова: цемент, гидродинамическая активация, добавки кристаллогидраты, ранняя прочность.

Современные бетоны получили широкое применение в строительстве благодаря практически неограниченным сырьевым ресурсам, экологической безопасности, стойкости, долговечности и возможности в широких пределах варьировать их физико-механические свойства. Основное направление развития бетоноведения – модифицирование бетона. Высокоэффективные, высокопрочные и высококачественные бетоны могут быть получены только с применением специальных добавок.

Добавки могут существенно влиять на химические процессы твердения цемента, улучшая структуру цементного камня, что обеспечивает высокие эксплуатационные качества бетона.

Довольно простым и интересным по своему технологическому решению, но мало изученным, является использование гидродинамически активированной микродисперсной добавки при приготовлении бетонной смеси. В данном случае кристаллическая затравка состоит из гидратных образований аналогичными продуктами гидратации цемента, которые играют роль подложки для новообразований, образующиеся при взаимодействии цемента с водой.

Многие годы проводили множество работ по введению в цемент, так называемых, кристаллических компонентов - крентов, которые являются продуктом термической и кислотной обработки ряда природных минералов или промышленных отходов.

Несмотря на высокую эффективность крентов промышленное производство их пока не осуществлено в связи со сложной технологией их получения, необходимостью использования концентрированных кислот и дополнительного расхода энергии на термическую активацию исходных материалов. К тому же состав крентов в большой степени зависит от технологических режимов и состава исходного сырья [1,3].

А гидродинамическая активация позволяет при минимальных энергозатратах получить высококачественный цементный камень за счет образования полученными добавками центров

кристаллизации гидратных соединений, образующихся при взаимодействии цемента с водой. Наряду с этим, применение микродисперсной добавки кристаллогидратов является перспективным, но на данный момент ее влияние на свойства цементных композиций недостаточно изучено [2].

Целью настоящей работы являлось изучить влияние гидродинамически активированной кристаллической затравки на гидратацию цемента, структуру и физико-механические свойства цементного камня.

Для достижения цели провели исследования методами рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА) и электронно-микроскопического анализа. Электронно-микроскопический анализ был сделан в Центре коллективного пользования имени Д. И. Менделеева. Для оценки физико-механических свойств применяли стандартные методы.

В наших исследованиях в качестве исходного вяжущего использовали портландцемент М500 Д0, производства ОАО «Подольск-Цемент». Минералогический состав цемента представлен следующими минералами: $C_3S = 65\%$; $C_2S = 13\%$; $C_3A = 7\%$; $C_4AF = 13\%$.

Модифицирующая добавка – микродисперсная добавка кристаллогидратов синтезировали путем активации сульфоалюминатного клинкера (САК) в течение 5–10 мин в воде затворения.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в результате интенсивных воздействий на обрабатываемую среду в смеси образуется этtringит, так же наблюдается появление в системе гидросиликатов кальция (рис.1).

Данные добавки в цементной системе являются первичными зародышами и подложками для гидратных соединений, а так же продолжают расти за счет свободных ионов в водном растворе, тем самым армируя по всему объему цементный камень. Исследования, проведенные на лазерном гранулометре Master Sizer показали, что размеры кристаллов микродисперсной добавки менее 10 мкм и со временем увеличиваются (рис. 2).

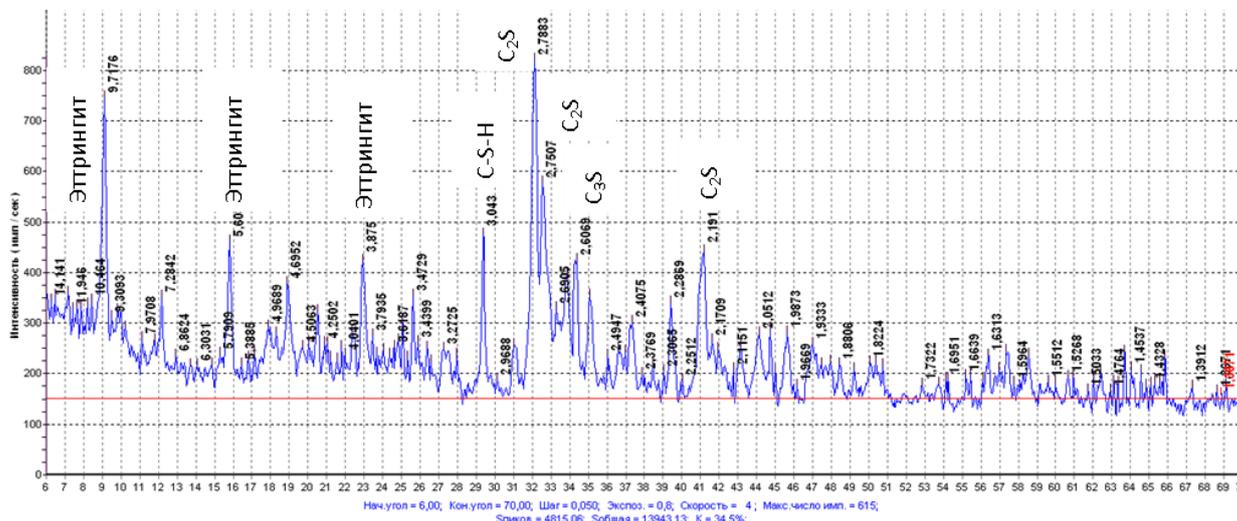


Рис. 1. Рентгенограмма добавки кристаллогидрата САК

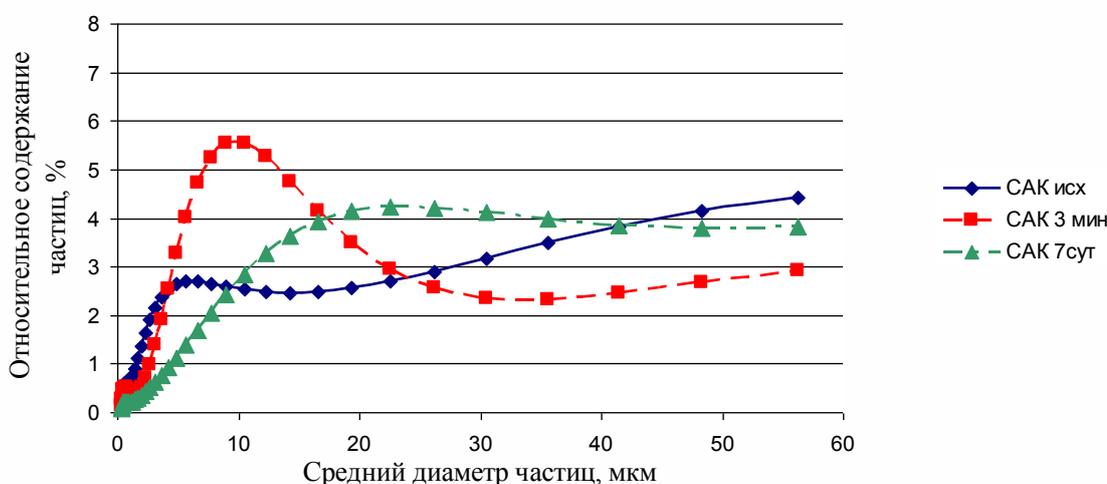


Рис. 2. Изменение гранулометрического состава микродисперсной добавки во времени

Степень гидратации цемента оценивали по степени гидратации минерала алита и он увеличивается в присутствии микродисперсной добавки на 10% по сравнению с образцами без добавки в 3 сут и 28 сут. твердения. Для образцов без добавки степень гидратации составляет 58 и 69%, а для образцов с добавкой - 68 и 81% соответственно (рис.3).

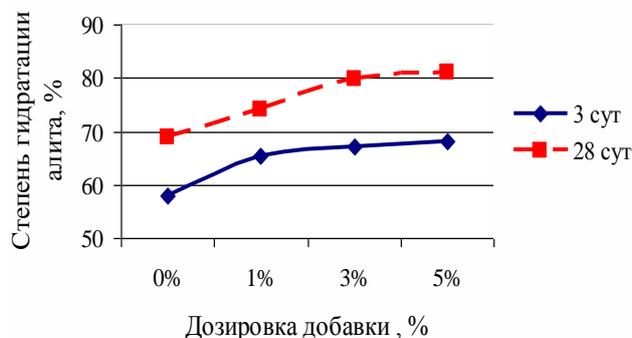


Рис. 3. Степень гидратации цемента

ДТА подтвердил результаты РФА. На дериватограмме всех композиций зафиксированы эндоэффекты при 130...150°C и 720...780°C, соответствующие дегидратации смеси гидросульфалюминатов и гидросиликатов кальция разной основности, а так же эндоэффект при 490-500°C, относящийся к разложению портландита. Таким образом, нами доказано, что добавка кристаллогидратов интенсифицирует гидратацию цемента и способствует образованию большего количества гидратных новообразований, т. к. кристаллы эттрингита играют роль подложки для них.

В образцах с добавками наблюдается равномерное распределение кристаллов эттрингита этот эффект получился за счет введения добавок водой затворения. Равномерное распределение таких кристаллов в структуре твердеющего цемента благоприятно сказывается на его прочности, вследствие армирующего действия кристаллов (рис. 4).

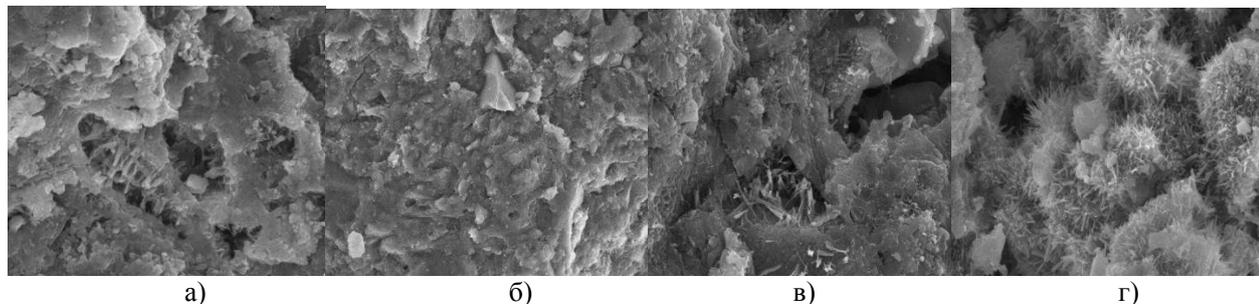


Рис. 4. Микроструктура цементного камня, 3 сут: а) контрольный цемент; б) с микродисперсной добавкой 1%; в) с микродисперсной добавкой 3%; г) с микродисперсной добавкой 5%; ув. х3000

Результаты испытаний прочности на сжатие цементных образцов с добавками показали высокие результаты. Наблюдалось повышение прочности во все сроки твердения.

Предел прочности образцов с добавками при изгибе в среднем была на 10% выше, чем у образцов без добавок, т.к. игольчатые кристаллы этtringита выступают в роли армирующего наполнителя, которые способствует увеличению прочности.

Таким образом, введение в систему цемента добавки кристаллогидратов, в нашем случае этtringит увеличивает прочность образцов во все сроки твердения. Высокая степень дисперсности и

кристалличности продуктов, образовавшихся на ранней стадии гидратации цемента при ведении активированных кристаллогидратов, способствует уменьшению пористости и формированию плотной структуры цементного камня.

Применение добавки в бетонах позволит решить следующие проблемы: ускорить сроки распалубливания при естественном твердении бетона в условиях полигона, уменьшить затраты на тепловлажностную обработку, увеличить оборачиваемость опалубки и повысить производительность технологических линий.

Еленова Аурика Алмазовна аспирант кафедры Химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Кривобородов Юрий Романович д.т.н., профессор кафедры Химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Дмитриев А. М., Кузнецова Т. В., Юдович Б. Э. и др. Гидратационное легирование цементов крентами // VI Всесоюзном научно-техническом совещании по химии и технологии цемента: тезисы докл. - М.: ВНИИЭСМ, 1982. - С. 94-98.
2. Плотников В. В., Кривобородов Ю. Р. Влияние активирующих наноструктур на синтез и качество клинкера // Сухие строительные смеси. - 2010. - №6. - С.34-39.
3. Тимашев В. В., Сычева Л. И., Нестерина Е. М. Синтез и исследование комплексных солей кальция // Труды Всесоюзного совещания по гидратации и твердению вяжущих. - Львов, 1981. - С. 49-52.

Elenova Aurika Almazovna, Krivoborodov Yuri Romanovich*

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

* e-mail: aurika-zolotko@mail.ru

INFLUENCE OF HYDRODYNAMIC ACTIVATED CRYSTALLINE ADDITIVE ON HYDRATION AND HARDENING OF THE CEMENT STONE

Abstract

The article presents the results of the effect of hydrodynamic activated microdispersed additives on hydration processes of structure formation and hardening of cement. The study of dispersion, composition, morphology derived additives, and also revealed their high ability to intensify the process of hardening cement paste. Use of crystalline additive enhances strength in early and late periods in the hardening reduces the overall porosity and a dense structure formation of cement stone.

Key words: cement, hydrodynamic activation, crystalline hydrates additives, early strength.

УДК 666.3:535.345

Е. В. Журба*, Д. О. Лемешев, Н. А. Попова

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

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

* e-mail: elenazhurba93@mail.ru

ПРЕКУРСОР АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО СООСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

В результате работы методом гетерофазного обратного соосаждения получен прекурсор алюмомагнезиальной шпинели, проведен рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ полученного порошка, изучено влияние концентрации оксида галлия на температуру синтеза $MgAl_2O_4$.

Ключевые слова: алюмомагнезиальная шпинель, оксид галлия, обратное гетерофазное соосаждение, температура синтеза.

Алюмомагнезиальная шпинель ($MgAl_2O_4$) – единственное стехиометрическое соединение в системе $MgO - Al_2O_3$. Возрастающий интерес к шпинели обусловлен уникальным комплексом превосходных оптических показателей и механических свойств – высоким светопропусканием от ультрафиолетовой до середины инфракрасной областей (0,2-5,5 мкм) электромагнитного излучения, высокой механической прочностью и твердостью, малой плотностью ($3,59 \text{ г/см}^3$), высокой термостойкостью и химической инертностью [1].

Кубическая структура $MgAl_2O_4$ обеспечивает изотропность оптических характеристик и постоянное светопропускание до 92 % в видимой области спектра вследствие отсутствия рассеивания света из-за отличия в показателях преломления по осям кристалла. Благодаря сочетанию этих свойств алюмомагнезиальная шпинель становится одним из наиболее перспективных материалов для получения прозрачной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками, области применения которой крайне широки: от активных сред твердотельных лазеров до прозрачной брони.

Оптически прозрачную керамику из шпинели получают в две стадии: синтез порошка шпинели → спекание образцов в среде водорода или вакууме. Условия синтеза и структура порошков существенно влияют на качество и оптические свойства конечного продукта. Поскольку в керамике на всех этапах технологии проявляется явление наследования структуры предыдущей фазы последующей, особую актуальность приобретают химические методы получения порошков с заданной дисперсностью, в частности метод химического осаждения [2].

Целью работы явилось получение прекурсора алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) методом обратного гетерофазного соосаждения и изучение температуры синтеза $MgAl_2O_4$.

Высокодисперсные порошки двойного гидроксида магния-алюминия строго стехиометрического состава, являющиеся прекурсорами алюмомагнезиальной шпинели, получены обратным химическим соосаждением из растворов хлоридов ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) при распылении в раствор аммиака.

Для исследования фазового состава проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого подтверждают образование гидроксидов стехиометрического состава как единственной кристаллической фазы в обоих случаях (рис.1).

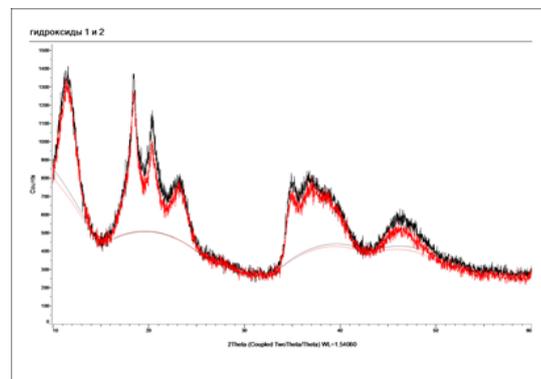
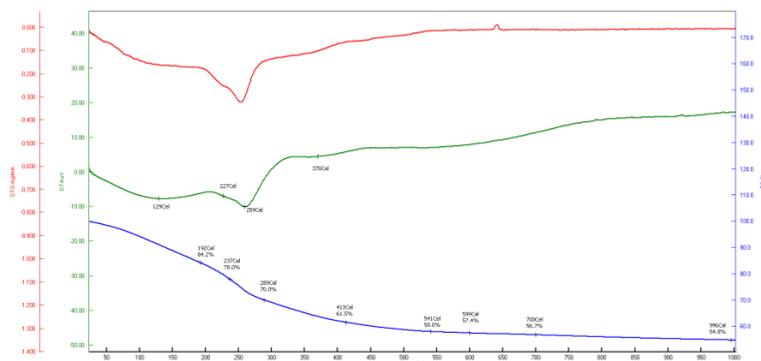
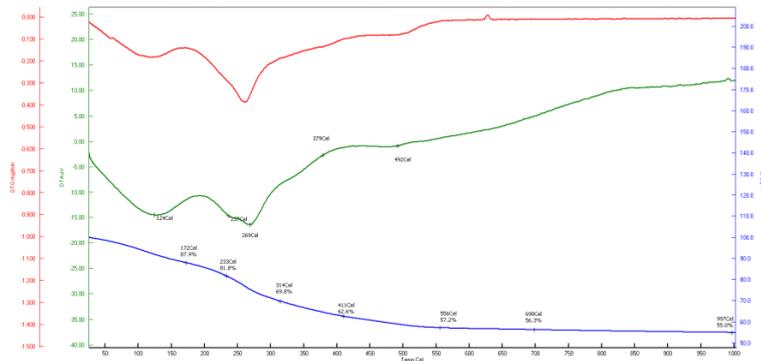


Рис. 1. Дифрактограмма гидроксидов, полученных методом обратного гетерофазного соосаждения

В качестве активатора спекания для получения прозрачной керамики на основе АМШ выбрана добавка оксида галлия Ga_2O_3 – один из немногих оксидов, который образует с $MgAl_2O_4$ кубический твердый раствор. Добавку в виде соли галлия ($Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$) в количестве 1 и 5 мол. % вводили в гидроксиды при помоле в планетарной мельнице. Для определения температуры синтеза проведен дифференциально-термический анализ (ДТА), результаты которого представлены на рис.2, 3.

Рис. 2. Термогравиметрические и дифференциально-термические кривые состава, содержащего 1 мол. % Ga₂O₃Рис. 3. Термогравиметрические и дифференциально-термические кривые состава, содержащего 5 мол. % Ga₂O₃

Согласно полученным данным, для состава, содержащего 1 мол. % Ga₂O₃, в качестве температуры синтеза алюмомагнезиальной шпинели выбрана T = 790°C. С увеличением содержания добавки температура повышается и при концентрации 5 мол. % Ga₂O₃, достигает 825°C.

Таким образом, в результате проведенной работы показана возможность получения прекурсора

алюмомагнезиальной шпинели методом гетерофазного обратного соосаждения, установлена зависимость температуры синтеза MgAl₂O₄ от содержания добавки оксида галлия. Синтезированные твердые растворы могут использоваться для получения керамики, обладающей высокими оптическими и физико-механическими свойствами.

Журба Елена Владимировна, магистрант кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., доцент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Попова Нелля Александровна, канд. техн. наук; старший преподаватель кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Patel, P.J., et al., "Transparent Armor", Advanced Materials and Processes Technology, The AMPTIAC Newsletter, Fall – 2000. – V. 4. – №. 3.
2. Лукин Е. С., Попова Н. А. и др. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – №. 3. – С. 24-36.

Zhurba Elena Vladimirovna, Lemeshev Dmitriy Olegovich, Popova Nelly Aleksandrovna*

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

* e-mail: elenazhurba93@mail.ru

THE PRECURSOR OF MGAL₂O₄ SPINEL OBTAINED BY REVERSE HETEROPHASE COPRECIPITATION FOR TRANSPARENT CERAMIC

Abstract

As a result of this work the precursor of MgAl₂O₄ spinel were prepared by reverse heterophase coprecipitation method, conducted x-ray diffraction analysis and differential thermal analysis of the obtained powder, studied the effect of the concentration of gallium oxide on temperature of synthesis MgAl₂O₄.

Key words: spinel, gallium oxide, reverse heterophase coprecipitation, temperature of synthesis.

УДК 666.266.6.016.2

А.В. Закалашный*, В.Н. Сигаев, В.И. Савинков, Р.О. Алексеев

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

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

* e-mail: zakalash.a@mail.ru

СИНТЕЗ СИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ MgO-Al₂O₃-SiO₂ СИСТЕМЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ – САПФИРИН

В результате работы определена область составов, в которой возможно получение прозрачных ситаллов с требуемыми физико-химическими характеристиками (бессвильность: категория 1 (ГОСТ 3521), пузырность: не более 10 пузырей (50-200 мкм)/кг, пузыри больше 200 мкм отсутствуют, твердость материала: 7.0-7.5 по Моосу). Опытным путем установлено оптимальное соотношение оксидов для расчета и подготовки шихты: содержание MgO – 7.9±8.4 масс.%, Na₂O – 1.025 ± 0,01 масс.%, TiO₂ – 6.97± 0,07 масс.%, ZrO₂ – 2,15±3.15± 0,03 масс.%, SiO₂ от 41,5 до 42,5 масс.%, Al₂O₃ – 14,77± 0,07 масс.%, As₂O₃ – 0,9 ± 0,1 масс.%, так же установлены температурные интервалы зародышеобразования и роста кристаллов с образованием кристаллической фазы – сапфирин.

Ключевые слова: стекло, ситалл, магнийалюмосиликатная система, физико-химические свойства стекол.

Основой многих видов ситаллов (сподуменовых, эвкриптитовых, кордиеритовых, анортитовых, цельзиановых) являются стекла алюмосиликатных систем с различным видом щелочных (Li₂O) и щелочноземельных (MgO, CaO, SrO, BaO) оксидов. В настоящее время наибольшее практическое применение получили ситаллы литийалюмосиликатной системы, которые являются основой для получения промышленных оптических ситаллов для астрофизики (зеркала телескопов), оптического приборостроения (корпуса лазерных гироскопов), бытового назначения (варочные кухонные плиты) [1-3]. Следует отметить, что варка указанных литийалюмосиликатных стекол является трудной технологической задачей не только из-за высокой температуры плавления кварца и алюмосиликатов лития, формирующихся в шихте на стадии силикатообразования, но и вследствие высокой вязкости расплава. При этом существенно затрудняются процессы гомогенизации и осветления стекломассы при температурах выше 1600°C. В случае магнийалюмосиликатной системы температуры синтеза исходных стекол могут быть существенно ниже в области составов эвтектики [4].

Потенциал магнийалюмосиликатных ситаллов и в XXI веке полностью не реализован, открываются новые области их применения, продолжают обширные исследования с привлечением современной экспериментальной техники, позволяющей получать информацию о процессах, управляющих на атомном уровне переходом стекла

в кристаллическое состояние и обеспечивающих получение материала с объемной тонкодисперсной структурой [5-6]. Высокие технические характеристики обеспечивают широкое применение ситаллов в системе MgO-Al₂O₃-SiO₂ в качестве радиопрозрачных материалов в авиационно-космической технике [4]. В области ювелирной и часовой промышленности активно внедряются новые искусственные материалы способные заменять природные минералы, не уступая им по эксплуатационным свойствам, но требующих относительно малых затрат для их производства. Одним из таких материалов являются ситаллы магниевоалюмосиликатной системы с кристаллической фазой – сапфирин (4MgO·5Al₂O₃·2SiO₂), которые могли бы служить основой для получения целого ряда цветных ситаллов, имитирующих цветовую гамму природных минералов (изумруд, топаз, турмалин, аметист и т.д.).

На основании анализа литературных источников, патентных данных и диаграммы состояния тройной MgO-Al₂O₃-SiO₂ системы выбран состав исходного стекла, который можно получить традиционным методом в объеме стекловаренного сосуда до 1 литра при температурах ниже 1600°C и содержащего дополнительно: модификаторы-плавни Na₂O и ZnO; нуклеаторы кристаллизации TiO₂ и ZrO₂. Базовый состав стекла (табл. 1) показал высокую склонность к кристаллизации на этапах варки и выработки стекломассы в блок.

Таблица 1. Составы и свойства исходного и модифицированного стекла

| Состав | Оксиды, масс.% | | | | | | | | ρ, г/см ³ | T _г (°C) | | T _{нд} (°C) | α·10 ⁷ (°C ⁻¹) | Кристаллизация |
|--------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------|--------------------------------|-------------------------|---------------------|------|----------------------|---------------------------------------|-----------------|
| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | ZrO ₂ | ZnO | As ₂ O ₃ | | ДТА | ТКЛР | | | |
| Исх. | 1,025 | 6,98 | 14,77 | 40,21 | 6,97 | 6,15 | 23,88 | - | 3,22 | 686 | 697 | 754 | 54,07 | Объемная крист. |
| Мод. | 1,025 | 7,98 | 14,77 | 42,21 | 6,97 | 3,15 | 23,88 | 0,99 | 3,27 | 673 | 679 | 713 | 55,01 | Стекло без кр. |

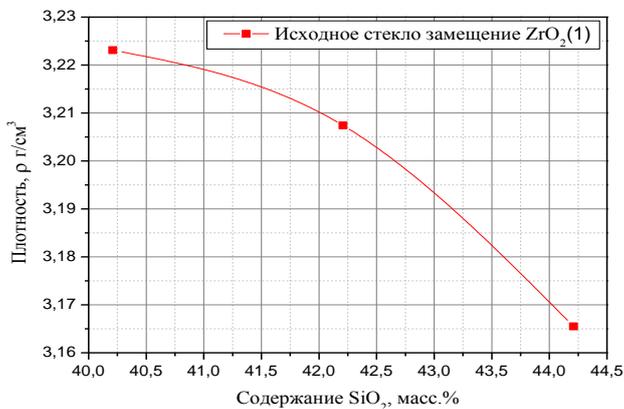


Рис. 1. Зависимость изменения плотности стекол при замещении оксида циркония в базовом составе оксидом кремния.

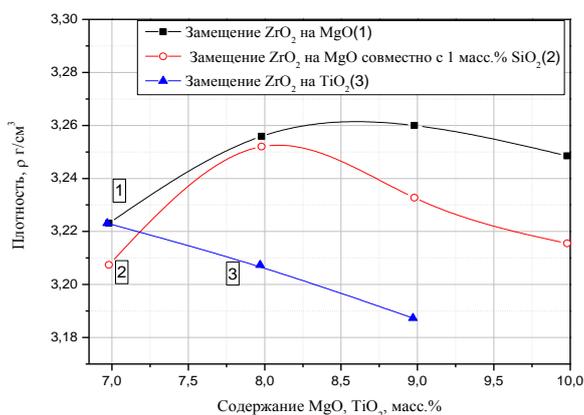


Рис. 2. Зависимость изменения плотности стекол при замещении оксида циркония в базовом составе оксидом магния и оксидом титана

Проведена серия лабораторных варок в корундовых тиглях объемом 300 мл в расчете на 200 г стекла модифицированных составов. Последовательно снижалось содержание наиболее тугоплавкого компонента стекла - оксида циркония за счет увеличения содержания оксида кремния, оксида магния и оксид титана, и определено влияние каждого из выбранных компонентов на физико-химические свойства и кристаллизационную способность материала (рис. 1-4). Опытным путем установлено, что для модифицированного состава развар шихты, осветление и гомогенизация расплава протекают в течение 3 часов при температуре 1560°C.

В результате проведенных исследований выбран состав с увеличенным содержанием оксида магния и оксида кремния за счет замещения оксида циркония, а так же дополнительно введен оксид мышьяка до 1 масс.% (таблица 1). Таким образом, оптимизация варочных свойств магниев-алюмосиликатных стекол позволяет рекомендовать в качестве основного состав, который хорошо осветляется при варке лабораторной электрической печи при температуре 1560°C и обладает вязкостью, позволяющей производить перемешивание расплава и вырабатывать изделия в форму с минимальным остатком стекломассы на стенках тигля.

Исследование термообработанного образца стекла при температуре первого экзопика - 780°C методом РФА установило состав выделяющейся кристаллической фазы – сапфирин. Синтез стекол в электрической лабораторной печи с SiC нагревателями по двухстадийной технологии позволяет получать отливки стекол высокой степени однородности даже в относительно малых объемах корундовых и платиновых тиглей (до 300 мл). Поэтому есть все основания ожидать, что при увеличении объемов стекловаренных сосудов и использовании операции размешивания стекломассы с помощью винтовой мешалки можно будет получать высокооднородные стекла указанных составов в качестве основы матричного стекла для прозрачного ситалла, а при введении красящих добавок получать стеклокристаллические материалы имитирующие природные минералы для ювелирной и часовой промышленности. На основе полученных данных (рисунки 3-4) был выбран одностадийный режим кристаллизации стекла при температуре 780°C.

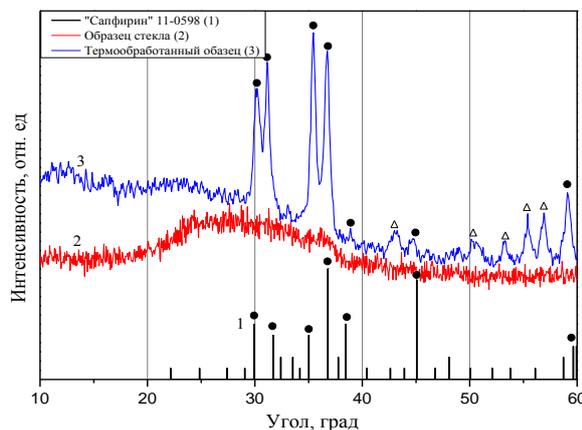


Рис. 3. Результаты РФА образца стекла найденного состава (табл. 1): 2- исходного стекла; 3- термообработанного стекла при 780 °С

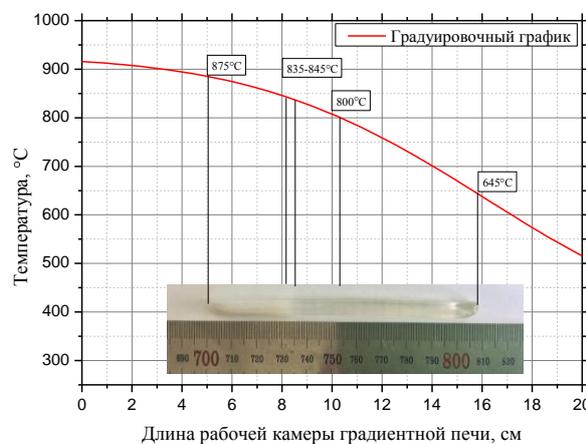


Рис. 4. Результаты термообработки образца матричного стекла модернизированного состава в градиенте температур 3 часа.

На основе комплексного исследования кристаллизационных свойств стекол установлены температурные интервалы их нуклеации и кристаллизации и опробованы режимы термообработки для всей серии сваренных стекол. Установлена принципиальная возможность получения путем термообработок стекла установленного состава при температуре 780°C прозрачных ситаллов с кристаллической фазой –

сапфирин ($4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), с плотностью $\rho = 3,28 \text{ г/см}^3$, твердостью 7.0-7.5 по шкале Мооса (царапина топазом (8 по шкале Мооса) и отсутствие царапин кварцем (7 по шкале Мооса)), микротвердостью $H_v = 800 \text{ кгс/мм}^2$, температурой стеклования исходного стекла около 680°C.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России (грант 14.Z50.31.0009).

*Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой химической технологии стекла и ситаллов
Закалашный Александр Вадимович, студент магистр 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 бакалавр кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

- 1.Р.Я. Ходаковская, В.Н. Сигаев, Н.Ф. Плуталов, Н.М. Павлушкин, И.И. Ямзин Фазовое разделение стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ на начальных стадиях ситаллизации // Физ. и хим. стекла, 1979, Т.5, № 2, С.134-140.
- 2.Проспекты каталоги фирм производителей: «Corning Incorporated», «Schott AG», «Nippon Electric Glass», «OHARA Inc.», ОАО «Лыткаринский завод оптического стекла».
- 3.Kousuke Nakajima, Toshihide Nakajima, Nobuo Kawasaki, Yoshiyuki Owari. Material and application study for Low Thermal Expansion Glass-ceramic CLEARCERAM® series. Optical Materials and Structures Technologies II, edited by William A. Goodman, Proceedings of SPIE Vol. 5868
- 4.В.С. Горшков Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: учебное пособие для вузов – М.: Высш. шк., 1988 – 400 с.
- 5.Carl G., Höche T., Voigt B. Crystallisation behaviour of a $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ glass // Physics and Chemistry of Glasses.- 2002. -V. 43.- P. 256-258.
- 6.Wange P., Hoche T., Russel C. Microstructure-property relationship in high strength $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ glass-ceramics //J.of Non-Cryst.Solids.- 2002.- V. 298.- P. 137-145.

Zakalashniy Aleksandr Vadimovich, Sigaev Vladimir Nikolaevich, Savinkov Vitaliy Ivanovich, Alekseev Roman Olegovich

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

* e-mail: zakalash.a@mail.ru

SYNTHESIS OF GLASS-CERAMIC MATERIAL BASED ON $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ SYSTEM OF CRYSTALLINE PHASE - SAPPHIRINE

Abstract

As a result of defined region of compositions in which it is possible to obtain transparent glass-ceramics with the desired physical and chemical characteristics (striaeless: Category 1 (GOST 3521), bubbles: no more than 10 (50-200 μ) / kg, bubbles greater than 200 microns is lack, material hardness: 7.0-7.5 Mohs). Empirically established optimal ratio of oxides to calculate and preparation of batch: content of MgO - $7.9 \div 8.4 \text{ wt}\%$, Na_2O - $1.025 \pm 0,01 \text{ mass}\%$, TiO_2 - $6.97 \pm 0,07 \text{ mass}\%$, ZrO_2 - $2,15 \div \dots 3.15 \pm 0.03 \text{ wt}\%$, SiO_2 of 41.5 to 42.5 wt%, Al_2O_3 -.. $14,77 \pm 0,07 \text{ mass}\%$, As_2O_3 - $0,9 \pm 0,1\%$ by weight, as well set temperature ranges nucleation and crystal growth to form a crystal phase - sapphirine.

Key words: glass, glass ceramics, magnesium aluminum silicate system, physical and chemical properties of glasses

УДК 544.421.42:536.755

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

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

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

* e-mail: 55pen@mail.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУЦЦОЛАНОВОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАКАОЛИНА

Известны разные методы определения пуццолановой активности минеральных добавок. В статье сравниваются результаты определения активности метаксаолина по традиционной методике по поглощению добавкой извести из известкового раствора и по ускоренному методу Чапеля. Установлено, что активность метаксаолина, определенная по методу Чапеля, составляет 1400 мг/г. Традиционный метод по поглощению добавкой извести из известкового раствора в течение 30 сут показывает заниженные показатели активности метаксаолина.

Ключевые слова: активная минеральная добавка, пуццолановая активность, метаксаолин

В последнее время появилось много публикаций по использованию метаксаолина в растворах и бетонах. Метаксаолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) – продукт обезвоживания (дегидроксилирования) минерала каолинита – относится в настоящее время к одной из самых высокоэффективных пуццолановых добавок. Существует три фактора, влияющих на вклад, который вносит метаксаолин при частичной замене цемента в повышении прочности и долговечности бетонов и растворов: ускорение гидратации цемента, пуццолановые реакции с портландитом и эффект упрочняющего наполнителя. При оптимальном содержании метаксаолин способен связывать щелочи в нерастворимые новообразования, аналогичные по химическому составу цеолитам и полевым шпатам. Это свойство обуславливает более надежную защиту бетонных изделий и конструкций от высолообразования и разрушения в результате силикатно-щелочной реакции.

Кроме того, мелкодисперсные пластинчатые частицы метаксаолина обеспечивают модифицируемым бетонным и растворным смесям высокую пластичность и стойкость к расслоению, а также отсутствие липкости к металлу. Эти свойства особенно ценны для высокоподвижных смесей, таких как самовыравнивающиеся смеси для полов, самоуплотняющиеся бетоны, а также литые ремонтные и анкерные составы. Однако надежные результаты при использовании метаксаолина могут быть достигнуты только при правильной его дозировке в составе растворов и бетонов, которая в свою очередь зависит от активности добавки.

В литературе содержатся различные методы определения пуццолановой активности метаксаолина – метод поглощения добавкой извести из известкового раствора в течение 30 сут, методы Чапеля и Фратини, определению индекса активности по прочности и др. [1-5]. При этом указывается, что пуццолановая активность метаксаолина изменяется от 1050 до 1400 мг/г добавки. В зарубежной литературе активность метаксаолина чаще указывается по

Чапелю [3], в отечественной – по методу поглощения добавкой извести из известкового раствора [6]. Поэтому нами была определена активность метаксаолина по двум этим методам.

Метод Чапеля основывается на измерении количества гидроксида кальция, поглощенного пуццолановой добавкой (французский стандарт NF P18-513: 2010 [3]). В чистую сухую колбу Эрленмейера вместимостью 500 мл помещают 1 г метаксаолина и 2 г свежееобожженного СаО и приливают 200 мл дистиллированной воды. Колбу герметично закрывают, вставляют холодильник Либиха и помещают на лабораторную магнитную мешалку с электроподогревом. Опыт проводят 16 час при температуре 85 ± 5 °С при постоянном перемешивании содержимого колбы с помощью магнитной мешалки. По истечении перемешивания колбу охлаждают до комнатной температуры. Далее в колбу Эрленмейера добавляют 250 мл раствора свежеприготовленной сахарозы (60 г сахарозы растворяют в 250 мл воды) и перемешивают магнитной мешалкой в течение 15 мин. Затем содержимое колбы фильтруют через беззольный фильтр. Аналогичный (холостой) опыт проводится без метаксаолина.

От основного раствора калиброванной пипеткой отбирают аликвотную часть (25 мл) и титруют с помощью бюретки 0,1N HCl, используя фенолфталеин (2-3 капли) в качестве индикатора. Определяют объем 0,1N HCl, пошедший на титрование 25 мл раствора пустой (холостой) пробы (V_1) и объем 0,1N HCl, пошедший на титрование 25 мл раствора, полученного по реакции с метаксаолином (V_2) и рассчитывают количество (Q) $Ca(OH)_2$, поглощенное 1 г добавки метаксаолина по формуле:

$$Q = 2 \cdot \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot \frac{74}{56} \cdot 1000.$$

Определенная по данной методике активность метаксаолина составила 1401 мг/г, т.е. полученные результаты совпадают со значениями активности, указываемой производителями метаксаолина.

Для сравнения был проведен подобный эксперимент 18 час, а также меньшее количество времени – от 2 до 14 час (рис. 1). Полученные результаты показывают, что при увеличении времени эксперимента с 16 до 18 час не происходит изменения в значениях рассчитанной активности метакАОлина. В то же время при уменьшении длительности опыта наблюдается снижение значений активности.

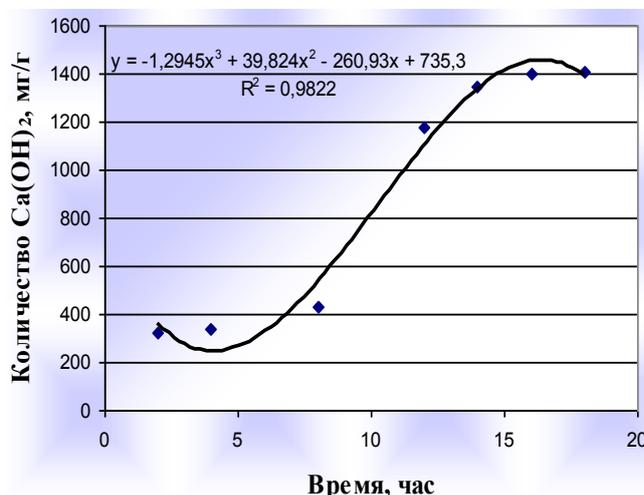


Рис 1. Изменение количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поглощенного добавкой метакАОлина, в зависимости от продолжительности реакции, по методу Чапеля

Определена активность метакАОлина методом поглощения добавкой извести из известкового раствора по [6]. Для сравнения параллельно определяли активность традиционных активных минеральных добавок трепела и кремнегеля.

Методика проведения эксперимента заключается в следующем. 2 г добавки (навеска добавки высушена при 105-110 °С и измельчена в агатовой ступке до прохождения через сито № 008) переносят в градуированный цилиндр (емкостью 100 см³), в который затем добавляют 100 мл насыщенного раствора извести (с концентрацией СаО 1,05-1,15 г/л) и содержимое энергично взбалтывают. Через 2 сут из цилиндра для титрования отбирают 50 мл раствора. Титруют 0,05 N HCl с индикатором метилоранж (2-3 капли). Титрования проводят каждые 2 дня. После титрования в цилиндр добавляют раствор извести (50 мл).

Активность минеральных добавок определяется количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которое поглощает 1 г добавки за 30 суток, однако эксперимент проводили до тех пор, пока количество гидроксида кальция, поглощенное добавкой, не перестанет изменяться.

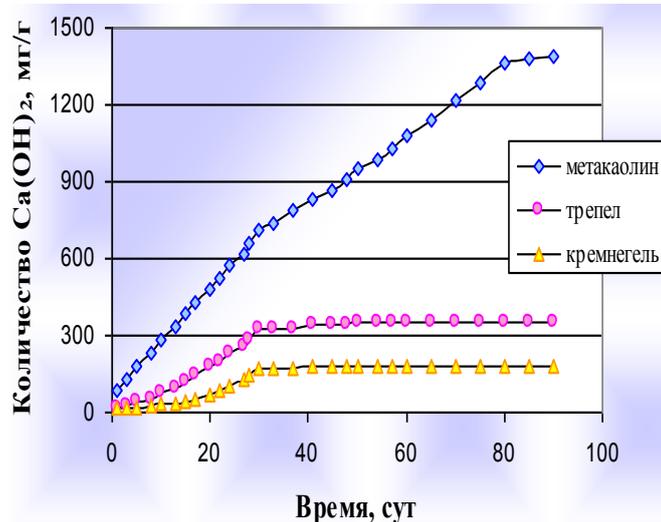


Рис 2. Активность минеральных добавок по поглощению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из известкового раствора

Полученные результаты показывают, что кремнегель поглощает за 30 сут 175 мг/г, трепел – 322 мг/г, а метакАОлин – 719 мг/г (рис. 2). На рис. 2 видно, что после 30 сут и кремнегель, и трепел практически уже не поглощают гидроксид кальция, в то же время, как кривая для метакАОлина продолжает активно расти до 80 сут, а затем скорость поглощения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ замедляется и к 90 сут достигает 1390 мг/г.

Таким образом, количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поглощенное добавкой метакАОлина, определенное по методу Чапеля, совпадает с количеством гидроксида кальция, определенным по традиционному методу поглощения добавкой извести из известкового раствора (в течение 90 сут). Вероятно, использовавшиеся ранее активные минеральные добавки, к которым относятся и трепел, и кремнегель, характеризовались невысокой активностью порядка 150-300 мг/г, что позволяло использовать традиционный метод определения активности в течение 30 сут по поглощению добавкой извести из известкового раствора.

МетакАОлин характеризуется высокой пуццолановой активностью, поэтому традиционный метод по поглощению добавкой извести из известкового раствора в течение 30 сут дает заниженные показатели по активности, а определять активность метакАОлина в течение 90 сут не рентабельно. Поэтому для определения активности метакАОлина следует использовать ускоренный метод Чапеля, при котором активность определяется за 18-20 час.

Зырянов Михаил Сергеевич, студент 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Ахметжанов Азат Мухаррямович, студент 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Манушина Анна Сергеевна, магистр 1 курса факультета Инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Потапова Екатерина Николаевна, профессор кафедры Химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Ferraz, E. Pozzolanic activity of metakaolins by the French Standard of the modified Chapelle Test: A direct methodology // Acta Geodynamica et Geomaterialia Aspects. – 2015. – № 12. – P. 289–298.
2. Pontes J., Santos Silva A, Faria P. Evaluation of Pozzolanic Reactivity of Artificial Pozzolans // Materials Science Forum. – 2013. – V. 730-732. – P. 433-438.
3. NF P 18-513 – Metakaolin. Pozzolanic addition for concrete. Definitions, specifications and conformity criteria. – 2010. Association Française de Normalisation, La Plaine Saint-Denis, (in French).
4. Сивков С. П., Потапова Е. Н., Назаров Д. В., Захаров С. А. Гидратация и твердение цемента в присутствии метакАОлина // Международное аналитическое обозрение «Алитинформ». Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2015. – № 1. – С. 80–89.
5. Платова Р.А., Аргынбаев Т. М., Стафеева З. В. Влияние дисперсности каолина месторождения Журавлиный Лог на пуццолановую активность метакАОлина // Строительные материалы. – 2012. – № 2. – С. 75–79.
6. Бутт Ю.М. Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М: Высшая школа. – 1973. – 504 с.

*Zyryanov Mikhail Sergeevich, Ahmetzhanov Azat Mucharryamovich, Manushina Anna Sergeevna, Potapova Ekaterina Nikolaevna**

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

* e-mail: 55pen@mail.ru

DETERMINATION OF PUZZOLANIC ACTIVITY OF METAKAOLINS

Abstract

There are various methods for determining the pozzolanic activity of mineral supplements. The article compares the results of determining the activity of the metakaolin according to the traditional methods to absorb the addition of lime from lime solution and accelerated method of Chapel. It is established that the activity of metakaolin, as determined by the method of Chapel, is 1400 mg/g. The traditional method for the absorption of the addition of lime from lime solution for 30 days underestimates the indicators of activity of the metakaolin.

Key words: active mineral additive, pozzolanic activity, metakaolin.

УДК 666.11.11

Е. О. Козлова¹, Н. В. Голубев*¹, Е. С. Игнатьева¹, В. Н. Сигаев¹, Р. Лоренци², А. Палеари²¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

²Университет Милана-Биккока, Милан, Италия

* e-mail: golubev_muctr@mail.ru

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГАЛЛИЕВОСИЛИКОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ С РАЗНЫМ ОТНОШЕНИЕМ Me_2O/Ga_2O_3

Синтезированы стекла системы $Me_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$ ($Me = Li, Na$) с разным молярным отношением Me_2O/Ga_2O_3 . Показано, что в зависимости от этого отношения меняется как характер кристаллизации, так и состав первично выделяющихся кристаллов. Установлено, что получение прозрачной стеклокерамики на основе фазы $\gamma-Ga_2O_3$ возможно только в стеклах с отношением $Me_2O/Ga_2O_3 = 1:2$.

Ключевые слова: фазовое разделение; $\gamma-Ga_2O_3$; прозрачная стеклокерамика

Актуальность разработки люминесцентных сред на основе прозрачных стеклокристаллических материалов вызвана возможностью сочетания оптических свойств кристаллической фазы и преимуществ стеклообразной матрицы [1, 2]. Одной из перспективных систем для получения таких материалов является система $Me_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2$ ($Me = Li, Na$). Сравнительно недавно обнаружено, что малощелочные допированные Ni^{2+} галлиевосиликогерманатные стекла после термообработки характеризуются широкополосной люминесценцией в ближней ИК области. Это делает их перспективными в качестве активной среды волоконных усилителей и перестраиваемых по длине волны лазеров [3, 4]. Одними из основных требований к таким стеклокристаллическим материалам являются: прозрачность в рабочем диапазоне длин волн, выделение необходимой кристаллической фазы и входение в нее ионов Ni^{2+} . С научной и практической точек зрения необходимо выяснить, как будут изменяться кристаллизационные свойства стекол этой системы при варьировании молярного отношения Me_2O/Ga_2O_3 .

В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , Ga_2O_3 , NiO марки х.ч. и GeO_2 , SiO_2 марки ос.ч., которые взвешивали на аналитических весах с точностью 0,001 г и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. Стекла варили в лабораторной электрической печи быстрого нагрева с карбидокремневыми нагревателями в платиновых тиглях объемом ~ 40 мл на воздухе при температуре 1480°C в течение 50 мин. Расчетные составы стекол приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы синтезированных стекол, допированных 0,1 мол.% NiO

| Состав (мол.%) | Me_2O/Ga_2O_3 |
|---|-----------------|
| 15Li ₂ O-5Na ₂ O-10Ga ₂ O ₃ -35SiO ₂ -35GeO ₂ | 2:1 |
| 11,25Li ₂ O-3,75Na ₂ O-15Ga ₂ O ₃ -35SiO ₂ -35GeO ₂ | 1:1 |
| 7,5Li ₂ O-2,5Na ₂ O-20Ga ₂ O ₃ -35SiO ₂ -35GeO ₂ | 1:2 |

Неизотермическая кристаллизация стекол изучена методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые ДСК получали для монолита стекла массой 10-15 мг. Измерения выполнены в платиновых тиглях в токе Ar с помощью высокотемпературного термоанализатора Netzsch STA-449 F3 в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 10 град/мин до 800°C. Значения температур стеклования T_g определяли методом касательных. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошках стекла дисперсностью ~ 40 мкм. Измерения выполнены при комнатной температуре в интервале углов $2\theta = 10-70^\circ$ с использованием рентгеновского дифрактометра D2 Phaser (Bruker, CuK_α , никелевый фильтр).

С целью выделения кристаллических фаз в стеклах, образцы последних нагревали (с такой же скоростью как и при ДСК) от комнатной до температуры максимума термического эффекта и выдерживали в течение 15-25 мин. Образцы обрабатывали в печи Vario 200 (Zubler) с минимальным по рабочей камере градиентом температур. Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сравнения относительных интенсивностей брэгговских отражений на рентгенограмме и соответствующих им межплоскостных расстояний с данными электронного каталога дифрактограмм.

Кривые ДСК изученных стекол приведены на рисунке 1. Видно, что ДСК кривая стекла с недостатком щелочей характеризуется температурой стеклования $T_g \sim 570^\circ\text{C}$ и экзотермическим пиком при $T_{\text{max}} \sim 690^\circ\text{C}$ (рис. 1а). При обработке в области температур экзотермического пика это стекло кристаллизуется с выделением $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (рис. 2).

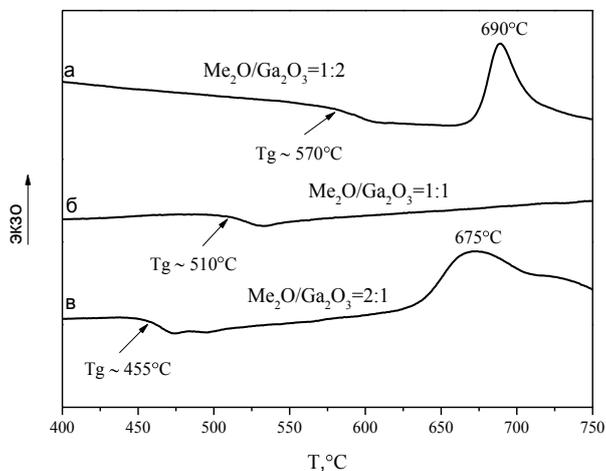


Рис. 1. Кривые ДСК стекол состава (мол. %):
а) $7,5\text{Li}_2\text{O}-2,5\text{Na}_2\text{O}-20\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$,
б) $11,25\text{Li}_2\text{O}-3,75\text{Na}_2\text{O}-15\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$,
в) $15\text{Li}_2\text{O}-5\text{Na}_2\text{O}-10\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$.

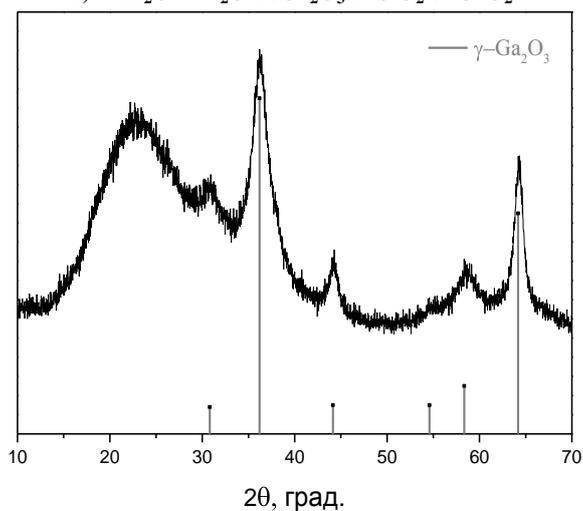


Рис. 2. Рентгенограмма термообработанного (690°C , 15 мин) стекла состава $7,5\text{Li}_2\text{O}-2,5\text{Na}_2\text{O}-20\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$ (мол. %). Для сравнения приведена штрих-рентгенограмма $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$

В свою очередь, для стекла с $\text{Me}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1:1$ наблюдается понижение T_g на 60°C и исчезновение экзотермического пика на кривой ДСК (рис. 1б). Стекло данного состава характеризуется, как и ожидалось, наименьшей склонностью к фазовому разделению (рис. 3). Дальнейшее повышение содержания щелочей приводит к снижению T_g до 455°C и расширению экзотермического пика с $T_{\text{max}} \sim 675^\circ\text{C}$. Из сравнения величин экзотермических эффектов и разницы между T_g и температурой начала экзотермического пика на кривых ДСК следует, что склонность к кристаллизации стекла с $\text{Me}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2:1$ ниже, чем у образца с

$\text{Me}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1:2$ (рис. 1а, в). Обработка стекла с избытком щелочей в области температур экзопика приводит к образованию Li_2GeO_3 , а при увеличении продолжительности термообработки – к кристаллизации еще и LiGaGeO_4 (рис. 4). Этот термообработанный образец характеризуется преимущественно поверхностной кристаллизацией. Напротив, объемная кристаллизация присуща только для стекла с отношением $\text{Me}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1:2$.

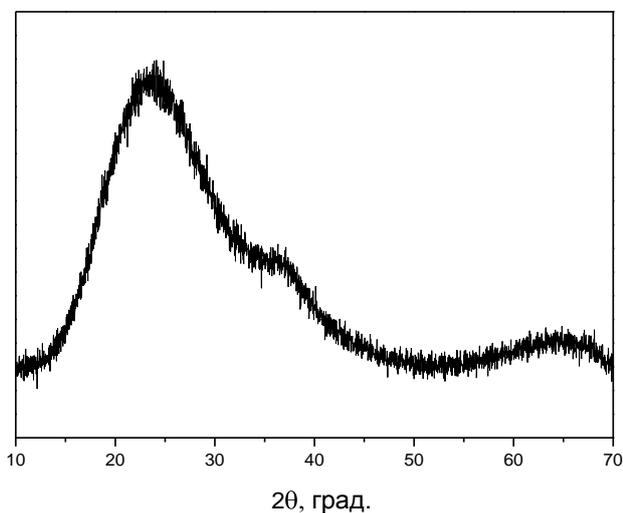


Рис. 3. Рентгенограмма термообработанного (675°C , 15 мин) стекла состава $11,25\text{Li}_2\text{O}-3,75\text{Na}_2\text{O}-15\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$ (мол. %).

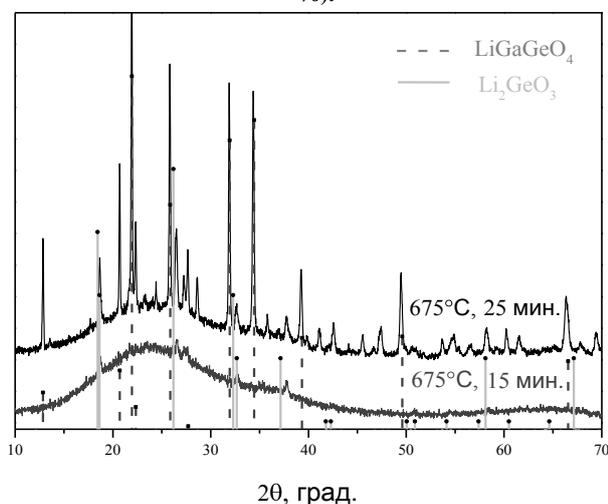


Рис. 4. Рентгенограммы термообработанных стекол состава $15\text{Li}_2\text{O}-5\text{Na}_2\text{O}-10\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$ (мол. %) с наложенными штрих-рентгенограммами LiGaGeO_4 и Li_2GeO_3 . Условия термообработки указаны на рисунке

Таким образом, изменяя молярное отношение $\text{Me}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ в стеклах системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$), можно в значительной степени менять характер их кристаллизации и состав выделяющихся фаз. В свою очередь, получение прозрачных стеклокристаллических материалов возможно лишь в стеклах с $\text{Me}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1:2$.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант МК-8807.2016.3 и 14.Z50.31.0009).

Козлова Елена Олеговна студентка РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Голубев Никита Владиславович к.х.н., доцент кафедрой химической технологии стекла и ситаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Игнатъева Елена Сергеевна к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

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

Роберто Лоренци кандидат наук, научный сотрудник Университета Милана-Биккока, Милан, Италия

Альберто Палеари профессор Университета Милана-Биккока, Милан, Италия

Литература

1. Wu B., Zhou Sh., Qiu J. et al. Transparent Ni²⁺ - doped MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics with broadband infrared luminescence // Chin. Phys. Lett. — 2006. — V. 23. — P. 2778.
2. Suzuki T., Murugan G.S., Ohishu Y. Optical properties of transparent Li₂O-Ga₂O₃-SiO₂ glass-ceramics embedding Ni-doped nanocrystals // Appl. Phys. Letters. — 2005. — V. 86. — P. 131903-131906.
3. Голубев Н.В., Савинков В.И., Игнатъева Е.С. и др. Активированные никелем галлийсодержащие стекла, люминесцирующие в ближнем ИК диапазоне спектра // Физика и химия стекла. — 2010. — Т. 36. — №6. — С. 25-31.
4. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S. et al. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germanosilicate glasses for infrared broadband light emission // Nanotechnology. — 2012. — V. 23. — P. 015708.

Kozlova Elena Olegovna, Golubev Nikita Vladislavovich^{1}, Ignat'eva Elena Sergeevna¹, Sigaev Vladimir Nikolaevich¹, Alberto Paleari², Roberto Lorenzi²*

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

²University of Milano-Bicocca, Milan, Italy

* e-mail: golubev_muctr@mail.ru

CRYSTALLIZATION OF Me₂O-Ga₂O₃-SiO₂-GeO₂ GLASSES (Me = Li, Na) DEPENDING ON MOLAR RATIO Me₂O/Ga₂O₃

Abstract

Me₂O-Ga₂O₃-SiO₂-GeO₂ glasses with different molar ratios Me₂O/Ga₂O₃ have been synthesized. Both the crystallization and composition of the primary phases depend on Me₂O/Ga₂O₃ ratio. Transparent glass-ceramics based on γ-Ga₂O₃ can be obtained only for glasses with Me₂O/Ga₂O₃ = 1:2.

Key words: phase separation; γ-Ga₂O₃; transparent glass-ceramics

УДК 666.9-4

И.В. Корчунов, Н.В. Свентская*

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

*e-mail: s.w.natali@mail.ru

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

В данной работе представлены результаты исследования морозостойкости портландцемента с комплексными добавками. В ходе работы было изучено влияние моно-добавок – формиата натрия и формиата кальция на свойства портландцемента. На основе данных исследований были оптимизированы концентрации комплексных добавок, вводимых в портландцемент на основе супер- и гипер-пластификаторов – Melment и Melflux и морозостойких добавок – формиата натрия и формиата кальция. Установлено, что составы, содержащие формиат натрия обладают повышенной прочностью и морозостойкостью, в сравнении составами на основе формиата кальция. Описаны преимущества использования комплексных добавок над моно-добавками.

Ключевые слова: пластифицирующие добавки, морозостойкие добавки, портландцемент, прочность, пористость

Современный уровень разработок в области строительных цементов позволяет при использовании рядовых марок портландцемента путем ввода многофункциональных и комплексных добавок получать цементы со значительно улучшенными строительно-техническими свойствами – повышенной прочностью, регулируемые сроками схватывания, повышенной морозостойкостью и другими характеристиками.

Целью настоящей работы являлось: оптимизация составов портландцемента с комплексными добавками, обладающих повышенной прочностью и морозостойкостью.

На первом этапе работы проводили оценку эффективности введения в портландцемент моно-добавок: повышающих морозостойкость – формиатов натрия и кальция и водоредуцирующих добавок - супер и гиперпластификаторов – Melment и Melflux. На втором этапе проводили оптимизацию составов цементов комплексными добавками на основе супер- и гипер-пластификаторов и морозостойких добавок.

Оценка эффективности введения морозостойких добавок.

Как известно, формиаты натрия и кальция являются ускорителями схватывания и твердения, принцип их действия заключается в интенсификации процесса гидратации цемента с образованием гелей, которые захватывают в свои ячейки большое количество жидкой фазы, тем самым ускоряя процесс схватывания и последующий набор прочности цементного камня [1].

Формиат кальция, имеет одноименный с вяжущими веществами кальций-ион. Согласно современной теории гидратации цемента, образующиеся в результате протонирования связи Са-О основных клинкерных минералов ионами Н⁺, ионы Са²⁺, обладают большой подвижностью и способны образовывать при взаимодействии с анионом ОН⁻ ранее продиссоциированной воды портландит (Са(ОН)₂). Увеличение содержания в растворе ионов Са²⁺ повышает растворимость вяжущих веществ и ускоряет темп набора прочности преимущественно в начальный момент времени,

интенсифицируя образование зародышей новой фазы. На рис. 1 представлены данные по прочности цементного камня в присутствии добавок формиата натрия и кальция. Установлено, что прочность модифицированных составов, твердевших при нормальных условиях на 28 суток на 18 и 40 % (формиат кальция и формиат натрия) выше, чем у бездобавочного портландцемента.

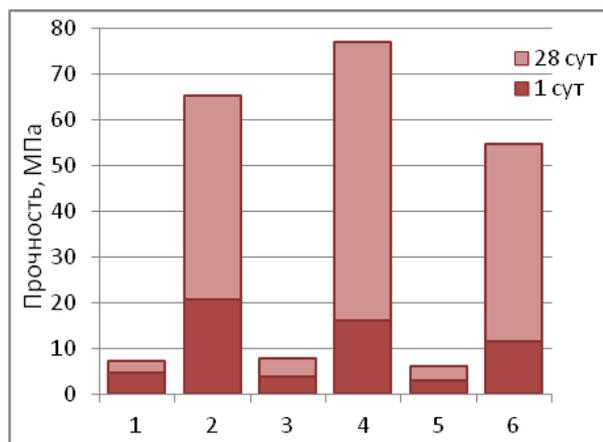
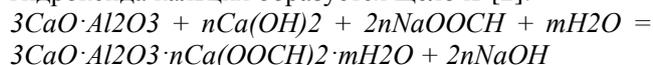


Рис.1. – Механические свойства цемента с морозостойкими добавками.

1 – прочность на изгиб (2% ФК); 2 – прочность при сжатии (2% ФК); 3 – прочность на изгиб (1% ФН); 4 – прочность при сжатии (1% ФН); 5 – прочность на изгиб (Б/Д); 6 – прочность при сжатии (Б/Д).

Добавка формиат натрия относится ко второму типу добавок – ускорителей схватывания. Его действие основано на быстром образовании с основными клинкерными минералами труднорастворимых комплексных солей, а так же в присутствии гидроксида кальция образуется щелочь [2]:



В результате реакции присоединения составляющих цемента и добавок второго класса наблюдается уплотнение структуры и улучшение прочностных характеристик цемента. Это, главным образом, обусловлено быстрым образованием первичного каркаса из двойных солей гидратов и гидроксолей, на котором впоследствии

выкристаллизовываются гидросиликаты кальция, образуя плотную структуру повышенной прочности и отличающейся наименьшей пористостью.

Водоредуцирующие добавки. Стремясь улучшить прочностные характеристики в ходе работы использовались добавки супер- и гиперпластификаторы – Melment и Melflux. Известно, что до 25% воды затворения вступает в химическую реакцию с цементом, примерно столько же находится в физически связанном состоянии с цементом. Оставшаяся вода необходима для обеспечения удобоукладываемости смеси.

Эффективность действия добавок – суперпластификаторов обусловлена снижением водоцементного отношения на 30-40% при сохранении подвижности цементного теста. Уменьшение количества воды затворения способствует формированию структуры с наименьшим количеством пор.

Адсорбируясь на частицах цемента, молекулы пластификатора, представляющие собой анионноактивные вещества с большим количеством полярных групп, образуют мономолекулярный слой, увеличивая отрицательный заряд поверхности частицы (электростатический эффект).

Наибольшее водоредуцирующее действие гиперпластификаторов объясняется совокупным действием вышеописанного электростатического и стерического эффекта отталкивания, возникающего при помощи боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилата, которые мешают сближению частиц цемента.

На рисунке 2 представлены данные по прочности цементного камня в присутствии добавок супер- и гиперпластификаторов. Из рисунка видно, что прочность пластифицированных составов, твердевших при нормальных условиях на 28 суток на 35 – 60 % (MelmentF10 – Melflux 2651F) больше чем у бездобавочного портландцемента.

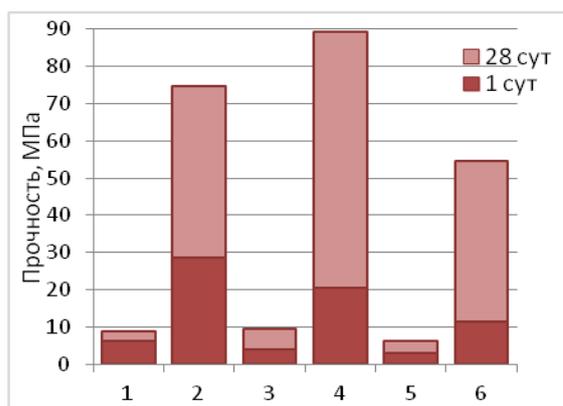


Рис.2. – Механические свойства цемента с добавками – ускорителями твердения.

1 – прочность на изгиб (0,5% СП); 2 – прочность при сжатии (0,5% СП); 3 – прочность на изгиб (0,5% ГП); 4 – прочность при сжатии (0,5% ГП); 5 – прочность на изгиб (Б/Д); 6 – прочность при сжатии (Б/Д).

Это может быть объяснено тем, что образовавшийся вокруг поверхности цементной частицы адсорбционный слой добавки, водопроницаем. Таким образом, дефлокулирующие действие

пластификаторов обеспечивает больший контакт цементных частиц и воды, ввиду чего процесс гидратации проходит наиболее полно и в более короткие сроки.

Рациональность использования комплексных модифицирующих добавок с целью повышения морозостойкости портландцемента. Анализируя результаты полученных данных, возник интерес к разработке состава, способного быстро набирать свою прочность (как формиаты) при условии высокой и конечной прочности (как в случае пластификаторов). Кроме того, разрабатываемые составы должны обладать повышенной морозостойкостью. Морозостойкость цемента – это способность сохранять прочность и работоспособность при действии попеременного замораживания и оттаивания в насыщенном состоянии [1]. Испытание морозостойкости составов проводили в 5%-ом растворе NaCl (1 цикл: замораживание $T=-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 2 час и оттаивания $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 2 час). Образцы испытывали на прочность после 20 и 30 циклов попеременного замораживания и оттаивания, что соответствует классам по морозостойкости F150 и F200.

Результаты исследований морозостойкости показали, что при использовании комплекса формиата натрия (1%) и Melflux, удалось достигнуть повышения прочностных характеристик на 15%, в сравнении с остальными составами, для которых данный показатель колеблется от 9 до 10%. При этом, цемент с комплексной добавкой при сохранении пластифицированной смесью повышенной подвижности в начальный момент гидратации, сумел сократить сроки схватывания, одновременно улучшая прочностные характеристики на начальном этапе твердения.

Известно, что объем, занимаемый льдом на 9 % больше объема воды. Из-за этого при замерзании цементного камня и превращения свободной воды в его составе в лед, возникают растягивающие напряжения, воздействующие на стенки пор и постепенно расшатывающих его структуру. Помимо условно замкнутых пор в структуре цемента присутствуют капиллярные поры (от 1 до 10 мкм), в которых так же присутствует химически несвязанная вода. Согласно гипотезе Т. Пауэрса, из-за отсутствия необходимого места, вода, находящаяся в таких порах, как правило, не может полностью превратиться в лед и поэтому передает давление льда на стенки пор.

Чтобы ущерб от расклинивающего давления льда был минимален, рационально использовать составы с необходимым количеством замкнутых пор, в которые будет оттесняться “избыточная” вода, без нарушений структуры цемента. По большей части этот эффект достигается путем введения воздухововлекающих добавок. В случае использования добавок формиатов натрия и кальция, во многом повышение морозостойкости связано со снижением открытой (внешней) пористости, что подтверждается полученными экспериментальными

данными. Цементные балочки оттаивали при комнатной температуре в растворе хлорида натрия, стоит отметить, что в результате ускоренного таяния льда при контакте с раствором NaCl, поглощается большое количество теплоты (около 334 Дж/г) и температура резко понижается. Данный эффект вызывает растягивающие напряжения в цементном камне. Диффузия раствора соли в структуру цемента через открытые поры приводит к возникновению градиента ее концентрации, что так же повышает напряжения, и приводит к формированию дефектов в поверхностном слое - шелушение и отслаивание поверхностного слоя. Подробнее зависимость коэффициента морозостойкости, K_s , показывающего отношение прочности образцов, подвергшихся циклическому замораживанию – оттаиванию к прочности образцов, насыщенных раствором NaCl от пористости представлено в табл. 1.

Установлено, что формиат кальция способствует улучшению прочностных характеристик преимущественно в начальный момент времени. В то время как составы, содержащие формиат натрия,

отличаются лучшей марочной прочностью, пониженной пористостью и лучшей морозостойкостью.

Преимущество модифицированных составов над бездобавочным цементом очевидно, так как после 30 циклов попеременного замораживания-оттаивания в соляном растворе, K_s бездобавочного цемента равен 0,62, что на 15% ниже допустимой нормы, так же образцы потеряли до 7,5% по массе, что так же больше нормы (5%).

Таким образом, в работе изучено влияние введения в портландцемент моно-добавок и комплексных добавок на основе пластифицирующих добавок и морозостойких добавок. Показано, что наиболее высокими значениями коэффициента морозостойкости обладают моно-добавки формиата натрия в количестве 1%, K_s равен 0,98 и 0,88 соответственно 20 и 30 циклов замораживания и оттаивания, а также комплексные добавки на основе формиата натрия (1%) и гиперпластификатора Melflux (0,5%): K_s равен 0,93 и 0,85 соответственно 20 и 30 циклов замораживания и оттаивания.

Таблица 1. Зависимость коэфф. морозостойкости от пористости.

| Состав | Открытая пористость, % | Коэффициент морозостойкости | |
|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------|
| | | 20 циклов | 30 циклов |
| Портландцемент Б/Д | 7,0 | 0,82 | 0,62 |
| Портландцемент+ФН (1%) | 3,0 | 0,98 | 0,88 |
| Портландцемент + ФН(1%) + СП(0,5%) | 3,0 | 0,85 | 0,87 |
| Портландцемент + ФН(1%) + ГП(0,5%) | 5,0 | 0,93 | 0,85 |
| Портландцемент + ФК (2%) | 3,0 | 0,97 | 0,85 |
| Портландцемент + ФК (2%) + СП(0,5%) | 3,0 | 0,81 | 0,80 |
| Портландцемент + ФК (2%)+ ГП(0,5%) | 6,0 | 0,93 | 0,79 |

Корчунов Иван Васильевич студент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Свентская Наталья Валерьевна к.т.н., ассистент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Ружинский С.И., «Противоморозные добавки» □ 2003 г. Харьков
2. Дворкин Л.И. Дворкин О.Л., «Морозостойкость бетона» - статья, 2005.

Korchunov Ivan Vasilyevich, Svetskaya Natalya Valeryevna***

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

* e-mail: johan1994@mail.ru, ** e-mail: s.w.natali@mail.ru,

THE EFFECT OF COMPLEX SUPPLEMENTS ON THE FROST RESISTENCE

Abstract. In this work results of research of frost resistance of a cement with complex additives are presented. During The influence of mono-additives – a formiat of sodium and a formiat of calcium on properties of a cement has been studied. On the basis of these researches concentration of the complex additives entered into a cement on the basis of super - and hyper-softeners – melment and melflux and frost-resistant additives – a formiat of sodium and a formiat of calcium have been optimized. It is established that the structures containing formiat of sodium have the increased durability and frost resistance, in comparison by structures on the basis of a formiat of calcium. Advantages of use of complex additives over mono-additives are described.

Keywords: the plasticizing additives, frost-resistant additives, a portlandcement, durability, porosity.

УДК 666.3.022.4

В.Ю. Крахматова*, А.И. Захаров

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20* e-mail: krahmatovav@gmail.com

ФОРМОВОЧНЫЕ МАССЫ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

В результате работы были определены составы керамических суспензий для технологий аддитивного производства с участием жидкой фазы. По результатам эксперимента была прослежена взаимосвязь между общей активностью материала и эффективностью изменения реологических свойств его суспензий в среде этанола, а также с присутствием модифицирующей добавки поливинилацетата (ПВА). В процессе исследования для подобранных суспензий производилось регулирование реотехнологических характеристик: вязкости, текучести, загустеваемости, тиксотропии, седиментационной устойчивости. Определено оптимальное соотношение компонентов суспензий, обеспечивающих требуемые реологические свойства керамических масс для аддитивного производства.

Ключевые слова: аддитивные технологии, каолиновые суспензии, пластифицирующие добавки, вязкость, скорость сдвига, ультразвуковое диспергирование.

Аддитивные технологии – совокупность технологий, позволяющих создавать трехмерные изделия в едином технологическом процессе. Модели создаются путем наслаивания вещества, и при малой толщине слоя модель очень близка к своему прототипу.

Целью данной работы является разработка составов суспензий, отвечающим реологическим требованиям суспензий для аддитивного производства.

В качестве объекта исследования была выбрана система, аналогичная фарфоровому шликеру. Глинистым компонентом был выбран каолин Челябинского месторождения. Для образования при обжиге легкоплавких соединений и снижения температуры обжига, в качестве плавня был выбран финский полевой шпат, содержащий достаточное количество калия, который придает наибольшую вязкость расплаву, что уменьшает чувствительность керамических масс к перепаду температур. Оставшееся необходимое количество свободного кварца было введено из кварцевого песка. В качестве дисперсионной среды был выбран этиловый спирт, который обладает небольшим поверхностным натяжением и относительно низкой плотностью, что обеспечит высокую скорость набора массы. В качестве связующей добавки был выбран поливинилацетат – один из наиболее распространенных технических полимеров, способных растворяться в среде этанола. Анион полимера также легко адсорбируется глинистыми частицами, обеспечивая исключительное диспергирующее действие и стабильность в течение длительного времени [1].

Для исследования свойств приготовленных суспензий были использованы методы гранулометрии, реометрии (вискозиметр Rheotest), ультразвукового диспергирования (генератор типа УЗК 2,5).

Исследуемые суспензии приготавливались с использованием лабораторной мешалки, отстаивались в герметично закрытых емкостях при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем в суспензии вводилось определенное количество связующей добавки ПВА, после чего осуществлялось повторное перемешивание. Для обеспечения получения седиментационно устойчивой системы было проведено ультразвуковое диспергирование в течение 8,5 минут. Коэффициент загустеваемости (Кз) оценивали по скорости истечения из воронки вискозиметра Энглера

после 30 с и 30 мин выдержки[2]. Оценка вязкости производилась на основании анализа реологических кривых (рис.1), построенных по обобщенному уравнению течения. Для анализа были взяты составы следующих соотношений (Табл. 1). Оптимальными значениями вязкости обладают суспензии составов 4 и 5.

Таблица 1. Соотношение компонентов исследуемых суспензий

| №/соотношение | Каолин | Этанол | Вода |
|---------------|--------|--------|------|
| 1 | 1 | 2 | 1 |
| 2 | 1 | - | 2 |
| 3 | 1 | 2 | - |
| 4 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 1,5 | 2 | 1 |

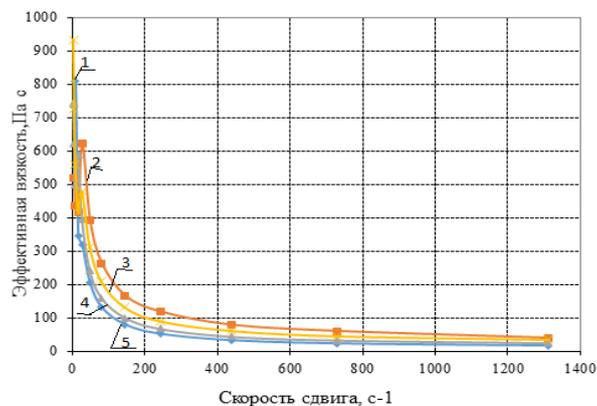


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига

На суспензиях составов 4 и 5 было проведено исследование влияния модифицирующей добавки ПВА на вязкость, скорость сдвига, седиментационную устойчивость (рис.2).

Из анализа зависимости вязкости от скорости сдвига (рис.1) следует, что поликомпонентная суспензия характеризуется тиксотропным характером течения: вязкость монотонно убывает по мере увеличения скорости сдвига[3]. В результате увеличения скорости вращения ротора, сопротивление между отдельными слоями суспензии ослабевает, соответственно вязкость снижается. По данным измерения вязкости самыми устойчивыми и оптимально вязкими оказались шликера составов №4 и №5 с добавками ПВА. Особенностью анализируемых реологических кривых для выбранных

суспензий является наличие линейного участка кривой течения при малых напряжениях сдвига, что отвечает такому состоянию, когда структурные элементы при течении не разрушаются [3]. Значения предела текучести и напряжения, необходимого для полного разрушения структуры составляют 138 и 41 Па. Минимальная и максимальная вязкости значительно отличаются, в пределах 45 Па·с для состава №4, что свидетельствует о наличии слабых коагуляционных контактов. Для состава №5 различие минимальной и максимальной вязкости составляет 1800 Па·С, что свидетельствует о наличии слабых коагуляционных контактов и большей устойчивости [4].

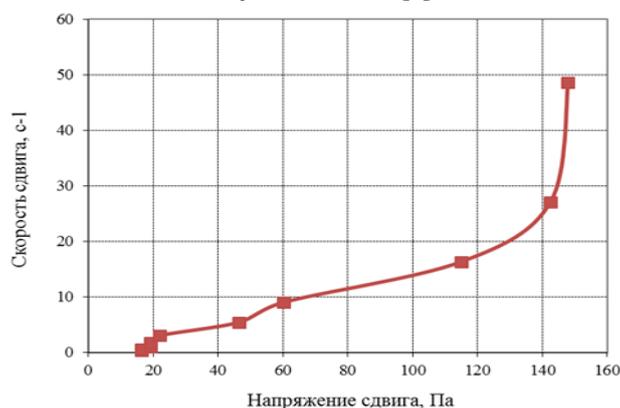


Рис.2. Изменение скорости сдвига суспензии состава №5 +0.9% ПВА с увеличением напряжения сдвига

Из анализа зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига следует, что полученные суспензии можно считать устойчивыми системами, обладающими достаточно стабильными реологическими свойствами, однако более пригодной для технологии формования послойного нанесения будет суспензия состава №5 (Рис.2), поскольку она имеет более выраженную агрегативную устойчивость, отсутствие агрегирования, коагулирования и оседания.

Крахматова Виктория Юрьевна, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Литература

1. Пиц И.В., Климош Ю.А., Габалов Е.В. Влияние разжижающих добавок на реологические свойства керамических шликеров // Труды БГТУ - вып.3. — 2013 — с. 106–110.
2. Ryan W. Properties of Ceramic Raw Materials [Text] / W. Ryan. -2nd Edn., England: Pergamon Press. -1978. -Vol. 111. -pp. 50-52.
3. He M. Slurry Rheology in WET Ultrafine Grinding of Industrial Minerals [Text] / M. He, Y. Wang, and E. Forsberg // Review, Powder Technology. — 2004. — Vol. 147. — pp. 100—112.
4. Williams D. J. A. Colloid Stability and Rheology of Kaolinite Suspensions [Text] / D. J. A. Williams and K. P. Williams // British Ceramic Transaction Journal. — 1982. — Vol. 81. — pp. 80—83.

*Krahmatova Viktoria Juryevna, Zakharov Alexander Ivanovich**

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

* e-mail: krahmatovav@gmail.com

THE MOLDING COMPOSITIONS FOR THE ADDITIVE MANUFACTURING OF CERAMIC PRODUCTS

Abstract. As a result of the compositions were determined for suspensions of ceramic additive manufacturing technologies involving a liquid phase. The work investigated the relationship between the total active material efficiency and change its rheological properties suspensions in ethanol, and to the presence of polyvinyl builder. The study was carried out for the selected suspension regulation reotehnological characteristics: viscosity, fluidity, thicken, thixotropic, sedimentation stability. As a result, selection of the rheological properties, properties of the molded samples were tested to give optimum results.

Key words: the selection of the rheological characteristics of kaolinite suspensions, plasticizers, viscosity, shear rate, ultrasound dispersion.

Было проведено исследование влияния дисперсионной среды и связующей добавки на коэффициент загустевания суспензий (Кз). При введении добавки ПВА Кз увеличивается на 60 % по сравнению с водными суспензиями.

На рисунке 3 показано исследование влияния используемых добавок на отформованных образцах на скорость сушки сырца. Кривая 3 соответствует образцам из водного шликера, кривая 4 – из суспензии с добавкой этанола как дисперсионной среды, кривая 5 – из суспензии №5. Для выбранной по реологическим свойствам оптимальной суспензии №5 сушка протекает наиболее интенсивно и равномерно.

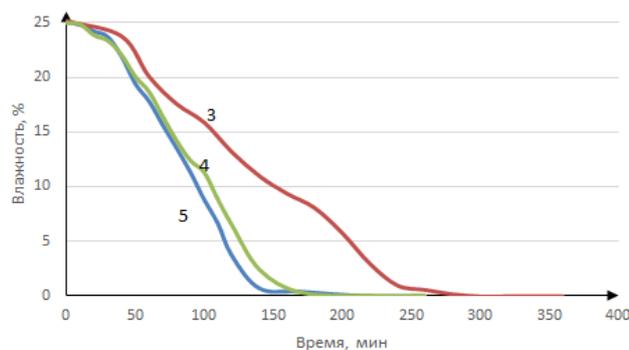


Рис.3. Зависимость влажности отформованных образцов от продолжительности сушки

Проводилась оценка прочностных характеристик сырца. Наибольшими значениями прочности на изгиб (0,66 Н/мм²) обладают образцы отформованные из суспензии №5, по сравнению с образцами из водных (0,46 Н/мм²) и спиртовых (0,57 Н/мм²) суспензий. В результате работы были изучены реологические свойства исследуемых суспензий. Был подобран оптимальный состав суспензии, пригодной для изготовления изделий по технологии аддитивного производства.

УДК 666.1.001.5:535.552

А.И. Курина*, С.С. Федотов, С.В. Лотарев, В.Н. Сигаев

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

*alena_kurina@mail.ru

ФЕМТОСЕКУНДНОЕ ЛАЗЕРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАТРИЕВОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

В бинарных натриевогерманатных стеклах, содержащих 10, 15, 20 и 25 мол.% Na_2O , под действием фемтосекундного лазерного пучка получены области, обладающие поляризационно-зависимым двулучепреломлением, предположительно обусловленным формированием периодических наноструктур (нанорешеток), которые ранее демонстрировались лишь в кварцевом и ряде силикатных стекол, а также стеклообразном диоксиде германия. Показано, что для возникновения поляризационно-зависимого двулучепреломления необходимо воздействие значительного количества фемтосекундных импульсов (порядка 10^5 и более), причем положительный результат был получен только для импульсов с длительностью не менее 900 фс.

Ключевые слова: натриевогерманатные стекла, фемтосекундное лазерное модифицирование, нанорешетки, двулучепреломление.

В последние годы одним из наиболее перспективных и быстро развивающихся методов локального микромодифицирования материалов стало воздействие сфокусированным пучком фемтосекундных лазеров, которое в зависимости от параметров пучка и условий воздействия позволяет получать разнообразные типы модификации материалов (изменение показателя преломления, фазового состава, спектрально-люминесцентных свойств, формирование микродефектов и наночастиц и т.д.) с микронным, а в некоторых случаях и субмикронным разрешением. Нелинейный характер взаимодействия фемтосекундных импульсов с высокой пиковой интенсивностью с веществом позволяет модифицировать прозрачные диэлектрики не только на поверхности, но и в глубине их объема с высоким пространственным разрешением.

Одним из наиболее интересных типов модификаций, возникающих в объеме прозрачного диэлектрика под действием фемтосекундных лазерных импульсов, являются периодические самоорганизующиеся наноструктуры, в литературе часто именуемые нанорешетками. Такие наноструктуры впервые были получены в 2000 году П.Г. Казанским в объеме кварцевого стекла^[1]. Важной особенностью нанорешеток является возникающее в них двулучепреломление по типу одноосного кристалла, характеристики которого (фазовый сдвиг между компонентами проходящего света и ориентация осей двулучепреломления) могут быть заданы при формировании структуры через ориентацию плоскости поляризации, энергию, длительность и количество фемтосекундных импульсов. На основе были предложены и частично реализованы несколько практических применений, включая конверторы поляризации оптических пучков со сложным профилем, голографические устройства, многоуровневую объемную оптическую память в

кварцевом стекле^[2]. Большая часть исследований нанорешеток была выполнена на кварцевом стекле, но в последние годы появились работы, описывающие формирования в многокомпонентных силикатных стеклах, включая многокомпонентные алюмоборосиликатное (Schott AF32)^[3] и боросиликатное (Schott Borofloat 33), а также бинарное титаносиликатное (Corning ULE)^[4] стекла.

Вопрос о возможности образования нанорешеток в объеме несиликатных стекол остается открытым. Лишь недавно ученым удалось получить поляризационно-зависимое двулучепреломление в стекле, не относящемся к силикатной стеклообразующей системе – аморфном оксиде германия^[6]. Данное стекло обладает низкой химической стойкостью и высокой гигроскопичностью, что потребовало поиска специального способа вытравливания рельефа нанорешеток для наблюдения их структуры с помощью сканирующей электронной микроскопии, по итогам которого вместо раствора плавиковой кислоты, применяемого для формирования рельефа нанорешеток в кварцевом стекле, был использован 50 об.% водный раствор этилового спирта.^[6]

Аналогично кварцевому стеклу структура чистого диоксида германия сформирована тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$, но при введении в состав стекла оксида-модификатора с одновалентными катионами германий, в отличие от кремния, может переходить позицию с координационным числом 5 и 6, что приводит к существенным структурным различиям между германатными и силикатными свойствами, содержащими щелочные катионы, а также возникновению так называемой «германатной аномалии» в концентрационных зависимостях свойств таких стекол, наиболее выраженной при содержании щелочного оксида около 15 мол.%^[6].

Но и для силикатных стекол до сих пор отсутствуют исследования зависимости возможности образования и характеристик

нанорешеток от химического состава стекла. Учитывая продемонстрированную возможность формирования нанорешеток в аморфном GeO_2 , в данной работе мы предприняли попытку получить аналогичный результат в бинарных натриевогерманатных стеклах с различным содержанием щелочного оксида (10, 15, 20, 25 мол. % Na_2O). Для синтеза стекол использовались реагенты GeO_2 и Na_2CO_3 категории ХЧ. Варка велась в платиновом тигле при температуре 870-1150 °С в течение 5 часов. Стекла выработывались закалкой расплава между двумя стальными плитами. Образцы были отшлифованы и отполированы в виде плоскопараллельных пластин с использованием лубриканта вместо воды в связи с их высокой гигроскопичностью. В качестве источника излучения при лазерном модифицировании использовался фемтосекундный лазер Light Conversion PHAROS ($\lambda=1030$ нм) с энергией

импульса от 10 до 110 мкДж и частотой следования импульсов 100 кГц. Лазерный пучок фокусировался в образцы на глубину 45 мкм в пятно диаметром около 2 мкм. Эксперименты проводились при различной длительности импульса, однако двулучепреломляющие микрообласти удалось сформировать во всех исследованных стеклах только пачками импульсов длительностью 900 фс ($5 \cdot 10^5$ импульсов на точку), тогда как при меньшей длительности импульса (180 фс, 600 фс), а также при меньшем количестве импульсов ($2,5 \cdot 10^5$ и менее) имело место лишь изменение показателя преломления. Энергия импульса, требуемая для возникновения двулучепреломления, составила 110 нДж для всех составов. Величина фазового сдвига (в нм) на нанорешетке и ориентация «медленной» оси регистрировались с помощью микроанализатора двулучепреломления Abrio Microbirefringence на базе микроскопа Olympus BX-61.

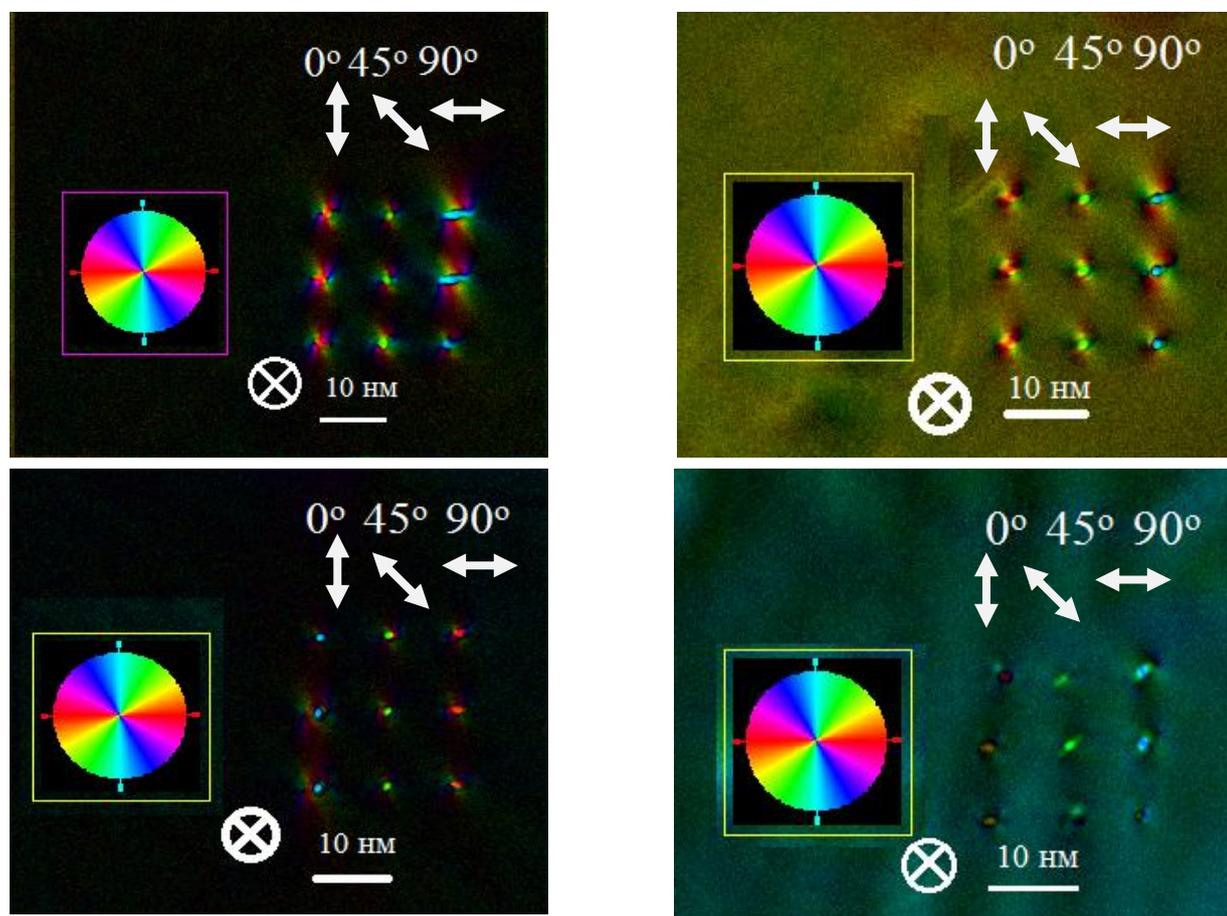


Рис. 1. Двулучепреломляющие области в стеклах состава $10\text{Na}_2\text{O}-90\text{GeO}_2$ (а), $15\text{Na}_2\text{O}-85\text{GeO}_2$ (б), $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{GeO}_2$ (в), $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{GeO}_2$ (г); численное значение соответствует углу поворота плоскости поляризации записывающего фемтосекундного пучка; стрелками обозначено направление медленной оси двулучепреломления.

Фазовая задержка в сформированных областях составила 15-20 нм, а медленная ось была перпендикулярна плоскости поляризации фемтосекундного пучка независимо от ее ориентации, что является характерной особенностью нанорешеток. Требуемое для возникновения двулучепреломления число импульсов на несколько порядков превосходит таковое для кварцевого стекла^[2] и приближается к случаю многокомпонентного бесщелочного алюмоборосиликатного стекла AF32^[3], что указывает на сходное влияние различных модификаторов на процесс формирования нанорешеток в стекле.

Таким образом, в результате воздействия значительного (порядка 10^5) количества фемтосекундных лазерных импульсов с длительностью 900 фс в объеме бинарных натриевогерманатных стекол, содержащих 10, 15, 20 и 25 мол.% Na_2O , были получены двулучепреломляющие области с зависимостью ориентации медленной оси от поляризации пучка, характерной для нанорешеток. Для получения непосредственного подтверждения образования нанорешеток в этих стеклах и анализа их наноструктуры в дальнейшем планируются электронно-микроскопически исследования.

Курина Алёна Игоревна, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Федотов Сергей Сергеевич, аспирант кафедры химической технологии стекла и спаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Лотарев Сергей Викторович, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и спаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Литература

1. Kazansky PG, et al Anisotropic phenomena during direct writing with ultrashort light pulses in glass //Quantum Electron. Laser Sci. 2000, V.21, P. 242-243
2. J. Zhang J, et al 5D data storage by ultrafast laser nanostructuring in glass // Conference on Lasers and Electro Optics (CLEO 2013), page CTh5D.9, San Jose, CA, USA, Jun 2013
3. S.S. Fedotov, et al Direct writing of birefringent elements by ultrafast laser nanostructuring in multicomponent glass // Appl. Phys. Lett. 2016, V. 108, P. 071905.
4. S. Ghosh, S. Patil, et al Ultrashort pulse induced modifications in ULE - from nanograting formation to laser darkening // Opt. Mater. Express 2015 V. 5, P. 1850.
5. F. Zhang, et al, Embedded nanogratings in germanium dioxide glass induced by femtosecond laser direct writing // J. Opt. Soc. Am. B 2014, V. 31, P. 860.
6. G.S. Henderson, et al Germanium coordination and the germanate anomaly // Eur. J. Mineral. 2002, V. 14, P. 733-744

Alyona Igorevna Kurina, Sergey Sergeevich Fedotov, Sergey Victorovich Lotarev, Vladimir Nikolaevich Sigaev*

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

* alena_kurina@mail.ru

FEMTOSECOND LASER-INDUCED MODIFICATION OF SODIUM GERMANATE GLASSES

Abstract

Regions polarization-dependent birefringence were obtained by means of the femtosecond laser beam treatment in binary sodium germanate glasses containing 10, 15, 20 and 25 mol.% Na_2O . The birefringence is presumably related to formation of periodic nanostructures (nanogratings) that had been earlier demonstrated only in fused silica and several silicate glasses as well as in glassy germanium dioxide. Rise of polarization-dependent birefringence has been shown to require impact of a significant number of femtosecond pulses (about 10^5 or more). Moreover, the positive result was obtained only for pulses with a duration of not less than 900 fs.

Key words: Germanate glass, sodium-germanate glasses, laser modification, nanograting, birefringence.

УДК 666.9.022

А. К. Левашова, Л. И. Сычева*

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*e-mail: lis@rctu.ru**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА АНГИДРИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО**

В работе представлены результаты исследований влияния природы пластифицирующих добавок на свойства ангидритового вяжущего из фосфогипса, полученного при различных условиях. Установлено, что при введении различных пластификаторов, наилучшими свойствами обладают ангидритовые вяжущие с добавкой поликарбоксилата (PC-2).

Ключевые слова: фосфогипс, ангидритовые вяжущие, пластификаторы, добавки.

Одним из эффективных способов модифицирования свойств вяжущих веществ является применение пластифицирующих добавок. Это позволяет получать высокопластичное тесто при меньшем водоцементном отношении, более плотную и, соответственно, более прочную структуру затвердевшего камня.

Представленные исследования выполняли на ангидритовых вяжущих, полученных обжигом фосфогипса-дигидрата при 900 и 1000 °С. Такие вяжущие обладают высокой гидратационной активностью, в отличие от вяжущих, полученных из природного гипсового камня и твердеющих только в присутствии добавок-активаторов [1].

В качестве пластификаторов были использованы торговые добавки различной природы: Melflux 5581F (Melflux) на основе полиэфиркарбоксилата и Melment F 15G (Melment) на основе сульфомеламинформальдегида, кроме того для сравнения была выбрана добавка PC-2 компании Sika, представляющая собой чистый полиэфиркарбоксилат. Количество добавок

пластификаторов выбрано в соответствии с рекомендациями производителей таким образом, чтобы в результате их применения нормальная густота цементного теста снижалась не более, чем на 3 – 5 %. Концентрация добавок Melflux и PC-2 составила 0,2 %, а добавки Melment – 0,7 %. Добавки вводили в вяжущее с водой затворения.

Нормальная густота (НГ) и сроки схватывания ангидритовых вяжущих, полученных обжигом при 900 и 1000 °С, в присутствии добавок пластификаторов представлены в таблице 1. Снизив НГ, пластификаторы Melment и Melflux значительно увеличили сроки схватывания вяжущих, особенно полученного при 900 °С. Такие длинные сроки схватывания резко сократят область применения ангидритовых вяжущих.

Добавка PC-2 практически не влияла на сроки схватывания ангидритового вяжущего, полученного при 900°С (АВ₉₀₀), и почти в 1,5 раза приводила к сокращению сроков схватывания ангидритового вяжущего, полученного при 1000°С (АВ₁₀₀₀).

Таблица 1. Влияние добавок на НГ и сроки схватывания ангидритовых вяжущих из фосфогипса

| Вид добавки | НГ, % | Ангидритовое вяжущее, 900 °С | | Ангидритовое вяжущее, 1000 °С | |
|-------------|-------|------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| | | Сроки схватывания, ч-мин | | Сроки схватывания, ч-мин | |
| | | Начало | Конец | Начало | Конец |
| - | 25 | 1-05 | 1-30 | 1-00 | 1-45 |
| Melment | 22 | 3-05 | 3-45 | 2-00 | 2-50 |
| Melflux | 20 | 4-10 | 4-45 | 2-00 | 2-25 |
| PC-2 | 22 | 1-05 | 1-40 | 0-40 | 0-55 |

Таблица 2. Влияние комплексной добавки «пластификатор – ускоритель твердения» на сроки схватывания ангидритового вяжущего

| Количество добавки K ₂ SO ₄ , % | Melment | | Melflux | |
|---|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
| | Сроки схватывания, ч-мин | | Сроки схватывания, ч-мин | |
| | начало | конец | начало | конец |
| - | 3-05 | 3-45 | 4-10 | 4-45 |
| 0,5 | 1-50 | 2-20 | 3 | 3-40 |
| 1 | 1-45 | 2-05 | 2-35 | 3-15 |
| 1,5 | 1-15 | 1-40 | 1-55 | 2-50 |
| 2 | 1-05 | 1-30 | 1-50 | 2-45 |

Для сокращения сроков схватывания вяжущего АВ₉₀₀ с добавками Melment и Melflux в качестве ускорителя твердения было решено использовать добавку сульфата калия (таблица 2). Оптимальная концентрация добавки сульфата калия составила 1,5% от массы вяжущего. На нормальную густоту теста добавка K₂SO₄ влияния не оказывала.

Была определена прочность образцов из ангидритовых вяжущих и изучено влияние добавок. На двадцать восьмые сутки твердения прочность на сжатие образцов из вяжущего АВ₉₀₀ с добавками не достигла прочности бездобавочных (рис.1), что обусловлено снижением скорости процесса гидратации. При этом введение в вяжущее комплексной добавки с Melment и PC-2 привело к незначительному повышению прочности гипсового камня на изгиб.

Образцы из вяжущего АВ₉₀₀ с Melflux даже в комбинации с ускорителем твердения набирали прочность только после третьих суток твердения, что говорит о том, что в этих образцах на начальном этапе твердения диффузия воды к частицам ангидрита сильно замедлена и гидратация практически не происходит.

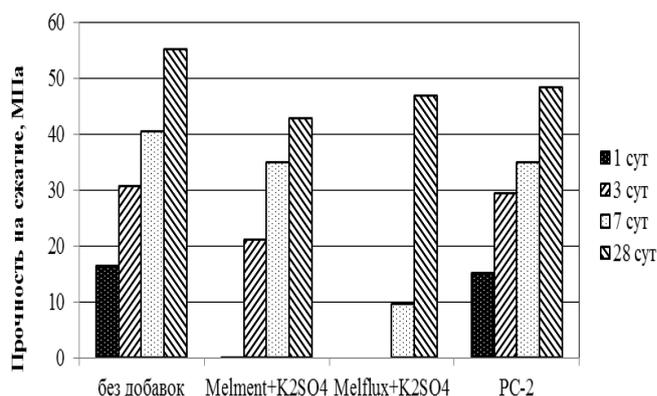


Рис. 1 - Прочность на сжатие образцов из пластифицированного вяжущего, полученного при 900°C

Введение в вяжущее АВ₁₀₀₀ добавок Melment и Melflux так же привело к значительному замедлению набора прочности в ранние сроки твердения (рис.2). Однако, на двадцать восьмые сутки твердения прочность образцов из вяжущих с добавками на полиэфиркарбоксилатной основе (Melflux, PC-2) превысила прочность образцов из бездобавочного вяжущего.

Использование вяжущего АВ₁₀₀₀ с добавками так же привело к незначительному повышению прочности образцов на изгиб.

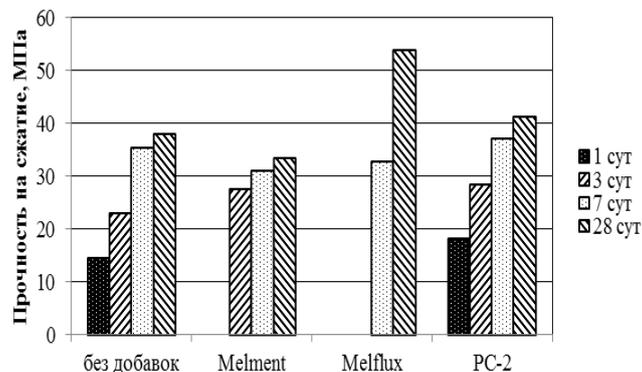


Рис. 2 – Прочность на сжатие образцов из пластифицированного вяжущего, полученного при 1000°C

Для характеристики степени гидратации образцов было определено количество связанной воды (рис. 3). Пластификаторы Melment и Melflux снизили скорость гидратации ангидрита на ранних сроках даже в комбинации с ускорителями твердения, однако к 7 и 28 суткам степень гидратации ангидритовых вяжущих с добавками достигает почти таких же значений, как и без добавок.

Пластификатор PC-2, адсорбируясь на поверхности зерен вяжущего, из-за своей объемной структуры приводит к диспергации частиц, но не препятствует доступу воды, на что указывают высокая скорость гидратации и короткие сроки схватывания.

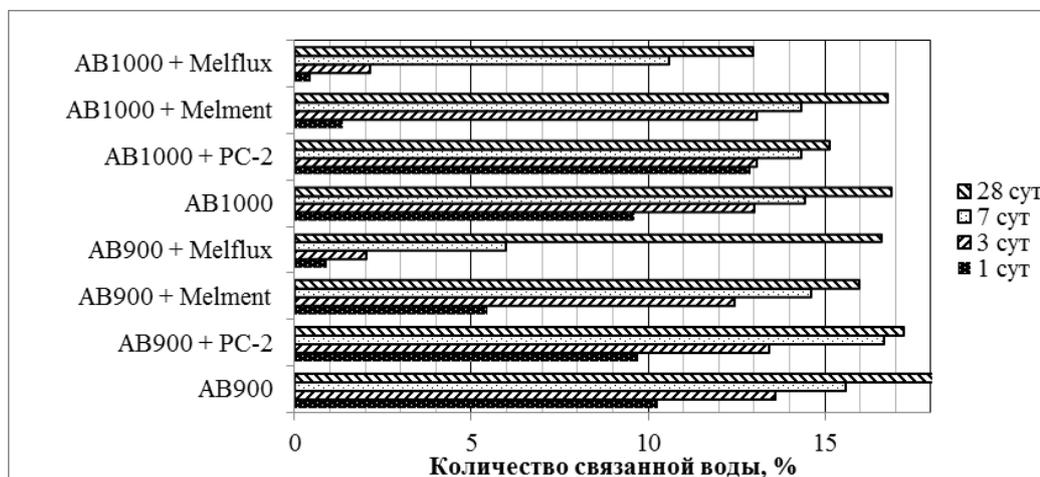


Рис. 3 - Количество связанной воды в гипсовом камне

Водостойкость ангидритовых вяжущих с добавками оценивалась коэффициентом размягчения. На двадцать восьмые сутки твердения коэффициент размягчения образцов ангидритового вяжущего с пластификаторами несколько выше, чем образцов из бездобавочного вяжущего (Таблица 3). Кроме того использование добавок на поликарбоксилатной основе повышает водостойкость образцов, несмотря на то, что добавка Melflux значительно снижала степень гидратации вяжущего на ранних сроках твердения (1 – 3 сут).

Таблица 3. Влияние добавок на коэффициент размягчения ангидритовых вяжущих из фосфогипса

| Вид добавки | AB ₉₀₀ | | AB ₁₀₀₀ | |
|-------------|-------------------|--------|--------------------|--------|
| | 7 сут | 28 сут | 7 сут | 28 сут |
| - | 0,95 | 0,62 | 0,95 | 0,86 |
| Melment | 0,91 | 0,64 | 0,91 | 0,73 |
| Melflux | 0,75 | 0,77 | 0,97 | 0,96 |
| PC-2 | 0,72 | 0,72 | 0,76 | 0,76 |

Таким образом, для модифицирования свойств ангидритовых вяжущих наиболее рационально применять полиэфиркарбоксилат – PC-2, так как он стабильно улучшает характеристики вяжущего: снижает нормальную густоту теста, не удлиняет сроки схватывания и не снижает прочность получаемого гипсового камня.

Левашова Анастасия Константиновна студент 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

Литература

1. Левашова А.К., Сычева Л.И. Изучение вяжущих свойств продуктов дегидратации фосфогипса //Успехи в химии и химической технологии. Том XXIX. – 2015. - №7. – 47-49 стр.

*Levashova Anastasia Konstantinovna, Sycheva Ludmila Ivanovna**

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

* e-mail: lis@rctu.ru

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE PLASTICIZER ON PROPERTIES OF THE ANHYDRITE BINDER

Abstract

The paper presents the results of studies of the influence of a nature plasticizers on the properties of anhydrite binder of phosphogypsum received are submitted at various conditions. When different plasticizers had been addicted, was found that the binder with the polycarboxylate admixture (PC-2) has the best properties.

Key words: phosphogypsum, anhydrite binders, plasticizers, additives.

УДК 666.3-13

А.В. Летов, Н.А. Попова*, Е.С. Лукин

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

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

*e-mail: nik-bakuga@mail.ru

ВЛИНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА СКАНДИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ $Al_2O_3 - Sc_2O_3$

В результате работы был выбран и обоснован метод подготовки исходного порошка смеси гидроксидов алюминия и скандия для синтеза твердого раствора замещения в системе $Al_2O_3 - Sc_2O_3$. Определена концентрация Sc_2O_3 и температура синтеза твердого раствора. Установлен фазовый состав полученных продуктов синтеза.

Ключевые слова: синтез твердого раствора в системе $Al_2O_3 - Sc_2O_3$, определение концентрации Sc_2O_3 , подготовка исходного порошка, определение температуры синтеза.

Потребности современной техники открыли новое направление в технологии керамики – оптически прозрачные керамические материалы. Прозрачная керамика по многим физико-химическим свойствам превосходит стекло, в настоящее время используется как конструкционный материал, в оптике, микроэлектронике.

Керамика на основе оксида алюминия занимает особое место в технологии прозрачных поликристаллических материалов, которое объясняется комплексом высоких светотехнических (светопропускание в УФ, Видимом, ИК диапазонах), механических, тепловых и электрофизических свойств. Весьма перспективным направлением применения данной керамики является создание бронематериалов для использования в качестве иллюминаторов бронемашин.

Светопропускание керамики достигается за счет ее монофазности, беспористости, высокой изотропии кристаллов и кубической сингонии.

Целью данной работы является исследование образования монофазного твердого раствора в системе $Al_2O_3 - Sc_2O_3$.

Основные задачи данной работы:

- Определить концентрацию Sc_2O_3 , при которой происходит образование твердого раствора кубической сингонии с минимальным количеством посторонних фаз.
- Определить температуру синтеза твердого раствора, при котором наблюдается образование

монофазного твердого раствора с минимальным размером кристаллов.

В качестве прекурсоров использовались соли алюминия, магния, хрома и скандия. Исследование образования твердых растворов в системе $Al_2O_3 - Sc_2O_3$ проводилось для трех различных концентраций

$Sc_2O_3 - 28, 31, 34 \text{ \%}_{\text{масс}}$, при которых образуется однофазный твердый раствор замещения. Исходный порошок смеси гидроксидов для синтеза твердого раствора получали методом гетерофазного синтеза – распылением горячих насыщенных растворов хлоридов алюминия и скандия в холодный раствор осадителя. Для увеличения коэффициента диффузии при спекании, а также регулирования размера и формы кристаллов на стадии помола гидроксидов вводились добавки MgO и Cr_2O_3 (в количестве 0.5; 1 $\text{\%}_{\text{масс}}$ – для MgO , и 0.3; 1.0 $\text{\%}_{\text{масс}}$ для Cr_2O_3).

Температуру термообработки для синтеза твердого раствора изменяли от 1300 до 1450 °С. Методом РФА был установлен фазовый состав полученных продуктов синтеза.

Таким образом наибольшее количество твердого раствора замещения в системе $Al_2O_3 - Sc_2O_3$ было обнаружено при концентрации Sc_2O_3 34 $\text{\%}_{\text{масс}}$, при температуре синтеза 1450 °С образуется большее количество твердого раствора, чем при 1300 °С. Данные РФА приведены на рисунке 1.

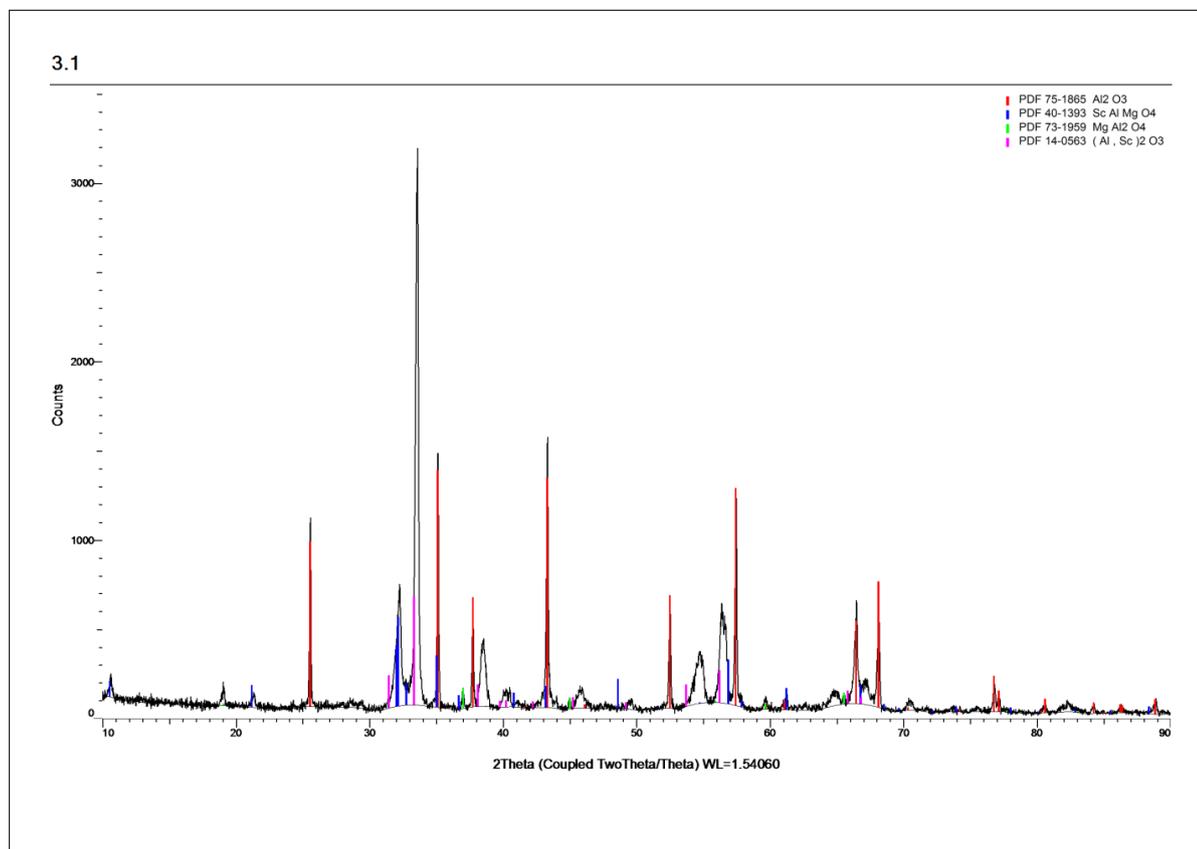


Рис 1. Данные РФА для состава с 34 %_{масс} Sc₂O₃, температура синтеза 1450 °С

Летов Андрей Витальевич, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Попова Нелли Александровна, к.т.н., ст. преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Литература

1. Лукин Е. С. Теоретические основы получения и технологии оптически прозрачной керамики. Учебное пособие. – М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982, 36 с.
2. Выдрик Г. А., Соловьева Т. В., Харитонов Ф. Я. Прозрачная керамика. – М., Энергия, 1980, 80 с.
3. Yoshihito Narita, Hiroshi Murotani. Submicrometer optical characterization of the grain boundary of optically active Cr³⁺ doped polycrystalline Al₂O₃ by near-field spectroscopy // JASCO Corporation, Tokyo, Japan, 2002.
4. Hiroshi Murotani, Takahiko Mituda, Moriaki Wakaki, Yoshinori Kondou. Optical characteristics of Al₂O₃ ceramics doped with Cr at high concentrations prepared by extrusion molding process // Department of Electro-Photo-Optics Engineering, Tokai University, Tokyo, Japan, 2000.

Letov A. V., Popova N. A., Lukin E. S.

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

INFLUENCE OF CONCENTRATION OF OXIDE SCANDIUM AND TEMPERATURE SYNTHESIS FOR SOLID SOLUTION IN THE SYSTEM Al₂O₃ - Sc₂O₃

Abstract

As a result, work has been selected and validated method for the preparation of the starting powder mixture of aluminum hydroxide and scandium for the synthesis of a substitutional solid solution in the system Al₂O₃ - Sc₂O₃. Determined Sc₂O₃ concentration and temperature of the solid solution synthesis. Established phase composition derived chemicals.

Keywords: synthesis of a solid solution in the system Al₂O₃ - Sc₂O₃, definition Sc₂O₃ concentration, preparation of the starting powder, the definition of the synthesis temperature.

УДК 546.06

Е. В. Макарова^{1*}, И.М. Кроль^{1**}, О. П. Баринава^{1***}, О. О. Васильков¹, П. И. Иванов²¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9²Центр Коллективного Пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия* e-mail: elena-v-m1@yandex.ru** e-mail: krol_2.0@mail.ru*** e-mail: opbar@rambler.ru**ОСОБЕННОСТИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ФАЗ В СИСТЕМЕ ZnO-CoO-SiO₂**

Исследованы инфракрасные спектры в диапазоне от 450 до 4000 см⁻¹ для фаз в системе ZnO-CoO-SiO₂ состава Co_{0,01}Zn_{1,99}SiO₄, Co_{0,4}Zn_{1,6}SiO₄, Co_{0,8}Zn_{1,2}SiO₄, Co_{1,6}Zn_{0,4}SiO₄. Установлено формирование в инфракрасных спектрах от 16 (Co_{0,8}Zn_{1,2}SiO₄) до 12 (Co_{0,4}Zn_{1,6}SiO₄) характеристических полос.

Ключевые слова: силикаты кобальта-цинка, кобальтсодержащий виллемит, инфракрасные спектры.

Ортосиликаты кобальта-цинка, образующиеся в системе ZnO-CoO-SiO₂, представляют интерес в качестве каталитических и оптоактивных материалов [1-3]. Фазы в системе ZnO-CoO-SiO₂ интенсивно используются для создания широкого спектра керамических пигментов голубого и синего цвета [2, 3] благодаря высокой термодинамической стабильности в различных газовых средах. Известно получение фаз в системе ZnO-CoO-SiO₂ различного состава [1-3], установлено образование твердых растворов на основе виллемита Zn₂SiO₄ (0 - 0,85 ат.% Co²⁺), оливина Co₂SiO₄ (1,4 - 2,0 ат.% Co²⁺) и формирование эвтектики при концентрации 0,85 ат.% ионов кобальта [1]. Для фаз Co_xZn_{2-x}SiO₄ исследованы спектры диффузного отражения в диапазоне 4000 - 24000 см⁻¹, а также рамановские спектры в диапазоне 200 - 2000 см⁻¹ [2,3]. Актуальным является также исследование инфракрасных спектров фаз в системе ZnO-CoO-SiO₂, информация о которых в настоящее время отсутствует [4-7].

Целью настоящей работы является исследование инфракрасных спектров синтезированных методом спонтанной кристаллизации сложных ортосиликатов цинка-кобальта Co_xZn_{2-x}SiO₄.

Двойной ортосиликат цинка-кобальта со структурой виллемита получали методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Исходными компонентами служили оксид кобальта CoO (II) марки «чда» (ГОСТ 4467-79), оксид цинка ZnO марки «ч» (ГОСТ 6-10262-73), оксид кремния SiO₂ марки «ч» (ГОСТ 9428-73).

Физико-химические характеристики кристаллических синтезированных фаз состава Co_xZn_{2-x}SiO₄, исследовали: - фазовый состав -

методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α=1.5418 Å, никелевый фильтр); - морфологию и размер синтезированных порошков Co_xZn_{2-x}SiO₄ - на электронном микроскопе (Jeol JSM-6510LV), оптических микроскопах АЛЬТАМИ МЕТ 1М, МИН-8;- инфракрасные спектры на Фурье спектрофотометре Nicole 380 в диапазоне длин волн 250-2500 мкм (волновое число ν - от 400 см⁻¹ до 4000 см⁻¹) (измерения проводились в Центре Коллективного Пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Синтез кристаллических фаз состава Co_{0,01}Zn_{1,99}SiO₄, Co_{0,4}Zn_{1,6}SiO₄, Co_{0,8}Zn_{1,2}SiO₄, Co_{1,6}Zn_{0,4}SiO₄ проводили спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве при температуре 950 °С в муфельной печи марки SNOL 8.2/1100, при двухчасовой выдержке и последующим охлаждением в режиме остывающей печи до температуры 23 °С.

Обсуждение результатов. По данным рентгенофазового анализа фазы состава Co_{0,01}Zn_{1,99}SiO₄, Co_{0,4}Zn_{1,6}SiO₄ кристаллизуются в структурном типе виллемита, состава Co_{1,6}Zn_{0,4}SiO₄ - оливина, состава Co_{0,8}Zn_{1,2}SiO₄ - виллемита и оливина. Сопоставление кристаллохимических характеристик виллемита Zn₂SiO₄ и оливина Co₂SiO₄ (табл.1) показывает, что в кристаллической структуре виллемита катион имеет тетраэдрическую координацию и при образовании твердых растворов на его основе будут формироваться структурные комплексы [ZnO₄]⁴⁺ и [CoO₄]⁴⁺, а на основе оливина - [ZnO₆]⁴⁺ и [CoO₆]⁴⁺. Особенности последних будут отражены на инфракрасных спектрах.

Таблица 1. Кристаллохимические характеристики виллемита Zn₂SiO₄ и оливина Co₂SiO₄.

| Кристаллическая структура | Пространственная группа | Координационное число Zn ²⁺ | Координационное число Co ²⁺ | Координационное число Si ⁴⁺ |
|--|-------------------------|---|---|---|
| Виллемит, Zn ₂ SiO ₄ | $R\bar{3}$ | [ZnO ₄] ⁴⁺ КЧ = 4 | - | [SiO ₄] ⁴⁺ КЧ = 4 |
| Оливин, Co ₂ SiO ₄ | Pnma | - | [CoO ₆] ⁴⁺ КЧ = 6 | [SiO ₄] ⁴⁺ КЧ = 4 |

Исследование инфракрасных спектров ортосиликатов кобальта-цинка, образующихся в системе ZnO-CoO-SiO₂ (рис.1), позволило установить наличие характеристических полос поглощения в ИК диапазоне (табл.2): для Co_{0,01}Zn_{1,99}SiO₄ – 16 полос, для Co_{0,4}Zn_{1,6}SiO₄, – 12 полос, для Co_{0,8}Zn_{1,2}SiO₄ – 16 полос, для Co_{1,6}Zn_{0,4}SiO₄ – 13 полос.

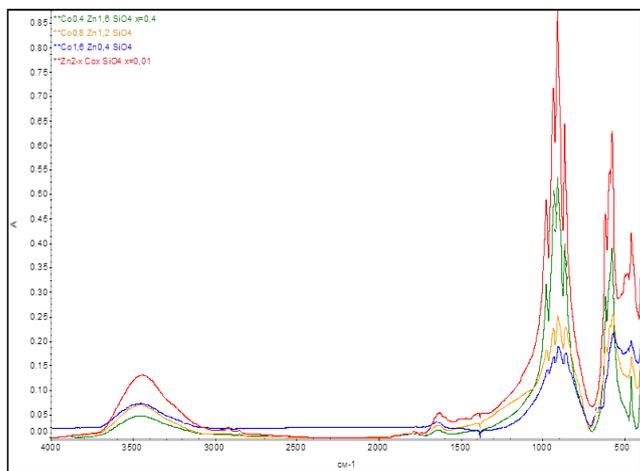


Рис. 1. Инфракрасные спектры Co_{0,01}Zn_{1,99}SiO₄, Co_{0,4}Zn_{1,6}SiO₄, Co_{0,8}Zn_{1,2}SiO₄, Co_{1,6}Zn_{0,4}SiO₄ (450-4000 см⁻¹).

Анализ спектров позволил выделить три характерные спектральные области: область 1000 – 800 см⁻¹ характеризует структуру оливина и виллемита имеет несколько полос, максимальная из которых имеет положение 904-909 см⁻¹ и

соответствует [SiO₄]⁴⁻ группе, область 800 – 450 см⁻¹ обнаруживает от 3 до 6 полос средней интенсивности (рис.2б), в области 2500 – 4000 см⁻¹ присутствуют от 1 до 2 полос, максимальной является 3460 см⁻¹, которая характерна для островных силикатов. Изучение инфракрасных спектров фаз состава Co_xZn_{2-x}SiO₄ позволяет провести отнесение полос поглощения к той или иной структурной группировке ([ZnO₄]⁴⁻, [CoO₄]⁴⁻ и [SiO₄]⁴⁻), информация о которых, в настоящее время ограничена [4-7]. Сопоставление спектров твёрдых растворов Co_xZn_{2-x}SiO₄ благодаря изменению интенсивности полос в зависимости от концентрации катионов позволяет определить их принадлежность к структурным группировкам. Так, например, сопоставление инфракрасных спектров Co_{0,01}Zn_{1,99}SiO₄ и Co_{0,4}Zn_{1,6}SiO₄ позволило отнести полосы 479,96 см⁻¹; 518,93 см⁻¹; 590,39 см⁻¹; 1500,32 см⁻¹ к структурной группировке [ZnO₄]⁴⁻, так как в спектре Co_{0,4}Zn_{1,6}SiO₄ данные полосы отсутствуют. Сопоставление спектров твёрдых растворов на основе виллемита и оливина позволило выделить характерные полосы: для виллемита 518 см⁻¹, 616 см⁻¹, 1397 см⁻¹, 2918 см⁻¹, для оливина 653 см⁻¹, 665 см⁻¹, 2067 см⁻¹.

Таким образом, исследование инфракрасных спектров фаз состава Co_{0,01}Zn_{1,99}SiO₄, Co_{0,4}Zn_{1,6}SiO₄, Co_{0,8}Zn_{1,2}SiO₄, Co_{1,6}Zn_{0,4}SiO₄ позволило установить характеристические полосы в инфракрасной области.

Таблица 2. Положение и интенсивность полос поглощения Co_xZn_{2-x}SiO₄ в ИК-спектрах.

| Co _{0,01} Zn _{1,99} SiO ₄ | | | Co _{0,4} Zn _{1,6} SiO ₄ | | | Co _{0,8} Zn _{1,2} SiO ₄ | | | Co _{1,6} Zn _{0,4} SiO ₄ | | |
|--|--------|---------------|--|--------|---------------|--|--------|---------------|--|--------|---------------|
| Положение пиков | | ИНТЕНСИВНОСТЬ | Положение пиков | | ИНТЕНСИВНОСТЬ | Положение пиков | | ИНТЕНСИВНОСТЬ | Положение пиков | | ИНТЕНСИВНОСТЬ |
| ν, см ⁻¹ | λ, мкм | | ν, см ⁻¹ | λ, мкм | | ν, см ⁻¹ | λ, мкм | | ν, см ⁻¹ | λ, мкм | |
| 459,66 | 2,175 | 0,288 | 460,1 | 2,173 | 0,129 | 459,25 | 2,177 | 0,168 | 460,02 | 2,173 | 0,199 |
| 479,96 | 2,083 | 0,237 | 576,49 | 1,734 | 0,387 | 478,63 | 2,089 | 0,128 | 478,35 | 2,090 | 0,182 |
| 518,93 | 1,927 | 0,205 | 615,81 | 1,624 | 0,289 | 499,68 | 2,001 | 0,13 | 567,6 | 1,762 | 0,214 |
| 575,26 | 1,738 | 0,425 | 868,19 | 1,152 | 0,417 | 505,56 | 1,978 | 0,131 | 653,93 | 1,529 | 0,062 |
| 590,39 | 1,693 | 0,373 | 907,91 | 1,101 | 0,534 | 570,5 | 1,752 | 0,253 | 665,71 | 1,502 | 0,064 |
| 616,77 | 1,621 | 0,311 | 933,31 | 1,071 | 0,506 | 588,96 | 1,698 | 0,231 | 859,62 | 1,163 | 0,173 |
| 868,31 | 1,151 | 0,440 | 976,82 | 1,023 | 0,315 | 613,46 | 1,630 | 0,187 | 904,62 | 1,104 | 0,187 |
| 909,69 | 1,099 | 0,611 | 1399,6 | 0,714 | 0,014 | 672,19 | 1,487 | 0,053 | 931,63 | 1,073 | 0,166 |
| 934,86 | 1,069 | 0,497 | 1629,7 | 0,613 | 0,015 | 860,51 | 1,162 | 0,226 | 972,6 | 1,028 | 0,139 |
| 978,48 | 1,022 | 0,333 | 1787,6 | 0,559 | 0,009 | 907,51 | 1,102 | 0,251 | 1646,85 | 0,607 | 0,0326 |
| 1397,48 | 0,715 | 0,029 | 2918,7 | 0,342 | 0,009 | 933,88 | 1,071 | 0,223 | 1777,77 | 0,562 | 0,023 |
| 1506,32 | 0,663 | 0,025 | 3460,3 | 0,289 | 0,045 | 975,84 | 1,025 | 0,179 | 2067,57 | 0,483 | 0,022 |
| 1634,40 | 0,612 | 0,026 | | | | 1397,82 | 0,715 | 0,029 | 3456,99 | 0,289 | 0,070 |
| 1789,43 | 0,558 | 0,009 | | | | 1633,13 | 0,612 | 0,026 | | | |
| 2918,78 | 0,342 | 0,011 | | | | 1783,74 | 0,560 | 0,01 | | | |
| 3444,18 | 0,290 | 0,093 | | | | 3461,1 | 0,289 | 0,067 | | | |
| | | | | | | | | | | | |

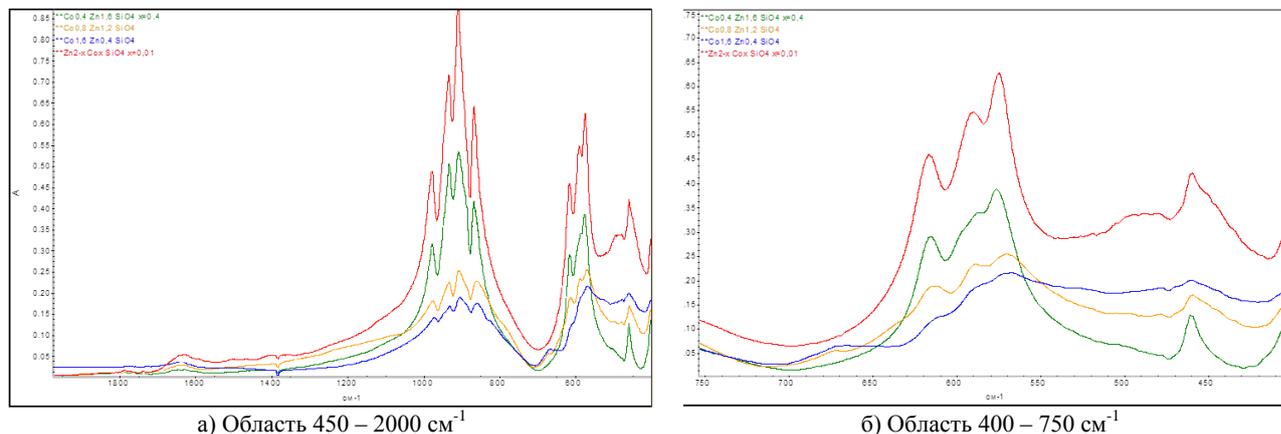


Рис. 2. Инфракрасные спектры $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$: а) область $450 - 2000 \text{ см}^{-1}$, б) область $400 - 750 \text{ см}^{-1}$.

Макарова Елена Валерьевна студентка группы МЕН-11 РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Кроль Игорь Михайлович студент группы ЕН-41 РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Барина Ольга Павловна к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Васильков Олег Олегович аспирант кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Иванов Павел Игоревич старший лаборант Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Llusar, M. Color analysis of some cobalt-based blue pigments / M. Llusar, A. Forés, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós // Journal of European Ceramic Society — 2001. № 21. — P. 1121-1130.
2. Forés A, Cobalt minimisation in willemite ($\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$) ceramic pigments / A. Forés, M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós // Green Chemistry — 2000. V. 2. — P. 93-100.
3. Ozel, E. Co-doped willemite ceramic pigments: technological behavior, crystal structure and optical properties / E. Ozel, H. Yurdakul, S. Turan, M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi // Journal of the European Ceramic Society — 2010. Vol. 30 — P. 3319-3329.
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.
6. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М.: МГУ, 1967. — 270 с.
7. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. М.: Наука. — 1968. — 342 с.

*Makarova Elena Valer'evna**, *Krol Igor Myhailovich***, *Barinova Ol'ga Pavlovna****,
*Vasil'kov Oleg Olegovich*****, *Ivanov Pavel Igorevich*.

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

* e-mail: elena-v-m1@yandex.ru

**e-mail: krol_2.0@mail.ru

*** e-mail: opbar@rambler.ru

**** e-mail: vasilkov.oleg@yandex.ru

IR SPECTRA OF ZnO-CoO-SiO_2 PHASES

Abstract

Spectral features of phases in systems ZnO-CoO-SiO_2 ($\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{1.99}\text{SiO}_4$, $\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{1.6}\text{SiO}_4$, $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{SiO}_4$) have been investigated. The IR spectra of phases have been recorded in the $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ frequency region. The spectroscopic features of this systems are 16 (in case of $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{SiO}_4$) - 12 (in case of $\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{1.6}\text{SiO}_4$) IR-intensive bands.

Key words: cobalt-zinc silicates, cobalt-containing willemite, ir spectra.

УДК 544.421.42:536.755

А.С. Манушина, А.В. Урбанов, А.Д. Немцев, Е.Н. Потапова*

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

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

* e-mail: cement@rctu.ru

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Изучено влияние полипропиленового, базальтового, полиакрилового волокон и стекловолокна на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Показано, что в присутствии базальтового и полипропиленового волокон происходит увеличение прочностных показателей, повышается водостойкость и коррозионная стойкость составов.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, волокна, прочность, водо- и коррозиестойкость.

Возведение современных зданий и сооружений требует применение материалов обладающих высокими эксплуатационными свойствами, такими как прочность на сжатие и растяжение, трещиностойкость, ударная вязкость, износостойкость, коррозионная стойкость, морозостойкость и т.д. Одним из путей решения задач по совершенствованию эксплуатационных характеристик материалов является их армирование различными видами фибр минерального или органического происхождения. Перспективность использования неметаллических волокон в качестве дисперсного армирования подтверждено исследованиями, выполненными различными зарубежными и отечественными учеными [1-3].

Для исследований было выбрано гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) с активной минеральной добавкой метакаолин, модифицированное пластифицирующей и водоудерживающей добавками и редиспергируемым полимерным порошком (состав 1). Оптимальное содержание функциональных добавок было выбрано по проведенным ранее исследованиям [4, 5].

Изучали влияние различных по природе волокон - полипропиленового (ПП, состав 2), базальтового (Б. состав 3), полиакрилового (ПА, состав 4) и высокомодульного стекловолокна (С, состав 5), которые вводили в ГЦПВ в количестве 0,4 %.

Введение волокон незначительно изменяет нормальную густоту вяжущего, сроки схватывания практически не меняются, однако приводит к изменению прочностных показателей (рис. 1). Введение ПП волокна приводит к снижению прочности при сжатии с 26,5 до 22,4 МПа, и незначительно прочности при изгибе – с 12,1 до 11,7 МПа. В присутствии базальтового волокна прочность при сжатии возрастает до 30,2 МПа, а при изгибе – до 14,1 МПа. Наименьшей прочностью характеризуется гипсоцементно-пуццолановый камень со стекловолокном (прочность 17,6 и 9,8 МПа, соответственно).

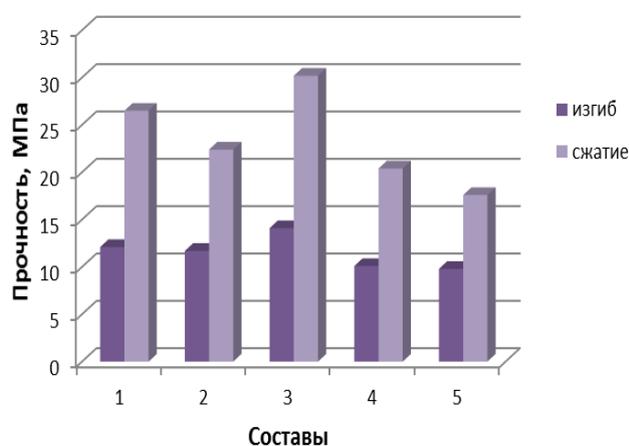


Рис. 1. Влияние волокон на прочностные характеристики ГЦПВ (28 сут твердения)

Введение волокон в матрицу гипсоцементно-пуццоланового вяжущего повышает с 0,46 до 0,55 соотношение прочность при изгибе/прочность при сжатии, которое характеризует армирующую способность композиции.

Изучена и структура гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, твердевшего 7 – 365 сут (рис. 2). Портландита не наблюдается, дигидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде гексагональных призм. Кристаллы этtringита очень мелкие и их довольно мало. Гидросиликаты кальция кристаллизуются в виде ячеисто-губчатых плёнок. Следует отметить, что после 7 сут твердения структура ГЦП камня довольно неотчетливая (рис. 2 а), к 28 сут кристаллизация новообразований значительно улучшается (рис. 2 б). А к 365 сут твердения происходит рост кристаллов (рис. 2 в).

Полипропиленовое и полиакриловое волокна не корродируют в матрице ГЦПВ. Однако, если на полипропиленовое волокно сразу «салятся» гидратные новообразования (рис. 2 г) и к 1 году твердения все волокно густо покрыто кристаллами гидроалюминатов, гидросиликатов и дигидрата кальция (рис. 2 д), то полиакриловое волокно остается без изменений (рис. 2 е).

Базальтовое и стекловолокно корродируют в среде цементного камня. Видно, что даже через 7 сут гидратации поверхность базальтового волокна «изъедена» (рис. 2 ж), а через 365 сут базальтовых волокон не наблюдается вообще (рис. 2 з).

Аналогичная картина характерна и для стекловолокон (рис. 2 и).

Введение в гипсоцементно-пуццолановое вяжущее волокон приводит к повышению водостойкости, морозостойкости и коррозионной стойкости композиции (табл.1).

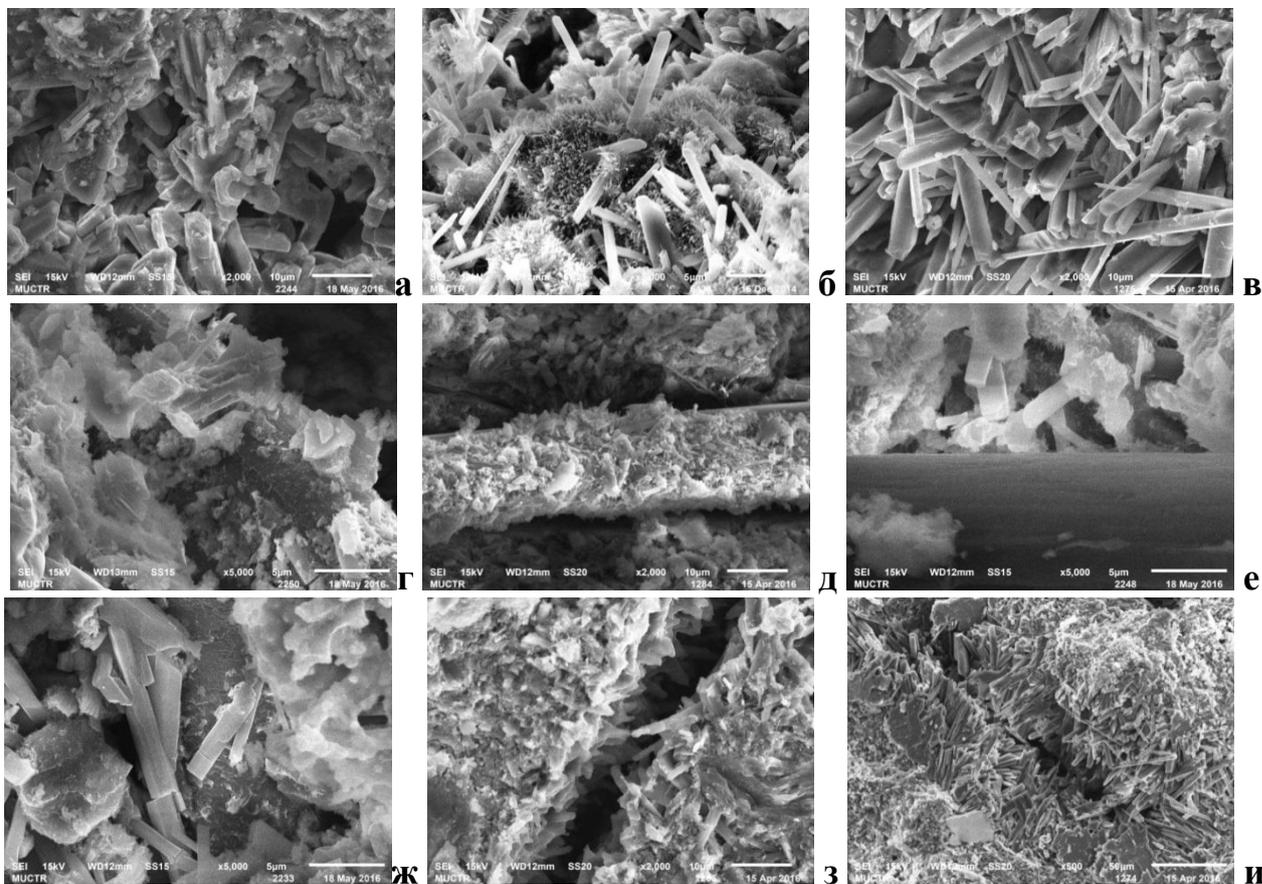


Рис. 2. Микроструктура гипсоцементно-пуццоланового камня, твердевшего 1 год: а – без волокон; б – с базальтовым волокном; в – полиакриловым волокном; г – со стекловолокном; д – е – с полипропиленовым волокном

Таблица 2. Свойства гипсоцементно-пуццоланового камня с волокнами, твердевшего 28 сут

| Составы | Коэффициент водостойкости | Водопоглощение, % | Открытая пористость, % | Снижение прочности после 20 циклов замораживания-оттаивания, % | Коэффициент коррозионной стойкости | Время до появления первых признаков коррозии, ч |
|---------|---------------------------|-------------------|------------------------|--|------------------------------------|---|
| 1 | 0,82 | 11,0 | 10,2 | 9,4 | 0,92 | 140 |
| 2 | 0,85 | 10,1 | 8,4 | 5,8 | 0,93 | 150 |
| 3 | 0,86 | 9,0 | 7,4 | 4,2 | 0,96 | 155 |
| 4 | 0,83 | 9,8 | 8,8 | 6,7 | 0,90 | 135 |
| 5 | 0,84 | 10,9 | 9,1 | 6,1 | 0,88 | 105 |

Так коэффициент водостойкости повышается с 0,82 до 0,85 (с полипропиленовым волокном) и до 0,86 (с базальтовым волокном). Для этих же составов характерна меньшая открытая пористость (7,4-8,4 %) и ниже водопоглощение (9,0-10,1 %). Для полиакрилового и стекловолокна эти значения близки к составу без волокон.

Морозостойкость гипсоцементно-пуццоланового камня с волокнами определяли ускоренным методом при замораживании-оттаивании в 5%-ом растворе

NaCl. Камень из гипсоцементно-пуццоланового вяжущего считается морозостойким, если прочность образцов при испытании их на сжатие падает не более чем на 10 %. По полученным результатам можно сделать вывод, что после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания, все составы являются морозостойкими, но наименьшее снижение прочности (4,2 %) характерно для состава 3 с базальтовым волокном (см. табл. 2).

Коррозионная стойкость гипсоцементно-пуццоланового камня с волокнами оценивалась двумя методами: при погружении в 3 %-ый раствор сульфата натрия и в камере солевого тумана. Коэффициент коррозионной стойкости ГЦП камня после твердения 1 мес в растворе сульфата натрия равен 0,92. Для составов с полипропиленовым и базальтовым волокнами коэффициент коррозионной стойкости повышается до 0,93-0,96. В присутствии полиакрилового и стекловолокна, наоборот, понижается до 0,90-0,88.

Камера солевого тумана предназначена для проведения испытаний материалов на коррозионную стойкость в воздушной среде. Помещенные внутрь испытательной камеры образцы подвергаются воздействию солевого тумана (распыляется 5%

раствор NaCl), температуры и влажности в течение определенного времени. После окончания тестов поверхность образцов исследуется на устойчивость к возникновению коррозии. Полученные результаты показывают, что наилучшие результаты в камере солевого тумана показал состав 3 с базальтовым волокном - время до появления первых признаков коррозии составляет 155 ч. Близкие результаты имеет и состав с полипропиленовым волокном (150 ч.). Однако в случае полиакрилового и стекловолокна первые признаки коррозии наступают через 135-105 ч.

Таким образом проведенные исследования показали, что наилучшими свойствами обладают составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с полипропиленовым и базальтовым волокнами.

Манушина Анна Сергеевна, магистрант 1 курса факультета Инженерной химии, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Урбанов Андрей Витальевич, студент 2 курса бакалавриата факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Немцев Александр Дмитриевич, студент 3 курса бакалавриата факультета Инженерной химии, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Bangi M.R., Horiguchi T. Effect of fibre type and geometry on maximum pore pressures in fibre-reinforced high strength concrete at elevated temperatures // Cement and Concrete Research. – 2012. - № 42. - P. 459-466.
2. Степанова В.Ф., Бучкин А.В. Коррозионное поведение базальтового волокна в цементной матрице бетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2011. – № 9. – С. 22–26.
3. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Розина В.Е., Буянтуев С.Л., Бардаханов С.П. Повышение коррозионной стойкости базальтофиброцементных композиций с нанокремнеземом // Нанотехнологии в строительстве. 2014. – Том 6, № 4. – С. 15–29. URL: [http // www.nanobuild.ru](http://www.nanobuild.ru) (дата обращения: 16.05.2016).
4. Потапова Е.Н., Исаева И.В. Повышение водостойкости гипсового вяжущего // Строительные материалы. – 2012. – № 7. – С. 20-24.
5. 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.

*Manushina Anna Sergeevna, Urbanov Andrey Vitalevich, Nemtsev Alexander Dmitrievich, Potapova Ekaterina Nikolaevna**

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

* e-mail: cement@rctu.ru

EFFECT OF FIBER ON PROPERTIES GYPSUM CEMENT – POZZOLANIC BINDER

Abstract

The effect of polypropylene, basalt, polyacrylic fibers and glass fibers on the properties of gypsum cement-pozzolan binder. It is shown that in the presence of basalt fibers and polypropylene is an increase in strength characteristics, enhanced water resistance and corrosion resistance of the compositions.

Keywords: gypsum cement-pozzolan binder fibers, strength, water and corrosion resistance.

УДК 666.1.022.4

Д.А. Мартюхова*, Г.Р.Галиева, Н.Ю. Михайленко

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

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

*e-mail: *darya.m@experimentanium.ru

ВЛИЯНИЕ ОСВЕТИТЕЛЕЙ НА ДЕГАЗАЦИЮ АВИАЦИОННОГО И ТАРНОГО СТЕКОЛ

В работе рассмотрено влияние осветляющих добавок CeO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_5 , Na_2SO_4 на качество тугоплавкого высокоглиноземистого авиационного стекла и тарного стекла традиционного состава, синтезированных на основе механоактивированных шихт. Выявлена тенденция к изменению количества пузырей и их геометрических размеров в зависимости от вида осветляющей добавки и ее концентрации.

Ключевые слова: осветление, газовые включения, механоактивация.

Качество изделий из стекла определяется, в частности, содержанием газовых включений. Стекла могут иметь низкую светопрозрачность, обусловленную повышенным содержанием нерастворимых газов. Стекломасса освобождается от пузырей при протекании следующих процессов: крупные пузыри поднимаются к поверхности стекла и лопаются (основной процесс); мелкие пузыри и мошка растворяются в стекломассе (второстепенный процесс). Осветление ускоряется при понижении поверхностного натяжения стекломассы, достигаемом при введении в шихту поверхностно-активных веществ (As_2O_3 , Sb_2O_3 , SO_3 , WO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 и др.). Наибольшее практическое значение имеют добавки сульфатов, а также содержание в среде печи над стекломассой газов с большим дипольным моментом (H_2O , SO_2 , NH_3 , HCl) [1].

В качестве осветлителей используют: селитры (натриевую и калиевую), оксиды мышьяка (III) и сурьмы (III), диоксид церия, сульфат натрия, фтористые и аммонийные соли. В производстве тарного стекла в роли осветлителя чаще выступает сульфат натрия, а в технических тугоплавких стеклах используют такие осветлители как оксиды сурьмы, мышьяка и церия [2, 3].

Для оценки скорости процесса и степени осветления используют разные критерии: 1) величина объемного веса стекла; 2) суммарное количество пузырей или объем газовой фазы в пузырях; 3) кривые распределения пузырей разных размеров; 4) время, необходимое для достижения той или иной степени освобождения от пузырей при постоянной температуре.

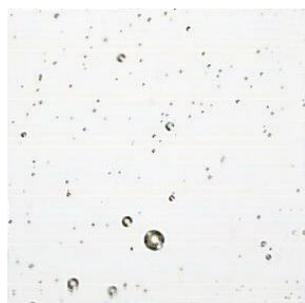
Целью данного исследования является сравнительный анализ осветляющей способности различных добавок на примерах тарного стекла и тугоплавкого высокоглиноземистого стекла для авиационной техники. Для снижения температуры варки технического стекла производили механоактивацию сырьевых материалов и стекольной шихты [4].

В качестве осветляющих добавок для технического стекла использовали: CeO_2 (0,5 масс. %); $\text{CeO}_2+\text{KNO}_3$ (0,5 масс. %); $\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{KNO}_3$ (0,5 масс. %); $\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{KNO}_3$ (0,75 масс. %); $\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{KNO}_3$ (1 масс. %); $\text{As}_2\text{O}_5+\text{KNO}_3$ (0,5 масс. %), для тарного: 0,25; 0,5; Na_2SO_4 (0,75 масс. %). Шихту варили в электрической печи при температуре 1500°C в открытом тигле, выдержка составила 1 час. Стекломассу отливали на металлическую подложку в виде дисков. Образцы сразу после формования отжигали в электрической муфельной печи «Thermokeramika» при 600°C в режиме инерционного охлаждения. После отжига образцы шлифовали и полировали на станке ШПЗ-350М с кругами для шлифования с размерами частиц 150-180, 40-60 и 20-25 мкм; для полировки использовали войлочный круг и суспензию Cr_2O_3 . В результате механической обработки толщина дисков стекла составляла примерно 3,5-4,0 мм.

Степень осветления стекла оценивали по количеству и размерам пузырей в полированных образцах с использованием оптического микроскопа Olympus BX51 в проходящем свете при увеличении $\times 5$ (рис.1). Количество и диаметр пузырей (d мкм) определяли исходя их масштаба полученных на микроскопе снимков. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры газовых пузырей в тарном и авиационном стеклах с различными осветляющими добавками

| Вид осветлителя | Авиационное стекло | | | | | | | Тарное стекло | | | |
|--|--------------------|---|--------------------------|--|---|---|---|---|---------|---------|--------|
| | - | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,75 | 1 | Na_2SO_4 , масс. %. | | | |
| | | масс.% As_2O_3 + KNO_3 | масс.% CeO_2 | масс.% CeO_2 + KNO_3 | масс.% Sb_2O_3 + KNO_3 | масс.% Sb_2O_3 + KNO_3 | масс.% Sb_2O_3 + KNO_3 | масс.% Sb_2O_3 + KNO_3 | - | 0,25 | 0,50 |
| Количество пузырей в 1 см^3 , шт. | 110 | 6 | 90 | 28 | 20 | 15 | 13 | 800 | 720 | 186 | 533 |
| Диаметр пузырей, мкм | 50-600 | 100-800 | 50-300 | 50-400 | 50-300 | 100-300 | 200-600 | 30-100 | 20 - 85 | 15 - 75 | 15-125 |



Без осветлителя

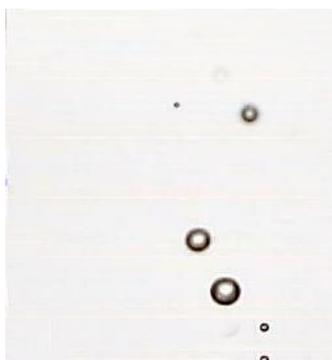
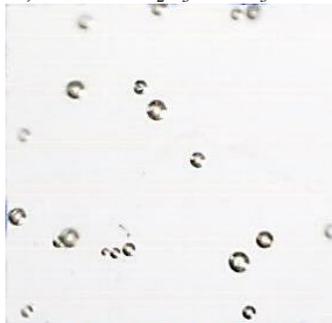
0,5 масс.% $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3$ 1 масс.% $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3$

Рис. 1. Типичные микрофотографии стекол с различными осветляющими добавками

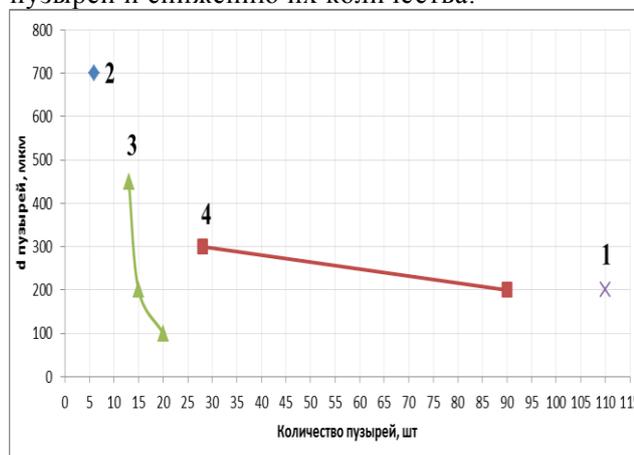
Установлено, что введение в состав стекла оксида сурьмы от 0,5 до 1 масс. % приводит к уменьшению количества пузырей. При увеличении ее концентрации до 1% - к увеличению диаметра пузырей до 600 мкм. Использование оксида мышьяка позволяет добиться максимального осветления стекла при его концентрации 0,5 масс. % (рис.2).

Показано, что процесс осветления тарного стекла более полно происходит при использовании сульфата натрия, при его концентрации 0,5 масс. %.

На рис.3 представлены спектры пропускания стекол с различными осветлителями. Видно, что при использовании в качестве осветляющей добавки оксида церия светопропускание снижается в среднем на 5 % при смещении границы пропускания в сторону видимой области спектра.

Таким образом, введение оксида мышьяка приводит к максимальному увеличению размера газовых пузырей и к уменьшению их количества. Введение в состав стекла оксида церия наименее эффективно с точки зрения осветления в

тугоплавких высокоглиноземистых стеклах и сопровождается снижением светопропускания в среднем на 5%. Оксид церия придает дополнительно желтоватый оттенок стеклам. В комбинации с селитрой оксид церия проявляет себя лучше. Оксид сурьмы с селитрой дает удовлетворительный результат, при этом увеличение его концентрации от 0,5 до 1 масс. % способствует увеличению размера газовых пузырей и снижению их количества.

Рис.2. Сравнение числа пузырей и их среднего диаметра в зависимости от осветляющей добавки: 1- без осветлителя; 2- As_2O_3 ; 3- Sb_2O_3 ; 4- CeO_2 .

Действие сульфата натрия как ускорителя осветления основано на его разложении при высоких температурах с выделением большого количества SO_2 и SO_3 . Пересыщение расплава газом в результате снижения его растворимости, например, при понижении температуры, приводит к выделению газа из расплава в виде мелкой «мошки». Из-за высокого содержания растворенной сульфатной серы в сильно окисленных стеклах (ОВП шихты больше +10) они склонны к образованию «мошки» при изменении температуры или окислительно-восстановительных условий варки. Наблюдается связь содержания SO_3 с кислотно-основными свойствами стекла. При повышении кислотности (увеличение SiO_2) количество растворенного SO_3 уменьшается.

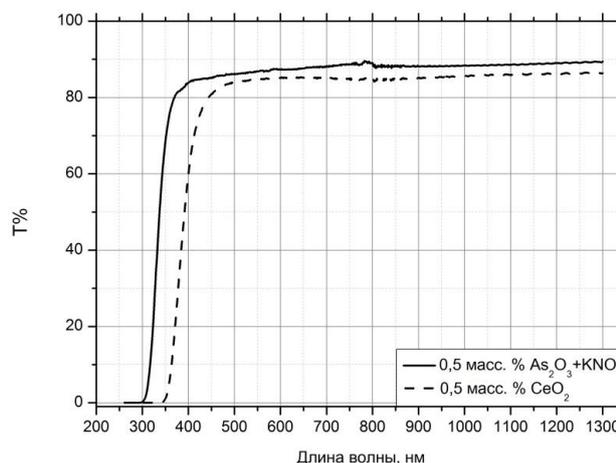


Рис.3. Спектры пропускания стекол с оксидами сурьмы и церия

На основании полученных данных лучший результат показал оксид мышьяка, но из-за своих токсичных свойств в качестве осветляющей добавки целесообразно использовать оксид сурьмы в 1 масс. %.

Снижению поверхностного натяжения стекломассы, а как следствие, и ее осветлению способствуют оксиды хрома, молибдена, вольфрама, мышьяка, сурьмы, тория, ванадия. Введение в состав стекла оксидов мышьяка и сурьмы до 1 масс. % приводит к образованию на поверхности стекломассы устойчивого слоя, отличного по составу от расплава в объеме, что является результатом резкого снижения поверхностного натяжения.

Оксид мышьяка и сурьмы рекомендуется вводить в шихту совместно с селитрой KNO_3 , выделяющей кислород и переводящий As_2O_3 в As_2O_5 и Sb_2O_3 в $Sb^{III}Sb^V O_4$, которые разлагаются с выделением большого количества кислорода, способствующего осветлению стекломассы. Окисляющие способности оксида церия выше, чем у оксидов мышьяка и сурьмы, но добавка его в большом количестве приводит к окрашиванию стекломассы, что недопустимо.

Использование сульфата натрия в составе тарного стекла приводит к уменьшению количества пузырей, оптимальной является концентрация 0,5 масс. %.

Мартюхова Дарья Алексеевна, аспирантка кафедры ХТСиС РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Галиева Гульзана Рафисовна, магистр кафедры ХТСиС РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. С. Г. Власова. Основы химической технологии: учеб. для вузов. — Е.: Изд-во Уральского ун-та, 2013. — 108 с.
2. Панкова Н.А., Михайленко Н.Ю. Теория и практика промышленного стекловарения: учеб. пособие.— М.: Издательский центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2000. — 102 с .
3. Н. А. Панкова. Современные проблемы промышленного стекловарения: избр. труды; [под ред. акад. П.Д. Саркисова]. М.: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. — 323 с.
4. Шелаева Т. Б., Михайленко Н. Ю. Интенсификация варки тугоплавкого ситалла путем механической активации стекольной шихты / Сборник работ победителей отборочного тура Всероссийского смотр-конкурса научно- технического творчества студентов вузов «ЭВРИКА». – Новочеркасск: ЛИК, 2012. – С. 85 – 87.

Martuyhova Darya Alekseevna, Galieva Gulzana Rafisovna Mihaylenko Nataliya Yurevna*

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

* darya.m@experimentanium.ru

THE IMPACT ON THE CLARIFIERS DEGASSING AVIATION AND CONTAINER GLASS

Abstract

In this work the influence of brightening additive CeO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_5 , Na_2SO_4 on the quality high-alumina high-melting aviation glass and traditional composition container glass which were prepared on the base of mechanically activated batch have been considered. The dependence of the size and quantity of bubbles of the lightening additive used was found.

Key words: lighting, gas inclusions, mechanical activation.

УДК: 666.913.035:579.852.11

А. К. Мырина*, С.П.Сивков

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: mymrina_aleksandra@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ БЕТОНОВ

Бетонные конструкции склонны к образованию трещин, что отрицательно влияет на структурную целостность и прочность бетона. Обойти дорогостоящие реставрационные работы позволяет альтернативный метод, основанный на обработке поверхности бетона микроорганизмами.

Ключевые слова: цементный камень, микробиологическое осаждение карбоната кальция.

Бетон является основным видом строительных материалов. Главным недостатком бетона является его склонность к растрескиванию. Принято считать, что долговечность бетона напрямую связана с характеристиками его пористой структуры. Ухудшение структуры зависит от воздействия агрессивных газов и жидкостей, которые проникают в поры и образуют микротрещины. Целью настоящей работы явилось исследование возможности микробиологического осаждения карбоната кальция для поверхностного упрочнения бетонов.

Биоминерализация – это процесс осаждения минеральных веществ под воздействием микроорганизмов [1]. Основными группами организмов, осуществляющих осаждение минеральных веществ, являются микроводоросли, цианобактерии, уробактерии [2]. В данной работе использовались уробактерии *Bacillus Sphaericus* и *Bacillus Subtilis* в питательной среде, содержащей карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и источник ионов кальция.

Бактерии используют карбамид в качестве источника энергии; при этом образуются ионы CO_3^{2-}

и NH_4^+ , которые повышают pH среды и вызывают осаждение ионов Ca^{2+} в виде CaCO_3 [3].

На первом этапе работы для получения модельного цементного камня формовались образцы – балочки размерами $1 \times 1 \times 3$ см на основе портландцемента при В/Ц=0,35. Твердение образцов проходило в воздушно-влажностных условиях в течение 28 суток. После сушки образцов в течение 2 часов при температуре 110°C образцы были поделены на 8 групп. Две контрольные группы хранились до проведения испытаний в сухих условиях. Остальные группы образцов погружали в питательные среды, содержащие культуры бактерий и источники ионов кальция. В качестве источников ионов кальция были использованы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCl_2 .

Прочностные характеристики, коэффициент капиллярного водопоглощения (ККВП) и открытая пористость образцов цементного камня до и после микробиологической обработки представлены в таблицах 1 – 2.

Таблица 1. Структурно-прочностные характеристики цементных образцов при использовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в качестве источника ионов Ca^{2+}

| Свойства образцов | Контрольная группа | После микробиологической обработки | | |
|---|--------------------|--|---|---|
| | | Раствор 1 | Раствор 2 | Раствор 3 |
| | | Питательная среда+мочевина+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | Питательная среда+мочевина+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + <i>Bacillus Sphaericus</i> | Питательная среда+мочевина+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + <i>Bacillus Subtilis</i> |
| Прочность при изгибе, МПа | 8,8 | 6,3 | 6,1 | 5,9 |
| Прочность при сжатии, МПа | 41,9 | 43,9 | 44,2 | 46,8 |
| Пористость открытая, $\text{см}^3/\text{г}$ | 0,177 | 0,139 | 0,133 | 0,133 |
| ККВП, $\frac{1}{\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}^{\frac{1}{2}}}$ | 0,056 | 0,037 | 0,033 | 0,032 |

Таблица 2. Структурно-прочностные характеристики цементных образцов при использовании CaCl₂ в качестве источника ионов Ca²⁺

| Свойства образцов | Контроль-ная группа | После микробиологической обработки | | |
|---|---------------------|---|--|--|
| | | Раствор 1 | Раствор 2 | Раствор 3 |
| | | Питательная среда+мочевина+ CaCl ₂ | Питательная среда+мочевина+ CaCl ₂ + <i>Bacillus Sphaericus</i> | Питательная среда+мочевина+ CaCl ₂ + <i>Bacillus Subtilis</i> |
| Прочность при изгибе, МПа | 8,8 | 6,3 | 6,6 | 5,5 |
| Прочность при сжатии, МПа | 41,9 | 53,2 | 49,6 | 57,7 |
| Пористость открытая, см ³ /г | 0,177 | 0,155 | 0,151 | 0,147 |
| ККВП, кг/м ² · с ^{$\frac{1}{2}$} | 0,056 | 0,046 | 0,045 | 0,043 |

Как видно из полученных результатов, открытая пористость и ККВП цементного камня снижаются в результате формирования микрокристаллов CaCO₃ в порах цементного камня, что приводит к росту прочности образцов при сжатии. Однако прочность образцов при изгибе снижается, что связано, вероятно, с заполнением поверхностных пор образцов микрокристаллами кальцита, что приводит к возникновению растягивающих напряжений.

Таким образом, обработка затвердевших цементных образцов растворами, содержащими культуры бактерий *Bacillus Sphaericus*, *Bacillus Subtilis* и источник ионов кальция, приводит к снижению открытой пористости и ККВП цементного камня, а также росту его прочности при сжатии.

Мырмина Александра Константиновна, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Литература

1. Hamilton, W.A. Microbially influenced corrosion as a model system for the study of metal microbe interactions: a unifying electron transfer hypothesis // *Biofouling*.—2003. Vol 19. P. 65—76.
2. Ушатинская Г.Т., Герасименко Л.М., Жегалло Е.А., Орлеанский В.К. Роль бактерий в осаждении карбонатов, фосфатов и силикатов в природных условиях и в эксперименте // Избранные тезисы докладов международного рабочего совещания —2005.С.177—178.
3. Максимович Н.Г, Хмурчик В.Т. Биотехнологии в инженерной геологии // Инженерная геология—2014. — № 3. — С.20-21.

*Mymrina Aleksandra Konstantinovna**, *Sivkov Segrei Pavlovich*

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

* e-mail: mymrina_aleksandra@mail.ru

APPLICATION OF BIOMINERALIZATION FOR SURFACE REINFORCEMENT OF CONCRETE

Abstract

Concrete structures tend to crack formation that negatively affects on the structural integrity and strength of concrete. To avoid expensive restoration work allows an alternative method based on the processing of concrete surface by microorganisms.

Key words: cement stone, microbiologically induced calcium carbonate precipitation.

УДК 666.1.001.5

А. А. Намакшина^{1,2}, О. Д. Хорозова², В.В. Сахаров*²¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

²Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия

115409, Москва, Каширское шоссе, 33

* e-mail: baskov58@mail.ru

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Получены плотные наноразмерные слои диоксида кремния при термодеструкционном синтезе (700-800°C) из растворов полидиэтилсилоксана. Методами ИК-спектроскопии установлена близость структурных мотивов диоксида кремния в аморфном покрытии и стеклообразном кремнеземе, полученном методом MCVD при 1200-1300°C.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, диоксид кремния, аморфные наноразмерные слои, полидиэтилсилоксан, термолиз

Аморфный диоксид кремния (SiO₂) в виде тонкослойных покрытий остается востребованным продуктом в различных областях материаловедения – просветляющие, защитные, тонирующие и охлаждающие слои в оптических и полупроводниковых приборах, аэрографии, солнечных батареях и др. [1, 2, 3]. Широкое применение покрытий на основе диоксида кремния определило разнообразие альтернативных методов получения. Отметим высокотемпературный метод CVD химического парофазного осаждения нанодисперсного кремнезема при взаимодействии тетрахлорида кремния (SiCl₄) с кислородом (O₂) [4] и золь-гель метод, основанный на процессах гидролиза, поликонденсации и полимеризации тетраэтоксисилана (ТЭОС) [5]. Использование полиорганосилоксанов для получения пленочных структур ограничивается, как правило, стадиями образования кремнийорганических термостойких материалов: покрытий, герметиков, клеев [6]. Вместе с тем, структура линейных полиорганосилоксанов фактически содержит готовые фрагменты (-Si-O-Si-)n полимерных цепочечных структур, необходимые для построения тонкослойных покрытий наноразмерного аморфного кремнезема.

Цель настоящей работы заключалась в получении и ИК спектроскопическом изучении структуры наноразмерных слоев диоксида кремния, образующихся на металлической подложке при термолизе пленкообразующего раствора на основе полидиэтилсилоксана.

Синтез аморфных наноразмерных слоев проводился термолизом пленкообразующего раствора на основе полидиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-В-2 (ГОСТ 16480) с добавками додекана (ТУ 6-09-3730) и полиэтиленгликоля 115 (ТУ 6-14-826), обеспечивающими адгезионность и растекаемость при использовании материала

подложки из нержавеющей стали (марка 12Х18Н10Т). Содержание кремния в полидиэтилсилоксане 24 мас.%, а в пленкообразующем растворе – 17,5 мас.%.
Скорость нагревания при термолизе составляла 95÷100°C/мин с пятиминутными выдержками при температурах 250, 300°C и далее через 100°C до 800°C. До 250°C покрытие оставалось жидким, а при 300°C переход жидкой среды в твердую завершился. Термодеструкционные процессы, отслеживаемые термогравиметрией, практически прекратились при 700-800°C.

Тонкослойные покрытия выдерживали термоциклические нагрузки. Структура термодеструкционного слоя диоксида кремния рентгеноаморфна. Средняя толщина покрытия для экспериментальных образцов (партия 5 штук) составляла 131±20 нм. На одном из образцов проведено измерение толщины наноразмерного слоя в пиковых точках центральной и периферийной зон образца. Была использована интерференционная методика на основе оптоволоконного дистанционного зондирования на спектрометре AvaSpec в интервале длин волн видимого и ближнего ИК-диапазона. Значения толщины и площади покрытия использовали для расчета объема наноразмерного покрытия. При известной массе покрытия получено значение плотности для синтезированного аморфного SiO₂, составляющее 2,217 г/см³.

ИК спектроскопические исследования проводились в режиме отражения в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с использованием ИК-Фурье спектрометра Prestige-21 (Shimadzu) и приставки для получения спектров отражения «GladiATR Vision». На рисунке 1 приведены ИК-спектры образцов покрытия, термолизованных при 500 и 700°C соответственно. Параллельно на рисунке 2 представлен ИК-спектр поглощения нанодисперсного пористого слоя

аморфного диоксида кремния, полученного методом MCVD при высоких температурах. Последний используется при получении оптических волокон и вследствие это может считаться эталоном стеклообразного кремнезема.

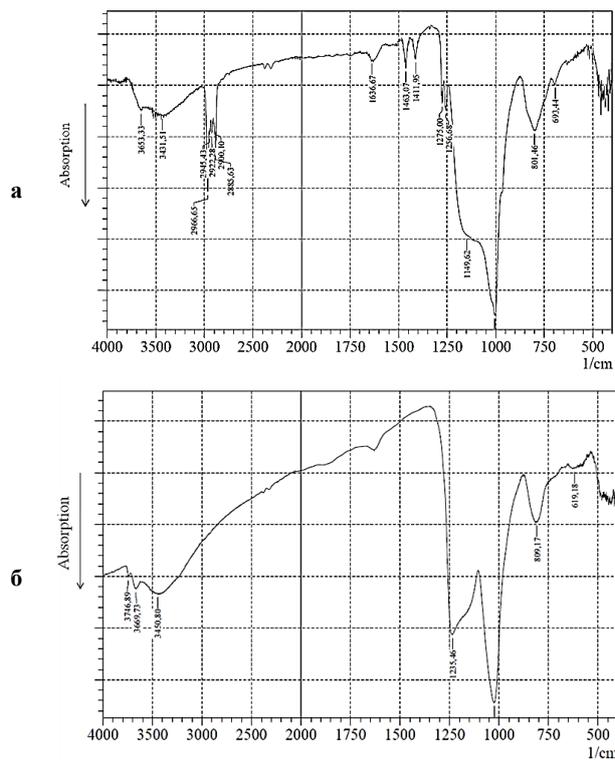


Рис.1. ИК-спектры термодеструкционных силосановых покрытий при 500°C (а) и 700°C (б)

На спектрах (рис. 1а, б) отчетливо видно, что полосы органических радикалов, присутствующие при 500°C практически исчезают при 700°C. Интенсивная полоса с максимумом при 1004 см⁻¹, которая может быть приписана преимущественно валентным антисимметричным колебаниям мостиковых групп Si-O-Si, наблюдается в процессе термолита полидиэтилсилоксана при 500°C.

В ИК-спектре стеклообразного кремнезема (рис. 2) наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1200-1100 с максимумом при 1110 см⁻¹, принадлежащая поглощению валентных колебаний кремний-кислородных группировок. Полоса поглощения с максимумом при 475 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям кремний-кислородных группировок. Полоса поглощения при 807 см⁻¹ обусловлена колебаниями Si-O-Si группировок. Сопоставление спектров (рис. 1б и рис. 2) с известными спектрами модификаций кремнезема позволяет отнести продукты термолита полиорганосилоксана к аморфному SiO₂ [7].

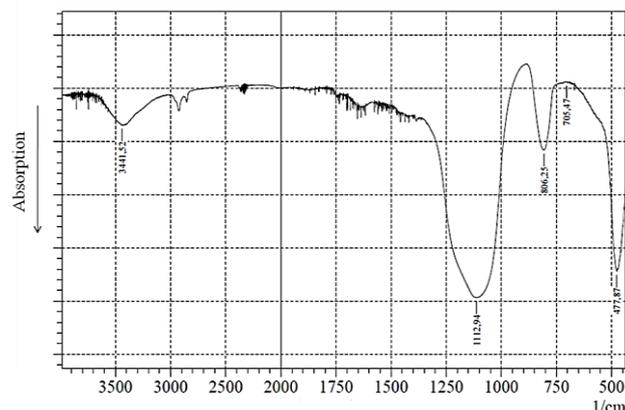


Рис. 2. Спектр поглощения нанодисперсного слоя диоксида кремния, полученного методом MCVD при 1250°C

После формирования неорганических кремний-содержащих покрытий с ростом температуры обработки в ИК-спектрах покрытия наблюдается монотонное смещение полосы валентных колебаний Si-O групп в область высоких частот (1013 см⁻¹ при 400°C, 1022 см⁻¹ при 500°C, 1040 см⁻¹ при 800°C). Гипсохромный сдвиг полосы валентных колебаний Si-O групп свидетельствует о повышении прочности связи Si-O по мере роста температуры обработки. Аналогичный сдвиг наблюдали в работе [8], в которой были получены кремнекислородные покрытия с использованием ТЭОС, а в ИК-спектрах наблюдался сдвиг полосы Si-O с ростом температуры (от 1040 см⁻¹ при 500°C до 1060 см⁻¹ при 900°C). В целом, однако, сопоставление частотных характеристик валентных колебаний кремний-кислородных группировок кремнезема и полосы валентных колебаний Si-O неорганического покрытия, полученного термолитом кремнийорганического прекурсора, прочность связи Si-O в составе покрытия меньше, чем в случае рентгеноаморфного кремнезема.

Согласно результатам ИК-спектроскопии можно предполагать, что наноразмерное покрытие наследует кремнекислородную сетку, сформированную мостиковыми связями Si-O-Si. Изменения в ИК-спектрах аморфного SiO₂ свидетельствуют о зависимости элементов структуры от температуры отжига. Усложнение ИК-спектра продукта термолита (700°C) в области валентных колебаний кремнекислородных группировок проявляется в появлении второй полосы при 1235 см⁻¹. По-видимому, полностью нельзя исключить начало образования фрагментов структурных мотивов кристаллических фаз в аморфном SiO₂, которые полностью отсутствуют у стеклообразного кремнезема, полученного методом химического парафазного осаждения при значительно более высоких температурах.

Гидроксигруппы, входящие в состав покрытия, также регистрируются в ИК-спектрах (полосы поглощения с максимумами при 3747, 3670, 3450 см⁻¹). По-видимому, в составе кремнекислородной сетки присутствует не менее трех структурно-неэквивалентных гидроксильных групп,

образующих связи различной прочности), которые, вероятно, могут участвовать в построении трехмерного кремнекислородного каркаса. Их роль может быть заметной при синтезе гетероструктурных многокомпонентных

оксидных слоев, используемых в качестве материалов радиационной фотоники при конструировании приборов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации.

Намакшинас Артур Азарович, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Хорозова Ольга Дмитриевна, к.х.н., ведущий научный сотрудник АО ВНИИХТ, Россия, Москва.

Сахаров Вячеслав Васильевич, д.т.н., главный научный сотрудник АО ВНИИХТ, Россия, Москва.

Литература

1. Linxiao Zhu. Radiative cooling of solar cells / Linxiao Zhu, Aaswath Raman, Ken Xingze Wang, Marc Abou Anoma, Shanhui Fan // Optical Society of America – 2014. Vol. 1. №1. – P. 32-38.
2. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок / Н.В. Суйковская– Ленинград: Химия, 1971. – 200с.
3. <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/section042.html> (дата обращения 05.05.2016)
4. Nagel S.R. An Overview of the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process and Performance / S.R. Nagel, J.B. MacChesney, K.L. Walker // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques – 1982. Vol. MTT-30. № 4. – P. 305-322.
5. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309с.
6. Долгов О.П. Кремнийорганические жидкие каучуки материалы на их основе / О.П. Долгов, М.Г. Воронков, М.П. Гринблат – Ленинград: Химия, 1975. – 260с.
7. Власов А.Г. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / А.Г. Власов, В.А. Флоринская, А.А. Венедиктов, К.П. Дутова, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова – Ленинград: Химия, 1972. – 304с.
8. Подденежный Е.Н. Формирование тонкопленочных многокомпонентных структур золь-гель методом / Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, А.А. Алексеев // Вестник ГГТУ им. Сухова – 2003 – №4 – С. 24-35.

*Namakshinas Arthur Azarovich^{1,2}, Khorozova Olga Dmitrievna², Saharov Vyacheslav Vasilevich*²*

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

²Leading Research Institute of Chemical Technology, Moscow, Russia

* e-mail: baskov58@mail.ru

IR SPECTROSCOPIC STUDY OF SILICON DIOXIDE NANOSIZED LAYERS UPON THERMAL DEGRADATION OF POLYORGANOSILOXANES

Abstract

Dense nanosized layers of silica were obtained by the synthesis of thermal degradation(700-800°C) of solutions of polydiethylsiloxane. By IR spectroscopy was established proximity of structural motives in the amorphous silicon dioxide coating and in vitreous silica obtained by MCVD at 1200-1300°C.

Key words: IR spectroscopy, silicon dioxide, amorphous nanosized layers, polydiethylsiloxane, thermolysis

УДК 663

Ю.О. Никитина*, Н.А. Попова

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

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

e-mail: Nyo.94@yandex.ru**СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НАНОПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ РЗЭ**

В результате работы были получены наноструктурированные порошки твердого раствора ИАГ, допированных композицией оксидов Er^{3+} , Ho^{3+} и Tm^{3+} для лазерной керамики с размером кристаллитов до 200 нм, изучено влияние концентрации активаторов и температуры термообработки на размер кристаллитов и параметры кубического кристаллического твердого раствора. В процессе получения применялись химический метод получения нанопорошка и высокотемпературный синтез.

Ключевые слова: керамика из ИАГ, получение твердого раствора, влияние концентрации активатора на размер кристаллитов.

Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) это оптический материал пригодный для использования в УФ и ИК оптике. Изделия из YAG можно применять в качестве оптических элементов в широкой области спектра от 250-5000 нм.[1] Благодаря высоким показателям прочности, порога разрушения, показателя преломления, и теплопроводности YAG может быть использован в качестве активной среды в твердотельных лазерах. Для достижения прозрачного состояния и высокого показателя светопропускания используют активаторы, которые образуют твердые растворы замещения с основным оксидом.[2]

Существуют два наиболее распространенных метода изготовления высококачественной легированной редкоземельными ионами прозрачной керамики на основе ИАГ (Re:ИАГ, где Re = Er^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} и др.). Первый - это получение нанопорошков твердофазным методом и второй - получение высокодисперсных порошков методом химического осаждения из солей.

Целью данной работы является получение твердого раствора нанопорошков ИАГ, допированных композицией оксидов Er^{3+} , Ho^{3+} и Tm^{3+} для лазерной керамики. В ходе работы были поставлены следующие задачи: - изучение влияния концентрации композиции ионов Er^{3+} и Tm^{3+} на рост кристаллитов и параметры кубического твердого раствора; - изучение влияния температуры синтеза на рост кристаллитов и параметры кубического твердого раствора.

Активаторы вводились в следующих концентрациях: Er^{3+} от 50 ат% до 60 ат%; Tm^{3+} от 10 ат% до 15 ат% а концентрация Ho^{3+} равная 1 ат% не изменялась.

Наноструктурированный порошок состава $\text{Y}_{3-x}(\text{Er}_x \text{Tm}_x \text{Ho}_x)\text{Al}_5\text{O}_4(\text{OH})_8$ получен методом мокрой химии обратным гетерофазным соосаждением насыщенного раствора нитратных солей иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), эрбия ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), тулия ($\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$), гольмия ($\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$) в охлажденный раствор осадителя. Горячий насыщенный раствор ($T_{\text{нас. р-ра}} = 135^\circ\text{C}$)

распыляли сжатым воздухом через капилляр ($d=1.5$ мм) в охлажденный концентрированный раствор аммиака.

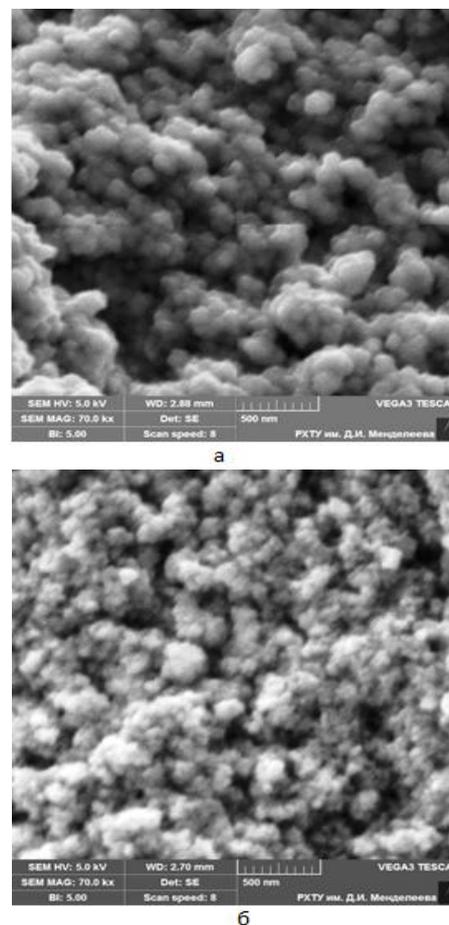


Рис. 1. Порошки гидроксидов: а) 50 ат% Er; 10 ат% Tm; 1 ат% Ho; б) 60 ат% Er; 15 ат% Tm; 1 ат% Ho.

Размер частиц наноструктурированных порошков гидроксидов (рис. 1) составляет 50-60 нм, габитус частиц близкий к шарообразной форме. Полученный порошок термообработывали при двух температурах: 1300°C и 1400°C . Все полученные образцы, согласно рентгенофазовому анализу (рис.2) являются однофазными и обладают структурой граната.

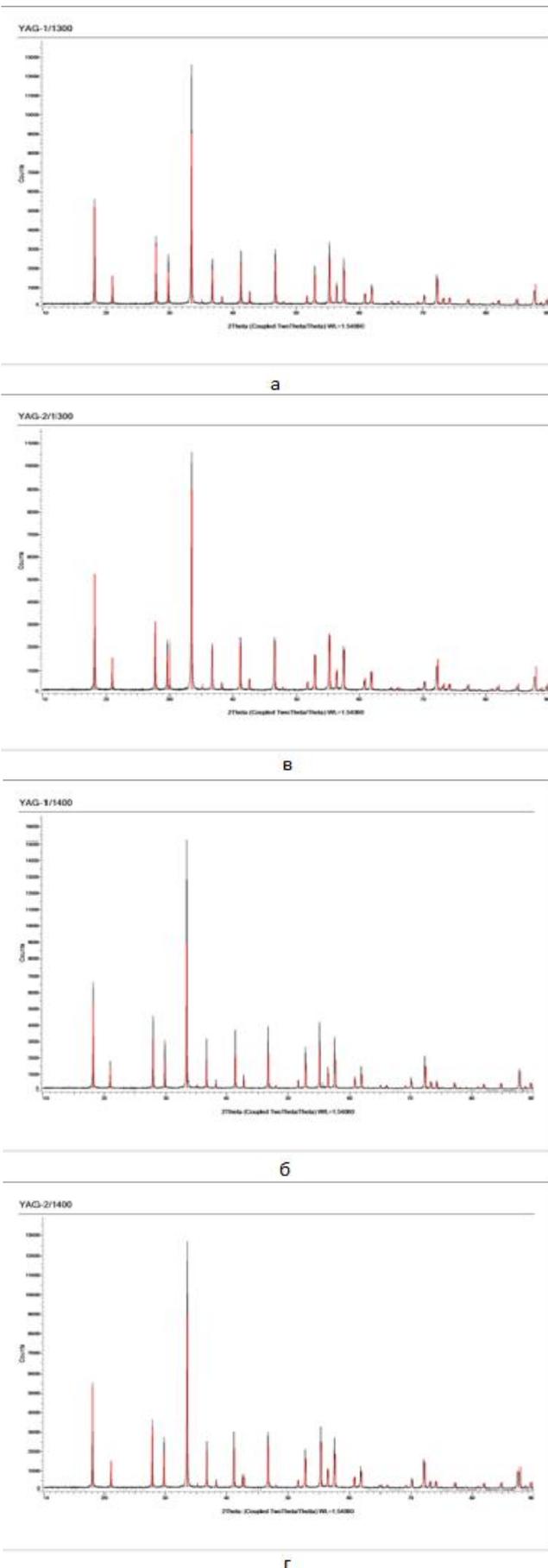


Рис. 2 – рентгенофазовый анализ:

- а) 50 ат% Er; 10 ат% Tm; 1ат% Ho с $T_{\text{синтеза}}=1300^{\circ}\text{C}$; б) 50 ат% Er; 10 ат% Tm; 1ат% Ho с $T_{\text{синтеза}}=1400^{\circ}\text{C}$;
 в) 60 ат% Er; 15 ат% Tm; 1ат% Ho с $T_{\text{синтеза}}=1300^{\circ}\text{C}$; г) 60 ат% Er; 15 ат% Tm; 1ат% Ho с $T_{\text{синтеза}}=1400^{\circ}\text{C}$.

Размер частиц наноструктурированных порошков гидроксидов (рис. 1) составляет 50-60 нм, габитус частиц близкий к шарообразной форме. Полученный порошок термообрабатывали при двух температурах: 1300°C и 1400°C . Все полученные образцы, согласно рентгенофазовому анализу (рис.2) являются однофазными и обладают структурой граната.

Порошки с большей концентрацией вводимых ионов (60 ат% Er; 15 ат% Tm) имеют размер кристаллитов и параметры кубического твердого раствора больше, чем у составов с меньшей концентрацией.(рис.3) Повышение температуры синтеза с 1300°C до 1400°C приводит к увеличению размеров кристаллитов (рис.3), это очевидно связано с большей кристаллизацией кубического твердого раствора. Тенденция к росту у составов с различной концентрацией активаторов практически одинакова и составляет порядка 40%.

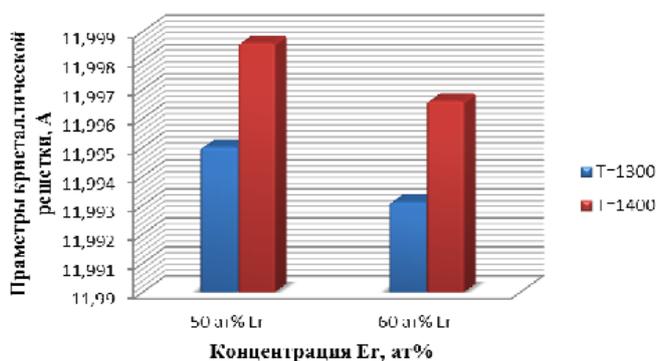
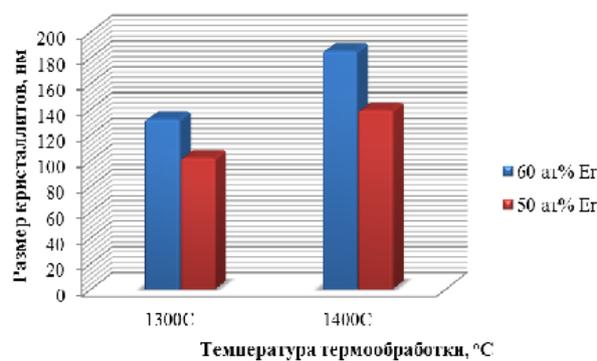


Рис. 3. Графические зависимости а) зависимость размеров кристаллитов от температуры термообработки; б) зависимость параметров кристаллической решетки от концентрации эрбия.

Выводы:

Получено монофазное соединение твердого раствора иттрий-алюминиевого граната, допированного композицией оксидов Er^{3+} , Ho^{3+} и Tm^{3+} с размером кристаллитов до 200 нм.

Никитина Юлия Олеговна студентка 1 курса магистратуры факультета Технология неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Попова Нелля Александровна к.т.н., с.н.с. кафедры химической технологии керамики керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Jing Liua,b, Xiaonong Chenga, Jiang Lib, Tengfei Xieb, Maxim Ivanovc, Xuewei Bab, Haohong Chenb, Qiang Liua, Yubai Panb, Jingkun Guob Influence of non-stoichiometry on solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics. 2015.
2. Вовк Е.А., Дейнека Т.Г., Дорошенко А.Г. Получение прозрачной наноструктурированной керамики $Y_3Al_5O_{12}$. Статья/Сверхтвердые материалы. 2009. №4. 12-16 с.

Nikitina Yulya Olegovna, Popova Nelly Alexandrovna*

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

* e-mail: Nyo.94@yandex.ru

THE SYNTHESIS OF SOLID SOLUTION NANOSTRUCTURED POWDERS YAG DOPED REE OXIDES

Abstract

As a result of work the nanostructured powders of the YAG firm solution have been received, the doped composition of Er^{3+} , No^{3+} and Tm^{3+} oxides for laser ceramics with a size of crystallites up to 200 nanometers. The influence of concentration of activators and temperature of heat treatment have been on the size of crystallites and parameters of cubic crystal solid solution. In the course of receiving a chemical method of receiving nanopowder and high-temperature synthesis were applied.

Keywords: sold solution nanostructured powders of the YAG doped of Er^{3+} , No^{3+} and Tm^{3+} oxides; influence of concentration of the activator on the size of crystallites.

УДК 691.948.82

Т.Е. Островская*, Ю.Р. Кривобородов

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*e-mail: trogvard94@gmail.com

ВЛИЯНИЕ МЕТАКАОЛИНА НА СВОЙСТВА АЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

При выполнении работы были изучены свойства глиноземистого цемента с добавкой метаксаолина. Было установлено, что добавка метаксаолина снижает скорость набора прочности глиноземистого цементного камня. Дополнительное введение в состав композиционного цемента гидроксида кальция обеспечивает увеличение прочностных характеристик камня за счёт образования плотной и менее пористой структуры.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, метаксаолин, пластификаторы, гидроксид кальция.

Для улучшения строительно-технических свойств глиноземистого цемента и устранения снижения прочностных характеристик при длительном твердении, при повышении температуры твердения, которое ускоряет процессы перекристаллизации гидроалюминатов кальция, рекомендуется использовать органические и неорганические добавки, предотвращающие или снижающие скорость перекристаллизационных процессов в цементном камне [1,2].

Целью данной работы является изучение свойств глиноземистого цемента с добавками пластификаторов и метаксаолина.

На первом этапе работы было определено влияние добавки 5 и 10% метаксаолина на водопотребность и сроки схватывания глиноземистого цемента. Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, добавка метаксаолина значительно увеличивает водопотребность глиноземистого цемента. Суперпластификатор С-3 оказывает ускоряющее действие на сроки схватывания глиноземистого цемента, а гиперпластификатор «Meuflox», наоборот, замедляет сроки схватывания цемента.

На следующем этапе исследования определяли прочностные свойства глиноземистого цемента с добавкой метаксаолина. Образцы готовили при нормальной густоте цементного теста. Прочность композиционных цементов несколько ниже, чем у бездобавочного. Это, очевидно, связано с тем, что в твердеющей системе недостаток свободного гидроксида кальция, который должен был взаимодействовать с метаксаолином, поэтому большая часть метаксаолина выполняет роль инертной добавки в цементном камне. При более

длительном твердении, количество метаксаолина, прореагировавшего с гидроксидом кальция увеличивается, плотность камня повышается, тем самым увеличиваются прочностные характеристики.

Для обеспечения ускорения пуццолановой реакции было предложено дополнительно ввести в твердеющую систему гидроксид кальция. Выбор этой добавки обусловлен тем, что высокоактивный метаксаолин является материалом с большим пуццоланическим эффектом [3]. Можно предположить, что ВКМ будет взаимодействовать с гидроксидом кальция с образованием гидросиликатов и, тем самым уплотнять твердеющую структуру камня.

У приготовленных составов определяли нормальную густоту и сроки схватывания. Результаты представлены в табл. 2.

Добавка гидратной извести к глиноземистому цементу с метаксаолином вызывает сокращение сроков схватывания, особенно начало схватывания. Необходимо отметить, что эти составы имеют повышенную водопотребность.

При определении прочностных характеристик композиционных цементов (табл. 3) установлено, что цементы с добавками метаксаолина и гидратной извести имеют несколько замедленный рост прочности в начальный период твердения. Однако в последующие сроки (более 3 и 7 сут) скорость набора прочности у цементов с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ резко возрастает и достигает и даже превосходит (у состава с 5% гидроксида кальция и 10% метаксаолина) абсолютные значения прочностей в 28 сут твердения в сравнении с бездобавочным глиноземистым цементом. Можно предположить, что, при длительном твердении, прочности и других составов достигнут более высоких величин.

Таблица 1. Водопотребность и сроки схватывания исследуемых цементов

| Количество добавки ВКМ, % | Вид и количество пластификатора, % | НГ, % | Сроки схватывания, час – мин | |
|---------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------|----------|
| | | | начало | конец |
| - | - | 30,5 | 1 – 56 | > 5 – 00 |
| 5 | - | 37 | 1 – 52 | 3 – 42 |
| 5 | 0,5% С-3 | 32 | 1 – 19 | 3 – 08 |
| 5 | 0,175% ГП | 30 | 4 – 20 | > 5 – 00 |
| 10 | - | 39 | 1 – 18 | 2 – 50 |
| 10 | 0,5% С-3 | 32 | 1 – 05 | 3 – 13 |
| 10 | 0,175% ГП | 30 | 3 – 14 | 4 – 05 |

Таблица 2. Водопотребность и сроки схватывания цементов

| № | Состав % | | | НГ, % | Сроки схватывания, час – мин | |
|---|----------|-----|---------------------|-------|---------------------------------|--------|
| | ГЦ | ВКМ | Ca(OH) ₂ | | начало | конец |
| | | | | | | |
| 2 | 92 | 5 | 3 | 39 | 1 – 20 | 3 – 00 |
| 3 | 90 | 5 | 5 | 40,5 | 1 – 05 | 2 – 55 |
| 4 | 85 | 10 | 5 | 41,0 | 1 – 00 | 2 – 45 |
| 5 | 83 | 10 | 7 | 41,5 | 0 – 50 | 2 – 30 |

Таблица 3. Прочностные свойства композиционных глиноземистых цементов

| № по табл. 2 | Прочность, МПа | Время твердения, сут | | | |
|--------------|----------------|----------------------|-------|--------|--------|
| | | 1 | 3 | 7 | 28 |
| 2 | изгиб | 6,86 | 9,35 | 10,46 | 10,65 |
| | сжатие | 64,1 | 85,15 | 102,8 | 103,75 |
| 3 | изгиб | 5,68 | 8,82 | 10,19 | 11,77 |
| | сжатие | 56,25 | 77,03 | 97,18 | 103,15 |
| 4 | изгиб | 6,26 | 9,69 | 10,96 | 12,88 |
| | сжатие | 60,45 | 79,75 | 106,45 | 110,27 |
| 5 | изгиб | 6,86 | 8,9 | 9,9 | 12,88 |
| | сжатие | 62,45 | 74,55 | 101,45 | 103,2 |

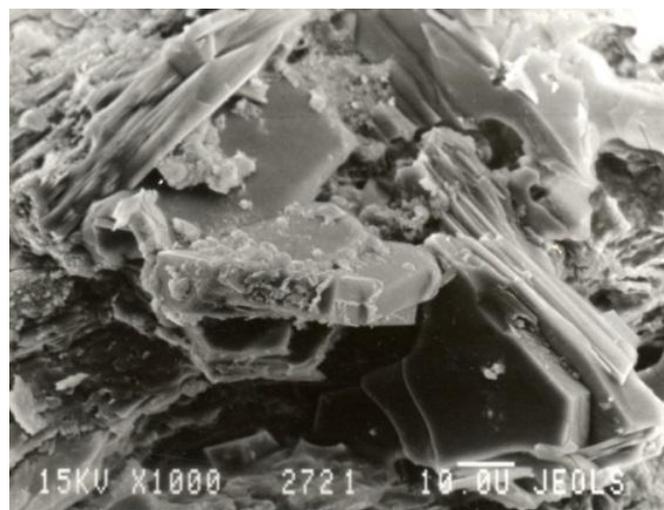
Отставание в наборе прочности в ранние сроки твердения образцов из композиционных вяжущих очевидно связано с повышенной их водопотребностью (возрастание нормальной густоты от 30,5 до 41,5%).

Взаимодействие метакаолина с гидроксидом кальция (пуццолановая реакция) подтверждается данными рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов.

По данным РФА в образце фиксируются несколько размытые дифракционные максимумы ($d = 4,04; 3,197; 3,068 \text{ \AA}$), относящиеся к слабозакристаллизованным гидросиликатам. Структура камня композиционных цементов (рис. 1 и 2) представлена пластинчатыми гидроалюминатами кальция (предположительно состава C_4AH_{19}) и аморфной массой, состоящей из гидроксида алюминия и низкоосновных гидросиликатов (CSH).



а)



б)

Рис.1. Микроструктура цементного камня бездобавочного глиноземистого цемента а – 3 сут твердения; РЭМ, увеличение – $\times 2000$; б – 28 сут твердения; РЭМ, увеличение – $\times 1000$

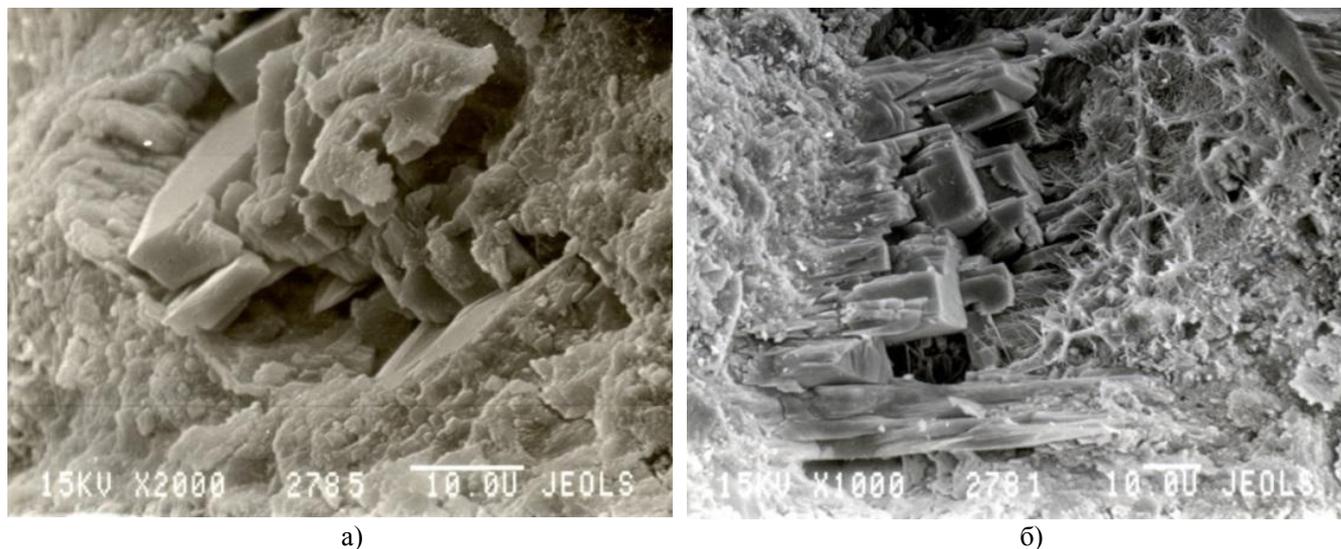


Рис.2. Микроструктура цементного камня глиноземистого цемента с добавкой 10% метакАОлина и 5% Са(ОН)₂ а – 3 сут твердения; РЭМ, увеличение – х2000; б – 28 сут твердения; РЭМ, увеличение – х1000

Последние фазы уплотняют камень, склеивают разрозненные блоки гидроалюминатов, что обуславливает повышение прочностных характеристик твердеющих цементов.

Таким образом, установлено, что добавка метакАОлина к глиноземистому цементу повышает его водопотребность. В связи с этим в состав вяжущего необходимо вводить пластифицирующие добавки. В присутствии метакАОлина и пластификатора С-3 наблюдается резкое ускорение начального структурирования твердеющей системы. Сроки схватывания сокращаются на 40-50 мин по сравнению с исходным цементом. Гиперпластификатор наоборот замедляет сроки схватывания, очевидно за счет создания более плотной адсорбционной пленки на зернах цемента,

что препятствует доступу воды к реакционной поверхности. Прочностные свойства цементов с добавкой метакАОлина ниже, чем у бездобавочного, особенно в начальные сроки твердения (3-7 сут). При более длительном твердении прочностные характеристики цемента выравниваются. Дополнительное введение в состав композиционных глиноземистых цементов гидроксида кальция обеспечивает ускорение пуццолановой реакции метакАОлина. Образование в твердеющем камне гидросиликатов кальция повышает его плотность и, соответственно, прочностные свойства. Оптимальное количество добавок в составе глиноземистого цемента является 10% метакАОлина и 5% гидроксида кальция. Также в состав вяжущего необходимо вводить пластифицирующие добавки.

Островская Татьяна Евгеньевна, студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кривобородов Юрий Романович, д.т.н., профессор, кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Химия, состав и свойства специальных цементов // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: материалы научно-практической конференции. – Томский политехнический университет (ТПУ). 2000. С. 96-98.
2. Кривобородов Ю.Р., Бойко А.А. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента // Техника и технология силикатов. 2011. Т.18. №4. С. 12-15.
3. Ю. Р. Кривобородов, Т. В. Кузнецова. Специальные цементы / учебн. пособие РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М. 2011. – 64 с.

Ostrovskaya Tatyana Evgenyevna, Krivoborodov Yury Romanovich*

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

* e-mail: trogvard94@gmail.com

INFLUENCE OF A METAKAOLIN ON PROPERTIES OF ALUMINATE CEMENTS

Abstract. When the works were studied the properties of alumina cement with the addition of metakaolin. It has been found that the addition of metakaolin adversely affects the strength development aluminous cement stone. Additional introduction of the composite cement calcium hydroxide provides increased strength characteristics of the stone due to the formation of dense and less porous structure.

Key words: aluminous cement, metakaolin, plasticizers, calcium hydroxide.

УДК 666.3.047

Е. С. Пирогова*, А. И. Захаров

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

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

* e-mail: lena27-02@mail.ru

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ СУШКА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

В результате работы была проведена сушка керамических полуфабрикатов. В процессе сушки применялись различные методы сушки: конвективная, контактная и высокочастотная сушки. В результате были установлены основные зависимости сушки различных образцов.

Ключевые слова: сушка керамических полуфабрикатов, высокочастотная сушка, фактор формы, влажность, усадка.

При изготовлении керамических изделий сушка оказывает значение на качество готовой продукции. Трещины, появляющиеся при сушке, обуславливают брак керамических изделий. Значительны также инвестиции на постройку сушильных установок, размеры которых пропорциональны длительности процесса сушки. Следовательно, необходимо выбрать метод сушки, в котором совмещалось бы получение продукции или полуфабриката высокого качества, компактность сушильных установок и наименьшая длительность процесса. Одним из решений данных целей, возможно, является введение в производство СВЧ сушильных установок.

В технологии керамики большинство керамических полуфабрикатов сушат при использовании конвективного способа, как наиболее универсального и простого в исполнении. При конвективном способе сушки испарение влаги протекает за счет тепла, получаемого материалом за счет соприкосновения от движущегося в сушилке потока нагретого воздуха. Скорости потока и интенсивность теплообмена увеличивается за счет увеличения скорости сушки [1].

В ряде производств используют контактную сушку в сушилах с обогреваемым подом. При контактной сушке тепло, необходимое для фазового преобразования жидкости в пар, поступает от нагретой поверхности, соприкасающейся с влажным материалом. На границе контакта влажного материала с контактным слоем и греющей поверхностью одновременно происходят два смежных процесса: а) кондуктивный теплообмен между греющей поверхностью и влажным телом; б) процесс изменения агрегатного состояния [2, 3].

В последние годы активно изучают применение сушки с помощью энергии высоких частот (СВЧ-сушка), получившей широкое распространение в быту. Электромагнитные волны воздействуют на материалы, которые имеют конкретное поглощение энергии на этих частотах. Движение полярных молекул по отношению к осциллирующему электрическому полю электромагнитных волн на конкретных частотных диапазонах относительно друг друга реализуется как молекулярные

колебания, в результате которых происходит кинетический обогрев. Вода в сформированном керамическом полуфабрикате поглощает микроволновое излучение через поперечное сечение, и это поглощение тепла генерирует основную часть, которая может быть использована для испарения [4 - 6].

Целью работы было изучение режимов сушки полуфабрикатов фарфоровых образцов различных форм с применением разных способов сушки и определении преимуществ СВЧ-сушки.

Образцы представляли собой цилиндры диаметром 30 мм, высотой 18 мм; пластины высотой 7.5 мм, длиной 66 мм, шириной 53 мм; параллелепипеды высотой 5 мм, длиной 40 мм, шириной 30 мм. Для каждого образца рассчитывали факторы формы – отношение объема образца к площади поверхности. фактор формы цилиндра равен 4, пластины – 3, параллелепипеда – 2.

Для приготовления однородной массы исходный порошок (порошкообразная масса для изготовления фарфоровых санитарно-строительных изделий) непрерывно перемешивали с добавкой воды до образования пластичной массы. Формовочная влажность образцов составила 16 %. После формования образцы сушили различными способами. Для определения влажности и сушильной усадки образцов через фиксированные промежутки времени измеряли их массу и определяли размеры. По полученным данным строили зависимости усадки образцов от их влажности (кривые Бигота).

Конвективную сушку образцов проводили в сушильном шкафу при температуре 120 °С.

При контактной сушке образцы помещали на электрическую плитку с пластиной пористого огнеупора. Для создания стационарного теплового потока плитку нагревали до постоянной температуры поверхности пластины (80 °С). Температуру определяли ртутным термометром.

СВЧ сушку проводили в микроволновой печи марки LG MS-1724W.

Для определения параметров СВЧ сушки необходимо было определить мощность установки. Для этого нагревали 150 мл холодной воды (20 °С)

до температуры кипения (100 °С). Мощность определяли по формуле: $Q=C*m*\Delta T$, где c - удельная теплоемкость вещества, которая зависит от его свойств (для воды - 4200 Дж/(кг °С), m - масса, ΔT - изменение температуры.

Сушку проводили в СВЧ установке при мощности 42 Вт и 106 Вт. Сушка образцов при

большей мощности оказалась не целесообразной из-за их быстрого разрушения.

На рисунках 1 – 3 представлены зависимости усадки образцов различной формы от влажности при конвективной, контактной и СВЧ сушки.

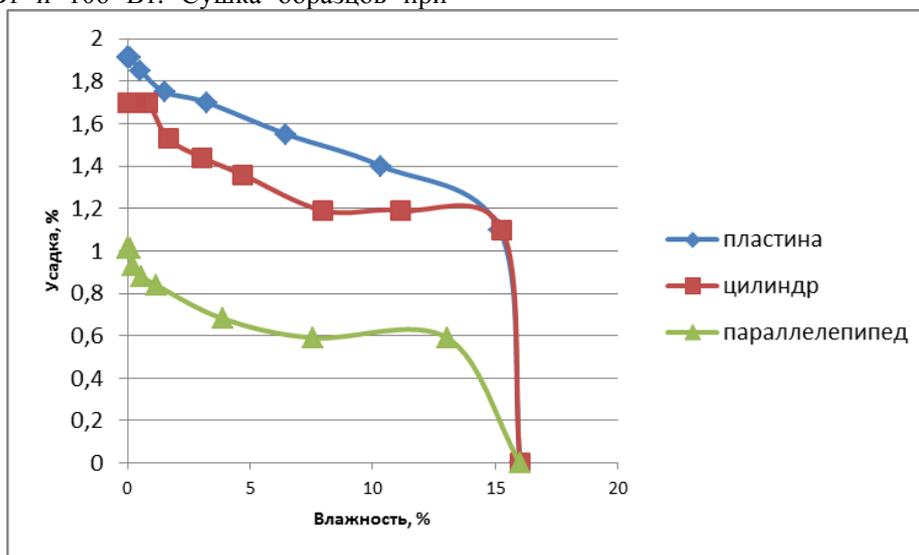


Рис. 1. Зависимость усадки от влажности при конвективной сушки

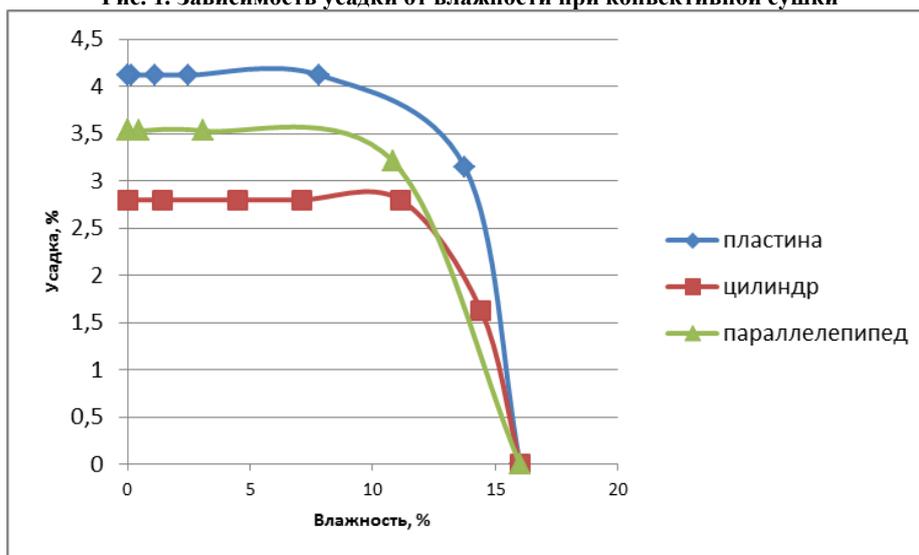


Рис. 2. Зависимость усадки от влажности при контактной сушки

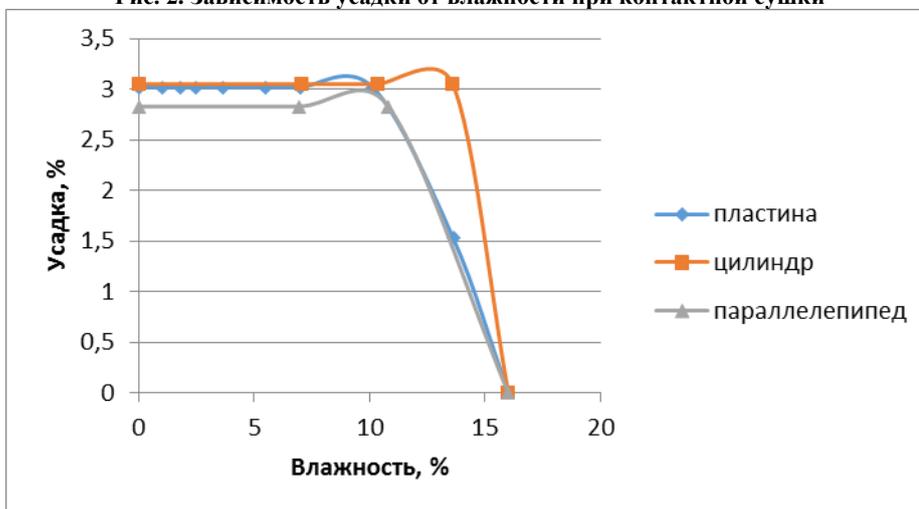


Рис. 3. Зависимость усадки от влажности при СВЧ сушки (42 Вт)

Сравнив все методы сушки, определили, что при СВЧ-сушке образцы всех форм достигали постоянной массы за наиболее короткое время (12 мин), при конвективной сушке для достижения минимальной влажности требовалось 100 мин.

При контактной сушке, независимо от формы образцов, наблюдается наименьшая усадка (2,8%).

Образование трещин и разрушение образцов происходило только при СВЧ-сушке, в момент, когда усадка уже постоянна (достигнута

критическая влажность). Для успешного проведения СВЧ-сушки необходимо извлечение образцов из сушила после достижения критической влажности.

Общее время сушки при всех способах сушки зависит от фактора формы образцов: чем фактор формы больше, тем сушка дольше. При СВЧ-сушке время окончания усадки и время сушки пропорциональны объему образцов.

При контактной и конвективной сушке чем усадка меньше и фактор формы больше, тем больше критическая влажность.

Пирогова Елена Станиславовна, студентка 4 курса факультета Химическая технология РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Литература

1. Чижский, А.Ф. Сушка керамических материалов и изделий Текст.: учеб / А.Ф. Чижский. М., 1971.-216 с
2. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов / Под ред. чл.-корр. АН СССР П. Г. Романкова. - 10-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1987. - 576 с., ил.
3. Баумштейн И.П., Майзель Ю.А. Автоматизация процессов сушки в химической промышленности. М.: Химия, 1970. - 232 с.
4. Denis A. Brosnan, Gilbert C. Robinson, Introduction to Drying of Ceramics: With Laboratory Exercises, 2003, pages: 278, ISBN: 1574980467
5. Лыков А.В. Теория сушки. Учебное пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергия, 1968. — 472 с.: ил.
6. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / 7-ое изд. - М.:Химиздат, 1961 - 830 с.

Pirogova Elena Stanislavovna, Zaharov Alexander Ivanovich*

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

* e-mail: lana27-02@muctr.ru

HIGH-FREQUENCY DRYING OF CERAMIC SEMI-FINISHED PRODUCTS

Abstract

As a result of work drying of ceramic semi-finished products has been carried out. In the course of drying various methods of drying were applied: convective, contact and high-frequency drying. The main dependences of drying of various samples have been as a result established.

Key words: drying of ceramic semi-finished products, high-frequency drying, form factor, moisture, shrinkage.

УДК 666.221.6

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

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

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

* e-mail: vlad.sigaeв@gmail.com

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦИНКФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО

В работе представлены результаты исследования цинкфосфатных стекол с различным содержанием серебра. Выявлены зависимости структурных особенностей, теплофизических и спектрально-люминесцентных свойств от концентрации серебра. Установлено, что повышение содержания серебра в стекле до 8 мол.% не приводит к снижению интенсивности люминесценции стекол. Полученные результаты демонстрируют перспективность исследований таких стекол с целью их дальнейшего объемного и поверхностного лазерного модифицирования для потенциальных применений в нанофотонике и хранении информации.

Ключевые слова: фосфатное стекло, нанокластеры серебра, наночастицы серебра, кристаллизация, люминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Стекла, содержащие наноразмерные частицы благородных металлов, обладают уникальными нелинейно-оптическими и спектрально-люминесцентными свойствами, что делает их привлекательными материалами для применения в устройствах фотоники и оптоэлектроники [1]. Одним из наиболее перспективных путей применения таких материалов является идея многомерной оптической памяти, где для записи и считывания битов информации используются люминесцирующие частицы серебра, формируемые лазерным излучением [2].

Однако важным аспектом реализации идеи многомерной оптической памяти является разработка материала, отвечающего требованиям к будущему носителю информации – экономичностью производства, механическими и теплофизическими свойствами, способствующими эффективному модифицированию лазерным излучением и возможностью формирования стабильных центров люминесценции. Наиболее подходящими кандидатами на роль такого материала являются цинкфосфатные стекла в полифосфатной области составов – они технологичны, в силу своих свойств легко поддаются лазерному модифицированию, а их широкая область стеклообразования позволяет вводить сравнительно высокие концентрации серебра, способствуя созданию стабильных центров люминесценции. В данной работе изучены теплофизические и спектрально-люминесцентные свойства и структура цинкфосфатных стекол, содержащих серебро.

Были синтезированы стекла составов $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100-x)[42,71\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 57,29\text{ZnO}]$, $x = 0, 1, 4, 8$ мол.%. В качестве сырьевых материалов использовались H_3PO_4 , ZnO , AgNO_3 категории ХЧ. Варку стекла проводили в корундовых тиглях объемом до 100 мл в лабораторной электрической печи с карбидокремневыми нагревателями из расчета на 50 г стекла. Засыпку шихты в разогретый тигель проводили порциями на образующийся расплав, не допуская вспенивания и переливания,

после чего тигель закрывался крышкой. Варка велась при температуре 1200°C с выдержкой в течение двух часов. Стекло выработывалось в подогретую металлическую форму. Отливки стекол отжигались при 325°C в течение 4 часов, после чего посредством шлифовки и полировки изготавливались образцы в виде плоскопараллельных пластин.

Температуры стеклования и кристаллизации синтезированных стекол были определены с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые ДСК приведены на рис. 1а. При увеличении концентрации серебра наблюдается тенденция к снижению температуры стеклования T_g от 425°C для образца без серебра до 362°C для состава с 8 мол.% Ag_2O . Изменения теплофизических свойств можно объяснить введением легкоплавкого оксида серебра, выступающего в качестве модификатора сетки фосфатного стекла и снижающего температуру стеклования. В то же время плотность стекол, определенная методом гидростатического взвешивания, повышается с увеличением содержания серебра от $3,13 \text{ г/см}^3$ для матрицы до $3,60 \text{ г/см}^3$ для образца с максимальным содержанием серебра.

Исследование структуры синтезированных стекол проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеивания (КР) света с помощью системы ИНТЕГРА СПЕКТРА (аргоновый лазер на длине волны 488 нм, сфокусированный в пятно диаметром около 2 мкм через объектив Olympus 100X, NA 0,7). На спектрах КР синтезированных стекол (рис. 1б) видно, что введение серебра приводит существенно влияет на колебательные резонансы в фосфор-кислородных связях. Так, с увеличением концентрации оксида серебра в стекле уширяется полоса с максимумом при 713 см^{-1} , а для состава с максимальным содержанием серебра в пике при $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ выделяются три резонанса с появлением дополнительных полос при 1007 и 1058 см^{-1} . Полоса

при $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ соответствует симметричным колебаниям мостиковой связи P-O-P, а уширение полосы в область высоких частот характерно для пирофосфатных группировок с повышенной степенью структурной деполимеризации. Полоса при 1200 см^{-1} соответствует симметричным колебаниям связи O-P-O с двумя мостиковыми кислородами в тетраэдрах Q^2 , а ее смещение в область низких частот с появлением полос при 1007 и 1058 см^{-1} говорит о наличии в структуре стекла терминальных группировок Q^1 (с одним мостиковым кислородом) [3]. Таким образом, введение в состав цинкфосфатного стекла оксида серебра в концентрации до 8 мол.% приводит к появлению фосфор-кислородных тетраэдров с одним мостиковым кислородом и процессу деполимеризации сетки фосфатного стекла.

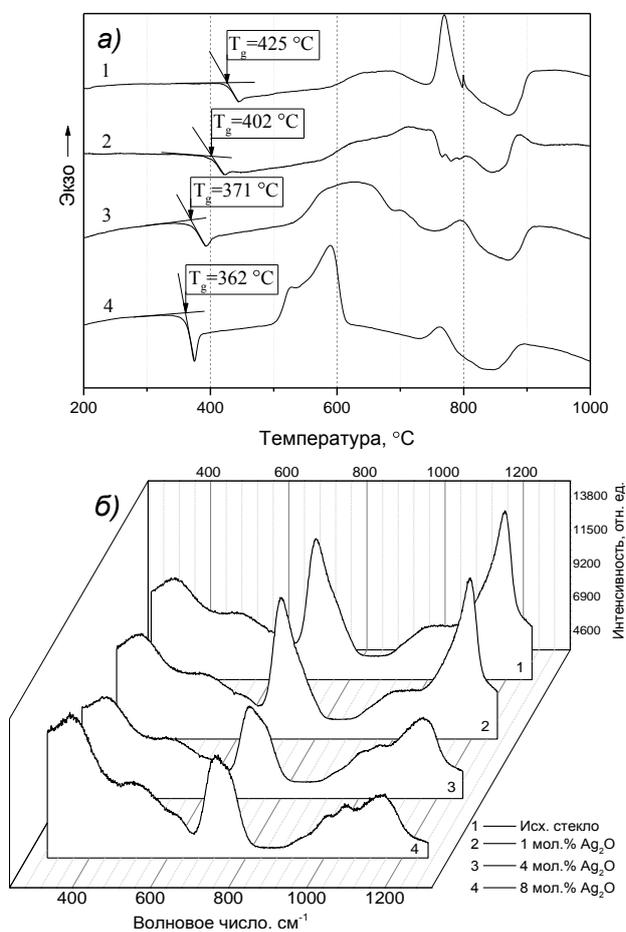


Рис. 1 а) Кривые ДСК, б) Спектры КР синтезированных стекол. (1 – без Ag_2O , 2, 3, 4 – сод. 1, 4, 8 мол.% Ag_2O)

При изучении образцов содержащих катионы серебра стекол, термообработанных при температурах $340\text{--}450^\circ\text{C}$, была обнаружена поверхностная кристаллизация, проявлявшаяся в желтой окраске поверхности стеклянных пластин. Рентгенофазовый анализ (РФА) поверхности образца с 8 мол.% Ag_2O (рис. 2а) показал наличие пиков, соответствующих кристаллическим фосфатам цинка и оксидам серебра.

Спектры поглощения синтезированных стекол были записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-

3600 со спектральным разрешением в 1 нм в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм . Край фундаментального поглощения для всех образцов стекол лежал в области 280 нм . Поглощение в видимой области после серии термообработок в диапазоне $340\text{--}450^\circ\text{C}$ обнаружено не было. Отсутствие поглощения в видимой области, характерного для наночастиц серебра, формирующихся в стеклах при термообработке, говорит о том, что независимо от проведенных термообработок серебро в синтезированных стеклах содержится в виде ионов или нанокластеров, полосы поглощения которых находятся в ближней УФ области и перекрываются с краем фундаментального поглощения стекла.

Для изучения характера формирования люминесцирующих центров в цинкфосфатных стеклах на спектрально-аналитическом комплексе на базе монохроматора/спектрографа SOLAR MS3504i были измерены спектры люминесценции при возбуждении на 260 и 300 нм .

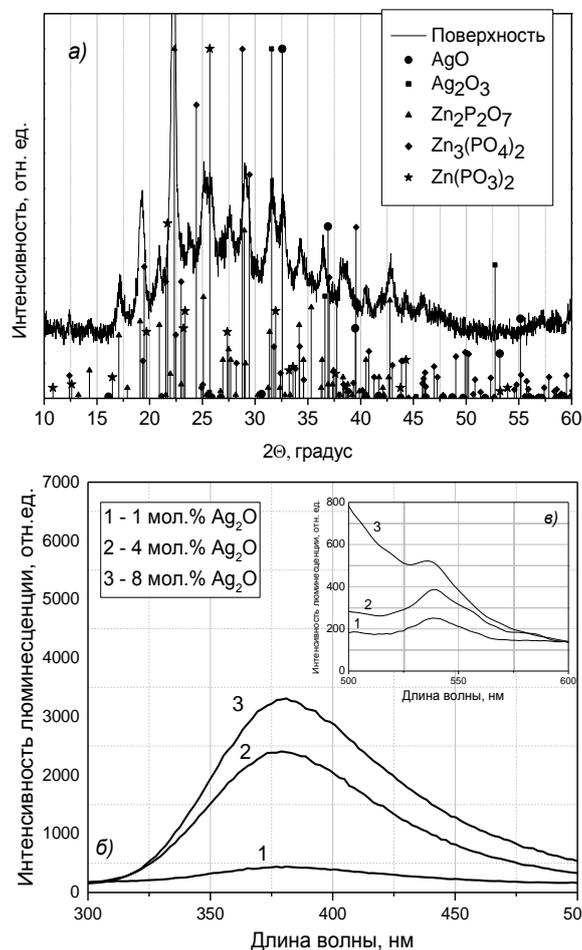


Рис. 2 а) Рентгенограмма поверхности стекла с 8 мол.% Ag_2O , термообработанного при 450°C , б) Спектры люминесценции синтезированных стекол $\lambda_{\text{возб.}} = 260 \text{ нм}$ и в) $\lambda_{\text{возб.}} = 300 \text{ нм}$ (1, 2, 3 – сод. 1, 4, 8 мол.% Ag_2O),

На рис. 2б представлены спектры люминесценции стекол при возбуждении на длине волны 260 нм . Увеличение содержания серебра приводит к увеличению интенсивности полосы с максимумом при 380 нм . Спектры люминесценции, записанные при возбуждении на 300 нм (рис. 2в) демонстрировали схожую тенденцию: с

увеличением концентрации Ag_2O увеличивалась интенсивность полосы с максимумом при 530 нм. Известно, что полоса люминесценции при 380 нм соответствует люминесценции ионов серебра Ag^+ , в то время как полоса при 530 нм – димерным кластерам серебра $(\text{Ag}_2)^{2+}$ [4]. Таким образом, можно предположить, что в синтезированных цинкфосфатных стеклах серебро преимущественно находится в виде ионов Ag^+ , так как интенсивность полосы при 380 нм во много раз превышает таковую на 530 нм. При этом термообработка образцов синтезированных стекол в диапазоне 340–450°C не привела к значительным изменениям в спектрах люминесценции, что говорит о стабильности формирующихся в подобных стеклах люминесцентных центров.

Полученные результаты, демонстрирующие особенности структуры и спектрально-люминесцентных свойств цинкфосфатных стекол, позволяют сделать предварительное заключение о перспективности их применения для поверхностной и объемной лазерной модификации. Низкая температура стеклования вместе с высокой

плотностью, оптической однородностью и сравнительно высокой концентрацией ионов серебра позволят формировать лазерным излучением в объеме стекла стабильные люминесцентные центры, которые могут быть использованы для записи сложных люминесцирующих профилей, изображений, цифровой информации. В свою очередь, возможность поверхностной кристаллизации подобных стекол с выделением кристаллической фазы, содержащей серебро, может представлять интерес для формирования лазерным пучком планарных структур (точек, каналов, решеток) с особыми спектрально-люминесцентными свойствами.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры Химической технологии стекла и ситаллов доц. Голубеву Н.В. и асс. Игнатъевой Е.С. за выполнение рентгенофазового анализа и 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).

Попова Виктория Витальевна, студентка 4 курса факультета технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов 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., инженер лаборатории лазерного наноструктурирования стекла кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Липатьев Алексей Сергеевич, к.х.н., инженер лаборатории лазерного наноструктурирования стекла кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Лотарев Сергей Викторович, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Литература

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. Royon A. *et al.* Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium // *Advanced materials*. – 2010. – Т. 22. – №. 46. – С. 5282-5286.
3. Baia L. *et al.* Structural properties of silver nanoclusters–phosphate glass composites // *Vibrational spectroscopy*. – 2007. – Т. 43. – №. 2. – С. 313-318.
4. 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. – №. 2. – С. 238-249.

*Popova Victoria Vitalievna, Vetchinnikov Maxim Pavlovich, Shahgildyan Georgiy Yurievich, Lipatiev Alexey Sergeevich, Lotarev Sergey Victorovich, Sigaev Vladimir Nikolaevich**

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

* e-mail: vlad.sigaev@gmail.com

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ZINC-PHOSPHATE SILVER GLASSES

Abstract

The paper presents the results of a study of zinc phosphate glasses with different content of silver. Dependences of structural features, thermal and spectral-luminescent properties on the silver concentration have been revealed. It has been found, that increase of silver content in glass up to 8 mol.% doesn't lead to the concentration decay of glass luminescence. The results demonstrate the prospect of further research of these glasses including bulk and surface laser modification for the potential applications in nanophotonics and data storage.

Key words: phosphate glass, silver nanoclusters, silver nanoparticles, crystallization, luminescence, Raman spectroscopy.

УДК 621.35.035: 666.654

Н.А. Попова, Е. С. Копаева*

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

* e-mail: kopaeva.evgenya@yandex.ru

КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ТВЕРДОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В работе представлены результаты исследований по получению твердых электролитов из диоксида циркония, допированного РЗЭ. Рассмотрены технологические особенности получения наноструктурированных порошков $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = Sm, Ho$), методом гетерофазного обратного соосаждения. Исследованы физико-химические свойства диоксида циркония с разными концентрациями допирующего элемента, измерено удельное электросопротивление и изучено влияние температуры обжига на керамические свойства образцов.

Ключевые слова: диоксид циркония, твердый электролит, обратное соосаждение, ионная проводимость.

Твердые растворы на основе диоксида циркония характеризуются крайне высокой кислородной подвижностью, что позволяет использовать его в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах. Такой электролит предназначен для электролизеров, топливных элементов, которые работают при температуре порядка 1000-1200°C. В этом случае весьма важен выбор составов керамики, обеспечивающих фазовую и структурную стабильность в данной области температур.[1,2]

Решение задачи преобразования химической энергии топлива в электрическую требует новых технологий получения морфологически однородных, высокочистых, плотных керамических материалов.

В настоящее время исследования в этой области направлены на совершенствование структуры материалов, с целью улучшения свойств, главным образом физико-механических, термомеханических, снижения температуры спекания, а так же, с целью расширения области применения материалов на основе диоксида циркония. [3]

Цель данной работы: получение плотной керамики на основе диоксида циркония допированного оксидом гольмия и оксидом самария.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- синтез твердого раствора диоксида циркония, допированного оксидом гольмия и самария с, флюоритовой структурой;
- изучение влияния температуры обжига на спекаемость материала в зависимости от концентрации допирующего РЗЭ;
- исследование физико-химических свойств полученных образцов.

Полученные образцы были исследованы методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа.

Все полученные образцы, согласно рентгенофазовому анализу являются однофазными и обладают структурой флюорита. При уточнении параметров элементарной ячейки полученных образцов квазидвойных твердых растворов по методу Ритвелда было показано, что при увеличении концентрации допирующих элементов параметры кристаллической решетки линейно изменяются в соответствии с законом Вегарда (таблица. 1).

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (R- Sm, Ho) :

| Допирующий РЗЭ | Концентрация РЗЭ, масс. % | Параметры решетки a, Å |
|----------------|---------------------------|------------------------|
| Sm | 5 | 5,1071 |
| | 10 | 5,1130 |
| | 15 | 5,1189 |
| Ho | 10 | 5,1081 |
| | 15 | 5,1078 |

В целях изучения влияния температуры обжига на спекание, фазовый состав и микроструктуру керамики, его проводили в воздушной среде при температурах 1500°C, 1550°C, 1600°C, 1650°C с выдержкой при конечной температуре 3 часа.

С повышением температуры обжига, а так же при увеличении концентрации допирующего элемента спекании керамики улучшается. Наблюдается значительная усадка, увеличение плотности, снижение открытой пористости. Это характерно для составов с гольмием и для составов с самарием.

Таблица 2. Физико-химические характеристики обожженных образцов

| Допирующий элемент | Концентрация допирующего элемента, масс. % | 1500°C | | | 1550°C | | | 1600°C | | | 1650°C | | |
|--------------------|--|--------|------|----------------------------|--------|------|----------------------------|--------|------|----------------------------|--------|------|----------------------------|
| | | l, % | П, % | ρ , г/см ³ | l, % | П, % | ρ , г/см ³ | l, % | П, % | ρ , г/см ³ | l, % | П, % | ρ , г/см ³ |
| Sm | 5 | 24,2 | 0 | 5,35 | 24,5 | 0 | 5,36 | 24,7 | 0 | 5,40 | 24,8 | 0 | 5,45 |
| | 10 | 24,0 | 1,8 | 5,40 | 24,7 | 0 | 5,45 | 24,8 | 0 | 5,50 | 24,9 | 0 | 5,65 |
| | 15 | 24,0 | 4 | 5,32 | 24,8 | 0 | 5,52 | 25,0 | 0 | 5,58 | 25,1 | 0 | 5,72 |
| Ho | 10 | 25,0 | 2,3 | 5,40 | 25,2 | 2,0 | 5,42 | 25,5 | 0 | 5,62 | 25,6 | 0 | 5,75 |
| | 15 | 25,1 | 2,0 | 5,50 | 25,5 | 1,3 | 5,61 | 26,0 | 0 | 5,75 | 26,2 | 0 | 5,80 |

Исходя из данных об открытой пористости образцов следует, что температура 1500°C, 1550°C не достаточна, чтобы спечь плотную керамику.

Для составов, где допирующий элемент самарий с увеличением концентрации и температуры обжига от 1500-1600 прочность растет от 200 до 300 МПа, а при 1650 происходит падении, так как происходит рост кристаллов. В составах, где допирующий элемент гольмий наблюдается также зависимость только изменение концентрации оксида гольмия на прочность не влияет. Зависимость прочности от температуры обжига представлена на рис. 2 – 3.

Зависимость прочности от температуры обжига

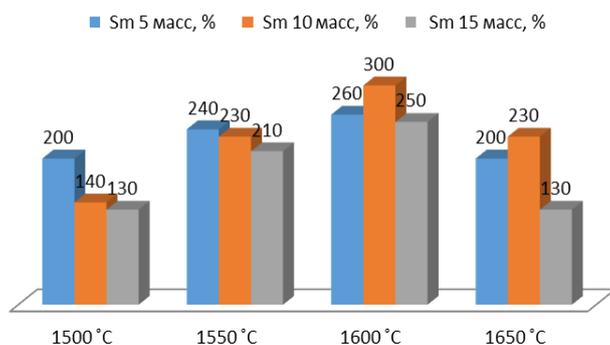


Рис. 1. Зависимость прочности от температуры обжига

Зависимость прочности от температуры обжига

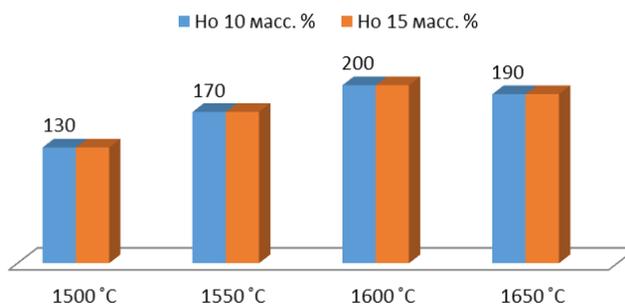


Рис.2. Зависимость прочности от температуры обжига

Полученные температурные зависимости удельной электропроводности показывают, что по мере увеличения содержания легирующих оксидов самария и гольмия в ZrO₂ электропроводность керамики уменьшается.

Наиболее высокие значения электропроводности наблюдаются у образцов ZrO₂(5 масс.% Sm₂O₃) и ZrO₂(10 масс.% Ho₂O₃). Таким образом анионный характер проводимости твердых растворов диоксида циркония позволяет использовать его в качестве твердых электролитов, а именно это электролизеры, теплоэлектрогенераторы, топливные элементы.

Таблица 3. Удельная электропроводность керамики на основе ZrO₂ от концентрации легирующего оксида

| Температура, °C | σ керамики на основе ZrO ₂ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ | | | |
|-----------------|---|-------|---|-------|
| | Содержание Sm ₂ O ₃ , масс.% + добавка 10 масс.% Sc ₂ O ₃ | | Содержание Ho ₂ O ₃ , масс.% + добавка 10 масс.% Sc ₂ O ₃ | |
| | 5 | 10 | 10 | 15 |
| 550 | 0,02 | 0,004 | 0,005 | 0,002 |
| 600 | 0,04 | 0,01 | 0,008 | 0,003 |
| 650 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,005 |
| 700 | 0,09 | 0,05 | 0,04 | 0,012 |
| 750 | 0,11 | 0,08 | 0,05 | 0,018 |
| 800 | 0,21 | 0,06 | 0,09 | 0,065 |

Копеева Евгения Сергеевна, магистрант 1 курса факультета Технология неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Попова Нелли Александровна, к.т.н., ст. преподаватель кафедры Технология неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

- 1.Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
- 2.Бакунов В.С., Балкевич В.Л. и др. Керамика из высокоогнеупорных окислов. – М.: Металлургия, 1977. – 304 с.
- 3.А.Н. Волков, А.С. Липилин, Ю.С. Плинер, М.Р. Бураков. Твердые электролиты с кислородной проводимостью и их практическое использование в металлургии. Обзорная информация. - Москва: Центральный научно-исследовательский институт экономики и информации цветной металлургии. 1990. – Выпуск 1– 59 с.

*Kopaeva Evgenya Sergeevna**, *Popova Nelly Aleksandrovna***

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

* e-mail: kopaeva.evgenya@yandex.ru ** e-mail: popova@rctu.ru

A COMPOSITE CERAMICS OF ZIRCONIA FOR SOLID ELEMENTS

Abstract. The paper presents the results of investigations to obtain solid electrolytes of zirconia doped with REE. The technological features of preparation of nanostructured powders Zr_{1-x}R_xO_{2-δ} (R = Sm, Ho), heterophase reverse coprecipitation method. The physico-chemical properties of zirconia with different concentrations of the doping element, measured resistivity and studied the effect of the firing temperature on the properties of ceramic samples.

Key words: zirconia solid electrolyte, the reverse precipitation, ion conductivity.

УДК 666.3-16

Д. Н. Протасов*, Р. И. Герасимов, Н. А. Макаров

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: krumu93@gmail.com

КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В настоящей работе рассматривается получение керамоматричных композиционных материалов в системе « α - Al_2O_3 – эвтектическая добавка – углеродные нанотрубки». Рассмотрено влияние углеродных нанотрубок и их распределение в материале матрицы на спекание и свойства керамики. Исследовано влияние содержания эвтектической добавки на микроструктуру и процесс спекания. Выявлены основные направления работы для получения композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: керамический композиционный материал, керамика, оксид алюминия, углеродные нанотрубки, добавки эвтектического состава, корунд.

Несомненно, керамика занимает важное место среди других конструкционных материалов, так как обладает высокими показателями прочности и сохраняет таковые при значительных температурах, что определяет их применение во многих отраслях промышленности. Однако возможность использования этого вида материала ограничена ввиду ряда недостатков – высокой хрупкости и низких показателей трещиностойкости. Нивелировать эти недостатки возможно с помощью создания композиционных материалов, упрочненных, например, популярным армирующим компонентом – углеродными нанотрубками (УНТ), обладающими высокими показателями модуля упругости и прочности.

Цель данной работы состоит в определении параметров технологического процесса получения функционального конструкционного керамического композиционного материала на основе α - Al_2O_3 , обладающего улучшенными физико-механическими свойствами, такими как механическая прочность, трещиностойкость. Помимо этого, поставлена задача по увеличению энергоэффективности процесса синтеза керамики путем введения добавок эвтектического состава, снижающих температуру спекания.

Керамика на основе α -модификации оксида алюминия (далее корунд) широко распространена и подробно изучена на сегодняшний день. Разработано и опубликовано большое количество работ по получению плотной керамики как иностранными, так и российскими коллегами, например [1, 2]. Методом искрового плазменного спекания иностранными исследователями были получены материалы, обладающие достаточно высокими значениями коэффициента трещиностойкости, на уровне $6,6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [2]. Кроме того, российскими коллегами синтезирован материал, значение коэффициента трещиностойкости которого близко к $9,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [3]. Помимо указанного способа, материалы в системе «корунд – УНТ» можно получать, проводя обжиг в вакууме. Такой метод является менее затратным, чем

высокоэнергетический способ искрового плазменного спекания. Однако, считается, что получение материала с большим содержанием УНТ данным методом затруднено, так как присутствие в материале нанотрубок препятствует уплотнению.

В качестве исходного сырья использовали гидроксид алюминия, оксиды цинка, кремния и магния классификации не ниже «х.ч.», а так же карбонат кальция. Материал матрицы получали путем смешения гидроксида алюминия с добавкой оксида магния в барабанном смесителе в водной среде. Получившуюся суспензию высушивали при температуре $85 \text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливали при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Материал добавки эвтектического состава подготавливался в соответствии с методикой, указанной в [4].

В качестве армирующего компонента использовали многослойные УНТ, полученные в РХТУ им. Д.И. Менделеева методом осаждения метана на катализаторе при температуре $950\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Диаметр нанотрубок варьировался в интервале от 3 до 9 нм; зольность составляла не более 5%. Следует отметить, что использование многослойных нанотрубок является более целесообразным, нежели однослойных, ввиду их большей сохранности. Диспергировались УНТ в ультразвуковой ванне в среде этанола.

Пресс-порошок приготавливали путем смешения всех трех компонентов в шаровой мельнице в среде этанола в течение не менее 8 ч. Полученная суспензия была высушена на воздухе при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве временной технологической связки использовали 5 мас. % раствор поливинилового спирта, который удаляли из полуфабриката термическим способом при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Образцы формовали методом полусухого прессования при давлении 100 МПа.

Обжиг проводили в вакуумной шахтной печи по нескольким режимам с изотермической выдержкой 2 ч при температурах 1500, 1550 и 1600 $^\circ\text{C}$.

Разрежение внутри камеры печи составляло порядка 10^{-5} Па.

После обжига на образцах измеряли линейную усадку, среднюю плотность, открытую пористость, предел прочности при изгибе и коэффициент трещиностойкости. Данные показатели образцов, обожженных при температуре 1600 °С, сведены в табл. 1.

Следует отметить, что повышение содержания добавки эвтектического состава, образующей жидкую фазу в процессе спекания, уменьшает

открытую пористость, увеличивает величину средней плотности и линейной усадки, что может указывать на интенсификацию и улучшение процесса спекания. Интересным остается тот факт, что присутствие УНТ не только не ухудшает процесс спекания, а, наоборот, позволяет добиться более высокого уровня керамических свойств. В настоящее время синтезирована керамика, обладающая средним коэффициентом интенсивности напряжений в 5,2 МПа·м^{1/2}. Исследования, с целью повышения уровня свойств, будут продолжены.

Таблица 1 – Характеристики материалов в системе «корунд – добавка – УНТ»

| Состав | Линейная усадка, % | ρ_0 , г/см ³ | P_0 , % | $\sigma_{изг}$, МПа | K_{Ic} , МПа·м ^{1/2} |
|---------------------------------|--------------------|------------------------------|-----------|----------------------|---------------------------------|
| Корунд – добавка 4 мас. % | 19,2 | 3,49 | 12,8 | 210 | 2,8 |
| Корунд – добавка 5 мас. % | 23,0 | 3,72 | 0,5 | 225 | 3,1 |
| Корунд – добавка 4 мас. % – УНТ | 25,0 | 3,71 | 0,7 | 220 | 4,7 |
| Корунд – добавка 5 мас. % – УНТ | 25,3 | 3,72 | 0,3 | 240 | 5,2 |

Протасов Дмитрий Николаевич, магистрант 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Герасимов Руслан Ильич, аспирант кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

Литература

- 1.Зараменских К.С. Получение углеродных нанотрубок и армированных керамических композитов: дис. ... к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 166 с.
- 2.Yamamoto G. Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composite Materials // Composites and Their Properties. 2012. V. 5. № 23. P. 483 – 502.
- 3.Федосова Н.А., Файков П.П., Попова Н.А., Кольцова Э.М., Жариков Е.В. Керамический композиционный материал с углеродными нанотрубками, полученный по технологии искрового плазменного спекания // Стекло и керамика. 2015. № 1. С. 14 – 17.
- 4.Макаров Н.А. Керамика на основе Al₂O₃ и системы Al₂O₃ – ZrO₂, модифицированная добавками эвтектических составов: дис. ... д. т. н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 394 с.

*Protasov Dmitry Nikolaevich**, *Gerasimov Ruslan Il'ich*, *Makarov Nikolaj Alexandrovich*

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

* e-mail: krumu93@gmail.com

ALUMINA BASED CERAMIC COMPOSITES

Abstract

In this research the fabricating of the ceramic matrix composites “alumina – eutectic sintering aid – carbon nanotubes” was studied. The influence of carbon nanotubes and their distribution in the matrix on sintering process and material properties was studied. The impact of eutectic sintering aid content on microstructure and sintering process was researched. The main fields of the future researches with the aim to obtain the material characterized with a very high level of the mechanical properties were find out.

Keywords: ceramic composite, ceramic, alumina, carbon nanotubes, eutectic aids, corundum.

УДК 666.1.039.2

Е.Г. Пузанова*, Д.А. Мартюхова, В.Н. Сигаев, Е.Е. Строганова, В.И. Савинков

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* e-mail: lenapuzanova.puzanova@yandex.ru

ИОНООБМЕННОЕ УПРОЧНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СИТАЛЛОВ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

В данной работе представлены результаты исследования возможности повышения механических характеристик оптически прозрачных ситаллов литийалюмосиликатной системы при сохранении оптических свойств. В результате упрочнения методом низкотемпературного ионного обмена в расплаве соли KNO_3 удалось повысить прочность и микротвердость прозрачного ситалла при незначительном снижении светопропускания в видимой области.

Ключевые слова: оптические прозрачные ситаллы, упрочнение, низкотемпературный ионный обмен

Оптические ситаллы литийалюмосиликатной системы давно и успешно применяются в астрооптике, системах управления высокоскоростными аппаратами и бытовых электрических приборах благодаря уникальному сочетанию высокого светопропускания и термостойкости. Подобные характеристики подходят для использования их в системах остекления специальных транспортных средств, однако в этом случае более важными характеристиками становятся механические свойства.

Традиционными способами повышения прочности ситаллов является модифицирование состава и/или режима кристаллизации с целью увеличения содержания в нем кристаллической фазы. Однако, как правило, это приводит к снижению светопропускания материала. В таком случае следует использовать методы упрочнения, такие как ионный обмен, позволяющие улучшить механические свойства и сохранить оптические характеристики исходного материала.

Из технологии стекла известно, что ионообменная обработка позволяет повысить прочность листового стекла более чем в 3 раза, а некоторые исследования в области упрочнения стеклокристаллических материалов свидетельствуют о возможности повышения прочности в полтора-два раза[1,2]. Однако, ионообменная обработка стеклокристаллических материалов имеет определенную специфику: в процессе упрочнения принимают участия как остаточная стеклофаза, так и кристаллическая фаза. В результате в поверхностном слое могут резко измениться показатель преломления и коэффициент термического расширения каждой из них, что приведет к снижению светопропускания и изменению термических свойств[2].

По литературным данным, метод ионного обмена более эффективен при упрочнении стеклокристаллических материалов, чем другие методы повышения прочностных характеристик материалов.

Таким образом, задачей настоящего исследования является выявление возможности повышения прочности литийалюмосиликатных ситаллов на примере промышленного оптического Атроситалла и материала с нулевым коэффициентом термического расширения, разработанного на кафедре стекла (ЛБС) методом низкотемпературного ионного обмена, без значительного ухудшения оптических характеристик.

В состав Атроситалла входят следующие компоненты (масс. %): 66,2 SiO_2 , 21,9 Al_2O_3 , 3,04 Li_2O , 0,4 Na_2O , 3,0 K_2O , 4,25 TiO_2 , в состав ЛБС: 53,3 SiO_2 , 23,5 Al_2O_3 , 10 P_2O_5 , 4,75 Li_2O , 2,4 TiO_2 , 1,6 ZrO_2 , 0,3 CaO , 1,2 MgO , 1,75 BaO , 0,5 ZnO , 0,7 As_2O_3 , 1,0 Sb_2O_3 , основная кристаллическая фаза - алюмосиликат лития со структурой β -кварца, размер кристаллов не более 0,4 мкм.

Для проведения ионообменной обработки использовали: штабики с размерами 40,0·5,0·3,5 мм отшлифованные и отполированные со всех сторон на машине HitechEuropeAPseries, электрическую печь с автоматическим регулированием температуры, камера которой была заполнена калиевой селитрой. Образцы для обработки закрепляли в металлическом держателе, и помещали в холодную печь выше поверхности соли. Затем поднимали температуру до заданной, погружали в солевой расплав вместе с держателем. Температура обработки составляла 460°C, 480°C и 500°C, длительность выдержки 1 час.

Прочность при трехточечном изгибе измеряли с помощью разрывной машины Shinadzu AGS-X, микротвердость – на микротвердомере HVS-1000, шероховатость поверхности - на профилометре модели 130, оптическое пропускание в видимой области - на спектрофотометре Shimadzu UV-3600.

На первом этапе исследований была проведена ионообменная обработка образцов промышленного оптического ситалла с известными прочностными и оптическими свойствами по трем режимам. Результаты ионного обмена оценивали по изменению качества поверхности, микротвердости и

прочности образцов (Таблица 1). Качество поверхности образцов можно выразить с помощью набора параметров, из которых складывается класс механической обработки. Оказалось, что в результате ионного обмена качество поверхности материала ухудшается: средние размеры, частота распределения и высота неровностей растут и, соответственно снижается класс чистоты обработки. Однако зависимость размеров и распределения неоднородностей на поверхности от температуры нелинейная. В результате обработки при температуре 480°C класс шероховатости поверхности снижается незначительно, тогда как при более низкой и более высокой температурах наблюдается снижение класса обработки на две единицы.

Микротвердость и прочность материалов, обработанных в расплаве нитрата калия, увеличилась, однако и здесь наблюдается нелинейная зависимость свойств от температуры. Максимальные значения механических характеристик достигнуты при температуре обработки 480°C, а при увеличении температуры на 20°C дальнейшего роста прочности и микротвердости не происходит.

На втором этапе исследований для стекла и ситалла ЛБС применили ионообменную обработку при температуре 480°C и определили шероховатость поверхности, микротвердость и прочность материалов (Таблица 2)

Таблица 1. Влияние режима упрочнения на свойства Астроситалла

| Режим обработки | Шероховатость поверхности | | | | | | Микротвердость, МПа | Прочность, МПа |
|-----------------|---------------------------|---------|-----------|---------|--------|-------|---------------------|----------------|
| | Ra, мкм | Rz, мкм | Rmax, мкм | Sm, мкм | S, мкм | Класс | | |
| Исходный | 0,0339 | 0,348 | 0,574 | 31,5 | 9,44 | 12a | 730±6 | 120±35 |
| 460°C | 0,140 | 1,28 | 1,48 | 48,8 | 13,4 | 10a | 1130±40 | 140±35 |
| 480° | 0,0428 | 0,400 | 0,623 | 24,4 | 8,48 | 11в | 1190±85 | 255±35 |
| 500°C | 0,125 | 0,980 | 1,79 | 62,7 | 11,8 | 10б | 930±18 | 215±35 |

Таблица 2. Влияние ионообменной обработки на свойства ситалла ЛБС

| Режим обработки | Шероховатость поверхности | | | | | | Микротвердость, МПа | Прочность, МПа |
|-----------------|---------------------------|---------|-----------|---------|--------|-------|---------------------|----------------|
| | Ra, мкм | Rz, мкм | Rmax, мкм | Sm, мкм | S, мкм | Класс | | |
| Исходный | 0,0432 | 0,400 | 0,623 | 24,3 | 8,50 | 11в | 1027±100 | 128±20 |
| 480°C | 0,276 | 2,7 | 3,90 | 58,4 | 14,9 | 9a | 1215±93 | 151±30 |

В результате обработки ЛБС-стекло растрескалось и частично потеряло прозрачность, что, скорее всего, вызвано внедрением большого количества катионов калия в поверхностный слой и низкой скоростью релаксационных процессов, поскольку температура стеклования для него составляет 660°C.

Прочностные характеристики ЛБС-ситалла выросли, но не столь значительно, как в случае Астроситалла. При этом шероховатость поверхности, как и у Астроситалла, ухудшилась на два класса.

Причины наблюдаемых изменений параметров материалов в результате проведения ионного обмена на его поверхности могут быть следующими. При температуре 460°C происходит внедрение катионов калия K^+ (1,33Å) в поверхность стеклокристаллического материала и замена ими катионов натрия Na (0,95Å) в остаточной стеклофазе и лития Li^+ (0,60Å) в кристаллической фазе. Ионный обмен между катионами, закрепленными в структуре аморфного стекла, и расплавом протекает интенсивнее, чем между расплавом и

кристаллической структурой, и таким образом области возникающих в поверхностном слое стеклокристаллического материала напряжений распределяются неравномерно. Возможно, интенсивность ионного обмена при повышении температуры увеличивается, и возникающие напряжения служат причиной возникновения большого количества дефектов и неоднородностей, которые, в свою очередь, приводят к снижению класса обработки, микротвердости и прочности материала.

Процесс замены ионов лития на калий в составе ЛБС затрагивает и стекловидную и кристаллическую фазы, но протекает менее интенсивно, чем в Астроситалле, и для уточнения возможностей повышения прочности следовало бы провести ионный обмен при более высокой температуре

Визуально у ситалла ЛБС, так же как и у исходного стекла, заметно уменьшилось светопропускание, чего не наблюдалось после обработки Астроситалла по всем трем режимам. С исходного и упрочненного при 480°C образцов Астроситалла были сняты спектры

светопропускания в видимой области (рис. 1). Полученные спектры свидетельствуют о том, что светопропускание Астроситалла растет по мере увеличения длины волны и на границе видимой и ИК- областей достигает 92% у исходного образца и 89% - после ионного обмена. В целом, для всего видимого диапазона величина светопропускания выше 70 %, что соответствует основным требованиям, предъявляемым к оптически прозрачным материалам.

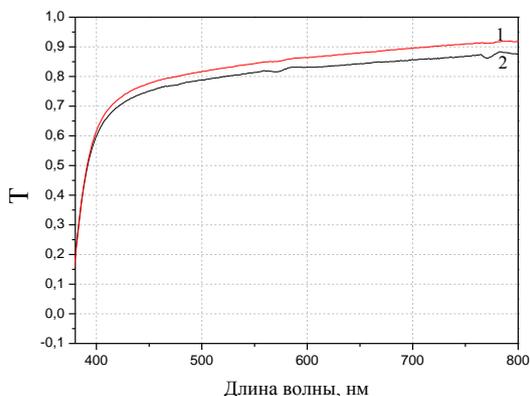


Рис. 1. Влияние режима ионнообменной обработки на светопропускание Астроситалла:

1-исходный, 2 – после ионнообменной обработки при 480°C

Таким образом, в результате исследования показана возможность ионнообменного упрочнения прозрачных ситаллов литийалюмосиликатной системы. Показано, что Астроситалл, в составе которого присутствуют катионы лития и натрия, в результате ионнообменной обработки в расплаве нитрата калия достигает прочности 255 ± 35 МПа, что в два раза превышает исходное значение. Для ситалла ЛБС, содержащего катионы лития, не удалось существенно повысить прочность, к тому же в результате ионного обмена существенно ухудшились его оптические характеристики.

Дальнейшие исследования будут направлены на выяснение механизма ионного обмена стеклокристаллических материалов, содержащих разные щелочные катионы и разработке режима повышения прочности, позволяющего сохранить их оптические характеристики.

Пузанова Елена Геннадьевна, студентка кафедры ХТСиС РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Мартюхова Дарья Алексеевна, аспирантка кафедры ХТСиС РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Строганова Елена Евгеньевна, к.т.н., доцент 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 им. П.Д. Саркисова

Литература

1. Karolina Łączka, Katarzyna Cholewa-Kowalska. Glass-ceramics of LAS (Li₂O–Al₂O₃–SiO₂) system enhanced by ion-exchange in KNO₃ salt bath // Journal of Non-Crystalline Solids, 2015. - P.90-97
2. Ackerman R.G., Karstetter B.R. Potassium ion-exchange on surface of β-spodumene // US Patent.-1978.-4 074 993

Puzanova Elena Gennad'evna, Martiukhova Darya Alekseevna, Sigaev Vladimir Nikolaevich, Stroganova Elena Evgen'evna, Savinkov Vitaliy Ivanovich.*

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

* e-mail: lenapuzanova.puzanova@yandex.ru

ION-EXCHANGE STRENGTHENING OF OPTICAL GLASS-CERAMICS LAS SYSTEM

Abstract

In this work presents the results of a study the possibility of increasing the mechanical characteristics of optically transparent glass ceramics lithium aluminum silicate system while maintaining the optical properties. As a result, low-temperature hardening by ion exchange KNO₃ molten salt has improved strength and micro-hardness transparent glass-ceramic with a slight decrease in light transmission in the visible region.

Key words: optical transparent glass-ceramics, strengthening, low-temperature ion-exchange

УДК 666.3.015.4

О.И. Родимов*, Н.А. Макаров

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: olegrodimov468@gmail.com

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Показано, что железо, никель и кобальт смачивают частицы карбида кремния, а так же обладают высокой работой адгезии. За счет этого добавки металлов подгруппы железа позволяют повысить вязкость разрушения керамических материалов на основе карбида кремния, а так же снизить температуру их спекания путем реализации жидкофазного механизма. Кроме того, установлено, что при взаимодействии карбида кремния с расплавами железа, никеля и кобальта системе термодинамически выгоднее образовывать силициды металлов и свободный углерод в виде графита.

Ключевые слова: карбид кремния; конструкционная керамика; металлические добавки; железо; кобальт; никель.

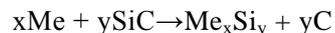
На современном этапе развития техники и технологий большое внимание уделяется разработке материалов, работающих в экстремальных условиях. Для их синтеза наибольшие перспективы имеют бескислородные тугоплавкие соединения – бориды, карбиды, нитриды, силициды переходных металлов, которые представляют собой основу для создания в XXI веке материалов, определяющих прогресс в технике. Наиболее широко используемым бескислородным материалом является карбид кремния. Керамика на его основе обладает значительной механической прочностью при высоких температурах и износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, сопротивлением окислению при температурах до 1500°C, химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, хорошими показателями твердости и теплопроводности

Однако, чтобы получить плотные изделия из карбида кремния, необходимы температуры, превышающие 2000 °C, что предопределяет ресурсо- и энергоемкость производства. Одним из методов снижения температуры спекания является реализация жидкофазного механизма за счет растворения-кристаллизации тех или иных компонентов твердой фазы в жидкой.

Одним из основных требований к механизму жидкофазного спекания является смачивание расплавом тугоплавкой фазы, а так же высокая работа адгезии. Среди металлов, смачивающих карбид кремния и имеющих высокую работу адгезии, для создания прочных контактов на границе SiC- металл, следует выделить подгруппу железа (Fe, Ni, Co). По данным авторов [1], краевой угол смачивания карбида кремния расплавами железа, никеля и кобальта составляют соответственно 43°, 65°, 73°. Работа адгезии,

приведенная в работе [2], составляет 3,05 и 2,49 Дж/м² для Fe и Ni соответственно. Экспериментальных данных по величинам работы адгезии в системе SiC-Co не найдено, однако, исходя из того, что кобальт принадлежит к подгруппе железа и занимает промежуточное положение между ними в Периодической системе элементов, на основе сравнительного метода М.Х. Карапетьянца можно предположить, что работа адгезии имеет промежуточное значение между величинами 3,05 и 2,49 Дж/м². Эти данные делают перспективным введение металлов в качестве связующего вещества для частиц SiC.

Высокая работа адгезии свидетельствует о том, что в зоне контакта, помимо физических сил (Ван-дер-Ваальса) существуют и силы химической связи. Таким образом, согласно авторам работы [3], карбид кремния реагирует с данными металлами, образуя различные силициды металлов и свободный углерод в виде графита по следующей суммарной реакции:



Последнее так же подтверждается термодинамическими расчетами, сделанными авторами [4] и показанными на рис.1. Как следует из представленных данных, поскольку энергия образования карбида кремния выше, чем силицида подгруппы железа, то термодинамически более вероятно образование силицидов, чем соответствующих карбидов.

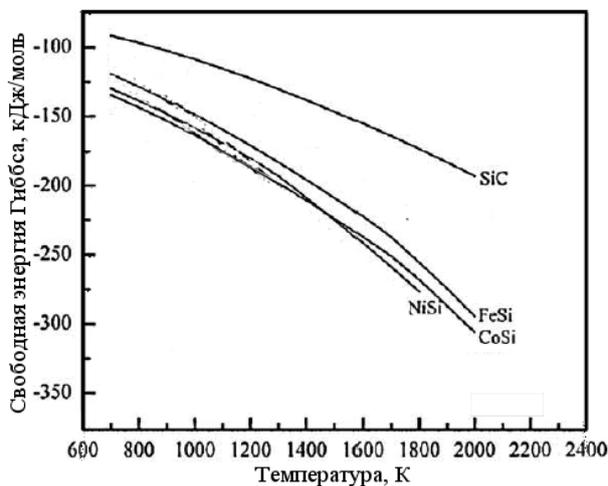


Рис. 1. Свободная энергия Гиббса образования карбида кремния и силицидов подгруппы железа

Исходя из вышесказанного, добавка металлов подгруппы железа является перспективной для создания конструкционной керамики с повышенной вязкостью разрушения и пониженной температурой спекания за счет реализации жидкофазного механизма спекания, с наличием в фазовом составе силицидов металлов и свободного углерода в виде графита.

Родимов Олег Игоревич студент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

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

Литература

1. K. Nogi, K. Ogimo. Wettability of SiC by Liquid Pure Metals // Trans. Jpn. Inst. Met. 1988. Vol. 29. № 9. P. 742-745.
2. Локтюшин В. А., Адаменко Н. А., Гуревич Л. М. Контактные взаимодействия в композиционных материалах: Учебное пособие. ВолгГТУ, Волгоград. 2003. 74 с.
3. G. W. Liu, M. L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone. Survey on wetting of SiC by molten metals (review) // Ceramics International. 2010. Vol. 36, Issue 4. P. 1177–1188.
4. O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Heselmann. Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991. 2412 p.

Rodimov Oleg Igorevich, Makarov Nikolay Aleksandrovich

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

* e-mail: email: olegrodimov468@gmail.com

CERAMIC BASED ON SILICIUM CARBIDE WITH ADDITIONS OF METALS OF THE IRON SUBGROUP

Abstract

The additive metals of the iron subgroup will increase the fracture toughness and to reduce the sintering temperature by implementing a liquid-phase mechanism. It is shown that iron, nickel and cobalt wets the particles of silicon carbide and have a high work of adhesion. By the reaction of silicon carbide with the molten iron, Nickel and cobalt, a system thermodynamically more favorable to form metal silicides and free carbon as graphite.

Keywords: silicium carbide; structural ceramic; metal additives; iron; cobalt; nickel.

УДК 666.266.51

Н.А. Рукавичкин¹, М.В. Воропаева², Е.С. Игнатьева¹, Н.В. Голубев¹, В.Н. Сигаев¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

²ОАО «ОНПП «Технология» Государственный научный центр РФ, Обнинск, Россия

* e-mail: elena_ign85@mail.ru

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТЕКЛЕ КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА С ДОБАВКОЙ TiO₂

Синтезированы стекла, отвечающие составу кордиерита, с использованием TiO₂ в качестве катализатора кристаллизации. Для этих стекол выявлена последовательность фазовых превращений. Установлено, что выделение кордиерита в этих стеклах протекает через образование промежуточных фаз: алюмотитаната и алюмосиликата магния, высокотемпературного кварца и сапфирина, а выделение шпинели не зафиксировано.

Ключевые слова: кордиеритовые ситаллы, фазовые превращения, TiO₂.

С момента выпуска первых изделий на основе кордиеритовых ситаллов прошло более 50 лет, однако интерес исследователей и производителей к этому классу стеклокристаллических материалов не ослабевает. Кордиеритовые ситаллы перспективны как радиопрозрачные материалы для создания средств радиосопровождения летательных аппаратов авиационной и ракетно-космической техники. Они в наибольшей степени отвечают жестким условиям эксплуатации. Кордиеритовые ситаллы имеют низкий ТКЛР, высокие температуру эксплуатации, механическую прочность, стабильность механических и диэлектрических свойств в широком диапазоне температур [1]. Однако данные, относящиеся к последовательности фазовых превращений в стеклах кордиеритового состава, до сих пор имеют противоречивый характер [2, 3]. Многообразие результатов по изучению кристаллизации стекол кордиеритового состава во многом обусловлено сложным многоступенчатым характером образования целевой фазы – кордиерита, сопровождающегося выделением значительного количества промежуточных метастабильных и стабильных фаз [4]. Целью настоящего исследования было выявление последовательности фазовых превращений стекла кордиеритового состава, содержащего в качестве катализатора ~ 11 мол. % TiO₂.

В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂ марок ч. или х.ч. Стекло состава 44,65SiO₂-30,37Al₂O₃-12,3MgO-12,95TiO₂ (масс.%) сварено при 1560°С в течение 2,5 ч в лабораторной электрической печи быстрого нагрева с хромит-лантановыми нагревателями. Нагрев исходных компонентов до температуры варки проводили в течение 5 ч. Варку осуществляли в корундовых тиглях емкостью 300 мл в окислительных условиях (на воздухе), с последующим отжигом при 690°С. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием термоанализатора STA-449 (Netzsch) для монолитов

стекла массой ~ 20 мг в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 5°С /мин до 1430°С в платиновых тиглях в токе аргона. Стекла термообработывали в печи Vario 200 (Zubler) и лабораторной электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями при поддержании температуры ±2°С. Рентгенофазовый анализ (РФА) термообработанных стекол осуществляли на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker, CuKα, никелевый фильтр) с использованием порошка стекла дисперсностью ~ 40 мкм в интервале углов 2θ = 10-70°. Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сравнения относительных интенсивностей брэгговских отражений на дифракционной кривой и соответствующих им межплоскостных расстояний с данными электронного каталога дифрактограмм.

Аморфность исходного стекла подтверждена рентгенографически (рис. 1). На рисунке 2 представлена кривая ДСК этого стекла, на которой присутствует, как минимум, три экзотермических и два эндотермических эффекта.

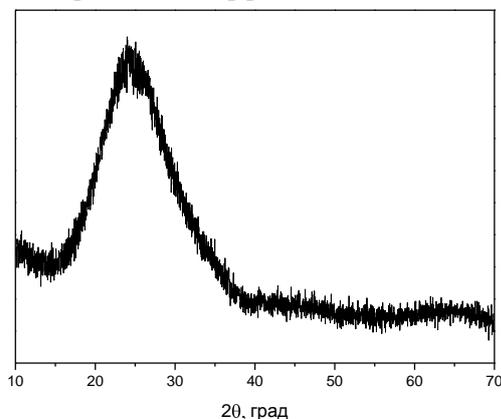


Рис. 1. Рентгенограмма порошка исходного стекла.

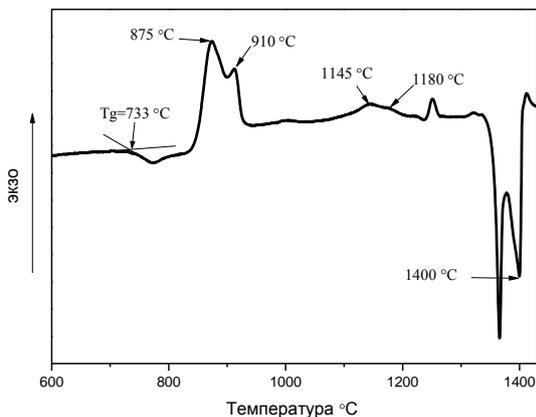


Рис. 2. Кривая ДСК исходного стекла.

С целью изучения последовательности фазовых превращений в стеклах проведены обработки при температурах соответствующих эффектов, указанных на кривой ДСК. Для этого образцы нагревали (с такой же скоростью, как и при ДСК) от комнатной температуры до температуры экстремума термического эффекта. Образцы доставали сразу после достижения температуры обработки, за исключением обработки при 1400°C, в процессе которой образец выдерживали в течение 1,5 ч.

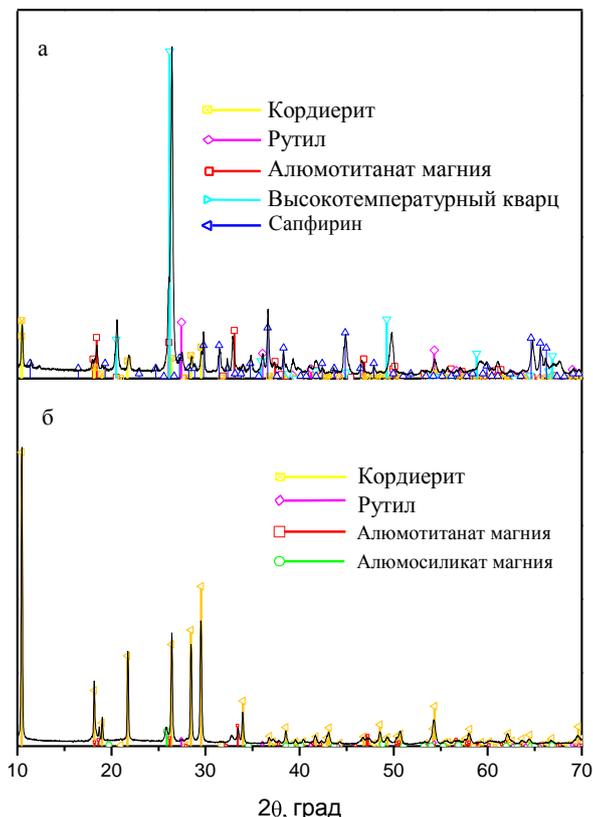


Рис. 4. Рентгенограммы порошков стекол после прогрева со скоростью 5 °С/мин до (а) 1180 и (б) 1400°C с выдержкой 1,5 ч.

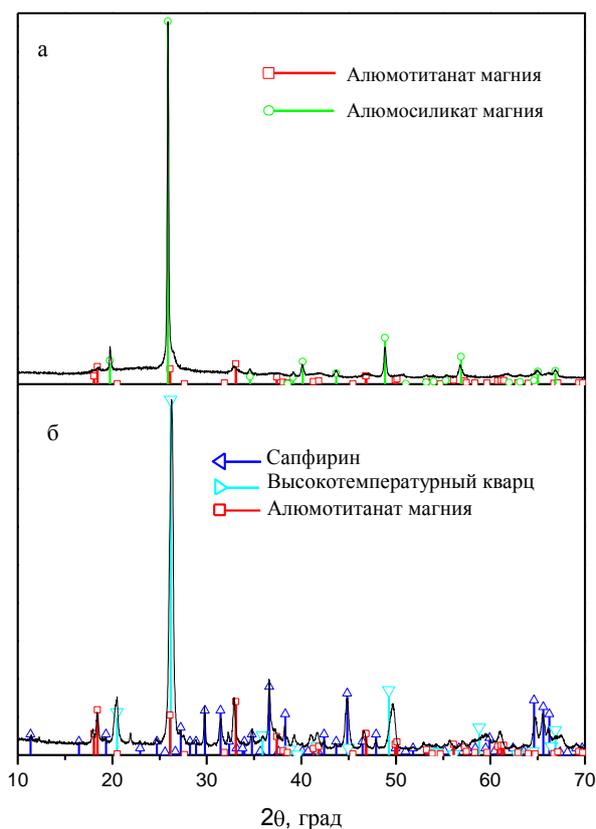


Рис. 3. Рентгенограммы порошков стекол после прогрева со скоростью 5 °С/мин до (а) 875 и (б) 1145°C.

Установлено, что прогрев стекла до 875°C приводит к выделению двух фаз: алюмотитаната и алюмосиликата магния (рис. 3а). С повышением температуры до 910°C интенсивности брэгговских отражений алюмосиликата магния возрастает. С учетом наших предыдущих данных [2] первый и второй экзотермические пики на кривой ДСК данного стекла обусловлены выделением соответственно алюмотитаната и алюмосиликата магния. На рентгенограмме стекла прогретого до 1145°C появляются брэгговские отражения, относящиеся к сапфиру и высокотемпературному кварцу, а рефлексы алюмосиликата магния полностью исчезают (рис. 3б). Начало выделения кордиерита и рутила наблюдается при 1180°C (рис. 4а). На рентгенограмме стекла прогретого при 1400°C в течение 1,5 ч отмечается снижение интенсивностей брэгговских отражений кордиерита, что, очевидно, связано с достижением температуры его плавления, которая согласно работе [3] составляет 1440°C (рис. 4б).

Таким образом, процесс кристаллизации стекла вплоть до образования конечной кристаллической фазы – кордиерита протекает в несколько основных ступеней (Табл. 1), а именно: выделение первичных кристаллических фаз – алюмотитаната и алюмосиликата магния; разложение последнего твердого раствора с образованием высокотемпературного кварца и сапфирина; взаимодействие сапфирина, алюмотитаната магния и кварца с образованием кордиерита и рутила. Длительный прогрев при 1400°C приводит к плавлению кордиерита.

Таблица 2. Зарегистрированные кристаллические фазы

| Температура обработки, °С | Зарегистрированные фазы и соответствующие им номера карточек из электронного каталога дифрактограмм ICDD PDF2 |
|---------------------------|--|
| 875 | Алюмотитанат магния (№00-034-1062), алюмосиликат магния (№01-073-2337) |
| 1145 | Алюмотитанат магния (№00-034-1062), сапфирин (№00-019-0750), высокотемпературный кварц (№01-071-0911), |
| 1180 | Алюмотитанат магния (№00-034-1062) кордиерит (№01-075-1439), рутил (01-070-7347), высокотемпературный кварц (№01-071-0911) |
| 1400 | Кордиерит (№01-075-1439), рутил (№01-070-7347), алюмотитанат магния (№00-033-0854), алюмосиликат магния (№01-073-2337) |

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант 14.Z50.31.0009).

Рукавичкин Николай Андреевич студент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Воропаева Марина Владимировна инженер-технолог 1 категории научно-исследовательской лаборатории ОАО «ОНИП «Технология», Обнинск, Россия

Игнатъева Елена Сергеевна к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Голубев Никита Владиславович к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

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

Литература

1. Уварова Н.Е., Ананьева Ю.Е., Болокина Е.Г., Орлова Л.А., Попович Н.В. Радиопрозрачные стеклокерамические материалы // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. XXI. – № 7. – С. 96-99.
2. Воропаева М.В., Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Субботина Е.С., Сигаев В.Н. Изучение начальной стадии кристаллизации стекла кордиеритового состава // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 7. С. 15-17.
3. Barri T.I., Cox J., Morrell R. Cordierite glass-ceramics – effect of TiO₂ and ZrO₂ content on phase sequence during heat treatment // Journal of materials science. – 1978 – 13 – P. 594 - 610.
4. Воропаева М.В., Кучина М.А., Орлова Л.А., Алексеева Л.А. Влияние ZrO₂ на фазовые превращения при синтезе кордиеритовых ситаллов // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. Т. XXVIII. – № 8. – С. 21-23.

*Rukavichkin Nikolay Andreevich¹, Voropaeva Marina Vladimirovna², Ignat'eva Elena Sergeevna^{*1}, Golubev Nikita Vladislavovich¹, Sigaev Vladimir Nikolaevich¹*

¹ State research center of Russian Federation OJSC "ORPE "Technology", Obninsk, Russia.

² D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: elena_ign85@mail.ru

STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS IN CORDIERITE GLASSES DOPED WITH TiO₂

Abstract

Phase transformations in TiO₂-doped glass based on cordierite composition have been investigated by means of differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. It was found that the formation of cordierite in this glass occurs through the precipitation of intermediate phases: magnesium alumotitanate, magnesium aluminosilicate, high quartz and sapphire, while spinel formation has not been fixed.

Key words: cordierite glass-ceramics, phase transformations, TiO₂.

УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

М.О. Сенина*, Д.О. Лемешев

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

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

[*e-mail: snmarina@rambler.ru](mailto:snmarina@rambler.ru)**СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ (ОБЗОР)**

Рассмотрены перспективы применения оптически прозрачной керамики, в том числе на основе алюмомагниево-шпинели, в различных областях. Описаны технологии синтеза порошков шпинели для последующего применения при получении прозрачной керамики.

Ключевые слова: прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагниево-шпинель, синтез шпинели

Потребности современной техники, а также совершенствование производства оксидной керамики, углубление исследований теории спекания, использование достижений науки в области получения особо чистых сырьевых материалов необходимой дисперсности, развитие техники высоких температур открыли в начале 60-х гг. прошлого столетия новое направление в технологии керамики — оптически прозрачные поликристаллические материалы. Это позволило расширить области применения специальных видов керамики, так как по многим физико-техническим свойствам прозрачные материалы превосходят непрозрачную керамику, стекло, а по некоторым свойствам даже монокристаллы [1].

Керамика, прозрачная в различных диапазонах длин волн и обладающая уникальным сочетанием свойств (высокая термостойкость, твердость, ударная вязкость, огнеупорность и устойчивость к воздействию агрессивных сред), весьма востребована в таких высокотехнологичных областях, как: наноптоника, оптоэлектроника (лазерная техника, передача тепловой энергии

излучением), аэрокосмическая техника, системы безопасности (прозрачная броня и др.) [2].

Особое место среди оптически прозрачных керамических материалов занимает керамика из алюмомагниево-шпинели $MgAl_2O_4$ (АМШ).

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). Она может применяться для изготовления обтекателей авиационной и ракетно-космической техники, защитных окон, линз летательных аппаратов, средств индивидуальной бронезащиты и др. [4]. В табл.1 приведены свойства прозрачной поликристаллической керамики из шпинели.

Таблица 1- Свойства прозрачной алюмомагниево-шпинели [1].

| Свойство | Значение |
|---|--|
| Температура плавления, °С | 2105-2135 |
| Плотность, г/см ³ | 3,58 |
| Модуль Юнга, ГПа | 260-310 |
| Твердость по Кнупу, ГПа | 14,5-16,5 |
| Микротвердость по Виккерсу, ГПа | 12,0-16,8 |
| Прочность на изгиб, МПа | 100-250 |
| Вязкость разрушения, МПа/м ² | 1,4-2,0 |
| Диэлектрическая проницаемость при 1 кГц-1МГц | 8,2-9,19 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 кГц; 1МГц; 35 ГГц | 0,00025; 0,0002; 0,00022 |
| Показатель преломления n (532 нм) | 1,7108 |
| Теоретическое светопропускание, % | 84-87 |
| Параметр кристаллической решетки a, Å | 8,797-8,808 |
| ТКЛР, 1/К | (6,97-8,00)·10 ⁻⁶ |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К | 13,4-16,0 |
| Термостойкость R', кВт/м | 1,1-2,1 |
| Химическая стойкость | HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , NaOH |

Как правило, керамику из алюмомагниевого шпинели получают в три стадии: синтез порошка шпинели, формование полуфабрикатов, спекание в среде водорода или вакууме. В последнее время широкое применение нашли также такие процессы как горячее прессование (ГП), горячее изостатическое прессование (ГИП) и искровое плазменное спекание (SPS).

Свойства оптически прозрачных керамических изделий сильно зависят от состава, структуры и дисперсности порошкообразных прекурсоров.

Синтез исходного порошка АМШ является одной из ключевых стадий технологии производства прозрачной керамики на ее основе. Многие исследователи сходятся в том, что для получения плотной прозрачной керамики необходимо использовать наноразмерные кристаллические порошки, состоящие из слабых агломератов или отдельных мелких монодисперсных частиц формой, близкой к сферической. Также особое внимание необходимо уделять химической и фазовой чистоте [5].

Методы получения порошков можно классифицировать по различным принципам, например [6]:

- 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).

Наиболее распространенными при изготовлении прозрачных оксидных материалов являются относительно низкотемпературные способы подготовки исходных композиций в первую очередь такие, как криохимия, соосаждение, гетерогенные методы, которые обеспечивают высокую степень равномерности распределения компонентов [7].

• *Криохимический метод.* В основе этого метода лежат четыре операции: приготовление смешанного раствора солей, замораживание, сублимационная сушка и термообработка порошкообразных продуктов. Физико-химические основы криохимического методы получения высокоомогенных порошкообразных материалов основаны на диаграммах состояния «вода-соль». К основному недостатку этого метода относится необходимость специального оборудования, трудоемкость технологического процесса [7].

• *Гетерофазные методы.* Метод заключается в получении мало гидратированного малорастворимого соединения путем взаимодействия твердой растворимой соли основного компонента с раствором основания или кислоты. Получаемые в результате химического

взаимодействия аморфные гидроксиды или оксалаты обладают высокой способностью к поглощению ионов из растворов в системе «твердая фаза-раствор». Особенности данного метода заключаются в том, что при переводе твердой соли какого-либо элемента в малорастворимое соединение происходит наследование остова структуры исходной соли [7].

• *Золь-гель процесс.* Принцип золь-гель процесса заключается в переходе жидких растворов алкоксидов, сложных эфиров или галогенидов, а также органических соединений в гель при гидролизе и поликонденсации, который затем в процессе нагревания при относительно низких температурах превращается в порошок [8]. Золь-гель технология имеет ряд достоинств таких, как: возможность получения плотных аморфных тел при более низких температурах; возможность получения материалов с регулируемым распределением частиц по размерам; возможность получения высокой дисперсности (0,1-0,05 мкм) и чистоты; достижение высокой однородности материала [9].

Основной проблемой с точки зрения изготовления прозрачной керамики является то, что частицы в результате образуют сильно агломерированные порошки. Из таких частиц изготовить высокоплотный беспористый компакт довольно проблематично [6].

• *Метод соосаждения.* Соосаждение компонентов, входящих в состав керамики, достигается в форме малорастворимых гидроксидов, карбонатов или оксалатов. Применение концентрированных растворов солей и раствора осадителя с различными температурами обеспечивает высокую дисперсность частиц, а также возможности регулирования размера частиц в очень широких пределах [7]. Для получения частиц осадка (промежуточного продукта в случае синтеза оксидов) меньшего размера в качестве осадителя применяют основания, которые одновременно хорошо адсорбируются на поверхности стабилизатора. Например, применяя гидроксид тетраалкиламмония как осадитель, можно получать частицы гидроксидов металлов размером около 10 нм. Осаждение из водных растворов является наиболее производительным и простым методом, который не требует повышенных температур и давлений, органических растворителей. Также преимуществом является относительно короткое время реакции [6].

Именно метод совместного осаждения наиболее часто применяется при синтезе порошков алюмомагнезиальной шпинели. В качестве исходных компонентов для синтеза прекурсора АМШ применяются различные соли алюминия и магния. Наиболее часто используются: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [10, 11], $Mg(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $Al(OH)_3$ [12], $NH_4AlSO_4 \cdot 12H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ [13].

Сенина Марина Олеговна, аспирантка кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. - №3. – С. 24-36.
2. Качаев А.А., Гращенков Д.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.Ст. Оптически прозрачная керамика (обзор) // Стекло и керамика. – 2016. - №4. – С. 3-10.
3. Шарыпин В.В., Евстропьев С.К. Повышение оптической прозрачности керамики $MgAl_2O_4$ при применении двухстадийного одноосного прессования // Оптический журнал. – Т.83. - №3. – С.60-65.
4. Ganesh J.A. Review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications // International Materials Reviews. – 2013. – V. 115. – №16. – P. 63-112.
5. Гольева Е.В., Михайлов М.Д., Дунаев А.А., Игнатенков Б.А. Влияние условий синтеза и структуры исходных нанокристаллических порошков на оптические свойства прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ // Оптический журнал. – 2016. – Т. 83. - №2. – С. 67-72.
6. 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.
7. Лукин Е.С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики. Учебное пособие. – М. – МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1982. – 36 с.
8. Мартюхова Д.А. Скрозникова В.В., Попович Н.В. Влияние условий золь-гель синтеза на свойства покрытий для флот-стекла // X Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии: матер. конгр. – М., 2014 – С. 65 – 67.
9. Файков, П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе $MgO-Al_2O_3$, полученных золь-гель методом: Дис. к.т.н. // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М. – 2007. – 165 с.
10. Ледовская Е.Г., Габелков С.В., Литвиненко Л.М., Логвинков Д.С., Миронова А.Г., Одечук М.А., Полтавцев Н.С., Тарасов Р.В. Низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. - №1. – С. 160-163.
11. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С., Курило Ю.П., Старолат М.П., Андриевская Н.Ф., Миронова А.Г., Ледовская Е.Г., Литвиненко Л.М., Белкин Ф.В. Фазовые превращения при низкотемпературном синтезе $MgAl_2O_4$. / Неорганические материалы. – 2007. - №4. – С. 462-470.
12. Галимов Г.Г., Сидоров А.Ю., Никифоров А.А. Исследование влияния разницы температур разложения исходных соединений до оксидов магния и алюминия на интенсивность реакции образования шпинели // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. - №9. – С.21-26.
13. Белых Г.И., Грицын В.Т., Удалова Л.В. Структурные и механические свойства оптической керамики из магний-алюминиевой шпинели // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. - №3. – С.101-107.

Senina Marina Olegovna, Lemeshev Dmitriy Olegovich*

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

*e-mail: snnmarina@rambler.ru

METHODS FOR SYNTHESIZING OF MAGNESIUM-ALUMINATE SPINEL POWDERS TO PRODUCE AN OPTICALLY TRANSPARENT CERAMICS (REVIEW)

Abstract

Prospects of use optically of transparent ceramics, including on the basis of magnesium-aluminate spinel, in various areas are considered. Technologies of synthesis of spinel powders for the subsequent application when receiving transparent ceramics are described.

Key words: transparent ceramics, optical ceramics, magnesium-aluminate spinel, spinel synthesis

УДК 666.91

Н.А. Сергеева, Л.И. Сычева *

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: lis@rctu.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Изучено влияние температуры обжига на свойства многофазовых гипсовых вяжущих. Определен фазовый состав вяжущих. Показано, что определяющими факторами перехода растворимого ангидрита в полугидрат в многофазовых гипсовых вяжущих являются время хранения и температура получения этих вяжущих.

Ключевые слова: многофазовые гипсовые вяжущие, гипсовый камень, растворимый ангидрит.

Одной из наиболее динамически развивающихся в настоящее время является строительная отрасль. Главные требования, предъявляемые к строительной продукции – это высокое качество материалов и широкая номенклатура изделий, применение которых позволяет сокращать сроки строительства. Одним из путей решения этих задач является разработка и внедрение сухих строительных смесей (ССС). Основой многих ССС являются композиционные и многофазовые гипсовые вяжущие (МГВ), составляющие около трети мирового производства гипсовых вяжущих. В России МГВ и материалы на их основе практически не производят. Отечественная гипсовая промышленность выпускает в основном строительный гипс и небольшое количество высокопрочного гипса. Исследования в области получения, твердения и применения МГВ ограничены и недостаточны для их широкого внедрения.

Целью работы было получение МГВ различного состава путем однократного обжига и исследование их свойств.

Вяжущее получали из гипсового камня (ГК), измельченного в шаровой мельнице. Далее материал обжигали при температуре от 200°C до 400°C. Время изотермической выдержки 2 часа.

Фазовый состав продуктов обжига (рис.1, 3) определяли по методике [1] сразу после обжига и в процессе хранения материала. Определение нормальной густоты (НГ), сроков схватывания полученного вяжущего и формование образцов для измерения их прочностных характеристик выполняли сразу же после получения вяжущего и после его хранения до полного перехода растворимого ангидрита в полугидрат.

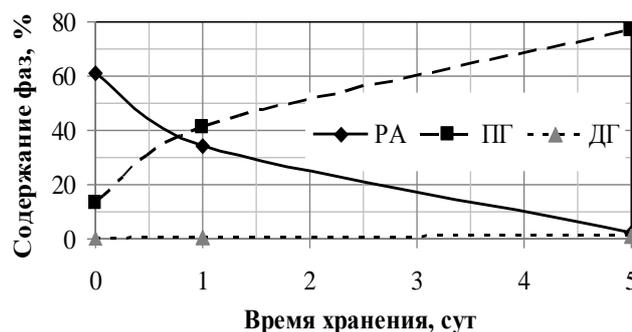


Рис 1. Влияние времени хранения на фазовый состав вяжущего, обожженного при 200°C

При обжиге ГК при 200°C и 250°C содержание растворимого ангидрита (РА) в свежесобожженном материале увеличивается с 61% до 69%. В вяжущих, полученных при данных температурах в малых количествах все еще присутствует двуводный гипс (ДГ).

Содержание полугидрата (ПГ) к 5 суткам хранения при обжиге ГК при 200°C равно 77%, а при 250°C – 57%. К 7 суткам хранения РА полностью переходит в ПГ.

С увеличением температуры обжига гипсового камня с 200 до 250°C НГ полученного вяжущего снижается с 55% до 53%, а сроки схватывания увеличиваются (табл.1).

Таблица 1. Свойства гипсовых вяжущих

| Температура обжига, °С | НГ, % | Сроки схватывания, мин - сек | |
|------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | | начало | конец |
| 200 | 55 | 6-00 | 12-30 |
| 250 | 53 | 7-00 | 13-00 |

Свежеобожженное многофазовое гипсовое вяжущее имеет более высокие прочностные характеристики, нежели вяжущее, хранившееся некоторое время, в котором РА полностью перешел в ПГ (рис. 2). Возможно, это связано с упорядочением кристаллической структуры ПГ, который образовался из РА и как следствие, некоторым снижением его гидратационной активности.

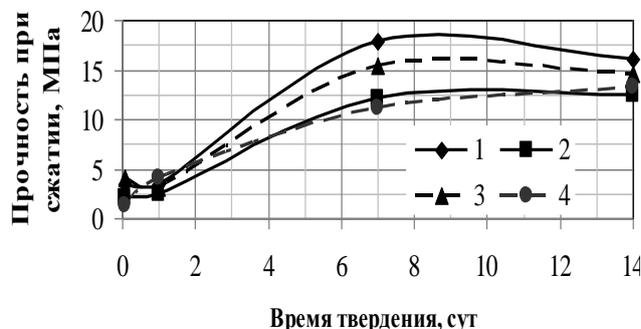


Рис.2. Прочность многофазовых гипсовых вяжущих, полученных при 200°C и 250°C: 1,2 – вяжущее, полученное при 200°C; 3,4 – вяжущее, полученное при 250°C; 1,3 – вяжущее, заформованное после обжига; 2,4 – вяжущее, заформованное после 7 суток хранения.

Коэффициент размягчения выше у свежеобожженных вяжущих, чем у хранившихся некоторое время. Так, например, свежеобожженные вяжущие имели коэффициент размягчения равный 0,6 – 0,5, а после их хранения он снизился до 0,2, что, скорее всего, связано с формированием менее плотной структуры затвердевшего камня.

Наибольшей прочностью при сжатии, большим коэффициентом размягчения, короткими сроками схватывания обладает гипсовое вяжущее, полученное однократным обжигом при 200°C. Это обусловлено тем, что в вяжущем РА быстрее переходит в ПГ и количество ПГ в гипсовом вяжущем выше, чем в вяжущем, полученном при 250°C.

Были получены МГВ при 300°C и 400°C и изучены их свойства. Вследствие обжига в вяжущем уже образуется не только РА, ПГ, но и нерастворимый ангидрит (НА). При обжиге ГК содержание РА значительно снижается при повышении температуры с 300°C до 400°C.

В свежеобожженном при 300°C вяжущем содержится 57,3% РА и 35,9% НА, а в вяжущем, полученном при 400°C – 33,2% РА и 64,8% НА.

Через 14 суток хранения вяжущих РА полностью переходит в ПГ. После хранения вяжущего, полученного при 300°C в нем содержится 53,6% ПГ и 32,7% НА, а в вяжущем, полученном при 400°C, – 32,8% ПГ и 64,6% НА (рис. 3).

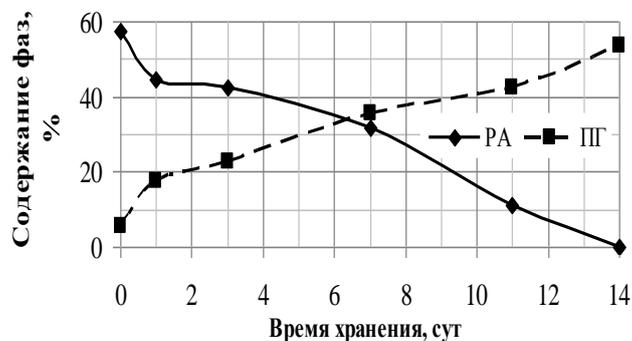


Рис 3. Влияние времени хранения на фазовый состав вяжущего, обожженного при 300°C

Свежеобожженные гипсовые вяжущие, полученные при 300°C и 400°C обладают более высокой нормальной плотностью и короткими сроками схватывания (табл. 2).

Таблица 2. Свойства гипсовых вяжущих

| Температура обжига, °C | НГ, % | Сроки схватывания, мин-сек | |
|-------------------------------------|-----------|----------------------------|-----------------|
| | | Начало | Конец |
| 300 свежеобож. / хранившийся 14 сут | 46,5 / 39 | 2 - 30 / 3 - 00 | 6 - 00 / 7 - 30 |
| 400 свежеобож. / хранившийся 14 сут | 44,5 / 36 | 1 - 30 / 2 - 30 | 3 - 30 / 5 - 30 |

После полного перехода РА в ПГ наблюдается значительное снижение нормальной плотности и увеличение сроков схватывания, вследствие того, что при перекристаллизации РА в ПГ материал уплотняется и уменьшается его гидратационная активность.

Более высокими прочностными характеристиками обладает вяжущее, которое хранилось в течение 14 суток на воздухе до полного перехода РА в ПГ (рис. 4). Это объясняется тем, что вяжущее содержит значительное количество НА. Нерастворимый ангидрит без активаторов твердения не способен самостоятельно твердеть. В свежеобожженном материале содержится большое количество РА, который не способствует активации твердения НА. Тогда как в предварительно хранившемся вяжущем весь РА переходит в ПГ, который, возможно, выполняет роль активатора твердения НА.

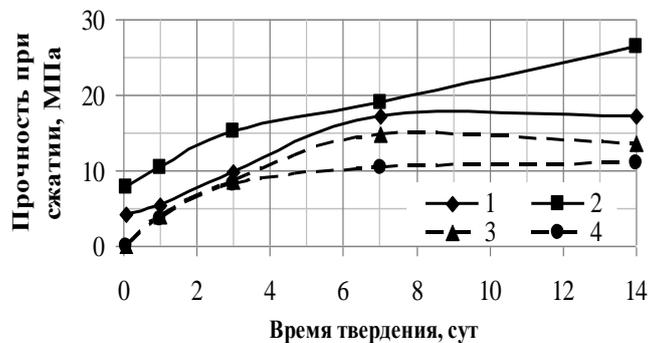


Рис. 4. Прочность образцов вяжущих, полученных при 300°C и 400°C: 1,2 – вяжущее, полученное при 300°C; 3,4 – вяжущее, полученное при 400°C; 1,3 – вяжущее заформованное после обжига; 2,4 – вяжущее заформованное после 14 суток хранения.

Коэффициент размягчения МГВ, полученных при 300°C и 400°C, ниже коэффициента размягчения вяжущих, полученных при более низких

температурах, и достигает значений 0,3 – 0,2. Коэффициент размягчения вяжущих определяли на 7 сутки твердения. Низкообожженные вяжущие к этому сроку твердения уже набрали максимальную прочность, а у высокообожженных вяжущих, в составе которых значительное количество медленно твердеющего НА, процесс гидратации и твердения еще продолжается. Структура камня еще не сформировалась, поэтому при водонасыщении прочность образцов значительно снижается и коэффициент размягчения уменьшается.

В заключение следует отметить, что многофазовые гипсовые вяжущие, полученные однократным обжигом и содержащие в своем составе НА, обладают высокими прочностными характеристиками и могут быть использованы как для приготовления ССС с регулируемым сроком схватывания, так и для изготовления различных строительных изделий.

Сычева Людмила Ивановна к.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Сергеева Нина Александровна студентка кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Бобров Б.С., Киселева Л.В., Жигун И.Г., Ромашков А.В. Определение фазового состава строительного и высокопрочного гипса // Строительные материалы. 1983. №7. -С.23-24.

Sergeeva Nina Alexandrovna, Sycheva Ludmila Ivanovna *

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

* e-mail: lis@rctu.ru

PREPARATION AND PROPERTIES OF MULTIPHASE GYPSUM BINDERS

Abstract

The influence of the firing temperature on the properties of multiphase gypsum binders was investigated. The phase composition of gypsum binders has been determined. It was shown that determining factors of the changing soluble anhydrite into hemihydrate are the storage time and the firing temperature of these gypsum binders.

Key words: multiphase gypsum binders, gypsum, soluble anhydrite.

УДК 666.1.002.34.35

К.В.Смаль*, Ю. А. Спиридонов, Д. К. Чакветадзе

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* e-mail: Karina-k94@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И РЕЖИМОВ НА СИНТЕЗ β -ЭВКРИПТИТА

Рассмотрены основные способы синтеза β -эвкриптита: по стекольной технологии путем кристаллизации стекла стехиометрического состава, а также твердофазным методом по керамической технологии. При сравнении методов с помощью рентгенофазового анализа сделан вывод о применимости способа синтеза β -эвкриптита по стекольной технологии, а также выявлены его основные технологические параметры.

Ключевые слова: β -эвкриптит, наполнители для стеклокомпозиций

Развитие вакуумной и электронной техники неразрывно связано с разработкой новых материалов, часто с необычным сочетанием свойств. В полной мере это относится к разработкам новых припоечных материалов. Для обеспечения нормального функционирования вакуум-электронной аппаратуры требуется плотное надежное соединение ее деталей из различных материалов друг с другом.

В частности, для соединения различных неметаллических деталей необходимы стеклоприпоечные материалы, основу которых составляют легкоплавкие стекла.

К стеклоприпоям предъявляются следующие требования:

- однородность состава при осуществлении пайки;
- возможность перехода в жидкотекучее состояние при температурах, безопасных для соединяемых элементов;
- согласование термических характеристик припоя и спаиваемых материалов (в частности ТКЛР);
- хорошее смачивание поверхности расплавом, обеспечивающее механически прочное и герметичное сцепление припоя с деталями [4].

Легкоплавкие стекла позволяют осуществить вакуум-плотный спай при относительно низкой температуре. Такие температуры спаивания предотвращают окисление спаиваемых деталей, повышают стабильность электрических параметров интегральных схем, уменьшают коррозию металлических вводов и повышают выход годных приборов [1, 4].

Однако известно, что большая часть легкоплавких стекол имеет высокие значения ТКЛР, который, как правило, не согласуется с ТКЛР соединяемых материалов (полупроводниковых устройств, интегральных схем и др.) [3].

Эта проблема успешно решается в ряде случаев с помощью создания стеклокомпозиций типа «легкоплавкое стекло — кристаллический (или аморфный) наполнитель». Введение в стекло с температурой стеклования ниже 350°C и высоким ТКЛР (как правило $(110...150)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$) наполнителя

имеет цель доведения ТКЛР стеклокомпозиционного материала до значений, определяемых конкретными технологическими требованиями [2].

В связи с закрытием таких производственных центров, как МЭЛЗ и НИИЭС, исследования в области легкоплавких стекол и наполнителей для припоечных композиций в последнее время не проводились, ассортимент наполнителей на данный момент недостаточно обширен и изучен. Для снижения ТКЛР стеклокомпозиций традиционно использовался титанат свинца (PbTiO_3), обладающий низким ТКЛР. Однако при его применении возникают проблемы, связанные с экологичностью производства [Директива ЕС 2003год]. В связи с этим поиск новых наполнителей, не содержащих свинец, становится актуальным. К числу таких наполнителей можно отнести β -эвкриптит LiAlSiO_4 , имеющий отрицательный коэффициент термического расширения $\alpha(20^\circ...700^\circ\text{C}) = -86\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ [1]. Имеющихся данных о синтезе β -эвкриптита и его применении в стеклокомпозициях недостаточно, чтобы выбрать оптимальную технологию синтеза эвкриптитовых порошков для применений в качестве наполнителей легкоплавких композиций.

В данной работе было реализовано два способа получения β -эвкриптита.

Первый способ заключается в том, что стекло состава $\text{Li}_2\text{O} - 25,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 25,0$; $\text{SiO}_2 - 50,0$ мол.%, может быть закристаллизовано с образованием β -эвкриптита при термообработке. По этому способу варку стекла проводили при 1450°C в течение 30 мин. Сваренную стекломассу отливали в воду. В результате было получено бесцветное прозрачное стекло, не имеющее признаков кристаллизации. Полученное стекло измельчали в фарфоровых ступках до значения удельной поверхности $2000\text{ м}^2/\text{кг}$. Аттестацию гранулометрического состава порошка стекла, измельченного в фарфоровой ступке, проводили на приборе ПСХ-11(СП).

Исследование стекла на дериватографе NETZSCH STA 449F3 в интервале до 1000°C показало наличие единственного экзотермического эффекта,

обусловленного кристаллизацией стекла. Его начало отмечено при температуре 580 °С, а максимум при 635°С (рис. 1). Поэтому для кристаллизации стекла была выбрана температура 700 °С. Это несколько превышает значения, полученные в ходе дериватографических исследований, что должно обеспечить наибольшую завершенность процессов кристаллизации материала. Время выдержки при выбранной температуре составляло 1, 2 и 3 ч.

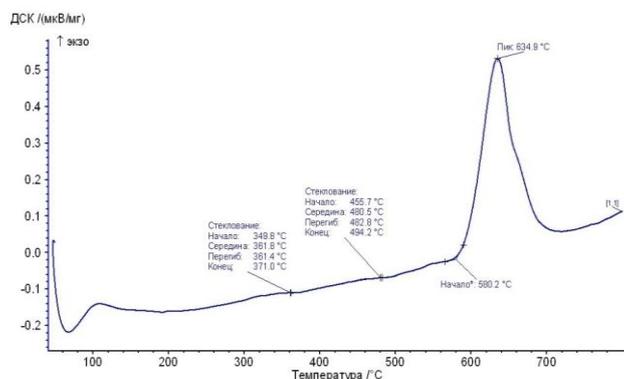


Рис. 1. Кривая ДСК образца литийалюмосиликатного стекла

Рентгенографический анализ полученного материала показал, что во всех трех образцах присутствует единственная кристаллическая фаза β -эвкрипит (рис.2а). Наличие других кристаллических фаз и гало, свидетельствующего о наличии остаточной стеклофазы, на полученных рентгенограммах не зафиксировано (рис. 2б). При сравнении рентгенограмм образцов, имеющих различное время выдержки при температуре термообработки, был сделан вывод, что максимальная интенсивность пиков достигается при одночасовом времени выдержки, а, значит, дальнейшее увеличение этого параметра не целесообразно.

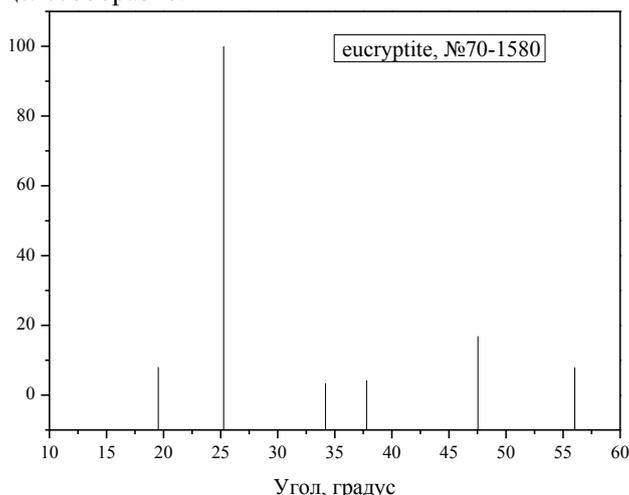


Рис. 2а. Штрих-рентгенограмма по данным PCPDFWin

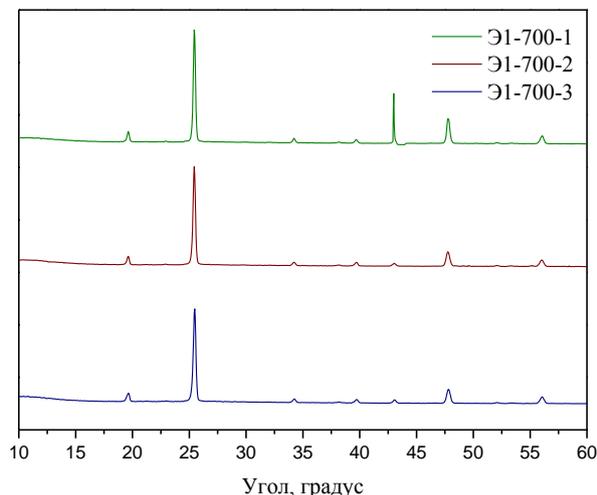


Рис. 2б. Рентгенограммы образцов при выдержке 1, 2 и 3 ч

Получение β -эвкрипитита методом твердофазного синтеза проводили в процессе термической обработки стехиометрической смеси исходных компонентов (оксидов кремния и алюминия и карбоната лития) при температуре ниже точек их плавления. Для получения однородной смеси и интенсификации синтеза был произведен совместный помол компонентов, который осуществляли в планетарной мельнице в течение 30 мин до значения удельной поверхности 4000 м²/кг. Далее проводили компактирование полученного порошка методом прессования при нагрузке 4 МПа. Полученные образцы размерами 16x16x16 мм термообработывали в печи при 700°С, время выдержки при этой температуре составляло 3 ч. По данным рентгенофазового анализа было определено наличие в образце кристаллической фазы с межплоскостными расстояниями 4.04-100%; 2.48-12,9%; 1.60-11,5%. Эта фаза была идентифицирована как оксид кремния SiO₂. Помимо этого, на рентгенограмме фиксируется гало, свидетельствующее о наличии стеклофазы (рис.3).

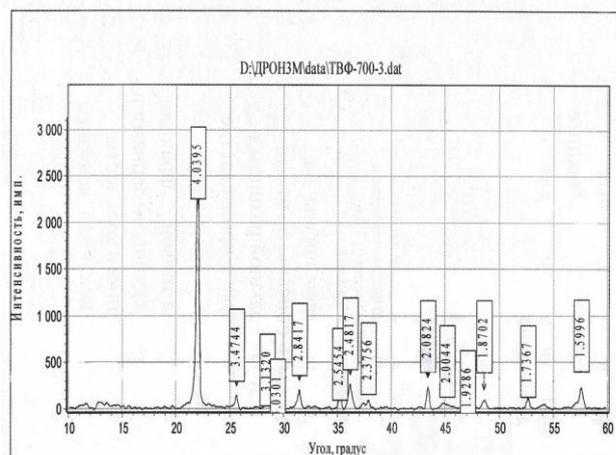


Рис. 3. Рентгенограмма образца, полученного твердофазным синтезом

Данные анализа показали, что при использовании твердофазного синтеза при выбранных технологических условиях получить требуемое вещество β -эвкрипит не удалось. Возможно, увеличение температуры и времени термообработки позволит синтезировать искомую фазу, что требует дополнительных исследований в этом направлении.

Таким образом, установлено, что β -эвкрипит может быть синтезирован путем кристаллизации стехиометрического состава стекла при температуре 700 °С с выдержкой в течение 1 ч. В полученном материале эта кристаллическая фаза является единственной, наличие остаточной стеклофазы не обнаружено.

Смаль Карина Витальевна, студент кафедры химической технологии стекла и спаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Спиридонов Юрий Алексеевич, к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и спаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Чакветадзе Джулия Кобаевна, аспирант кафедры химической технологии стекла и спаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М.: Энергия, 1970. - С.4.
2. Калинин, В. Б. Новые наполнители для легкоплавких припоечных стеклокомпозиций / В. Б. Калинин. и др. // Электронная промышленность. – 1987. – №6. – С. 31-34.
3. Чакветадзе, Д. К. Легкоплавкие стеклокомпозиции для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий в широком интервале значений ТКЛР / Д. К. Чакветадзе, К. В. Наумова, В. Н. Сигаев. // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – №7. – С. 84-86
4. Эбелинг, Ренэ. Припоечные материалы для электровакуумной промышленности : дисс..... канд. техн. наук . - М., 1984. - 145 с.

Smal Karina Vitalyevna, Chakvetadze Julia Kobaevna, Spiridonov Yury Alexeevich*

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

* e-mail: Karina-k94@mail.ru

STUDY OF THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS AND CONDITIONS FOR THE SYNTHESIS OF β -EUCRYPTITE

Abstract

The basic synthesis methods of β - eucryptite such as glass crystallization of stehiometric composition by glass technology and solid phase method by ceramic technology were considered. Comparing these techniques by X-ray analysis it was concluded for applicability of this synthesis way of β - eucryptite by glass technology as well as the main technological parameters of this method were identified.

Key words: β -eucryptite, fillers for the glass-compositions.

УДК 666.221.6

А.А. Степко*, В.И. Савинков, В.В. Ковгар¹, В.Н. Сигаев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

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

¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

220072, Минск, пр. Независимости, 68

*e-mail: sashaweek@mail.ru

**ФОСФАТНОЕ СТЕКЛО, АКТИВИРОВАННОЕ ИОНАМИ Yb³⁺,
ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА**

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики лазерных стекол на фосфатной основе с различной концентрацией ионов активатора (Yb³⁺): время затухания люминесценции, интенсивность люминесценции на длинах волн 980-1040 нм, оптическая плотность, квантовый выход люминесценции, а также влияние длительности осушения на люминесцентные свойства полученных образцов стекол.

Ключевые слова: лазерное фосфатное стекло, Yb³⁺, ИК люминесценция, квантовый выход.

Стекла, активированные ионами Yb³⁺, в последнее время привлекают к себе внимание в качестве материалов активных элементов лазерных систем, работающих в режимах генерации сверхкоротких импульсов и получения высоких пиковых мощностей [1]. Это связано с тем, ионы Yb³⁺ обладают рядом преимуществ по сравнению с ионами Nd³⁺. Структура электронных уровней ионов Yb³⁺ обеспечивает резкое снижение величины концентрационного тушения люминесценции, а широкие полосы поглощения и люминесценции способствуют эффективной накачке и усилению чирпированных импульсов [2]. Стеклообразные матрицы в сравнении с кристаллическими имеют более широкие полосы люминесценции и поглощения за счет неоднородного уширения спектральных линий в неупорядоченной матрице, в случае стекол имеется возможность модернизации спектральных и физических свойств за счет изменения составов стекол [2,3]. Фосфатные стекла в качестве матрицы для ионов РЗЭ характеризуются более широкой полосой пропускания по сравнению со стеклами на силикатной и боратной основе, хорошей растворимостью оксидов РЗЭ в фосфатной матрице, низкими температурами варки (1100-1400⁰С), простотой проведения технологических переделов по осушению и гомогенизации стекольного расплава, возможностью синтеза стекол с атермальными свойствами, простотой обработки заготовок для создания активных элементов лазеров и усилителей [4]. В данной работе исследовалось влияние концентрации ионов Yb³⁺ в фосфатной

матрице на оптическую плотность стекла, время затухания, квантовый выход и интенсивность люминесценции при переходе ²F_{5/2} → ²F_{7/2}, а также влияние длительности осушения стекольного расплава барботажем кислородом при постоянном расходе на изменение времени жизни люминесценции и квантового выход.

Для синтеза образцов стекол выбран состав (мольн.%) (100-X) (52,197 P₂O₅, 8,384 BaO, 17,059 K₂O, 5,35 SiO₂, 9,624 Al₂O₃, 7,386 B₂O₃) + X Yb₂O₃, где X = 1, 2, 5. В качестве сырьевых материалов использовались H₃PO₄ (ОСЧ), BaCO₃ (ХЧ), K₂CO₃ (ЧДА), SiO₂(ОСЧ), Al(OH)₃ (ЧДА), H₃BO₃ (ХЧ), Yb₂O₃ (ОСЧ). Сухие компоненты шихты после взвешивания перетирались в агатовой ступке и вносились в жидкую фосфорную кислоту при постоянном перемешивании. Варка производилась в лабораторной стекловаренной печи шахтного типа с нагревателями из SiC в платиновых тиглях в воздушной атмосфере в течение 1 ч и с последующим бурлением осушенным кислородом в течение 1-4 ч с расходом O₂ 8 л/мин. Загрузка жидкой шихты производилась при температуре 1200⁰С, провар и осушение - при 1400⁰С. Стекло выработывалось в нагретую до 450⁰С стальную форму. Отжиг стекла проводили при температуре 450–550⁰С в течение 4 ч с инерционным охлаждением с печью. Из отливок стекла изготавливались полированные пластины. Данные о концентрации ионов Yb³⁺ в полученных стеклах приведены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрация ионов Yb^{3+} в стеклах и время затухания люминесценции в образцах синтезированных стекол

| Название образца | Мольная доля Yb_2O_3 , % | Плотность, г/см^3 | Концентрация ионов Yb^{3+} , 10^{20} л/см^3 | Время затухания люминесценции ($\tau_{\text{люм}}$), мкс | Квантовый выход люминесценции, % |
|------------------|--|----------------------------|--|--|----------------------------------|
| ЛИС-1 | 1 | 2,764 | 2,68 | 1130 | 86,5 |
| ЛИС-2 | 2 | 2,793 | 5,14 | 1055 | 81 |
| ЛИС-5 | 5 | 2,916 | 13,10 | 510 | 39 |

Спектры поглощения образцов стекол были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в интервале длин волн 800-1200 нм (рисунок 1). На спектрах оптического поглощения образцов стекол имеются ярко выраженные широкие полосы поглощения с максимумами вблизи 915 и 975 нм. Интенсивность полос поглощения прямо пропорционально зависит от концентрации ионов активатора. Измерение времени затухания люминесценции ($\tau_{\text{люм}}$) проводилось с помощью системы, состоящей из импульсного лазера на сапфире с титаном ($\lambda=910$ нм, длительность импульса ≈ 10 нс), монохроматора и детектора. Регистрация затухания люминесценции производилась при $\lambda=975$ нм – в максимуме чисто электронного перехода.

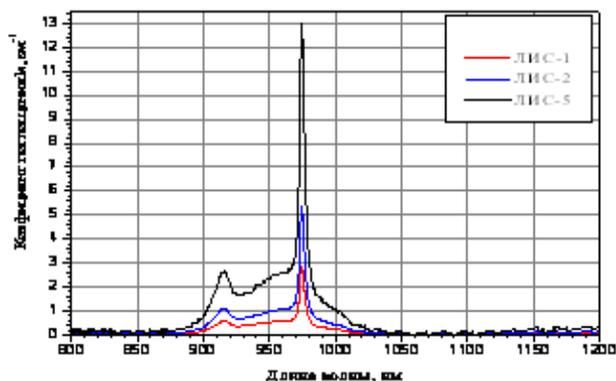
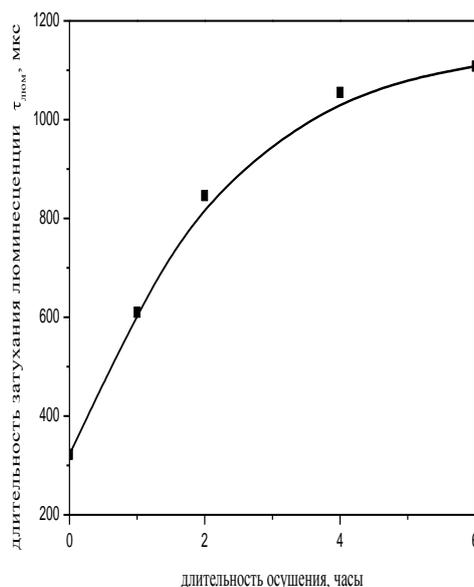
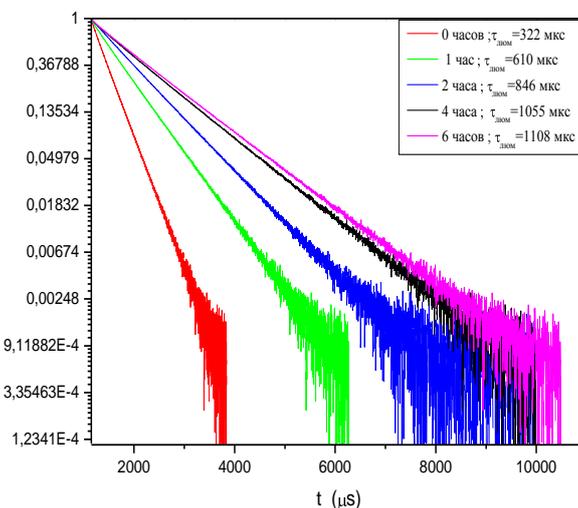


Рис. 1. Спектры поглощения образцов синтезированных стекол.

Для определения оптимального времени осушения стекольного расплава, было проведено 5 варок стекла состава ЛИС-2 с различными длительностями барботаж кислородом. Кривые затухания люминесценции стекол с различным временем осушения представлены на рисунке 2. Из данных по кинетике затухания люминесценции можно сделать вывод о том, что большая часть ОН-групп покидают стекольный расплав в течение первых 2-4 ч.

Анализ результатов тауметрии стекол с различным содержанием ионов Yb^{3+} и одинаковой длительностью осушения (рисунок 3) показал, что при концентрации Yb^{3+} до $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ л/см}^3$ ход кривых практически идентичен, однако при высокой концентрации Yb^{3+} наблюдается снижение длительности, что связано с проявлением концентрационного тушения, обусловленного процессами обмена энергии между ионами Yb^{3+} . Вместе с концентрационным тушением важным фактором, снижающим $\tau_{\text{люм}}$ является рассеяние

энергии на колебаниях ОН-групп. Определенные значения коэффициента поглощения при $\lambda=3100$ нм – максимума линии поглощения воды, для всех образцов не превышали $k_{3100} = 2-3 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о равнозначном влиянии наличия ОН-групп на тушение люминесценции для всех исследованных стекол. Из анализов результатов тауметрии определено время затухания люминесценции (табл.1). Полученные данные свидетельствуют о том, что исследуемая матрица обеспечивает высокие значения $\tau_{\text{люм}}$ даже при высоких концентрациях активатора.

Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции ионов Yb^{3+} в образцах с различным временем осушения ($C_{\text{Yb}^{3+}} = 5,14 \cdot 10^{20} \text{ л/см}^3$ (2 мольн.%)).

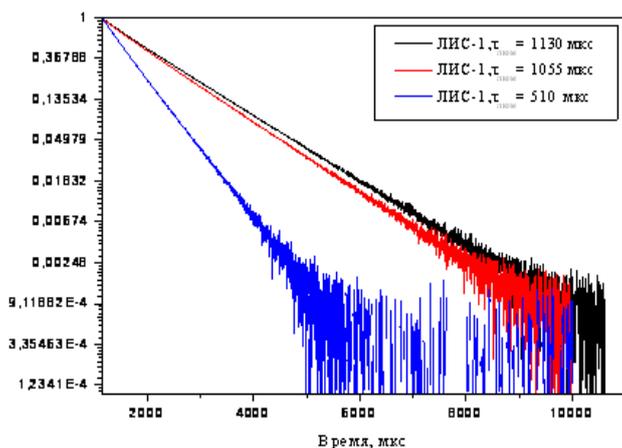


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции с различной концентрацией Yb^{3+} .

На спектрах люминесценции синтезированных стекол при накачке $\lambda=915$ нм (рисунок 4) видно, что в исследованной фосфатной матрице при активировании ионами Yb^{3+} имеется эффективная широкополосная люминесценция с баричесентром при $\lambda \approx 1000$ нм и малым стоксовым сдвигом (≈ 35 нм) между баричесентрами полос поглощения (см. рисунок 1) и люминесценции.

Таким образом, квантовый выход люминесценции синтезированных стекол, рассчитанный из кинетики затухания люминесценции, при концентрации Yb^{3+} менее или равной $5,14 \cdot 10^{20}$ $1/\text{см}^3$ превышает 80% и сохраняет достаточно высокое значение (≈ 39 %) при

концентрации ионов активатора $13,1 \cdot 10^{20}$ $1/\text{см}^3$. Поэтому данную матрицу можно считать одной из наиболее перспективных для создания активных элементов лазеров с высокой концентрацией ионов Yb^{3+} для усиления импульсов сверхкороткой длительности а также позволяет использовать его для получения перестраиваемой генерации с низкими стоксовыми потерями в спектральной области 980-1040 нм.

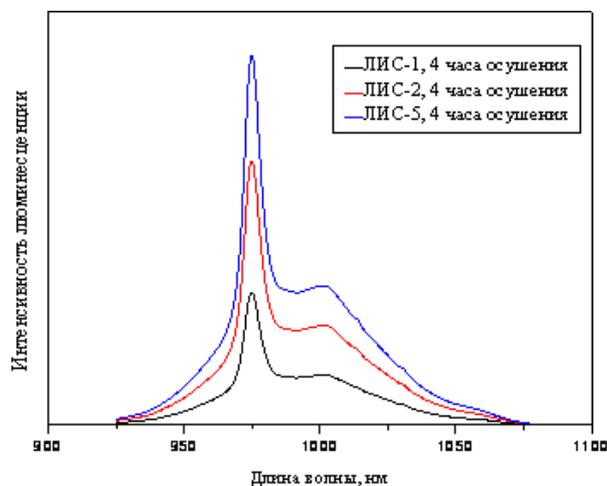


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов стекол с различным содержанием Yb^{3+}

Степко Александр Александрович, аспирант кафедры химической технологии стекла и спаллов 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 имени Д.И.Менделеева, Россия, Москва

Ковгар Виктория Викторовна, н.с. лаборатории фотофизики активированных материалов НАН Беларуси, Республика Беларусь, Минск

Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н, профессор, заведующий кафедрой ХТСиС РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

- Hönninger C. et al. Ultrafast ytterbium-doped bulk lasers and laser amplifiers // Applied Physics B. – 1999. – Т. 69. – №. 1. – С. 3-17.
- Ehrt D., Töpfer T. Preparation, structure, and properties of Yb^{3+} FP laser glass // International Symposium on Optical Science and Technology. – International Society for Optics and Photonics, 2000. – С. 95-105.
- Jiang C. et al. Yb: phosphate laser glass with high emission cross-section // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – Т. 61. – №. 8. – С. 1217-1223.
- Алексеев Н. Е. Лазерные фосфатные стекла. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980.

Stepko Alexandr Alexandrovich, Savinkov Vitaliy Ivanovich, Kovgar Victorya Victirovna, Sigaev Vladimir Nikolaevich

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

e-mail: sashaweek@mail.ru

PHOSPHATE GLASS DOPED WITH Yb^{3+} , FOR SOLID-STATE NIR LASERS

Abstract. Phosphate laser glass with various concentrations of rare-earth ions (REI) (Yb^{3+}) was synthesized. The spectral-luminescent characteristics of the glass samples, such as the decay time, the luminescence intensity at 980-1040 nm, the optical density and the quantum yield of luminescence was measured.

Key words: laser phosphate glass, Yb^{3+} , NIR luminescence, quantum yield.

УДК 666.266.51

Е.С. Субботина¹, М.В. Воропаева², Е.С. Игнатъева^{1*}, Н.В. Голубев¹, В.Н. Сигаев¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

²ОАО «ОНПП «Технология» Государственный научный центр РФ, Обнинск, Россия

* e-mail: elena_ign85@mail.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НУКЛЕАЦИИ СТЕКЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА С ДОБАВКОЙ TiO₂

Получены стекла кордиеритового состава с добавкой 10 масс.% TiO₂ в качестве катализатора кристаллизации. Стекла изучены с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа. На начальных стадиях фазового разделения выделяются две кристаллические фазы: алюмотитанат и алюмосиликат магния. По методике, предложенной Маротта, определена температура нуклеации алюмотитаната магния, которая составила 730°C.

Ключевые слова: кордиеритовые ситаллы; фазовые превращения; TiO₂; температура нуклеации.

Исследования кордиеритовых ситаллов проводятся давно, но интерес к ним не ослабевает вследствие их высоких механических и термических свойств, стабильности диэлектрических характеристик [1-5]. Эти ситаллы получили широкое применение в качестве радиопрозрачных материалов для летательных аппаратов, антенных обтекателей и радиолокационных станций. Большое количество выделяющихся кристаллических фаз значительно затрудняет, однако, изучение процессов фазового разделения стекол кордиеритового состава. Даже малейшие изменения их состава, содержания нуклеатора и теплового прошлого влияют на характер кристаллизации данных стекол, осложняя выбор условий зародышеобразования. В связи с этим целью работы было определение температуры нуклеации стекла кордиеритового состава с катализатором кристаллизации TiO₂.

В качестве компонентов для варки стекла использовали кварцевый песок, глинозем, оксид магния и диоксид титана марок ч. и х.ч. Стекло варили в лабораторной электрической печи с хромит-лантановыми нагревателями в корундовом тигле объемом 300 мл. Печь нагревали до температуры варки (1560°C) в течение 5 часов, а затем выдерживали при ней 2,5 часа. Отжиг стекла осуществляли при 690°C. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на термоанализаторе STA-499 (Netzsch) для монолитов стекла массой ~ 20 мг в режиме равномерного увеличения температуры со скоростью 5°C/мин до 1000°C в платиновых тиглях в токе аргона. Для определения температуры зародышеобразования образцы стекла предварительно обрабатывали в печи Vario 200 (Zubler) с минимальным градиентом температур по рабочей камере. Образцы нагревали со скоростью 5°C/мин до температуры предварительной обработки и выдерживали в течение двух часов. Для определения состава первично выделяющихся фаз в изучаемых стеклах применяли рентгенофазовый анализ (РФА). Измерения РФА осуществляли на порошках термообработанных стекол дисперсностью ~ 40 мкм при комнатной температуре в интервале углов 2θ=10-70° на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker, CuKα, никелевый фильтр). Идентификацию

кристаллических фаз проводили путем сравнения относительных интенсивностей брэгговских отражений на дифракционной кривой и соответствующих им межплоскостных расстояний с данными электронного каталога дифрактограмм.

Температуру нуклеации кордиеритовых стекол определяли по методике, предложенной Marotta et al. [6]. Согласно ей температуру зародышеобразования можно определить по графику зависимости 1/T_p-1/T_p^{*} (где T_p^{*} – температура экзотермического пика исходного стекла, T_p – температура максимума экзотермического пика обработанного стекла) от температуры предварительной обработки стекла (T_{то}).

На рис. 1 представлены кривые ДСК исходного и предварительно обработанных при T_{то} стекол. Наблюдается смещение первого пика в область более низких температур, что обусловлено увеличением выделяемого количества тепла с ростом числа зародышей. Температура предварительной обработки, при которой достигается наибольшее смещение, соответствует максимальному количеству зародышей, образующихся при выбранной длительности выдержки.

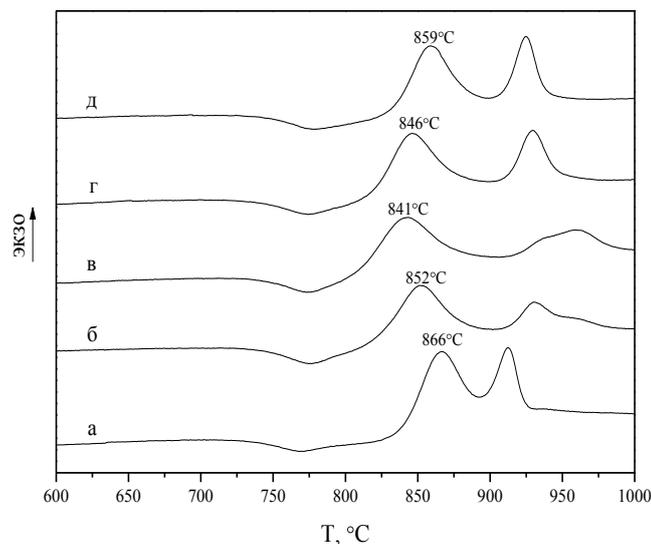


Рис. 1. Кривые ДСК стекол, предварительно обработанных при разных температурах: а) исходное стекло, б) 725°C, в) 730°C, г) 735°C и д) 745°C.

Согласно этим результатам построена зависимость $(1/T_p - 1/T_p^*) = f(T_{to})$, максимум которой соответствует температуре нуклеации равной 730°C (рис. 2).

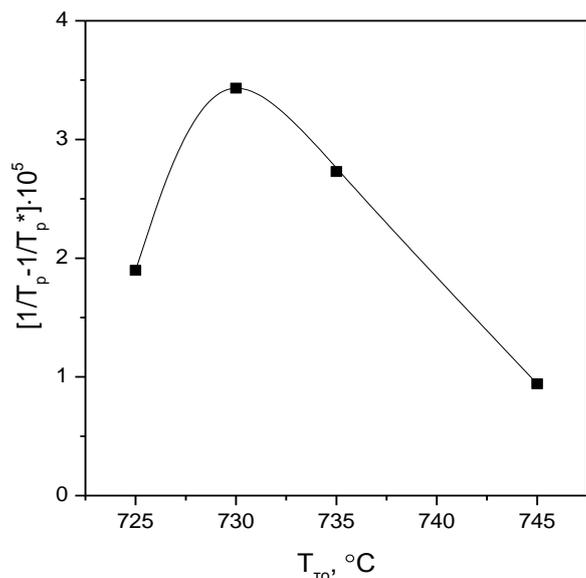


Рис. 2. График зависимости $(1/T_p - 1/T_p^*)$ от температуры предварительной обработки T_{to} .

Полученные данные для исследуемых стекол лабораторной варки совпадают с предыдущими результатами для стекол того же состава, сваренных в ванной печи [4]. В частности, на ДСК кривых также присутствуют два экзотермических пика. Согласно данным РФА они обусловлены выделением на начальных стадиях фазового разделения алюмотитаната и алюмосиликата магния. Однако температуры начала экзотермических и их максимумов сместились в сторону более высоких значений, что, очевидно, связано с разными условиями варки. Прогрев стекол, сваренных в лабораторной и ванной печи, до температуры максимума первого экзотермического пика приводит к преимущественному выделению алюмотитаната магния. Для него с применением метода ДСК определена температура нуклеации, которая составила 730°C. Целью дальнейшей работы будет определение влияния двухступенчатой термообработки на свойства получаемого кордиеритового ситалла.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант 14.Z50.31.0009).

Субботина Екатерина Сергеевна студентка 4 курса РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Воропаева Марина Владимировна инженер-технолог 1 категории научно-исследовательской лаборатории ОАО «ОНПП «Технология», Обнинск, Россия

Игнатъева Елена Сергеевна к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Голубев Никита Владиславович к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

Литература

1. Guignard M., Cormier L., Montouillout V., Menguy N., Massiot D., Hannon A., Beuneu B. Rearrangement of the structure during nucleation of a cordierite glass doped with TiO_2 // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – V. 22. – P. 1-7.
2. Guignard M., Cormier L., Montouillout V., Menguy N., Massiot D. Structural fluctuation and role of Ti as nucleating agent in a aluminosilicate glass // J. Non-Crystalline Solids. – 2010. – № 356. – P. 1368-1373.
3. Fokin V.M., Zantotto E.D. Surface and volume nucleation and growth in TiO_2 cordierite glasses // J. Non-Crystalline Solids. – 1999. – № 246. – P. 115-127.
4. Воропаева М.В., Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Субботина Е.С., Сигаев В.Н. Изучение начальной стадии кристаллизации стекла кордиеритового состава // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Том 29. – №7. – 15-17с.
5. Weaver D.T., Van Aken D.C., Smith J.D. The role of TiO_2 and composition in the devitrification of near-stoichiometric cordierite // J. Mater. Sc. – 2004. – V. 39. – P. 51-59.
6. Marotta A., Buri A., Branda F. Nucleation in glass and differential thermal analysis // Journal of materials science. – 1981. – V. 16. – P. 341-344.

Subbotina Ekaterina Sergeevna¹, Voropaeva Marina Vladimirovna², Ignat'eva Elena Sergeevna^{1}, Golubev Nikita Vladislavovich¹, Sigaev Vladimir Nikolaevich¹*

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

²State research center of Russian Federation OJSC "ORPE "Technology", Obninsk, Russia.

* e-mail: elena_ign85@mail.ru

NUCLEATION TEMPERATURE DETERMINATION OF A CORDIERITE GLASS DOPED WITH TiO_2

Abstract. Cordierite-based glasses with 10 mol% TiO_2 as nucleation agent have been prepared. Differential scanning calorimetry and X-ray diffraction were used to study synthesized glasses. The crystalline phases precipitated at the initial stage of phase separation were magnesium alumotitanate and magnesium aluminosilicate. The nucleation temperature of magnesium alumotitanate determined by Marotta's method was 730°C.

Key words: cordierite glass-ceramics; phase separation; TiO_2 ; nucleation temperature.

УДК 666.965.2

И.Н. Тихомирова, А.В. Макаров

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: Makarov_otc@bk.ru

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ ХТС-МЕТОДА ФОРМИРОВАНИЯ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС ДЛЯ СТАЛЬНЫХ ОТЛИВОК В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЕСТКОВО-КВАРЦЕВЫХ ВЯЖУЩИХ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения высокопрочных автоклавных пресованных изделий на основе отходов формовочных масс по ХТС-методу, используемых при литье в черной металлургии. Рассмотрено влияние активности формовочной массы на итоговые показатели прочности. Проведено термогравиметрическое исследование, как самих сырьевых материалов, так и продуктов их гидратации. В ходе работы установлено, что эти отходы могут являться весьма ценным сырьём для производителей изделий автоклавного твердения. Однако, требуются более глубокие исследования, направленные, в первую очередь, на уточнение рецептуры шихты и фазового состава связующего.

Ключевые слова: строительные материалы, известково-кварцевые вяжущие, автоклавная обработка, техногенные отходы.

В настоящее время, отливка массивных стальных изделий ведётся в песчаные формы, связкой в которых может являться глина, жидкое стекло, органическая смола. Данная работа посвящена вопросам утилизации отходов от формовочных масс на основе жидких стёкол. При формировании такой формы, песок смешивается с отвердителем для жидкого стекла (чаще всего для этого используются сложные эфиры органических кислот и гликоли), затем в полученную массу добавляют 3-5 % жидкого стекла. После перемешивания, масса подаётся в формовочный ящик, где расположена модель. После кратковременного виброуплотнения, и сушки при 85 °С в течение получаса, можно снимать слепок с модели, т.к. прочность песчаной смеси уже достаточна. В полученный слепок и происходит отливка стали. В ходе подачи расплава, происходит частичное разрушение жидкостекольной свзки. Следствием этого является низкая остаточная прочность формы, обеспечивающая достаточно лёгкое извлечение отливки. Т.к. этот способ не требует отдельных мощных тепловых агрегатов для обработки форм, то метод получил название метод холодно-твердеющих смесей (ХТС-метод) [1].

При отливке, жидкое стекло разрушается и расплав силиката натрия формирует на поверхности зёрен песка тонкую плёнку. Эта плёнка, из-за повышенной щёлочности, действует как минерализатор, приводя к формированию на поверхности кварца кристобалита и тридимита. Этот рыхлый, обогащённый щёлочью слой удаляют путём оттирки и сепарации на циклонах. В результате получается два продукта: пыль и регенерированный песок, который, однако, не весь вводится в состав новых формовочных масс. Его количество составляет до 40%, т.к. иначе прочность слепков с

модели сильно падает. Сейчас, как таковой, утилизации этих отходов не существует. Излишки регенерированного песка идут на просыпку дорог, а пыль, ввиду её высокой щёлочности и тонкости, вывозят на полигоны где и закапывают.

Таким образом, возникла мысль о возможности применения указанных выше отходов в производстве силикатных изделий автоклавного твердения. Ведь основу известково-кварцевого вяжущего составляет тонкомолотый кварц, а в качестве интенсификатора твердения, иногда вводят щёлочь [2].

Петрографическое исследование показало, что циклонная пыль имеет размер 2-15 мкм и помимо α -кварца, имеет почти 50% частиц фаз кристобалита и тридимита (в соотношении около 1:3). Регенерированный песок также имеет на поверхности частиц неравномерно распределённые тридимитизированные участки, доля которых составляет около 5% от общей площади песка. Т.к. кристобалит и тридимит при обычных условиях являются фазами метастабильными, то можно ожидать их более активного растворения и взаимодействия с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях с образованием гидросиликатного (ГСК) связующего по сравнению с кварцем.

В качестве объекта исследования выступали известково – кварцевые вяжущие, полученные путём совместного перемешивания циклонной пыли и извести, содержащие 10, 20 и 30% СаО. Полученные смеси разбавлялись регенерированным песком в соотношениях 2/8, 3/7, 4/6 после чего загашивались водой. В остывшие массы дополнительно вводилось 8% воды, после чего происходила формовка образцов – цилиндров, диаметром 28 и высотой 20 мм. Отдельно, также были отформованы цилиндры

неразбавленных известково-кварцевых вяжущих. Давление прессования составляло 100 кгс/см^2 , условия автоклавирования: $185 \text{ }^\circ\text{C}$ при 8 часах изотермической выдержки.

После автоклавирования были измерены пределы прочности при сжатии для образцов растворов (рис. 1), а образцы чистых вяжущих были подвергнуты ДТА – исследованию (рис. 2).

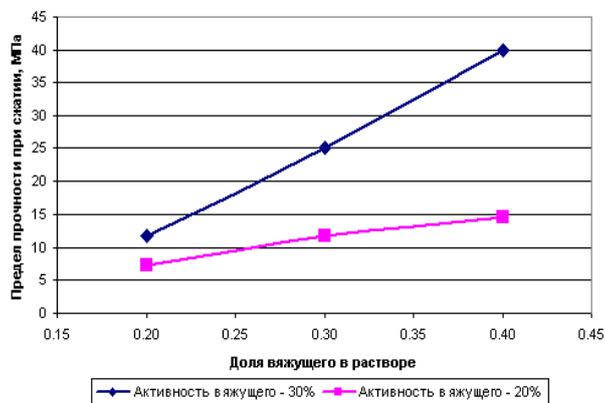


Рис. 1. Зависимость предела прочности на сжатие образцов растворов от количества вяжущего

Как видно из рисунка, с увеличением количества вяжущего и его активности, прочность материала нарастает, достигая отметки в 40 МПа , что является весьма неплохим результатом. Причём с нижней стороны, активность вяжущего ограничена 10% , т.к. при этом содержании CaO образцы были все размыты и прочности не имели. Однако, дальнейшее увеличение активности вяжущего и его количества не имеет смысла, ввиду дороговизны извести.

Дифференциально – термический анализ известково-кварцевых вяжущих различной активности, позволил в некоторой степени судить о природе гидратного связующего, формирующегося в ходе автоклавирования (рис. 2). Для облегчения идентификации тепловых эффектов, были также сняты дериватогаммы сырьевых материалов (рис. 3).

В первую очередь, стоит отметить, что, не смотря на обилие тепловых эффектов, эндоэффект соответствующего дегидратации портландита отсутствует (рис. 3б), т.е. вся известь вошла в состав новообразований. С увеличением количества извести в смеси, интенсивность тепловых эффектов в интервале $300 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ возрастает. Эти эффекты соответствуют процессам происходящим в гидратированной пыли (рис. 3а). Вполне возможно, что это изменение интенсивности связано с разложением смешанных натрий-кальциевых гидросиликатов, формирующихся при гидратации пыли в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Явный экзоэффект сопровождающийся потерей массы в интервале $350 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ скорее всего связан с выгоранием остаточного углерода, оставшегося от отвердителей и модификаторов жидких стёкол, т.к. обнаруживается при съёмке чистой пыли (рис. 3а) и явно зависит от её количества.

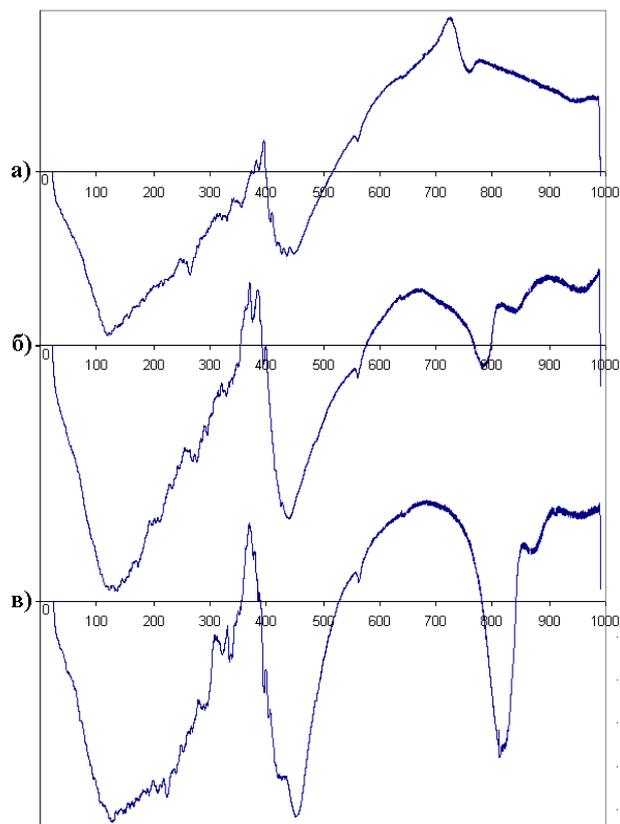


Рис. 2. Термограммы образцов известково-кварцевого вяжущего с активностью: (а) 10% ; (б) 20% ; (в) 30% прошедших автоклавную обработку

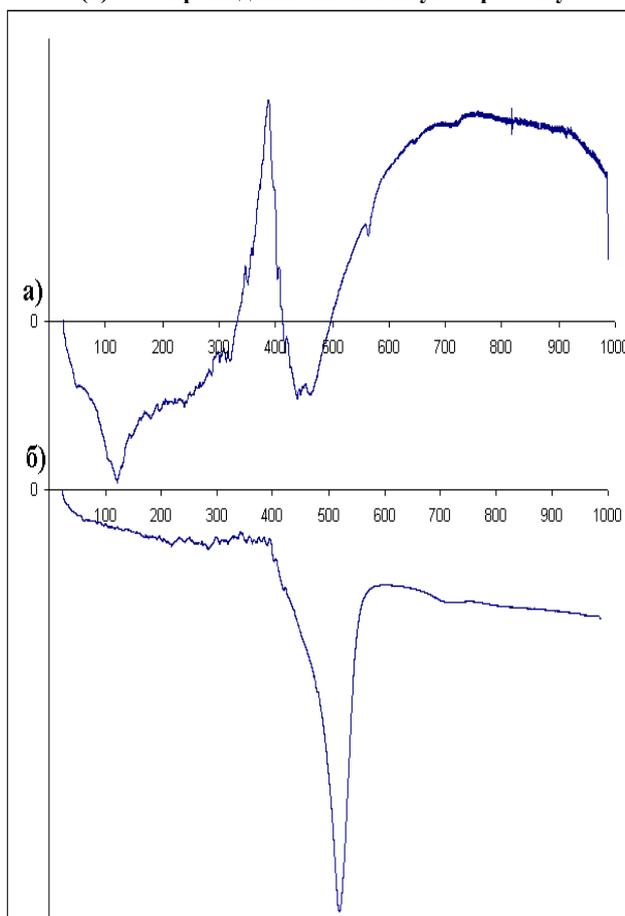


Рис. 3. Термограммы сырьевых материалов: (а) гидратированной в автоклаве циклонной пыли и (б) гашеной извести

С увеличением количества извести в вяжущем экзотермический эффект, соответствующий синтезу волластонита (720 °С) исчезает, при этом, более интенсивно прорисовывается эффект при 480 °С, соответствующий разложению α -гидрата C_2S . Эндозэффект при 760 – 820 °С, увеличивающийся и смещающийся в сторону более высоких температур, по мере увеличения количества извести, может быть связан с разложением γ -гидрата C_2S , а его постепенное смещение в сторону больших температур обусловлено изменением количества гидратной воды. Набор незначительных эндозэффектов в интервале 200 – 350 °С связан с дегидратацией смешанных натрий-кальциевых гидросиликатов. При этом смещение пиков в большую сторону при увеличении количества СаО в системе указывает на уменьшение натрий-кальциевого отношения в синтезируемых продуктах. Также на всех термограммах присутствует эффект полиморфного перехода β -кварца в α -кварц при 575 °С [3].

Таким образом, дифференциально-термический анализ связующего показал, что, не смотря на полное усвоение извести в новообразования за время автоклавной обработки, формируются преимущественно двухосновные или полуторные ГСК. Причиной этому могут являться катионы Na^+ , выходящие в жидкую фазу при растворении поверхности зёрен кварца и, особенно, частиц пыли.

На основании проделанной работы, можно сделать заключение, что, не смотря на достаточно высокоосновный характер связующего, получающегося в ходе гидратации отходов формовочных масс сталелитейного производства в присутствии извести, на их основе можно получать прочные силикатные изделия автоклавного твердения. При этом решаются также важные экологические проблемы по утилизации отходов, кроме того, за счет их использования можно повысить рентабельность производства силикатного кирпича.

Тихомирова Ирина Николаевна к.т.н., доц. кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Макаров Алексей Владимирович к.т.н., ассистент кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Борсук П.А., Лясс А.М. Жидкие самотвердеющие смеси. М.: Машиностроение, 1979, - 255 с.
2. Матулис Б.Ю., Матулите В.Б. Влияние едкого натрия на процессы образования автоклавного цементирующего вещества сб. науч. тр./ Ин-т ВНИИ Теплоизоляция. – Вильнюс, 1976. Вып.8. с. 131-140.
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. с.292 – 311.

*Tihomirova Irina Nikolaevna, Makarov Alexey Vladimirovich**

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

* e-mail: Makarov_otc@bk.ru

ABOUT THE POSSIBILITY OF THE USE OF CHM - FORMING METHOD OF FORMING THE MASSES OF WASTE FOR STEEL CASTINGS AS A RAW MATERIAL IN TECHNOLOGY OF LIME- SILICA BINDERS AUTOCLAVED.

Abstract

The present work is devoted to research the possibility of obtaining high-autoclave extruded products based on waste molding compounds for CHM-methods used in the casting of ferrous metallurgy. The effect of the activity of the molding material at the bottom line strength. A thermogravimetric study of both the raw materials and products of their hydration. The work established that the waste can be a valuable raw material for producers of goods autoclaved. However, more profound research directed, primarily, to clarify the formulation batch and the binder phase composition.

Key words: building materials, lime-quartz binders, autoclaving, technogenic waste.

УДК 691.5

А. О. Торшин*, Е. Н. Потапова

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

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

* e-mail: antoni-94@mail.ru

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 3D-ПРИНТЕРА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В статье рассматривается возможность использования технологии 3D-печати при строительстве зданий и сооружений, а так же составы рабочих смесей для 3D-принтера. На основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с комплексом добавок разработан состав рабочей смеси для демонстрационного 3D-принтера.

Ключевые слова: 3D-принтер, строительство, гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, добавки.

3D-печать архитектурных сооружений занимает умы специалистов уже несколько лет. Применение принтеров объемной печати в строительстве – весьма перспективная сфера деятельности. Следует отметить, что в настоящее время единственной полностью не автоматизированной отраслью производства является именно строительство. Применять строительный 3D-принтер можно в широких кругах: от создания небольших конструкций вроде строительных блоков, вазонов, скамеек до крупных строительных конструкций. 3D-печать бетоном будет также полезна для строительства домов в местностях, пострадавших от стихийных бедствий, в бедных развивающихся странах и во всех других случаях, когда требуется за короткое время обеспечить жильём большое количество людей.

3D-печать позволяет получать изделия различных сложных форм с минимальными временными и материальными затратами. Применение 3D-принтеров в строительстве позволит отойти от традиционных форм зданий и создавать дома неправильной формы, с изогнутыми контурами и линиями. Автоматизация ручного труда позволит сократить численность строительных рабочих и минимизировать риск производственных травм.

В настоящее время концепция строительства зданий при помощи 3D-принтеров уже заинтересовала несколько крупных строительных компаний, которые готовы использовать данную технологию на практике. По самым смелым замыслам 3D-принтеры можно будет использовать не только для строительства небольших коттеджей, но и для возведения небоскрёбов.

В основу принципа работы 3d принтера заложен принцип постепенного (послойного) создания твердой модели, которая как бы «выращивается» из определённого материала. Как известно, главное отличие 3D-принтера от любого другого промышленного робота заключается в способе создания продукции. В частности, строительный 3D-принтер имеет сопло или экструдер и выдавливает из него быстротвердеющую рабочую смесь. Поверхность, на которой создается объемное изделие (рабочая зона), имеет размеры, задаваемые величиной хода сопла. При этом возведение

опалубки не требуется. То есть, строительная машина объемной печати декларируется как самодостаточный механизм, способный, при подключении электроэнергии, буквально на голом месте создать готовое здание.

Известно о трех способах создания объемной конструкции:

1. Послойное экструдирование вязкой рабочей смеси.
2. Метод спекания/селективное спекание.
3. Метод напыления/ компонентной склейки.

Из перечисленных способов формирования объема, внимание строителей привлекает в первую очередь, метод послойного экструдирования во многом потому, что уже сейчас созданы достаточно большие несущие поверхности и даже настоящие дома. В этом случае из рабочего «сопла» выдавливается, подобно зубной пасте из тубика, «сметанообразная смесь» бетона с добавками.

В начале двухтысячных годов сразу несколько независимых друг от друга групп ученых (Китай, США, Великобритании и Нидерландов) начали исследования в области применения технологии 3D печати в строительстве. В 2004 г. группа учёных из Южно-Калифорнийского университета под руководством профессора Б. Хошневиса представила технологию «Контурного строительства» [1]. Б.Хошневис предлагает установить на строительную площадку гигантский 3D-принтер, подключив к нему компьютер с особым программным обеспечением. После этого остаётся лишь обеспечить непрерывную подачу на 3D-принтер бетона.

Особенность технологии заключается в подключении дополнительного инструмента машины — манипулятора устанавливающего в проектное положение несущие и поддерживающие элементы конструкции, инженерные коммуникации (перемычки, балки перекрытия/покрытия, элементы стропильной конструкции, лотки, дымоходы, вент. каналы и т.д.). Строительный материал для возведения несущих элементов конструкции (стен, перекрытий) это быстротвердеющий реакционно-порошковый бетон, армированный стальной или полимерной микрофиброй. Особенность реакционно-порошкового бетона является

отсутствие крупного заполнителя без потери в соотношении вяжущие/твердая составляющая, а также высочайшие эксплуатационные характеристики. Так же может быть использованы более дешевые виды бетонов, такие как мелкозернистый и песчаный бетон модифицированный добавками (гиперпластификаторы, ускорители твердения, фибра). Преимущество технологии заключается в скорости строительства – машина может построить за 24 часа жилой дом площадью 150 м².

Но вместе и с положительными сторонами имеется множество тонких вопросов, касающихся самой технологии возведения зданий. В частности, 3D-принтеры строят дома путем нанесения слоя бетонной смеси на ранее выложенный слой. При этом ничего не говорится о применении в строительстве арматуры – вертикальная арматура просто мешает принтеру свободно перемещаться над слоями на нужной высоте. В Китае выстроенные принтером дома армировали стеклопластиковой сеткой. Другое уязвимое место – монтаж инженерных систем, без которых современный дом просто не может существовать. Впрочем, здесь как раз возможности принтеров могут раскрыться в полной мере, поскольку они являются устройствами с точной повторяемостью операций. Однако все эти спорные технические моменты нельзя назвать неразрешимыми, они характерны для любой прорывной технологии, только начинающей свое развитие.

Гораздо больше вопросов вызывают состав рабочей смеси. Как ни странно, к бетонам для печати нет смысла предъявлять особые требования по прочности. То, что печатает принтер – всего лишь несъемная опалубка – внешняя оболочка, которая в большинстве случаев должна быть всего лишь достаточно влагонепроницаемой. Но так же рабочая смесь должна обладать тиксотропными и адгезионными свойствами, она должна быть удобоукладываемой принтером и в то же время не растекаться под воздействием последующих слоев.

Каждый разработчик 3D-принтера представляет свою смесь, не раскрывая ее состава. Одни указывают, что новый раствор обеспечивает 95% от

прочности обычного бетона, но при этом обладает нужной вязкостью и пластичностью, для сохранения заданной формы в процессе печати. Другие в качестве материала предлагают использовать смесь, состоящую из цемента, стеклопластика, песка, специального отвердителя и стекловолокна, выполняющего роль арматуры. Третьи в качестве расходного материала используют различные каменные породы, измельченные до консистенции песка, а «склеивание» материала осуществляется с помощью специального раствора. Часто для производства такого «бетона» широко применяют строительные и промышленные отходы, а для усиления конструкции – стекловолокно, базальт и даже волокна конопли. Однако «печатный материал» не ограничивается только композициями на основе цемента. Для строительства домов предлагают использовать глинистый раствор – смесь глины, песка и натуральных волокон; смесь водостойкого гипсового вяжущего с измельченными отходами полимеров, картона, стекла и бумаги.

Проанализировав представленные в литературе составы рабочих смесей для 3D-принтера, на первом этапе мы решили разработать состав на водостойком гипсоцементно-пуццолановом вяжущем (ГЦПВ). Состав ГЦПВ был выбран на основании ранее проведенных исследований [2].

Для достижения требуемых свойств растворной смеси были выбраны добавки следующих классов: водоредуцирующие, водоудерживающие, загущающие, редуцируемые полимерные порошки, регуляторы схватывания и различные волокна.

Изучены нормальная густота и сроки схватывания, удобоукладываемость, прочность при изгибе и сжатии, пористость, коэффициент капиллярного водопоглощения, водостойкость, коррозионная стойкость и морозостойкость ГЦПВ в присутствии водоредуцирующей (ВР), водоудерживающей (ВУ), загущающей (З) добавок, редуцируемого полимерного порошка (РПП) и волокон (В) при их индивидуальном и комплексном введении.

Полученные результаты представлены в таблице и на рисунке.

Таблица. Свойства гипсоцементно-пуццоланового камня в присутствии модифицирующих добавок

| Добавка к ГЦПВ | Свойства | | | | | | |
|----------------|------------------------|-------|---------------|---|-------------------------------|---|--|
| | Сроки схватывания, мин | | Пористость, % | ККВП, кг/м ² ·с ^{1/2} | Водостойкость, К _р | Коррозионная стойкость (3% Na ₂ SO ₄), К _{ст} | Потеря прочности камня, % после 20 циклов замораживания-оттаивания |
| | начало | конец | | | | | |
| - | 10 | 23 | 19,8 | 0,04 | 0,81 | 0,82 | 30,4 |
| ВР | 7 | 15 | 8,7 | 0,01 | 0,93 | 0,94 | 9,8 |
| ВУ | 15 | 30 | 15,6 | 0,05 | 0,72 | 0,79 | 42,3 |
| З | 13 | 24 | 13,5 | 0,04 | 0,76 | 0,81 | 28,1 |
| РПП | 11 | 23 | 10,4 | 0,03 | 0,84 | 0,88 | 7,4 |
| В | 10 | 22 | 11,4 | 0,03 | 0,82 | 0,85 | 15,4 |
| Комплекс | 11 | 18 | 8,3 | 0,02 | 0,92 | 0,94 | 8,1 |

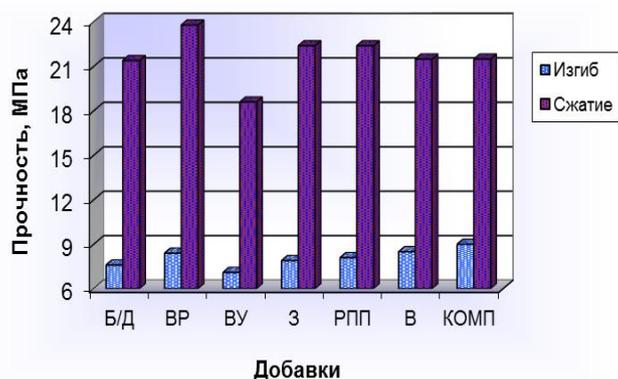


Рисунок. Влияние добавок на прочность гипсоцементно-пуццоланового вяжущего

Введение модифицирующих добавок приводит к изменению нормальной густоты и срокам схватывания гипсоцементно-пуццоланового теста. Основопологающим при выборе вида и содержания каждой добавки была необходимая удобоукладываемость и сроки схватывания смеси: начало схватывания должно быть не ранее 10 мин, а конец – не позднее 20 мин. Введение

водоудерживающей и загущающей добавок ухудшает свойства ГЦП-камня, однако позволяет достичь нужную вязкость и пластичность смеси, что необходимо для сохранения заданной формы в процессе 3D-печати. В присутствии всего комплекса добавок формируется прочный, водостойкий, коррозио- и морозостойкий гипсоцементно-пуццолановый камень. Прочность композиции на изгиб повышается на 15 %, вдвое снижается пористость, водостойкость и коррозионная стойкость повышается на 10-15 %, а морозостойкость – на 70 %.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение к гипсоцементно-пуццолановому вяжущему комплекса приводит к достижению требуемых свойств и повышению прочностных характеристик рабочей смеси, которую можно использовать для демонстрационного 3D-принтера.

Дальнейшие исследования в этом направлении будут направлены на разработку рабочей смеси для промышленного 3D-принтера на основе цемента.

Торшин Антон Олегович, студент 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Khoshnevis B. Automated construction by Contour-grafting – related robotics and information technologies// Journal of Automation in Construction. – 2004. – V. 13. – № 1. – P. 5-19.
2. Торшин А.О., Зырянов М.С., Манушина А.С. Коррозия гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Наука вчера, сегодня, завтра: Сб. статей студентов, аспирантов, мол. ученых и преподавателей. - 2015. - С. 36 - 38

Torshin Anton Olegovch, Potapova Ekaterina Nikolaevna*

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

* e-mail: antoni-94@mail.ru

PERSPECTIVES OF 3D-PRINTER IN CONSTRUCTING

Annotation

The article describes the possibility of using 3D-printing technology in the construction of buildings and structures, and also mortar for 3D-printers. Based on the gypsum cement-pozzolan binder with complex of additives a mortar for demonstration 3D-printer was developed.

Key words: 3D-printer, construction, gypsum cement-pozzolan binder, additives.

УДК 666.1.001.5

С.С. Федотов^{1*}, А.С. Липатев¹, С.В. Лотарев¹, П.Г. Казанский^{1,2}, В.Н. Сигаев¹¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия²Саутгемптонский университет, Саутгемптон, Великобритания*e-mail: monteske@mail.ru**ЛОКАЛЬНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ**

Под действием фемтосекундных лазерных импульсов были сформированы микрообласти с поляризационно-зависимым двулучепреломлением в объеме щелочносиликатных стекол. С помощью количественного микроанализа двулучепреломления и сканирующей электронной микроскопии продемонстрировано образование периодических наноструктур (так называемых нанорешеток). Установлены зависимости фазового сдвига данных структур от количества импульсов и содержания щелочных оксидов в стекле. С помощью локального элементного анализа выявлена частичная миграция щелочных металлов за пределы области модифицирования.

Ключевые слова: нанорешетки, фемтосекундный лазер, натриевосиликатные стекла, двулучепреломление

Ключевым направлением в развитии современных технологий является миниатюризация различных приборов, сенсоров, интегральных схем. Одним из наиболее эффективных инструментов для решения подобных задач являются фемтосекундные лазеры, позволяющие прецизионно выполнять поверхностное и объемное модифицирование различных материалов. Благодаря выгодному сочетанию свойств оксидные стекла являются перспективной средой для создания волноводных аморфных и кристаллических структур, оптической памяти, фазовых элементов и устройств интегральной оптики и микрофлюидики.

Многообещающая технология сверхплотной оптической памяти [1] основана на таком типе модификации стекла пучком фемтосекундного лазера, как нанорешетки. Нанорешетки – это анизотропные микрообласти с нанопериодической структурой, возникающие под действием фемтосекундных импульсов и обладающие двулучепреломлением, характерным для одноосных кристаллов. Двулучепреломление этих областей характеризуется следующими измеримыми параметрами: величина фазового сдвига между обыкновенной и необыкновенной компонентами прошедшего через них света, а также ориентация медленной оси двулучепреломления. Возникновение двулучепреломления обусловлено строением нанорешеток, представляющих собой периодические изменения показателя преломления, которые появляются за счет образования вытянутых перпендикулярно плоскости поляризации лазерного пучка участков, содержащих наноразмерные поры [2]. Периодичность расположения участков с нанопорами и их ориентация в пространстве, размер и количество пор определяются параметрами лазерного излучения и, как правило, лежит в пределах 0,1-0,3 мкм. К настоящему времени учеными было предложено несколько гипотетических механизмов образования

нанорешеток, однако, до сих пор не существует единого мнения на этот счет.

Несмотря на то, что нанорешетки были открыты в кварцевом стекле уже более 10 лет назад, до сих пор большинство исследований проводилось только на этом объекте, и возможность их формирования в других стеклах оставалась неисследованной. Лишь недавно появился ряд работ, в которых демонстрировалось образование нанорешеток в таких стеклах как ULE (9,4TiO₂-91,6SiO₂), боросиликатные стекла Borofloat33, BK7 [3], алюмоборосиликатное стекло AF32 [4], стеклообразный GeO₂ [5]. При этом влияние химического состава стекол на процесс образования и свойства нанорешеток пока остается неизученным. В данной работе показана возможность формирования нанорешеток в щелочносиликатных стеклах и рассмотрено влияние содержания щелочного оксида на условия формирования и свойства нанорешеток.

Для получения нанорешеток использовался фемтосекундный Yb:KGW лазер Pharos (Light Conversion Ltd.) с длиной волны генерации 1,03 мкм. В проведенных экспериментах использовался лазерный пучок со следующими параметрами: частота следования импульсов 200 кГц, длительность импульса 600 фс, энергия импульса 86 нДж. Пучок фокусировался в образцы объективом с числовой апертурой 0,65 на глубину 45 мкм от поверхности стекла. Количество импульсов на точку варьировалось от 10³ до 5·10⁷ импульсов. Были исследованы стекла составов: SiO₂, 3Na₂O-2K₂O-95SiO₂, 10Na₂O-90SiO₂, 15Na₂O-85SiO₂. Количественный анализ двулучепреломления областей стекла, модифицированных фемтосекундным пучком, проводился на микроскопе Olympus VX61 с системой микроанализа двулучепреломления Abrio Microbirefringence. Для подготовки к сканирующей электронной микроскопии стекла были отполированы до глубины расположения модифицированных лазером

областей. Сканирующая электронная микроскопия была выполнена на электронном микроскопе в режиме рассеяния вторичных электронов. Локальный химический анализ проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

В стеклах всех составов были получены нанорешетки, что подтверждается данными оптической поляризационной микроскопии и электронной микроскопии. При этом количество импульсов, необходимое для создания нанорешетки с заданным значением фазового сдвига, существенно увеличивалось с ростом содержания щелочных оксидов в стекле (рис. 1(а)). На рис. 1(б) показана зависимость фазового сдвига от количества импульсов для стекол с различным содержанием щелочных оксидов. Из графика видно, что порог образования нанорешеток растет с увеличением содержания R_2O . При этом при определенном

количестве импульсов (>10000000) фазовый сдвиг выходит на одинаковый для всех стекол уровень, лимитированный энергией импульса.

На рис. 2(а) представлена микрофотография нанорешеток в стекле $15Na_2O-85SiO_2$, полученная на сканирующем электронном микроскопе в режиме вторичных электронов. Это изображение имеет большое сходство с электронными микрофотографиями нанорешеток, полученных в кварцевом стекле [6]. Период наноструктуры составил около 250 нм, что также близко к периоду нанорешетки, получаемой в кварцевом стекле. Темным областям соответствуют участки, обедненные кислородом. Результаты локального элементного анализа показали, что часть натрия мигрирует на периферию модифицированной области (рис.2(б)), при этом часть остается внутри нанорешетки.

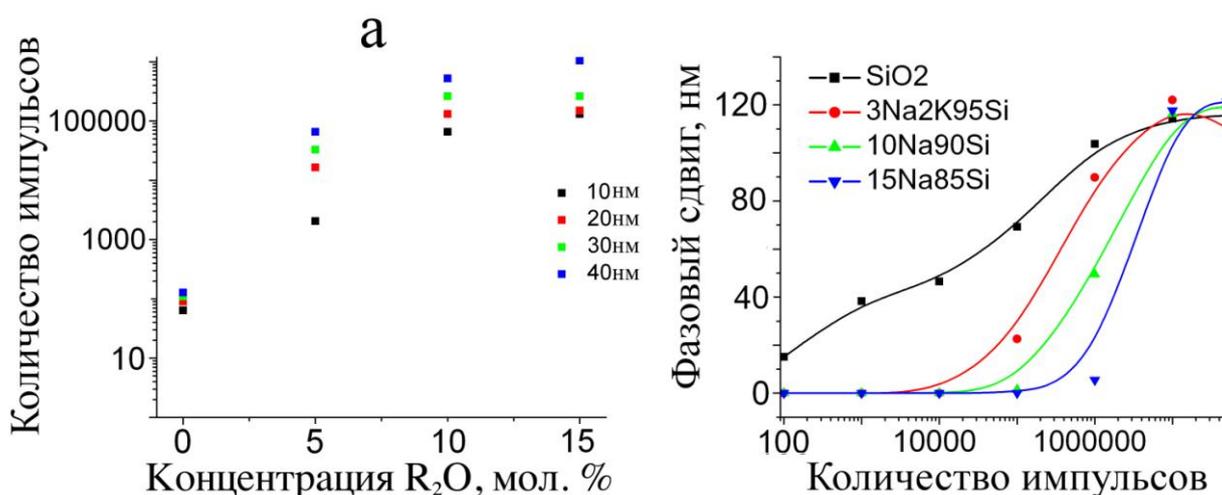


Рис. 3. (а) Зависимость количества лазерных импульсов от содержания щелочных оксидов для достижения заданного значения фазового сдвига. (б) Зависимость фазового сдвига от количества импульсов для стекол с различным содержанием R_2O .

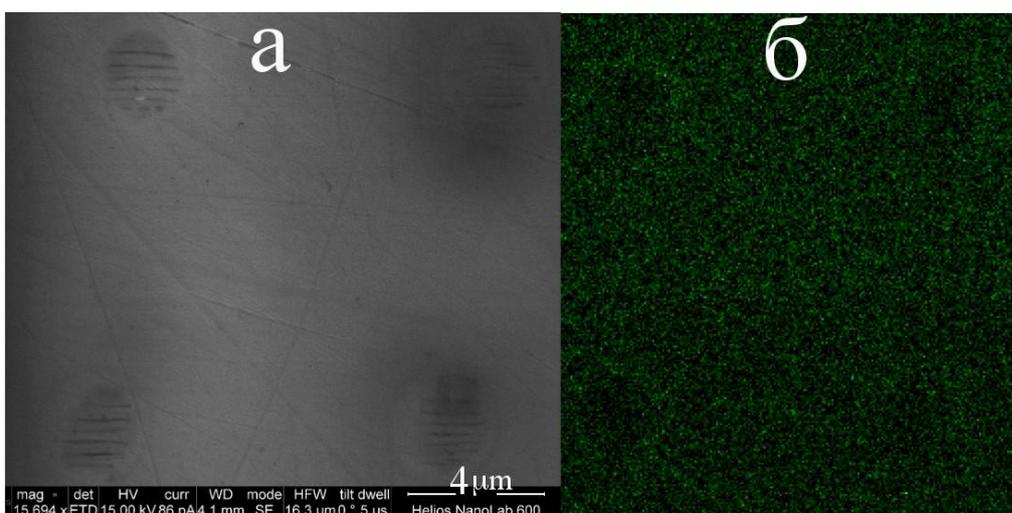


Рис. 4. – (а) Изображение нанорешеток, полученное в режиме вторично рассеянных электронов. (б) Изображение картирования области (а) по элементу Na.

Локальный химический анализ показывает, что образование нанорешеток в объеме щелочносиликатных стекол сопровождается частичным удалением щелочных катионов из области модифицирования под действием градиента температур, возникающего между центральной областью и периферией модификации. Величина фазового сдвига определяется периодом нанорешетки, а также разницей в показателях преломления между дефектными и бездефектными областями в самой нанорешетке. Исходя из того, что период для наноструктур в кварцевом и щелочносиликатных стекол одинаков, разница в фазовом сдвиге нанорешеток для этих стекол обусловлена различием показателей преломления. Предположительно, часть натрия, не вышедшая за границу модифицированной области, концентрируется внутри нанорешетки в областях с дефицитом кислорода. В дальнейшем это предположение будет проверено на основе более

детальных электронно-микроскопических исследований.

Таким образом, в данной работе впервые продемонстрирован эффект образования нанорешеток в щелочносиликатных стеклах, и выявлена зависимость количества импульсов, требующихся для формирования заданного фазового сдвига, от содержания в стекле щелочных катионов, а также существование предельного значения фазового сдвига, не зависящего от концентрации щелочного оксида и определяемых параметрами записывающего решетку лазерного пучка. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии показали, что по своей структуре и свойствам полученные наноструктуры аналогичны ранее полученным к объему кварцевого стекла. Локальный элементный анализ выявил частичную диффузию щелочных металлов на границу модифицированной области.

Федотов Сергей Сергеевич, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия Москва

Липатьев Алексей Сергеевич к.х.н. инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Лотарев Сергей Викторович к.х.н., с.н.с. кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Казанский Петр Георгиевич к.ф.-м.н., профессор университета Саутгемптона, Саутгемптон, Великобритания; руководитель Международного центра лазерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

Литература

1. J. Zhang, M. Gecevicius, M. Beresna, P.G. Kazansky. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass //Physical Review Letters. – 2014. – V. 112. – 033901.
2. J. Canning, M. Lancry, K. Cook, A. Weickman, F. Brisset, B. Poumellec. Anatomy of a femtosecond laser processed silica waveguide //Optical Materials Express. – 2011. – V. 1. – 998.
3. S. Richter, C. Miese, S. Doring, F. Zimmermann, M. J. Withford, A. Tunnermann, S. Nolte. Laser induced nanogratings beyond fused silica – periodic nanostructures in borosilicate glasses and ULE™ // Optical Materials Express. – 2013. – V. 3. – 1161.
4. S.S. Fedotov, R. Drevinskas, S.V. Lotarev, A.S. Lipatiev, M. Beresna, A. Cerkauskaite, V.N. Sigaev, P.G. Kazansky. Direct writing of birefringence elements by ultrafast laser nanostructuring in multicomponent glass //Applied Physics Letters. – 2016. – V. 108. – 071905.
5. F. Zhang, H. Zhang, G. Dong, J. Qiu. Embedded nanogratings in germanium dioxide glass induced by femtosecond laser direct writing // Journal Optical Society of America. – 2014. – V. 31. – 861.
6. Y. Shimotsuma, P.G. Kazansky, J. Qui, K. Hirao. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrafast light pulses //Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – 247405.

Fedotov Sergey Sergeevich¹, Lipatiev Alexey Sergeevich¹, Lotarev Sergey Victorovich¹, Peter Kazansky^{1,2}, Vladimir Nikolaevich Sigaev¹

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

² University of Southampton, Southampton, UK

LOCAL NANOSTRUCTURING OF SODIUM-SILICATE GLASS BY FEMTOSECOND LASER PULSES

Abstract. Microscopic regions possessing polarization-dependent birefringence were induced by femtosecond laser pulses inside sodium-silicate glasses. Quantitative microanalysis and scanning electron microscopy confirmed formation of self-assembled periodic nanostructures. Dependence of retardance of the nanogratings on the number of pulses and alkali content in the glass has been revealed. Local element analysis has shown migration of alkali cations out of the modified area area

Keywords: nanograting, femtosecond laser, sodium silicate glass, form birefringence

УДК:666.3.016; 666.3.019; 666.3.022.2

А.В. Феоктистов*, Н.А. Попова

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

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

* e-mail:alvlfeoktistov@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ SiC ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ АМОРФНОГО БОРА

В результате работы были синтезированы твердые растворы на основе карбида кремния SiC с добавкой аморфного бора В в различных концентрациях. Было проведено измельчение в мельнице планетарного типа. Была изучена кинетика измельчения карбида кремния. Было изучено влияние высокоэнергетического измельчения и смешения на активность порошков SiC методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: карбид кремния, твердые растворы, аморфный бор, высокоэнергетическое измельчение, планетарная мельница, спектроскопия, комбинационное рассеяние.

В связи с развитием техники появляются все более высокие требования к эксплуатационным свойствам используемых материалов появляется необходимость в получении материалов с более совершенным набором свойств и характеристик. Карбид кремния обладает уникальным набором физико-химических характеристик такими как низкая плотность, высокая прочность, твердость, модуль упругости и термостойкость. Однако он обладает низким коэффициентом диффузии, вследствие чего необходимым становится использование методом горячего прессования, горячего изостатического прессования и искрового плазменного спекания для получения материалов на его основе. Одним из путей увеличения диффузионной активности карбида кремния является легирование элементами, увеличивающими коэффициент диффузии и позволяющими получать материалы на его основе при более низких температурах.

С позиции твердых растворов наиболее интересными являются твердые растворы карбида кремния с примесями акцепторного типа (В, Ве, Al, Ga и др.), поскольку донорные примеси снижают коэффициент самодиффузии углерода Св материале, что приводит к резкому росту зерна и снижению механических свойств получаемого материала. К сожалению, растворение примесей в карбиде кремния носит сильный приповерхностный характер, что в свою очередь снижает растворимость добавок в нем. Ввиду данного факта является актуальным является изучение измельчения карбида кремния[1].

Изучение кинетики измельчения необходимо, поскольку знание кинетики измельчения, т.е. знание закономерностей поведения материала во времени в данной мельнице в данных условиях позволяет достигать желаемых результатов (определенного размера частиц, удельной поверхности) при минимуме затрат времени[2].

В настоящей работе была изучена кинетика измельчения карбида кремния на мельнице планетарного типа, которая позволяет проводить

высокоэнергетическое измельчение, и достигать субмикронных размеров порошка.

Измельчение проводилось на мельнице планетарного типа с добавкой ПАВ поливинилпирролидона(ПВП) со скоростью вращения $\omega = 200 \text{ об/мин}$, соотношением материал : мелящие тела от 1:6,5 до 1:14. В качестве мелящих тел использовались цельпессы из карбида вольфрама WC.

Изучение кинетики любого процесса проводится с целью определения коэффициентов уравнения, описывающего данный процесс, или же с целью определения оптимального времени проведения процесса в случае, когда его невозможно описать математически в полном объеме. Процесс измельчения, ввиду множества факторов (твердость измельчаемого материала, барабана и мелящих тел, скорости барабана и диска и их соотношение, количество и размер мелящих тел, соотношение материала и шаров, среда и др.), влияющих на него не имеет разработанный математический аппарат, позволяющий описать данный процесс математически полностью. В соответствии с этим кинетика измельчения SiC изучалась при определении времени процесса, необходимого для получения необходимого результата.

Результат изучения кинетики представлен на рис. 1. Как можно видеть из полученных кинетических кривых, эффективность измельчения при увеличении соотношения материал : мелящие тела однозначно увеличивает эффективность измельчения. Также ясно видно, что при добавлении большего количества ПАВ увеличить эффективность измельчения. С временем эффективность измельчения падает, что можно объяснить образованием все большей удельной поверхности и нехватки имеющегося количества ПАВ для сорбции на новообразованных поверхностях. Было замечено, что при соотношениях материал:мелящие тела 1:6,5 после 30 мин измельчения достигается размер частиц ($d_{50} = 3,65 \text{ мкм}$), который является практически предельным при использовании данного вида измельчения в данных условиях.

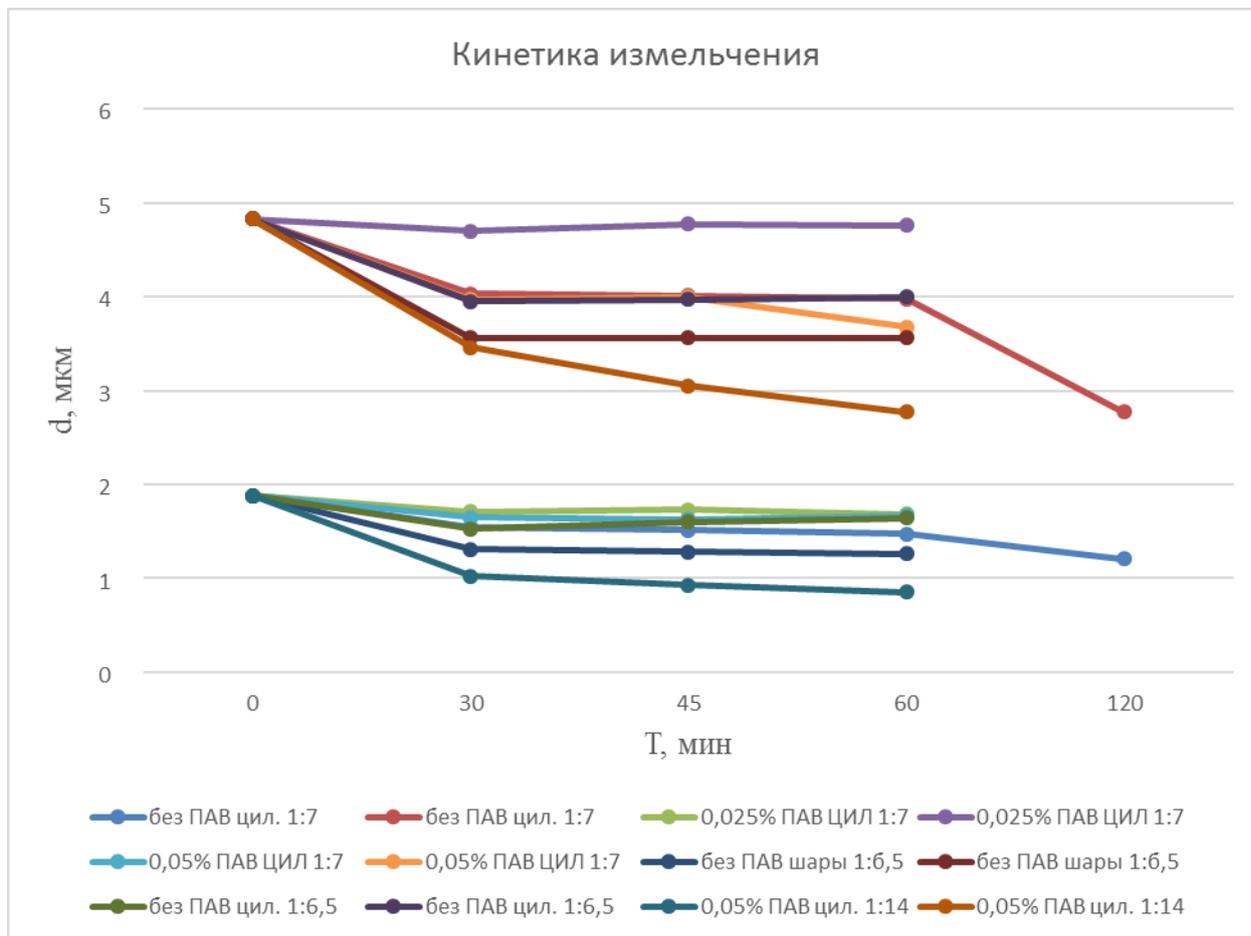


Рис. 1 Кинетика измельчения карбида кремния в мельнице планетарного типа

В соответствии с требованиями, предъявляемыми к получаемым порошкам, был выбран режим измельчения 60 мин при соотношении материал : мельящие тела 1:14 с добавкой ПАВ 0,05 масс. %, поскольку именно он давал наиболее дисперсный материал с наибольшей дисперсностью.

Полученный порошок SiC смешивался в мельнице планетарного типа с добавкой бора в количестве 3, 5, 7 и 10 мас % в течении 90 минут. Полученные механические смеси изучались методом спектроскопии комбинационного рассеяния в зеленом лазере с длиной волны $\lambda = 532 \text{ нм}$. Результаты представлены на рис.2.

Из полученных спектров в полученных механических смесях содержится карбид кремния, которому отвечает 3 пика с величиной 950, 772, 213 см^{-1} (с некоторым смещением относительно карбида

кремния без примесей). Также, на спектре представлены пики величиной 496 и 1482 см^{-1} . Первый из них относится к аморфному бору. Второй же пик не принадлежит ни аморфному бору, не выделившейся фазе карбида бора B_4C , что позволяет сделать предположение об образовании твердого раствора на основе карбида кремния.

Полученные данные по изучению кинетики измельчения SiC позволяют регулировать параметры высокоэнергетического измельчения, что дает возможность достигать желаемых результатов ($d_{50} = 0,85 \text{ мкм}$).

Активация карбида кремния в мельнице планетарного типа и последующее высокоэнергетическое смешение позволяют проводить образование твердого раствора на его основе.

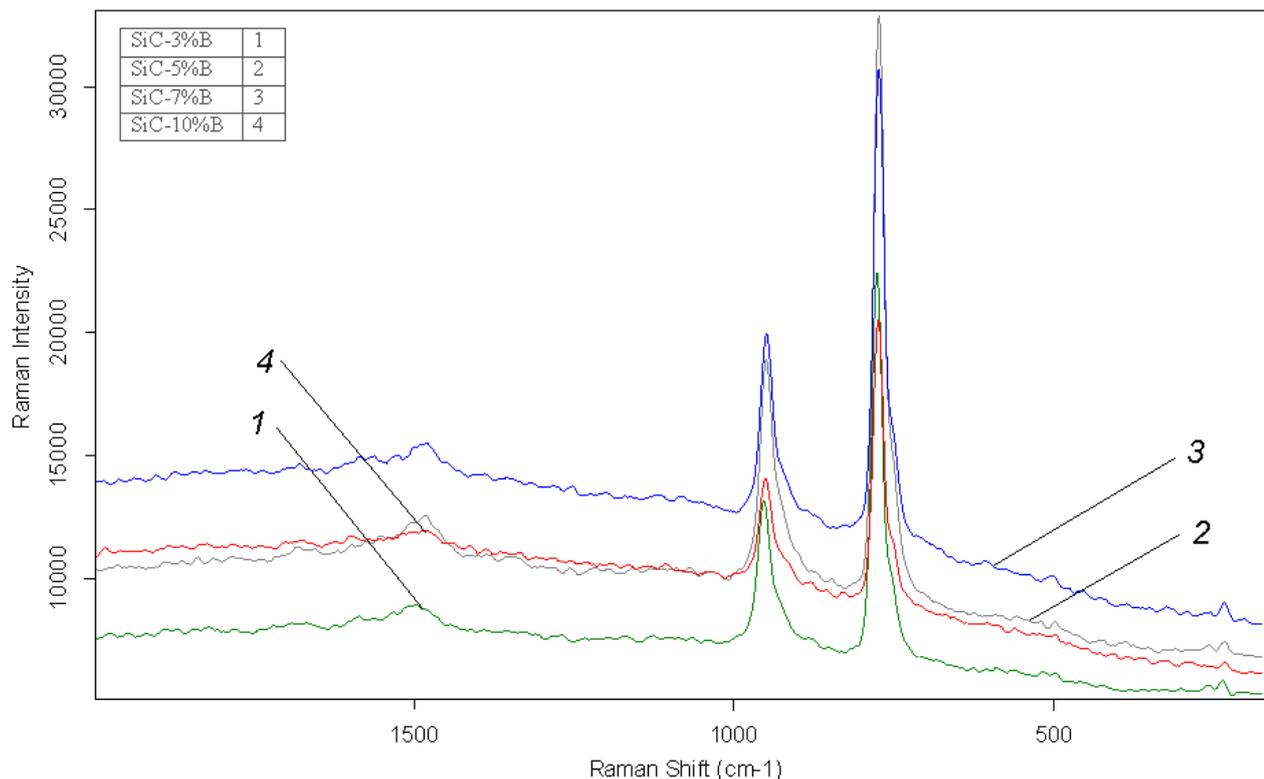


Рис.2 Спектры комбинационного рассеяния для механических смесей, полученных высокоэнергетическим смешением

Феоктистов Алексей Владимирович, студент I курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Попова Нелля Александровна, старший преподаватель кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С. Кисилев В.С., Конакова Р.В. и др. Карбид кремния: технология, свойства, применение / Под общей редакцией член-корр. НАНУ, д. ф.-м.н., проф. Беляева А.Е. и др. Конаковой Р.В.- Харьков: «ИСМА». 2010-532с.
2. Ходаков Г.С. Физика измельчения / Монография. Главная редакция физико-математической литературы изд-ва "Наука", 1972.-307 с.

Feoktistov Aleksey Vladimirovich, Popova Nellya Aleksandrovna

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

* e-mail: alvlfeoktistov@gmail.com

STUDY OF SOLID SOLUTIONS SILICON CARBIDE SiC WITH DIFFERENT CONCENTRATION OF DOPING BORON B

Abstract

In the present work, solid solutions of silicon carbide were synthesized with different concentration of amorphous boron. Mechanical activation of SiC were produced by mechanical milling in planetary mill. Kinetics of milling of SiC was studied. Influence of high-energy milling and mixing on properties of SiC were studied by Raman spectroscopy.

Keywords: silicon carbide, solid solution, amorphous boron, high-energy milling, planetary mill, raman spectroscopy.

УДК 666.174.5

Э.М.Шакирова*, Д.К. Чакветадзе, Ю.А.Спиридонов, В.Н. Сигаев

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

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

* e-mail: opportunities_93@mail.ru

ФОСФАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ПРИПОЕЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В работе были синтезированы и исследованы легкоплавкие стекла в системе $P_2O_5-SnO-Li_2O$ с различными добавками: Na_2O , K_2O , ZrO , SiO_2 , Al_2O_3 . Данные стекла предполагается использовать для создания припоечных композиций, применяемых в различных областях науки и техники. Установлено, что, в зависимости от вида и концентрации добавки, температурный коэффициент линейного расширения данных стекол варьируется в пределах $130-154 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, температура стеклования $220-290^\circ C$ и растекаемость $121-400\%$. Показано, что добавки оксидов алюминия и кремния положительно сказываются на водостойкости стекла. Полученные данные достигают значений характерных для свинецсодержащих стекол, которые в настоящее время являются основой современных стеклоприпоечных материалов.

Ключевые слова: Легкоплавкие стекла; фосфатные стекла; легкоплавкие припоечные материалы.

Многочисленные области применения легкоплавких стекол требуют получения материалов с различными эксплуатационными и физико-химическими свойствами. Легкоплавкие стекла, благодаря своим специфическим свойствам, нашли применение в качестве припоя в вакуумной технике и электронике, как защитные покрытия для терморезисторов и прочее. Также легкоплавкие стекла позволяют получить вакуум-плотное соединение деталей при относительно низкой температуре, что предотвращает разрушение и деформацию деталей при спаивании. Благодаря близости значений коэффициентов термического расширения припоечного стекла и спаиваемых материалов, получаемые соединения свободны от напряжений. Согласование термического расширения важно во всех сферах, за исключением тех, где спаи находятся под действием сжатия внешнего стального патрона [1]. В настоящее время для таких целей используют свинецсодержащие, боратные, фосфатные, ванадатные, висмутсодержащие стекла. В большинстве легкоплавких стекол присутствуют, в качестве необходимых компонентов, оксиды тяжелых металлов, содержание которых может быть значительным. В связи с современными требованиями экологического характера, необходима замена оксидов тяжелых токсичных металлов. Ввиду перечисленных факторов, наиболее перспективным представляется разработка припоечных стекол на основе фосфатной системы.

Целью исследования является подбор состава и разработка технологии синтеза фосфатных стекол, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве стеклоосновы для создания припоечных композиций, применяемых для спаивания корундовых корпусов интегральных схем. Традиционно, для такой композиции применяли

свинцовоборатные стекла, обладающие следующими характеристиками:

- ТКЛР ($50-250^\circ C$), $\alpha 117 \cdot 10^{-7} K^{-1}$;
- температура стеклования (T_g) $303^\circ C$;
- температура начала деформации ($T_{нд}$) $324^\circ C$ [2];

Такое стекло обладает повышенным значением ТКЛР, которое корректируют до требуемого уровня ($66 \pm 3 \cdot 10^{-7} C^{-1}$) введением в состав стеклоприпоечной композиции кристаллического наполнителя с низким значением ТКЛР.

В работе за основу было взято стекло $P_2O_5-SnO-Li_2O$ системы с различными добавками [3]. Для синтеза стекол использовали сырьевые материалы квалификации "чда", "ч", "хч", "осч". Варку стекол проводили в корундовых тиглях емкостью от 50 до 100 мл в электрической муфельной печи с карбидкремниевыми нагревателями. Температура варки составила $1100-1200^\circ C$ продолжительностью 30 минут. Полученную стекломассу отливали на плиту из нержавеющей стали. ТКЛР, температуру стеклования и температуру начала деформации стекла определяли по дилатометрической кривой, записанной на дилатометре NETZSCH DIL 402 PC в интервале температур $50-250^\circ C$. Растекаемость определяли по соотношению площадей спрессованной таблетки порошка припоечной стеклокомпозиции до и после термообработки при температуре спаивания. Химическую стойкость стекла измеряли методом кипячения в дистиллированной воде в течение одного часа [4].

Составы и свойства стекол фосфатной системы с добавками (сверх 100 %) SiO_2 , Al_2O_3 приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Составы стекол на фосфатной основе

| № | Составы стекол, моль% | | | | | | Сверх 100% | |
|----|-------------------------------|------|-------------------|-------------------|------------------|-----|------------------|--------------------------------|
| | P ₂ O ₅ | SnO | Li ₂ O | Na ₂ O | K ₂ O | SrO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
| 1 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 1* | - |
| 2 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 2 | - |
| 3 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 3 | - |
| 4 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 5 | - |
| 5 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 1* | 1 |
| 6 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 1* | 2 |
| 7 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 8 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| 9 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 1* | 2 |
| 10 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 |
| 11 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 4 | 4 |
| 12 | 55 | 20.5 | 20.5 | 1 | 1 | 1 | 5 | 5 |

*Содержание компонента SiO₂ не превышает 100%.

Таблица 2. Свойства стекол на фосфатной основе

| № | Свойства стекол | | | | |
|----|---------------------|------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------|
| | T _г , °C | T _{н.д.} , °C | $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$ | Растекаемость, % | Потери по массе, % |
| 1 | 239 | 265 | 154 | 342 | 8.5 |
| 2 | 244 | 272 | 146 | 240 | 4.66 |
| 3 | 243 | 271 | 152 | 256 | 9.18 |
| 4 | 220 | 249 | 147 | 256 | 28.4 |
| 5 | 254 | 281 | 142 | 253 | 1.83 |
| 6 | 264 | 290 | 142 | 121 | 1.24 |
| 7 | 290 | 314 | 147 | 306 | 0.94 |
| 8 | 277 | 298 | 150 | 400 | 2.41 |
| 9 | 282 | 303 | 151 | 342 | 1.36 |
| 10 | 274 | 301 | 144 | 196 | 0.8 |
| 11 | 290 | 316 | 137 | 169 | 0.55 |
| 12 | 321.7 | 345 | 130 | 144 | 0.33 |

Как следует из таблицы 2, значения ТКЛР стекол в системе P₂O₅-SnO-Li₂O колеблются от 130·10⁻⁷ K⁻¹ до 154·10⁻⁷ K⁻¹. Минимальным значением ТКЛР обладает стекло, соответствующее составу № 12 (таблица 1, 2). Введение добавок позволяет снизить значение теплового коэффициента линейного расширения на 15-25 единиц. ТКЛР исследованных стекол существенно превышают требуемые значения, что не позволит использовать данные стекла для спаев корундовых подложек, однако это свойство может быть скорректировано путем создания на их основе припоечных композиций, содержащих легкоплавкое стекло и кристаллический наполнитель, имеющий низкие значения ТКЛР.

Значения дилатометрических температур колеблются: T_г в интервале 220-290 °C, T_{н.д.} - 249-314 °C. Указанные температуры соответствуют диапазону значений, требуемому для получения спаев корундовых подложек.

Исследования стекол на фосфатной основе на водостойкость показали, что составы, содержащие повышенные количества оксида алюминия и оксида кремния (составы № 5-12, таблица 1,2), достигают меньших значений по потерям массы, чем свинецсодержащие, традиционно используемые для получения таких припоечных стеклокомпозиций (рис.1). Однако при дальнейшем увеличении

содержания оксида алюминия и кремний растекаемость существенно снижается (составы №11-12, таблица 1,2).

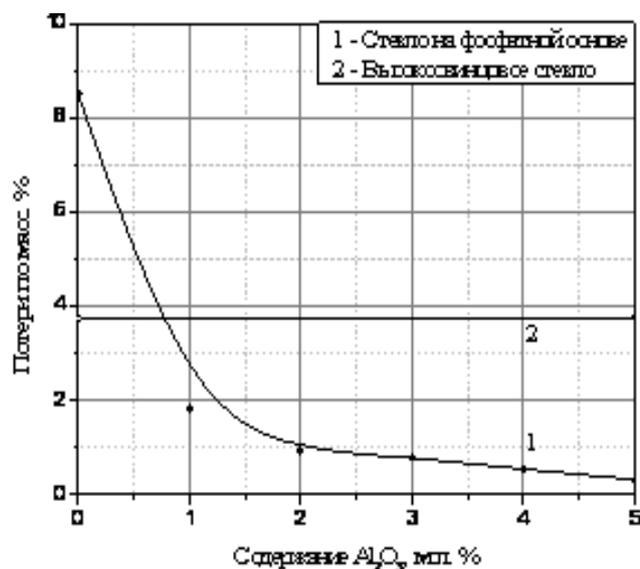


Рис. 1. Зависимость водостойкости стекла от количества оксида алюминия

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод, что наиболее перспективные составы стекла на фосфатной основе являются составы № 8-10 (таблица 1,2). Стекла указанных составов с добавлением кристаллических наполнителей для снижения значения ТКЛР могут быть использованы

для создания припоечных стеклокомпозиций для спаивания корундовых подложек. Перспективным направлением исследования является разработка материалов на основе этих стекол с введением кристаллического наполнителя, не содержащего оксидов тяжелых металлов.

Шакирова Энжегель Мансуровна, студентка кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Чакветадзе Джулия Кобаевна, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Спиридонов Юрий Алексеевич, к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Литература

1. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М.: Энергия, 1970. - С.4.
2. Чакветадзе Д.К., Легкоплавкие стеклокомпозиции для вакуумноплотного низкотемпературного спаивания изделий в широком интервале значений ТКЛР / Д. К. Чакветадзе, Ю. А. Спиридонов, К.В. Наумова, В.Н. Сигаев, // Успехи в химии и химической технологии-2015.-№7.-Т.29.-С.84-86.
3. JP Patent No.2001106549 Int.Cl C 03 C 8/24
4. ГОСТ 10134.0-82. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Общие требования к методам определения химической стойкости.- Москва: Издательство стандартов, 1983. – 5 с.

*Shakirova Enjegel Mansurovna *, Chakvetadze Julia Kobaevna, Spiridonov Yury Alexeevich, Sigaev Vladimir Nikolaevich*

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

* e-mail: opportunities_93@mail.ru

PHOSPHATE GLASSES FOR SEALING COMPOSITION.

Abstract

During the research work low-melting glasses P2O5-SnO-Li2O system with different supplements of Na2O, K2O, ZrO, SiO2, Al2O3 were synthesized and examined. These glasses are proposed to be used as the base for producing sealing compositions applied in various fields of science and technique. It is found, that depending on a kind and quantity of supplements, thermal coefficient of linear expansion varies from 130 to 154 *10⁻⁷ K⁻¹, glass transition temperature - from 220 to 290C and spreadability - from 121 to 400%. It is shown, that supplements of aluminum and silica oxides have a positive impact on water resistance of glass. Received data reaches values characteristic for lead based glasses, which are base of modern glass sealing materials.

Key words: low melting glasses, phosphate glasses, low melting glass sealing compositions.

УДК 666.3/.7

Н.В. Шарова, Н.А. Попова, Е.С. Лукин *

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

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

* e-mail: mn14.ns@gmail.com**КЕРАМИКА ИЗ Al_2O_3 ДЛЯ ПОДЛОЖЕК ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ**

В результате работы было изучено влияние концентрации добавки эвтектического состава $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ на степень шероховатости и прочность на изгиб, получен материал, обладающий следующими характеристиками:

$R_z=0,39$ и $\sigma_{изг}=600$ МПа

Ключевые слова: подложки для интегральных микросхем, алюмооксидная керамика для микроэлектроники, степень шероховатости

Керамика на основе оксида алюминия обладает хорошими электрофизическими и механическими свойствами. Она широко применяется в качестве материала для подложек интегральных микросхем.

Подложка выполняет одновременно функцию канализирующего и несущего энергию элемента, на котором в дальнейшем будут сформированы линии передачи энергии, и методами пайки монтированы навесные элементы.

Одними из важнейших характеристик для материала, применяемого в качестве подложки, являются прочность и степень шероховатости поверхности. Физико-механические характеристики подложки оказывают значительное влияние на параметры почти всех элементов, формируемых на ее поверхности. Так, например, при изготовлении тонкопленочных конденсаторов во избежание электрического пробоя диэлектрика, значение степени шероховатости должно быть минимальным.

Целью настоящей работы является изучение влияния концентрации добавки эвтектического состава в системе $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, введенной в материал-матрицу, на степень шероховатости поверхности и прочность при изгибе.

В качестве исходного компонента материала-матрицы был использован гидроксид алюминия (ТУ-1711-001-00658716-99), в последующем к исходной матрице была введена добавка эвтектического состава $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$.

Порошок добавки изготавливается методом химического обратного гетерофазного соосаждения из раствора концентрированных солей алюминия, циркония и иттрия. В качестве исходных прекурсоров использовали хлористые соли - $Al_2Cl_3 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 3759-75), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ТУ 6-09-3677-74) и $Y_2Cl_3 \cdot 6H_2O$ (ТУ 6-09-4773-84). Первоначально соли $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $YCl_3 \cdot 6H_2O$ в процентном соотношении в пересчете на чистые оксиды $Al_2O_3 : ZrO_2 : Y_2O_3 - 50$ масс. %: 42 масс. %: 8 масс. % растворяют в дистиллированной воде при нагревании и далее выпаривают раствор солей до концентрированного состояния ($T_{конц.сост.}=124^\circ C$). Затем

концентрированный раствор через форсунку распыляют сжатым газом в 25% раствор аммиака.

Полученные гидроксиды были подвержены термообработке в диапазоне температур от 1000 до 1200 °С

Добавку $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ в количестве в 1; 3; 5 масс.% вводили в полученный порошок при совместном помоле на планетарной мельнице по мокрому способу.

Изделия формовались в виде балочек размером 50×5×4 мм методом полусухого прессования. В качестве связки вводили парафин в количестве 6 масс.% с использованием CCl_4 в роли растворителя. Прессовали при давлении 150 МПа. Для получения более плотной структуры, за счет удаления внутренних пор, опытные образцы обжигали в вакууме (10^{-3} Па) при температуре 1610 °С и выдержкой два часа.

На полученных образцах были проведены эксперименты по определению значений механических характеристик, в зависимости от концентрации добавки $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства образцов

| Содержание добавки $0,5Al_2O_3-0,42ZrO_2-$ $0,08Y_2O_3$, % | Прочность на изгиб ($\sigma_{изг}$), МПа |
|---|--|
| 1 | 460±5 |
| 3 | 600±5 |
| 5 | 500±5 |

Также были сняты профилограммы для определения степени шероховатости поверхности (рис. 1).

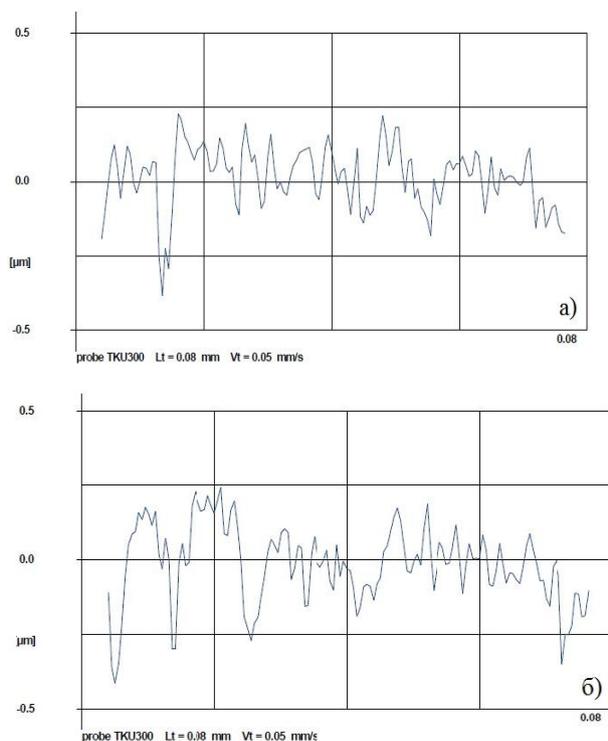


Рис. 1. Профилграммы полированной поверхности образцов при содержании добавки $0,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,42\text{ZrO}_2\text{-}0,08\text{Y}_2\text{O}_3$: а – 3%; б – 5%

Увеличение концентрации добавки влияет на степень шероховатости поверхности, это может быть связано с тем, что при концентрации равной 3%, добавка распределяется наиболее равномерно и заполняет собой стыки, что в свою очередь приводит к более плотной структуре.

Выводы

Был получен материал, который обладает следующими характеристиками: степенью шероховатости ($R_z=0,39$) и $\sigma_{изг}=600\text{МПа}$, за счет введения в материал-матрицу добавки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в количестве 3%.

Шарова Наталья Владимировна, студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Попова Нелля Александровна, старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

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

Литература

1. Батыгин В.Н. и др. Вакуумно-плотная керамика и ее спаи с металлами // Под ред. Девяткова Н.Д., – М.: «Энергия». – 1973. – С.111.
2. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т., Мамаева Н.Б., Попова Н.А. и др. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой // 1991. – С. 23-27.

Sharova Natalia Vladimirovna, Popova Nellya Aleksandrovna, Lukin Evgeniy Stepanovich

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

* e-mail: mn14.ns@gmail.com

CERAMICS Al_2O_3 SUBSTRATE INTEGRATED CIRCUITS

Abstract

As a result of the work studied the effect of the concentration of the additive composition of the eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ on the degree of roughness and flexural strength, the material obtained with the following characteristics:

Key words: substrates for integrated circuits, ceramic aluminum oxide for microelectronics, the degree of roughness

УДК 666.1.001.5

А. С. Шкуратко¹, М. З. Зиятдинова*¹, Н. В. Голубев¹, В. Н. Сигаев¹, Т. Г. Хотченкова², Г. Е. Малашкевич², А. В. Масалов³, А. Г. Турьянский³, С. С. Гижэ³, И. В. Пиршин³

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

* e-mail: m.z.ziyatdinova@gmail.com

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВИРОВАННЫХ ИТТРИЙАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ НА ИХ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

Синтезированы стекла, близкие по составу к кристаллу $YAl_3(BO_3)_4$ и соактивированные ионами Tb^{3+} и Ce^{3+} . Показано, что интенсивность рентгенолюминесценции таких стекол зависит от присутствия оксида свинца и возрастает с повышением концентрации оксида тербия. Полученные стекла перспективны для создания двухкоординатных устройств визуализации радиационных изображений.

Ключевые слова: рентгенолюминесценция, редкоземельные активаторы, алюмооборатные стекла, сцинтилляторы, $YAl_3(BO_3)_4$.

Начиная с открытия рентгеновских лучей и до настоящего времени, рентгенолюминесценция является основным процессом визуализации радиационных изображений в интроскопии и дефектоскопии. Сцинтилляционный метод выявления ионизирующего излучения по сравнению с другими более эффективен, чувствителен и универсален для регистрации проникающего излучения, поскольку, меняя детекторы, можно обнаружить все виды ионизирующего излучения. Преимуществами стекол в качестве сцинтилляторов являются относительная дешевизна изготовления, прозрачность в видимом диапазоне, возможность получения разных размеров и форм, в том числе в виде волокна, а также высокие показатели химической стойкости и механической устойчивости [1, 2].

Ранее нами было показано, что активированные Sm^{3+} стекла, близкие по составу к хантитоподобному кристаллу $LnAl_3(BO_3)_4$ ($Ln = Sm, Y$), характеризуются рекордно большим для разупорядоченных оксидных материалов минимальным расстоянием $Sm-Sm$ (0,67 нм) [3], превышающим таковое у кристалла (0,59 нм). Кроме того, данные стекла обладают более высоким по сравнению с поликристаллами того же состава квантовым выходом люминесценции. Наличие как в кристаллах, так и в стеклах колебательных группировок $[BO_3]$ делает предпочтительным использование активаторов с энергетической щелью ΔE между метастабильным и ближайшим к нему нижним состоянием более 8000 см^{-1} . В этом отношении особый интерес представляет Tb^{3+} , для которого ΔE в основном люминесцентном переходе $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ составляет $\approx 14700\text{ см}^{-1}$. Эффективным сенситизатором Tb^{3+} выступает Ce^{3+} [4], повышающий, как известно, радиационно-оптическую стойкость стекла. Было также установлено, что иттрийалюмооборатные стекла системы $Ln_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-Sb_2O_3$ ($Ln = Y, Tb, Ce, Gd$)

люминесцируют под воздействием рентгеновского излучения [5]. Последний факт и возможность введения большого количества ионов редкоземельных элементов в иттрийалюмооборатную матрицу без сегрегации стимулируют изучение влияния состава хантитоподобных стекол на их рентгенолюминесценцию в целях увеличения ее эффективности.

Объектом исследования в данной работе являлись иттрийалюмооборатные стекла, составы которых сведены в Табл. 1. В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали: Tb_4O_7 (осч), CeO_2 (осч), Pb_3O_4 (хч), Y_2O_3 (осч), $Al(OH)_3$ (чда), H_3BO_3 (хч) и Sb_2O_3 (осч). Компоненты шихты взвешивали на аналитических весах с точностью 0,001 г и перемешивали в корундовой ступке. Каждую порцию шихты рассчитывали на 20 г стекла. Стекла варили в платиновых тиглях объемом $\sim 45\text{ см}^3$ в окислительных условиях (на воздухе) при температуре 1480°C в течение 60 минут. После этого расплав выливали из тигля на металлическую плиту и прессовали другой плитой до толщины 1,5-2 мм, а затем отжигали при температуре вблизи T_g . Для изучения рентгенолюминесценции стекол была собрана установка, включающая источник рентгеновского излучения, держатель образцов и детектор на базе ФЭУ. Все измерения проводили при двух режимах рентгеновского аппарата – 30 кВ/7,5 мА и 40 кВ/7,5 мА. Расстояние источник - детектор составляло 40 см.

В настоящей работе для установления влияния концентрации оксида тербия на интенсивность люминесценции его количество изменяли в пределах от 1 до 9 мол. %. При этом оказалось, что интенсивность свечения возрастает практически линейно с увеличением концентрации активатора до пяти мол. %, а при дальнейшем легировании рост интенсивности свечения замедляется (рис. 1).

Таблица 1. Составы исследуемых стекол, допированных 1 мол.% Sb_2O_3

| Номер состава | Состав стекла, мол. % |
|---------------|--|
| 1 | $1\text{Ce}_2\text{O}_3-1\text{Tb}_2\text{O}_3-8\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 2 | $1\text{Ce}_2\text{O}_3-3\text{Tb}_2\text{O}_3-6\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 3 | $1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 4 | $1\text{Ce}_2\text{O}_3-9\text{Tb}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 5 | $1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{PbO}-56\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 6 | $1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{PbO}-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 7 | $1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{PbO}-26\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 8 | $1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-8\text{PbO}-22\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$ |

При оценке влияния оксида свинца на рентгенолюминесценцию иттрийалюмоборатных стекол, соактивированных Ce^{3+} и Tb^{3+} , в качестве базового состава выбрано стекло №3, характеризующееся значительной интенсивностью люминесценции при относительно невысоком содержании оксида тербия. С целью увеличения коэффициента поглощения рентгеновского излучения были синтезированы стекла с частичной заменой оксидов бора и алюминия и полным замещением оксида иттрия на оксид свинца (№№ 5-7). Интегральная интенсивность люминесценции указанных стекол в сравнении с базовым представлена на рис. 2.

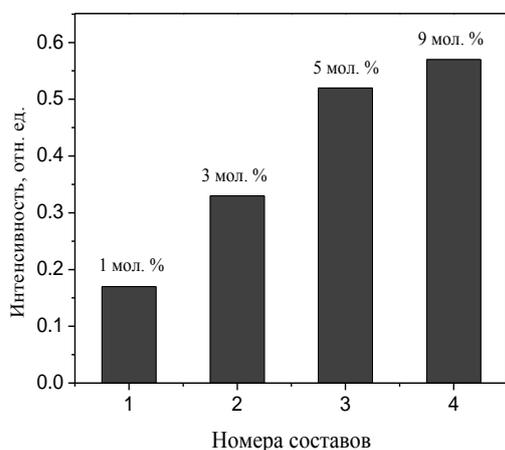


Рис. 1. Интенсивность люминесценции стекол № 1-4 ($U=40$ кВ, $I=7,5$ мА). Содержание Tb_2O_3 указано возле столбцов.

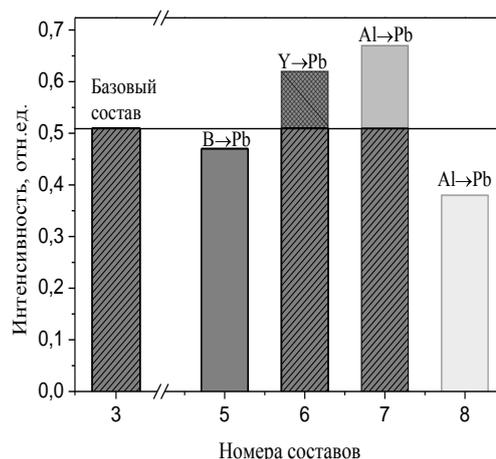


Рис. 2. Интенсивность люминесценции стекол №3, 5-8 ($U=30$ кВ, $I=7,5$ мА).

Видно, что интенсивность свечения стекла базового состава (№3) увеличивается в случае полной замены оксида иттрия на оксид свинца (№6). Частичное же замещение оксида бора на оксид свинца приводит к незначительному снижению интенсивности люминесценции (№5). Максимальная интенсивность свечения (№7) характерна для состава с частичной заменой оксида алюминия на оксид свинца, однако дальнейшее увеличение содержания последнего негативно сказывается на интенсивности люминесценции (№8).

Таким образом, как и ожидалось, интенсивность свечения исследованных стекол возрастала при увеличении содержания Tb_2O_3 , однако, эта зависимость выходит, по-видимому, на насыщение и слишком высокие концентрации активатора становятся малоэффективны. Установлено, что при замене компонентов матрицы на оксид свинца максимальную интегральную интенсивность люминесценции имеет состав $1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{PbO}-26\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$. Полученные результаты позволяют с уверенностью полагать, что, при дальнейшей оптимизации состава, стекла могут быть использованы для создания двухкоординатных устройств визуализации радиационных изображений. Для этого эффективность энергетической конверсии рентгеновского излучения должна быть сопоставимой по порядку величины с кристаллом CdWO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (14.Z50.31.0009).

Шкуратко Александр Сергеевич студент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Зиятдинова Мариям Зиннуровна аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Голубев Никита Владиславович к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Сигаев Владимир Николаевич д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Хотченкова Татьяна Георгиевна научный сотрудник лаборатории фотофизики активированных материалов ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси», Минск, Белоруссия

Малашкевич Георгий Ефимович д.ф.-м.н., заведующий лабораторией фотофизики активированных материалов ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси», Минск, Белоруссия

Масалов Анатолий Викторович д.ф.-м.н., руководитель Отделения оптики Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

Турьянский Александр Георгиевич д.ф.-м.н., заведующий лабораторией рентгеновских методов диагностики наноструктур Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

Гижга Сергей Сергеевич научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов диагностики наноструктур Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

Пиршин Игорь Владимирович, научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов диагностики наноструктур Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

Литература

1. Цирлин Ю. А., Дайч А. Р., Радыванюк А. М. Сцинтилляционные блоки детектирования - М.: Атомиздат, 1978 - 124 с.
2. Казьмина О. В., Абияка А. Н., Москалев Ю. А. и др. Люминесцентные стекла для преобразования рентгеновского излучения в радиационных интроскопах // Известия Томского политехнического университета. - 2007. - Т. 310, № 1. - С. 125-129.
3. Malashkevich G. E., Sigaev V. N., Golubev N. V. et al. Spectroscopic properties of Sm-containing yttrium-aluminoborate glasses and analogous huntite-like polycrystals // Materials Chemistry and Physics. - 2012. - V.137. - p. 48-54.
4. Малашкевич Г. Е., Семкова Г. И., Ступак А. П., Суходолов А. В. Кварцевые гель-стекла с высокой эффективностью сенсibilизации люминесценции в системе $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ // Физика твёрдого тела. - 2004. - Т. 46, вып. 8. - С. 1386-1392.
5. Зиятдинова М. З., Голубев Н. В., Малашкевич Г. Е. и др. Рентгенолюминесценция иттрий-алюмоборатных стекол, соактивированных ионами редких земель // Успехи в химии и химической технологии. - 2015 - 29, №7. - С. 23-25.

*Shkuratko Alexander Sergeevich¹, Ziyatdinova Mariyam Zinnurovna^{*1}, Golubev Nikita Vladislavovich¹, Sigaev Vladimir Nikolayevich¹, Khottchenkova Tatiana Georgievna², Malashkevich Georgii Efimovich², Masalov Anatoly Viktorovich³, Turyanskiy Aleksander Georgiyevich³, Gizha Sergey Sergeevich³, Pirshin Igor Vladimirovich³*

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

²B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.

³P.N. Lebedev Physical Institute, LPI, Moscow, Russia.

* e-mail: m.z.ziyatdinova@gmail.com

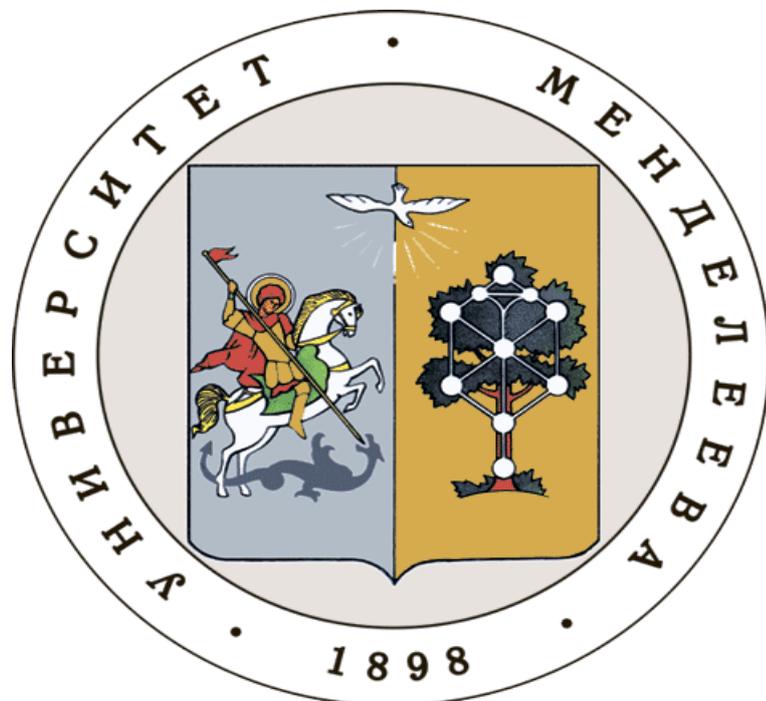
INFLUENCE OF COMPOSITION ON X-RAY LUMINESCENCE OF YTTRIA-ALUMINOBORATE GLASSES

Abstract

Huntite-like glasses codoped with Tb^{3+} and Ce^{3+} have been synthesized. The correlations between X-ray luminescence intensity and Tb_2O_3 content as well as PbO addition have been studied. The fabricated glasses are perspective for elaboration of two-coordinate devices for visualization of radiation images.

Key words: X-ray luminescence, rare-earth activators, aluminoborate glasses, scintillators, $YAl_3(BO_3)_4$, huntite.

**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 XXX

№ 7 (176) 2016

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