

форма петель гистерезиса говорит о преобладающем щелевом виде пор, где проходит процесс капиллярной конденсации.

*Работа выполнена при поддержке РФФ №22-79-10293.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Barinov, S. M. Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine. Russ.Chem. Rev. 2010, 79, 13–29.
2. Maurya M. R., Rana L., Avecilla F. Catalytic oxidation of internal and terminal alkenes by oxidoperoxidomolybdenum (VI) and dioxidomolybdenum (VI) complexes //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Т. 429. – С. 138–147.
3. Thompson D. J. et al. Peroxo-dimolybdate catalyst for the oxygenation of organic sulfides by hydrogen peroxide //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Т. 437. – С. 103–109.
4. Maurya M. R., Dhaka S., Avecilla F. Oxidation of secondary alcohols by conventional and microwave-assisted methods using molybdenum complexes of ONO donor ligands //New Journal of Chemistry. – 2015. – Т. 39. – №. 3. – С. 2130-2139.

УДК 620.1

В.М. Лалаян<sup>1</sup>, Е.В. Стегно<sup>1</sup>, Н. А. Абрамова<sup>2</sup>,  
А.М. Рыцарев<sup>3</sup>, А.Ю. Шаулов<sup>1</sup>, А.А. Берлин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ ХФ РАН им. Семенова; <sup>2</sup>Гос МКБ «Радуга» им. А.Я. Березняка;  
<sup>3</sup>НИИ ЭМ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Город Москва, Россия

### **РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ ОБРАЗЦОВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ АРМИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНОГО СВЯЗУЮЩИХ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ**

**Введение** В качестве широко применяемых неметаллических материалов, обладающих негорючестью и устойчивостью к термическим воздействиям, следует отнести оксидную керамику. Однако изготовление таких материалов связано с определенными ограничениями – использованием высокотемпературных процессов. Вместе с тем, ряд проблем, связанных со значительными термическими воздействиями и горючестью материалов, может быть решен с помощью неорганических полимеров – металлофосфатов и солей поликремниевой кислоты – продуктов поликонденсации соответствующих олигомер-

ных продуктов, отверждение композиций которых возможно при низких температурах, включая комнатные [1].

Важными преимуществами этого класса материалов являются высокая термостойкость, отсутствие продуктов термической деструкции, низкая энергоёмкость ( $T \leq 250^\circ \text{C}$ ), технология изготовления, основанная на водных композициях, отсутствие проблемы природной ассимиляции. Рассматривая практическое применение этих материалов, следует отметить их себестоимость, основанную на стоимости компонентов связующего, энергоёмкости технологии формования, возможности использования вторичного сырья.

В качестве объектов исследования нами рассмотрены армированные неорганические и гибридные связующие: полиметаллофосфаты, полисиликатные и гибридный сополимер оксида кремния с оксидом кремния, модифицированным метильными и оксиметильными группами, содержащие вторичное сырьё и сформированные при  $T = 20\text{-}180^\circ \text{C}$ .

**Экспериментальная часть** В работе использованы 50% водный раствор алюмоборофосфата (АБФ) ( $P/Al/B = 1,5/0,5/0,03$ ), 55% водный раствор алюмохромофосфата (АХФС) ( $P/Al/Cr = 1/0,17/0,1$ ) (торговый дом ВЗХР, г. Воскресенск, Россия), калиевое жидкое стекло, силикатный модуль 3,0 (Промстеклоцентр, Россия), декагидрат тетрабората натрия (бура), (ООО «Компонент-Реактив», Россия), гексафторсиликат натрия, (ООО «Спектр-Хим», Россия), метакаолин технический (ВМК-45) (Росполимер, Россия), метилметоксисилоксан РУТ-3080 (АО «Ивхимпром, Россия), октагидрат оксихлорида циркония (ОХЦ) (ООО «Спектр-Хим», Россия). метакаолин (МК) (ООО «Пласт-Рифей», Россия), молотое стекло (фракция  $\leq 150$  микрон) (ООО «ТИМЭКС», Россия). Армирующими наполнителями служили базальтовая ткань БТ-11, кварцевая ткань ТС-8/3-К, кремнеземную ткань КТ-300-С-ТО, стеклоткань Т25 ВМП.

Термомеханический анализ проведен на приборе Netzsch-TMA 402/2/G (Netzsch, Германия) при нагрузке 500 mN, для термогравиметрического анализа использовали Netzsch-DSK Jupiter STA 449 F3 (Netzsch, Германия), скорость изменения температуры в обоих случаях составляла  $10^\circ/\text{мин}$ . Механические испытания на изгиб армированных композитов проведены по утку по трехточечной схеме на разрывной машине LRX plus (Lloyd Instruments, Великобритания). Влагопоглощение образцов определяли при  $T = 20^\circ \text{C}$  в течение 48 ч при 98%-ной влажности атмосферы, водопоглощение - при выдержке в воде в течении 48 часов при  $T=20^\circ \text{C}$ .

Огневые стендовые испытания на термостойкость проведены при воздействии высокоэнтальпийного воздушного потока ( $T = 700 - 900^\circ \text{C}$ ) со скоростным напором не более  $30000 \text{ кгс/м}^2$  на стенде НИИ ЭМ МГТУ им. Н.Э. Баумана.

**Силикатное связующее** В качестве связующего «комнатного отверждения» использована композиция на основе водного раствора калиевого «жидкого стекла» (силикатный модуль 3,0) - широко распространенного промышленного продукта, гексафторид силиката натрия, компонента, регулирующего водородный показатель среды - химически активный оксид цинка, и в качестве вторичного сырья молотое силикатное стекло (фракция  $\leq 125 \text{ мкм}$ ).

В качестве связующего использована композиция КЖС / бура / ZnO и КЖС /  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  / ZnO / молотое стекло. Время жизни связующего составляло не менее 8 часов. Измерена теплостойкость отвержденных композиций и показана возможность получения теплостойких связующих, определена потеря массы при нагреве композитов, полученных при низкой скорости отверждения КЖС/ $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ /ZnO/молотое стекло, и композита с существенно большей скоростью, определяемой введением магнезита, в состав связующего КЖС/  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  / ZnO/ магнезит /молотое стекло.

Согласно полученным данным, потери массы композитов при  $T \leq 700^\circ \text{C}$  вне зависимости от скорости отверждения связующих близки и составляют 7- 9%. Проведено армирование рассматриваемых связующих базальтовой тканью БТ-11 и измерена прочность композитов на изгиб. Степень наполнения составляла 32 % масс. Температура отверждения -  $20^\circ \text{C}$ , время отверждения - 24 ч с последующей сушкой при  $75^\circ \text{C}$ , 3,5 ч. Плотность образцов равнялась  $1,5-1,8 \text{ г/см}^3$ .

**Таблица 1 – Прочностные характеристики композитов на основе силикатного связующего (погрешность измерений составляла  $\pm 13\%$ )**

Состав композиции	$\sigma$ , МПа	E, ГПа	$\epsilon$ , %
КЖС/ $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ / ZnO = 100/30/80 г	100,1	17,0	1,2
КЖС/ $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ /ZnO/молотое стекло=100/30 /80//100 г	60,5	10,5	2,0

**Гибридное связующее** Использованный при получении гибридного связующего метилметоксисилоксан (МСС) является олигомером оксида кремния и оксида кремния, модифицированного метильными и метокси-группами  $[\text{CH}_3\text{SiO}_{0,96}(\text{OCH}_3)_{1,08}]_{n=8}$ , (МСС).

Синтез полимера, сопровождающийся выделением метанола с последующей поликонденсацией при взаимодействии силанольных групп проводили в присутствии катализатора октагидрата оксихлорида циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (ОХЦ) при комнатной температуре. Динамику процесса поликонденсации определяли по потере массы реакционной смеси и тепловому эффекту реакции. Полученные полимеры обладают в зависимости от концентрации катализатора температурой размягчения  $T_{разм} = 500 \pm 20^\circ C$ . Наблюдаемая величина потери массы составляют –  $\Delta m = 11\%$ .

Плотность образцов составляла 1,6 – 1,7 г/см<sup>3</sup>. Ниже представлены результаты измерений прочности на изгиб плоских армированных образцов на основе гибридного связующего.

**Таблица 2 – Прочностные характеристики плоских образцов армированных композитов (МСС/ ОХЦ = 90/10 масс.%) (погрешность измерений  $\pm 10\%$ )**

Армирующий наполнитель	Содержание ткани, масс.%	Механические свойства		
		$\sigma_{изгб}$ , Мпа	E, Гпа	$\epsilon$ ,%
Кварцевая ткань КТ-300-0-ТО	29	107	6	5
Базальтовая ткань БТ-11	40	100	7	1
Стеклоткань Т25 ВМП	36	110	16	1

**Фосфатное связующее** В качестве фосфатного связующего конических образцов, служила композиция на основе алюмохромфосфата: АХФС/ метакаолин / молотое силикатное текло = 100 г/ 50 г / 50 г. В качестве химически активного наполнителя использован метакаолин ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) (МК) [2]. Температура отверждения –  $180^\circ C$ , 1 ч.. Живучесть композиции составляла не менее 5 суток.

Измерены теплостойкость и потеря массы отвержденной композиции, согласно которым температура размягчения фосфатного связующего, составляет более  $700^\circ C$  при потере массы 7%. Степень наполнения кварцевой тканью – 32 % масс. Плотность образцов равнялась 1,6 – 1,7 г/см<sup>3</sup>. Ниже представлены результаты измерений прочности на изгиб плоских армированных образцов на основе композиции фосфатного связующего.

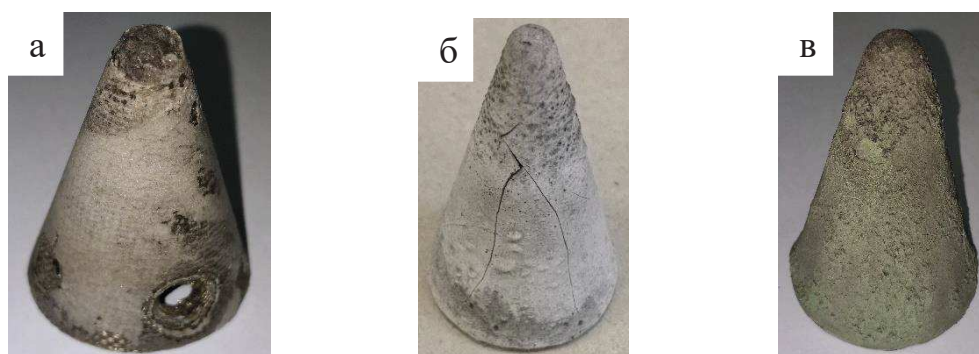
**Таблица 3 – Прочность на изгиб плоских образцов фосфатного связующего**

$\sigma$ , МПа	$E$ , ГПа	$\epsilon$ , %
52,7	6,4	1,2
60,6	6,4	1,7
56,0	5,9	1,4
51,2	6,1	1,3
Средние значения		
$55,1 \pm 4,5$	$6,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,3$

**Результаты испытаний** Рассмотрена механическая устойчивость конусных образцов в условиях воздействия сверхзвукового потока при температуре до  $900^\circ\text{C}$  и скоростном напоре не более  $30000\text{ кгс/м}^2$ . Показано, что образцы на основе всех трех типов связующих, прошедшие испытания при  $T < 800^\circ\text{C}$  и времени выдержки 106-130 с, сохранили геометрию образцов, а при  $824-880^\circ\text{C}$  и времени выдержки 48 -133 с подверглись разрушению.



**Рисунок 1 - Фотографии образцов до испытаний**  
 а – силикатное связующее, б – гибридное связующее,  
 в – фосфатное связующее



**Рисунок 2 - Фотографии образцов после испытаний**  
 в сверхзвуковом потоке при  $T < 800^\circ\text{C}$   
 а – силикатное связующее, б – гибридное связующее,  
 в – фосфатное связующее

**Заключение** Показана возможность получения при комнатных температурах армированных композитов с использованием вторичного сырья на основе неорганических и гибридных связующих, прошедших испытания при воздействии высокоэнтальпийного сверхзвукового воздушного потока при  $T < 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростным напором  $30000\text{ кгс/м}^2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаулов А.Ю., Стегно Е.В., Киракосян Г.А., Лалаян В.М., Бычков В.Ю., Грачев А.В., Берлин А.А. Негорючие композиты холодного отверждения. Клеи. Герметики. Технологии. №7 С.2-9. (2022). DOI: 10.31044/1813-7008-2022-7-2-9

2. Стегно Е.В., Грачев А.В., Лалаян В.М., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Негорючие армированные композиты «мягкого» отверждения на основе полифосфатов // Клеи. Герметики. Технология № 6. С. 19-25. 2022. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-6-19-25.

УДК 54.058

В.А. Воронкин, И.А. Гуляева, М.Г. Волкова  
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия)

#### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА**

Оксид цинка является полупроводником n-типа с шириной запрещённой зоны  $3,3\text{ эВ}$ , обладает газочувствительностью и прозрачностью в видимой части спектра, а также другими уникальными физико-химическими свойствами. Благодаря этим характеристикам ZnO широко применяется в различных областях науки и техники, в том числе в качестве материала газовых датчиков, солнечных элементов, фотокатализаторов и конденсаторов. Для увеличения площади поверхности и, как следствие, улучшения газочувствительных свойств ZnO получают наноразмерные структуры различного типа: нанослои, микросферы, полые нити, микро-октаэдр, нанотетраподы и, наконец, наностержни, которые по своим характеристикам отличаются большей чувствительностью и селективностью как к газам-окислителям, так и к газам-восстановителям [1]. Для данных применений актуально получение наностержней на подложках.

Существует множество способов получения покрытий из наностержней ZnO, таких как гидротермальный синтез, термическое раз-