

керамической плитки и дает возможность уменьшить толщину изделий при сохранении требуемого комплекса физико-химических свойств готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прикладная технология производства керамики: в 2 т.; пер. с итал. – Imola: Sacmi, 2002. – Т. 1. – С. 232–303.
2. Применение вендских базальтов Беларуси для керамических плиток внутренней облицовки стен / С. Е. Баранцева, И. А. Левицкий, О. Ф. Кузьменкова [и др.] // Строительная наука и техника. – 2011. – № 6. – С. 49–51.
3. Попильский Р. Я., Кондрашев Ф. Б. Прессование керамических порошков. – М.: Metallurgy, 1968. – С. 97–135.
4. Шмитько Е. И., Черкасов С. В. Управление плотностью прессованных материалов путем рационального использования потенциала поверхностных и капиллярных сил // Строительные материалы. – 1993. – № 8. – С. 26–29.
5. Dondi M., Fabbri B., Guarini G. Grain-size distribution of Italian raw materials for building clay products: a reappraisal of the Winkler diagram // Clays and Clay Minerals. – 1998. – Vol. 33. – P. 435–442.
6. Волластонитовое сырье и области его применения / Г. М. Азаров, Е. В. Майорова, М. А. Оборина [и др.] // Стекло и керамика. – 1995. – № 9. – С. 13–16.
7. Дир А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы: в 5 т. – М.: Мир, 1965. – Т. 2. – С. 183–189.
8. Волластонит – новый вид природного сырья: обзор / Н. И. Демиденко, Л. И. Подзорова, В. С. Розанова [и др.] // Стекло и керамика. – 2001. – № 9. – С. 15–17.

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

***Н. Е. Щеголева, Д. В. Гращенков, М. Л. Ваганова (lab13@viam.ru),
С. Ст. Солнцев, Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов, г. Москва***

Ключевые слова: композиционный материал, стеклокерамическая матрица, анортит, золь-гель метод
Key words: composite material, glass-ceramic matrix, anorthite, sol-gel method

Современная техника для авиации и космоса остро нуждается в конструкционных материалах, пригодных для эксплуатации в экстремально жестких условиях – под воздействием высоких температур и значительных механических нагрузок [1, 2]. Одно из направлений увеличения температуры эксплуатации, повышения термической стойкости и улучшения механических свойств композиционных материалов предусматривает разработку новых высокотемпературных составов матриц [3–5].

Использование стеклокристаллических материалов в качестве матриц композитов открывает возможность варьирования в широких пределах химического и фазового состава материала и, соответственно, его физико-химических и термомеханических свойств, включая плотность, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), прочность, модуль упругости, температуру деформации [6–8].

Уровень рабочих температур в окислительной среде лучших зарубежных стеклокерамических композиционных материалов (например, литийалюмосиликатного состава LAS, США) не превышает 1000–1100 °С. Увеличение рабочей температуры стеклокерамики до 1400 °С – актуальная задача, связанная с созданием перспективных материалов для авиационной техники [9].

Получение стеклокерамических материалов традиционным методом варки стекла сопряжено с такими трудностями, как высокая температура процесса и невозможность синтеза материала заданного фазового состава. Перспективный подход к получению высокотемпературных материалов – применение золь-гель технологии, которая реализует особенности коллоидного состояния твердых материалов. Золь-гель растворы по своей однородности близки к истинным растворам [10–12]. Преимущества золь-гель технологии заключаются в следующем:

снижение температуры формирования тугоплавких составов наноструктурированной стеклокерамической матрицы на 300–500 °С по сравнению с традиционным методом получения материалов за счет повышенной химической активности порошков;

высокая химическая однородность многокомпонентных систем (на молекулярном уровне);

получение особо чистых матричных порошков сложного состава;

возможность регулирования морфологии, фазового состава и микроструктуры материала путем варьирования условий синтеза;

уменьшение энергозатрат вследствие применения упрощенной технологической схемы синтеза [13, 14].

Для получения матрицы нового высокотемпературного композиционного материала синтезированы золи кальцийалюмосиликатной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, главной кристаллической фазой которой является анортит с температурой плавления 1550 °С. Выбраны два состава зольей для получения матричного стеклокерамического материала: CAS-0, соответствующий стехиометрическому составу анортита $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, и CAS-10, отличающийся повышенным содержанием SiO_2 (на 10% больше по сравнению со стехиометрическим составом).

Технологическая схема золь-гель процесса включает приготовление раствора, выдержку раствора при комнатной температуре до образования геля, стабилизацию геля на воздухе (при комнатной температуре), сушку геля, низкотемпературную термообработку порошка, высокотемпературную термообработку порошка, размол порошка и просев через сито, формирование образца.

При реализации золь-гель технологии в качестве исходных компонентов широко используют алкоксиды металлов. В ходе синтеза анортитовой матрицы в качестве исходных компонентов были выбраны тетраэтоксисилан ТЭОС (алкоксид кремния) для введения стеклообразующего компонента SiO_2 и водорастворимые соли для введения остальных компонентов (CaO и Al_2O_3); растворителем служил изопропиловый спирт.

Методом высокотемпературного синхронного термического анализа исследованы процессы фазообразования, протекающие в ходе термической обработки гелей при получении стеклокерамического порошка (рис. 1, 2). В интервале температур 60–300 °С происходит удаление свободной и химически связанной воды, продуктов гидролиза и избытка растворителя, а в интервале температур 500–520 °С – разложение нитратов. Температурные интервалы для обоих составов одинаковые. Все физико-химические процессы в гелях заканчиваются при температуре до 600 °С, поэтому в качестве температуры кальцинации выбрана температура 700 °С.

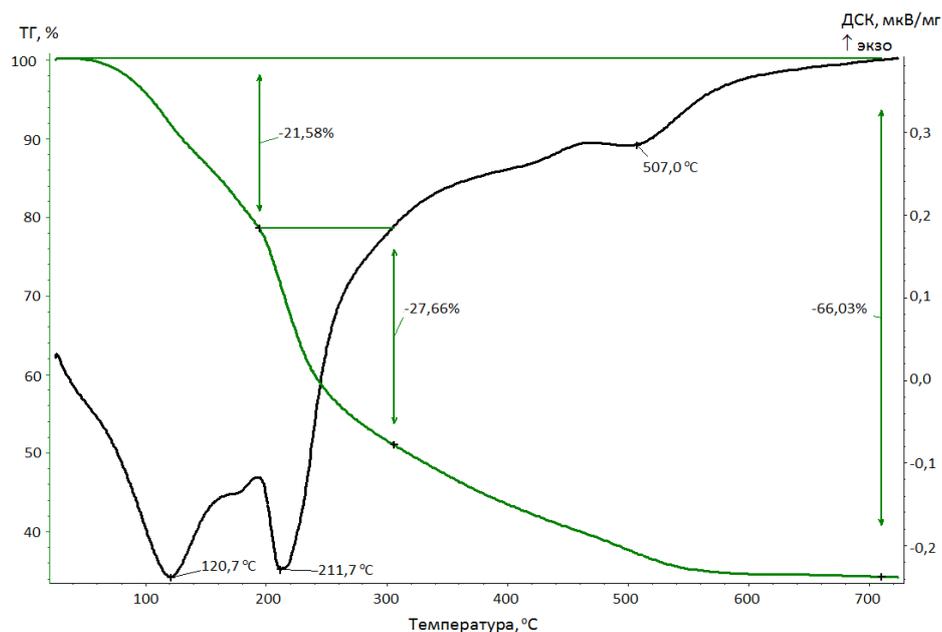


Рис. 1. Результаты высокотемпературного синхронного термического анализа высушенного геля CAS-0

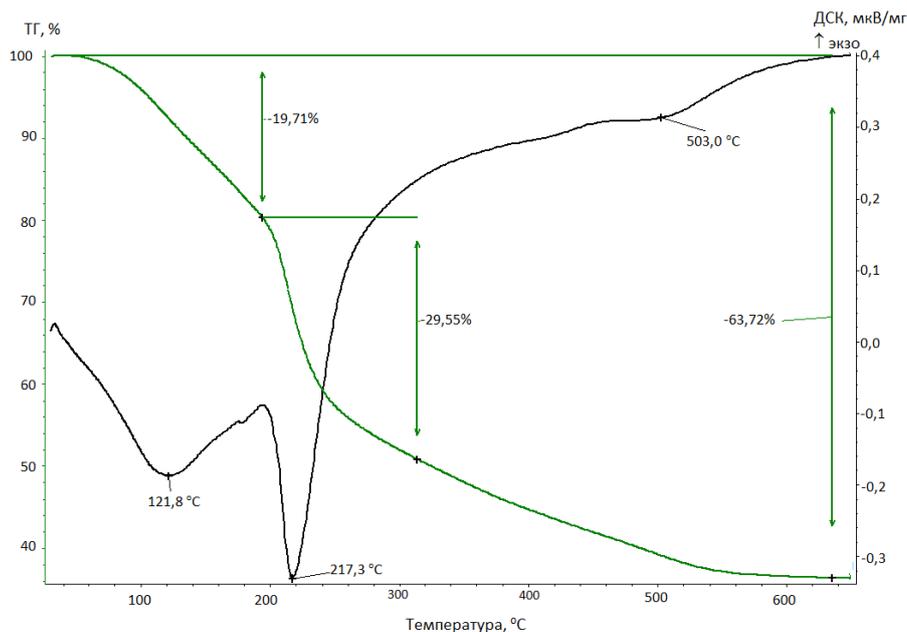


Рис. 2. Результаты высокотемпературного синхронного термического анализа высушенного геля CAS-10

Для исследования температурных интервалов образования кристаллических фаз в процессе высокотемпературного нагрева был выполнен высокотемпературный синхронный термический анализ кальцинированных гелей (рис. 3, 4). Установлено, что процессу кристаллизации предшествует предкристаллизационный период. Об этом свидетельствует эндотермический эффект, температура которого соответствует температуре стеклования (температуре T_g). Для состава CAS-0 эта температура равняется 918 °С, а для состава CAS-10 она несколько выше (931 °С), поскольку вследствие большего содержания SiO_2 стекло отличается большей вязкостью, и структурные перестройки в нем протекают медленнее. Кристаллизация материалов начинается при температуре выше 1040 °С. Для обоих составов характерно наличие трех экзотермических эффектов. Температура второго эндотермического эффекта соответствует процессу плавления кристаллической фазы. Для состава CAS-10 эта температура несколько ниже, чем для состава CAS-0 (соответственно 1524 и 1538 °С).

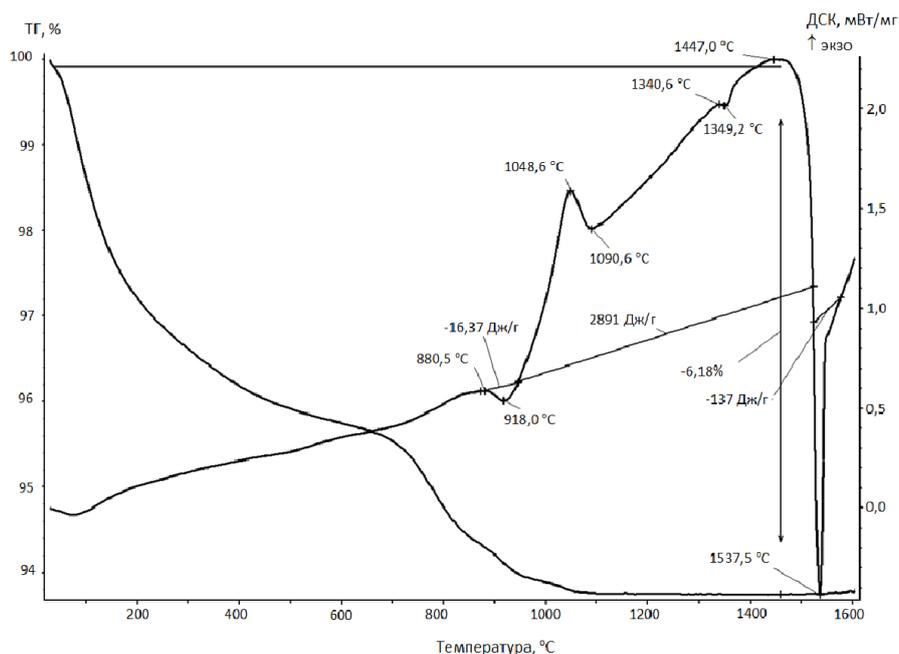


Рис. 3. Результаты высокотемпературного синхронного термического анализа кальцинированного геля CAS-0

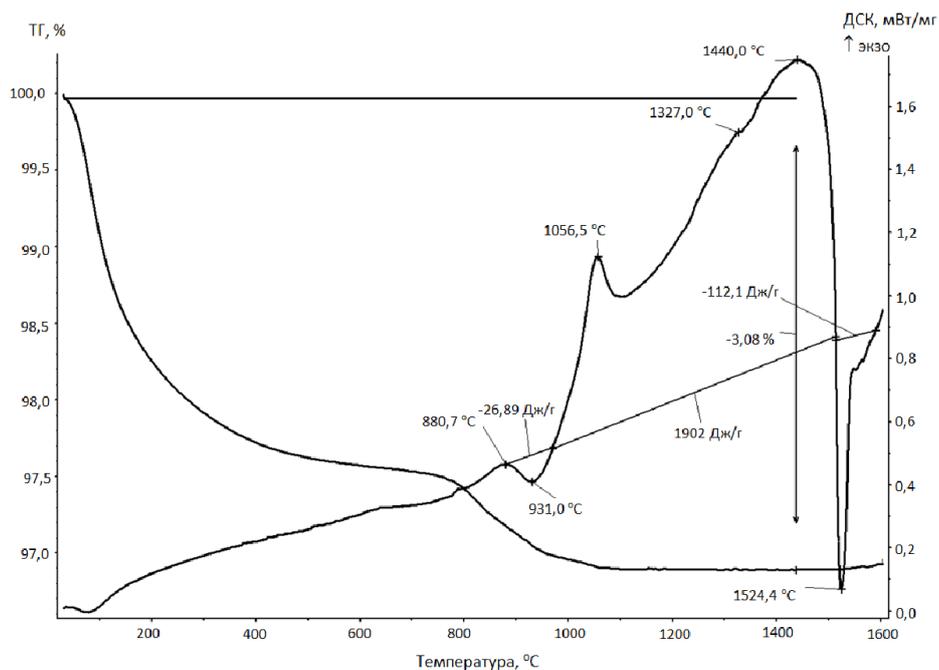


Рис. 4. Результаты высокотемпературного синхронного термического анализа кальцинированного геля CAS-10

При изучении последовательности образования кристаллических фаз в материале был проведен рентгенофазовый анализ стеклокерамических материалов, термообработанных при температуре 920, 1050, 1250, 1350 и 1450 °С. В образцах состава CAS-0, термообработанных при температуре 920 и 1050 °С, определены фазы анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и силиката кальция Ca_2SiO_4 . При температуре выше 920 °С на рентгенограмме присутствует аморфное гало. В образце состава CAS-10, термообработанного при температуре 920 °С, также идентифицируются анортит и силикат кальция. При этом для второго состава на рентгенограмме отмечается большее аморфное гало. Процесс кристаллизации для данного состава начинается несколько позднее. Монофазный состав в виде анортита характерен для образцов обоих составов, термообработанных при температуре 1250 °С и выше.

Максимальная интенсивность кристаллизации анортита для состава CAS-0 наблюдается уже после термообработки при температуре 1250 °С, в то время как для состава CAS-10 – после термообработки при температуре 1350 °С. Оптимальный режим направленной кристаллизации – 1250 °С при выдержке в течение 2 ч.

Исследована микроструктура образцов, термообработанных при температуре 920 и 1450 °С. Для образцов, термообработанных при температуре 920 °С, характерно аморфное состояние, кристаллические фазы отсутствуют. В образцах, термообработанных при 1450 °С, фиксируется кристаллическая фаза, представленная вытянутыми кристаллами анортита.

На основе результатов проведенных исследований выбран оптимальный матричный состав для получения стеклокерамического материала – CAS-0. Методом прессования с последующей термообработкой изготовлены образцы стеклокерамического материала матричного состава из тонкодисперсного порошка CAS-0. Исследован комплекс свойств анортитовой матрицы:

Температуроустойчивость при 1400 °С, ч	50
Термостойкость по режиму 20↔1400 °С, циклов	100
ТКЛР·10 ⁶ , 1/°С	4,0–4,4
Рабочая температура, °С	1400

Получены образцы стеклокерамического композиционного материала на основе анортитовой матрицы и муллитокремнеземистого волокна. Матрицу вводили методом шликерной пропитки армирующего наполнителя. Формирование композиционного материала производили методом горячего прессования. Исследован комплекс свойств стеклокерамического композиционного материала на основе анортитовой матрицы:

Плотность, г/см ³	2,60–2,65
Рабочая температура, °С	1400
Термостойкость по режиму 20↔1400 °С, циклов	100
Ударная вязкость, кДж/м ²	40–45
Прочность при изгибе, МПа, при температуре:	
20 °С	520–530
1400 °С	410–420

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны состав стеклокерамического материала и технология его получения путем синтеза зольей с применением элементоорганических соединений и последующего процесса направленной кристаллизации. Данный материал перспективен для применения в качестве матрицы высокотемпературного композиционного материала конструкционного назначения. Разработанный стеклокерамический композиционный материал на основе кальцийалюмосиликатной системы, работоспособный при температуре 1400 °С, значительно превосходит по термомеханическим свойствам зарубежные аналоги. Его использование позволит существенно повысить ресурс работы ответственных высоконагруженных деталей перспективных газотурбинных двигателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гращенков Д. В., Чурсова Л. В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии: юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»)*. – М.: ВИАМ, 2012. – С. 231–242.
2. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2012. – № 4. – С. 7–11.
3. Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра / П. Д. Саркисов, Л. А. Орлова, Д. В. Гращенков [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. – 2010. – № 1. – С. 16–20.
4. Фазаобразование в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ и высокотемпературное применение силикатов иттрия / П. Д. Саркисов, Н. В. Попович, Л. А. Орлова [и др.] // *Все материалы: энциклопедический справочник*. – 2011. – № 6. – С. 2–8.
5. Эмали и керамика / Д. В. Гращенков, С. Ст. Солнцев, Н. В. Исаева [и др.] // *Все материалы: энциклопедический справочник*. – 2012. – № 6. – С. 31–36.
6. Cabet C. Review: Oxidation of SiC/SiC Composites in Low Oxidizing and High Temperature Environment // *Materials Issues for Generation IV Systems*. – 2008. – P. 351–366.
7. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения структурных изменений в процессе гелеобразования при получении керамики и стеклокерамики золь-гель методом / Н. Е. Уварова, Л. А. Орлова, Ю. Е. Лебедева [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. – 2011. – № 3. – С. 26–29.
8. Каблов Е. Н., Гращенков Д. В., Уварова Н. Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии // *Все материалы: энциклопедический справочник*. – 2011. – № 2. – С. 22–24.
9. Современное состояние вопроса в области технологии и производства ситаллов на основе алюмосиликатных систем. Стеклообразование, кристаллизация и фазаобразование при получении стронций-анортитовых и цельзиановых ситаллов / П. Д. Саркисов, Л. А. Орлова, Н. В. Попович [и др.] // *Все материалы: энциклопедический справочник*. – 2011. – № 8. – С. 17–24.
10. Саркисов П. Д., Орлова Л. А., Уварова Н. Е. К вопросу об индивидуальных особенностях получения высокотемпературных материалов с использованием золь-гель метода // *Вопросы оборонной техники*. Сер. 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. – 2009. – Вып. 2-153. – С. 17–22.
11. Aparicio M., Duran A. Oxidation protection of SiC (C/SiC) composite material by combination of yttrium silicates and silica coatings // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83, № 6. – P. 1351–1355.
12. Функционально градиентный композиционный материал $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$, полученный с применением золь-геля метода / Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов [и др.] // *Композиты и наноструктуры*. – 2011. – № 4(12). – С. 52–64.

13. Стеклокерамический композиционный материал / Д. В. Гращенков, С. Ст. Солнцев, Н. Е. Щеголева [и др.] // Авиационные материалы и технологии: юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). – М.: ВИАМ, 2012. – С. 368–372.

14. Высокотемпературный керамический композиционный материал, устойчивый при длительной эксплуатации до 2000 °С с многоуровневой комплексной системой защиты / Д. В. Гращенков, Н. Е. Щеголева, Е. П. Симоненко [и др.] // Все материалы: энциклопедический справочник. – 2011. – № 8. – С. 25–28.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ И РЕНТГЕНОАМОРФНОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ СИСТЕМЫ «КЛИНКЕРНЫЙ МИНЕРАЛ – ВОДА»

Д. А. Афанасьев (a.dmitri.86@gmail.com), Ю. С. Саркисов*, Ю. А. Абзаев*, А. А. Клопотов*, Л. В. Цыро, Ф. Г. Унгер, Томский государственный университет; Т. В. Кузнецова, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

****Томский государственный архитектурно-строительный университет***

Ключевые слова: цемент, монокальциевый алюминат, парамагнитные центры, рентгеноаморфная фаза, ЭПР, РФА

Key words: cement, monocalcium aluminate, paramagnetic centers, amorphous phase, EPR, XRD

При получении цементных материалов с заданными свойствами необходимо создание модели, адекватно описывающей весь процесс твердения. Это непростая задача, поскольку до настоящего времени изучены далеко не все особенности механизма структурообразования цемента и его производных [1–12]. С появлением современных физико-химических методов исследования, таких как рентгенография, электронная микроскопия, магнитно-резонансные методы и др., стало возможным более детальное изучение процесса твердения цемента с точки зрения изменения различных показателей [13–16]. Одно из перспективных направлений в изучении цементных систем – это применение магнитно-резонансных методов [17, 18]. В исходном состоянии цементные системы представляют собой парамагнитные вещества с общим количеством парамагнитных центров (ПЦ), соответствующим порядку 10^{19} – 10^{22} спин/г [19, 20].

Возникновение ПЦ в цементе можно объяснить появлением в атомной или молекулярной системе спин-орбиталей, заселенных единственным электроном. Подобные парамагнитные системы могут образоваться в ходе различных процессов – получение материала, диспергирование и т. д. [20–22]. Под общей концентрацией ПЦ подразумевается количество всех ПЦ, присущих исследуемой системе. Для регистрации ПЦ используется метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который применим только для исследования веществ, обладающих парамагнитными свойствами.

В работе [23] отмечено, что при твердении различных цементов изменяется общая концентрация ПЦ, причем в затвердевшем цементе (время твердения 28 сут) она меньше, чем в исходном материале. Более детальная оценка концентрации ПЦ в процессе твердения портландцемента показала, что в начальный период твердения происходит увеличение концентрации ПЦ с последующим ее уменьшением ниже начального значения [21].

Изменение количества ПЦ, а точнее, их уменьшение связано с процессами рекомбинации, которые протекают в изучаемой нами системе. Упрощенно представить процесс рекомбинации можно следующим образом:

1) встречаются две системы, у которых спин-орбитали заселены единственным электроном;

2) между ними образуется связь, если перекрываются спин-орбитали одного и того же знака волновых функций, и эта область пространства заселена одним электроном с направлением спина, соответствующим знаку этих перекрытых спин-орбиталей.