

Выводы. Немаловажным аспектом применения совмещенного термического анализа в рамках производства и контроля качества является перевод тестирования таких показателей, как температура плавления, массовая доля воды и наполнителя в составе полимера, в разряд приемочных показателей качества готовой продукции.

Проведенные измерения полимерных композитов позволили выявить наличие и процент абсорбированной воды. Обнаружены термические события, определяемые соотношением полиэтилена и полиамида в рецептуре композита. Определено процентное напыление тугоплавким композитом – стекловолокном. Выявлены температуры разложения составных частей смеси.

THE COMBINATION THERMOANALYSIS, HARDWARE AND APPLICATION IN POLYMERIC COMPOSITES ANALYSIS

The thermoanalysis is used for studying of change of properties of materials during research of chemical and physical and chemical processes passing in them under the influence of temperature. The method is applicable to huge number of systems and is based on registration of thermal effects, weight changes. Are convenient for application and complex systems for performance of the combined analysis are most informative: thermogravimetry and differentialno-scanning calorimetry.

УДК 666.76:54.057

К. Б. ПОДБОЛОТОВ, Е. М. ДЯТЛОВА, С. В. ПЛЫШЕВСКИЙ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $Al-MgCO_3$ И $Al-CaCO_3$

УО «Белорусский государственный технологический университет»,
Беларусь, keramika@belstu.by

Проведены исследования по получению огнеупорных СВС-материалов на основе систем $Al-MgCO_3$, $Al-CaCO_3$. Получены материалы на основе алюмомagneзиальной шпинели, а также алюмината кальция. Определены механизмы переноса вещества и энергии при структурно-фазовых превращениях в ходе химических реакций образования соединений в данных системах. Установлена зависимость фазового состава и свойств материалов в зависимости от содержания компонентов в исходной смеси и условий синтеза.

Синтез и исследование керамических шпинельсодержащих материалов в системе $Al-MgCO_3$. Целью исследований в системе $Al-MgCO_3$ является синтез методом СВС и изучение материалов на основе кристаллических фаз шпинели, корунда и нитрида алюминия. Оптимальная область составов для получения шпинели достигается при содержании оксида алюминия 65–80%. Чистая шпинель содержит, %: $MgO - 28,2$, $Al_2O_3 - 71,8$.

Для синтеза керамических шпинельсодержащих материалов на основе данной системы в режиме СВС в качестве исходных компонентов были выбраны алюминиевая пудра и карбонат магния.

В основу расчета исходных составов смесей для получения шпинели положены следующие предположения: 1) алюминий полностью переходит в оксид и взаимодействует с оксидом магния, образовавшимся в результате разложения карбоната магния, с выделением только шпинели; 2) взаимодействие компонентов системы с образованием шпинели происходит по реакции:



Результаты расчетов по первому положению показали, что шихта должна иметь следующий состав, %: Al – 39,1, MgCO₃ – 60,9, а по второму – Al – 30 и MgCO₃ – 70. Расхождение в расчетах объясняется тем, что в первом случае предполагается полный расход веществ на реакцию без учета возможных побочных взаимодействий, а во втором случае не учитывается влияние воздуха и также допускается полное протекание процесса синтеза по указанному уравнению. Приведенные идеальные случаи практически не могут быть реализованы, так как для реальных условий характерно поступление воздуха, быстрота протекания процесса синтеза и кинетические факторы. С учетом вышеуказанного, для исследования была выбрана расширенная область составов, которая включает теоретически рассчитанные смеси. Составы шихт, принятые для проведения исследований, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав исходной шихты

№ состава	Содержание компонентов				Оксидный состав, %	
	MgCO ₃ , %	Al, %	MgCO ₃ , моль	Al, моль	MgO	Al ₂ O ₃
1	70,0	30,0	1,0	1,3	37,0	63,0
2	60,0	40,0	1,0	2,1	27,5	72,5
3	50,0	50,0	1,0	3,1	20,0	80,0
4	40,0	60,0	1,0	4,7	15,0	85,0

Ограничение в исследуемой области составов связано с тем, что при содержании алюминия менее 30% затрудняется инициирование реакции СВС и горение смеси быстро затухает, а составы с содержанием более 60% экономически нецелесообразны.

Термодинамическое моделирование горения смесей в зависимости от их состава выполнялось с использованием программного комплекса АСТРА-4 и проводилось с учетом влияния воздуха. Адиабатические температуры горения представлены на рис. 1. Как видно из графической зависимости, максимальная температура синтеза зависит от концентрации воздуха и содержания алюминия в смеси и составляет 1827–1977 °С при содержании 40% алюминия.

Реальная температура в волне горения при получении материалов в системе Al–MgCO₃ при СВС будет ниже адиабатической (1600–1700 °С), поскольку имеются тепловые потери в окружающую среду.

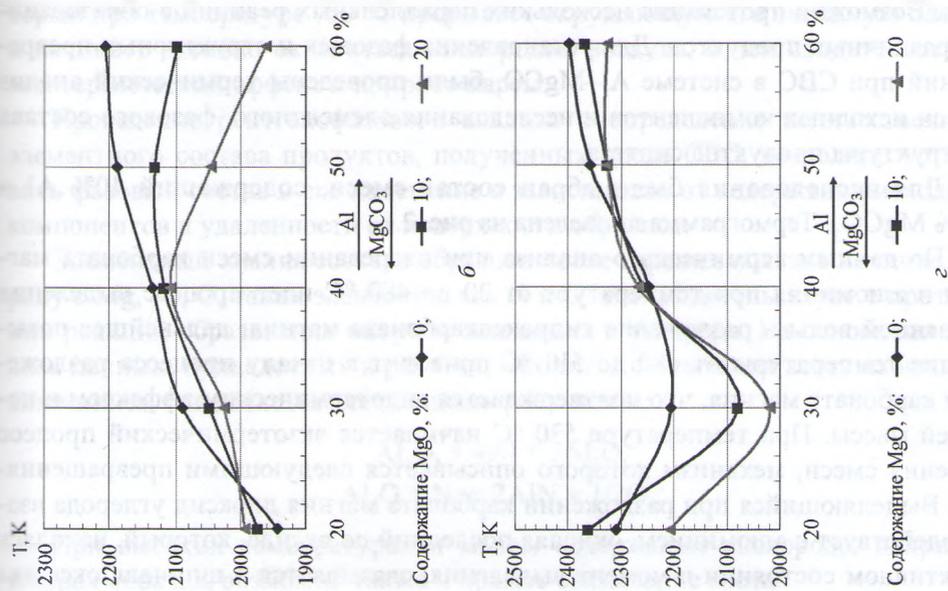
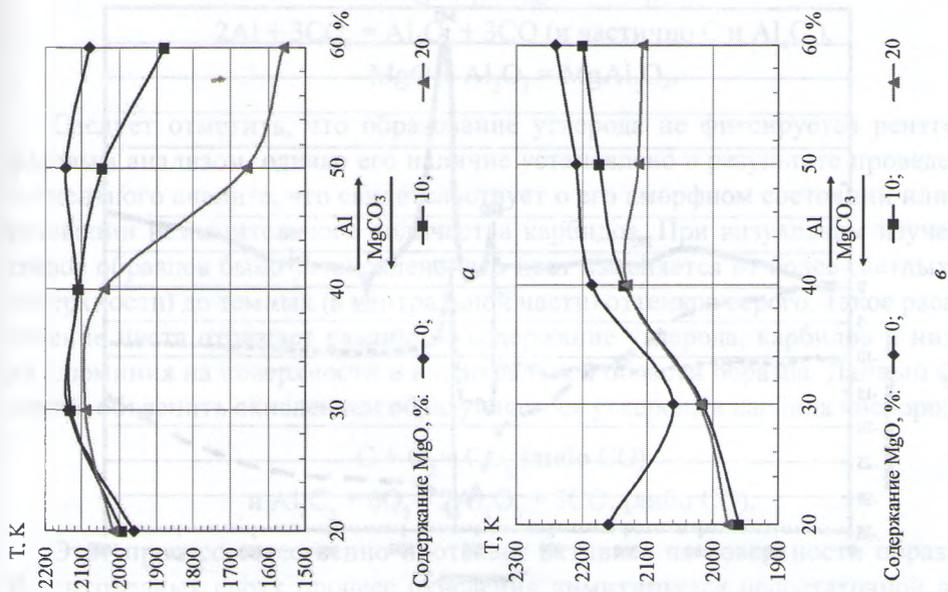


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры горения от состава смеси и концентрации воздуха: а - 0; б - 5; в - 10; г - 20

При рассмотрении СВС-процессов необходимо проводить комплексные исследования, так как механизм взаимодействия в системах при горении сложен. Возможно протекание нескольких параллельных реакций с образованием различных продуктов. Для установления фазовых и структурных превращений при СВС в системе $Al-MgCO_3$ были проведены термический анализ смеси исходных компонентов и исследования элементного, фазового состава и структуры продуктов синтеза.

Для исследования был выбран состав смеси, содержащий 40% Al и 60% $MgCO_3$. Термограмма приведена на рис. 2.

По данным термического анализа при нагревании смеси карбоната магния и алюминия при температуре от 20 до 480 °C идет процесс выделения связанной воды и разложение гидрокарбоната магния; дальнейшее повышение температуры от 480 до 510 °C приводит к началу процесса разложения карбоната магния, что подтверждается эндотермическим эффектом и потерей массы. При температуре 530 °C начинается экзотермический процесс горения смеси, механизм которого описывается следующими превращениями. Выделяющийся при разложении карбоната магния диоксид углерода взаимодействует с алюминием, окисляя последний до оксида, который, находясь в активном состоянии в момент выделения, связывается в шпинель оксидом магния. Выделяющаяся при этом энергия идет на разогрев материала и инициирует процесс в следующем слое. При этом также проходят экзотермические процессы окисления алюминия кислородом и азотом воздуха. Эндотер-

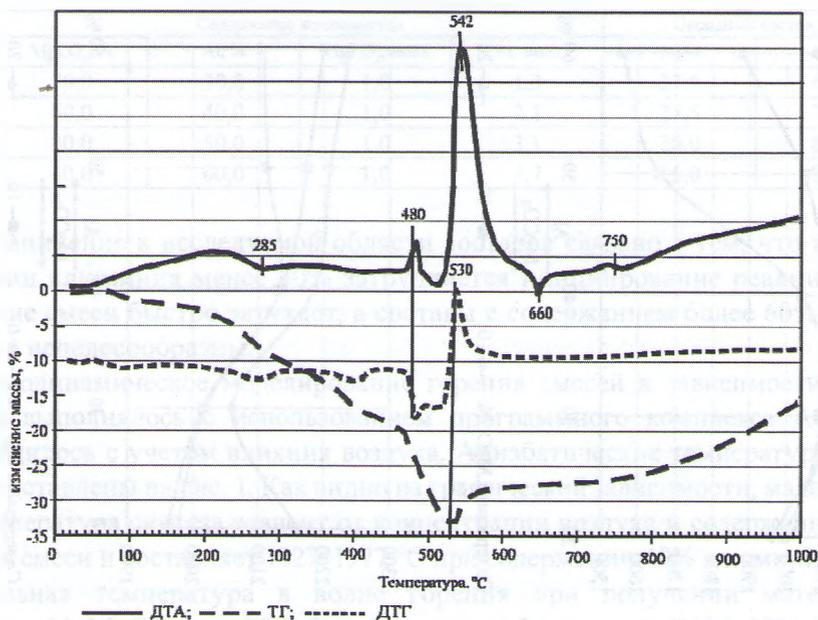
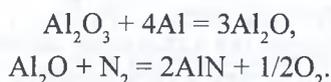


Рис. 2. Термограмма смеси состава № 2

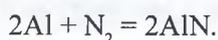
мический эффект при температуре 660 °С без изменения массы относится к процессу плавления непрореагировавшего металлического алюминия, который при температуре 750 °С прорывает окружающую его оксидную пленку и начинает активно окисляться кислородом воздуха, о чем свидетельствует экзотермический эффект и прирост массы.

Проведение рентгенофазового анализа и определение количественного элементного состава продуктов, полученных после СВС, позволило установить фазовый состав и его изменение в зависимости от содержания исходных компонентов и удаленности от поверхности образцов.

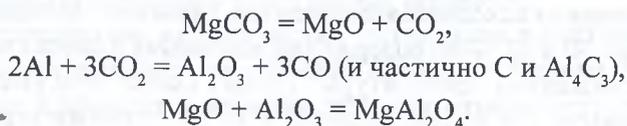
Элементный анализ состава образцов после горения показал наличие, наряду с Mg, Al, O, таких элементов, как N и C, что свидетельствует о протекании реакций образования нитрида алюминия и углерода. На основании анализа данных, приведенных в работах, механизм связывания азота из воздуха алюминием описывается следующими реакциями:



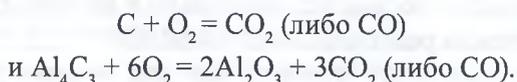
При высоких температурах и малом содержании кислорода, например в порах образца, возможно также и прямое связывание азота:



Синтез шпинели в системе, как было описано выше, можно представить следующими процессами:



Следует отметить, что образование углерода не фиксируется рентгенофазовым анализом, однако его наличие установлено в результате проведения элементного анализа, что свидетельствует о его аморфном состоянии или образовании незначительного количества карбидов. При визуальном изучении срезов образцов было установлено, что цвет изменяется от более светлых (на поверхности) до темных (в центральной части) оттенков серого. Такое распределение цвета отражает различное содержание углерода, карбидов и нитрида алюминия на поверхности и в центральной области образца. Данный факт можно объяснить окислением образующегося углерода и карбида кислородом:



Этот процесс естественно протекает активнее на поверхности образцов. В центральных слоях процесс окисления лимитируется недостаточной диффузией кислорода из внешней среды сквозь слои образца и, кроме того, возможно восстановление оксидов углерода алюминием.

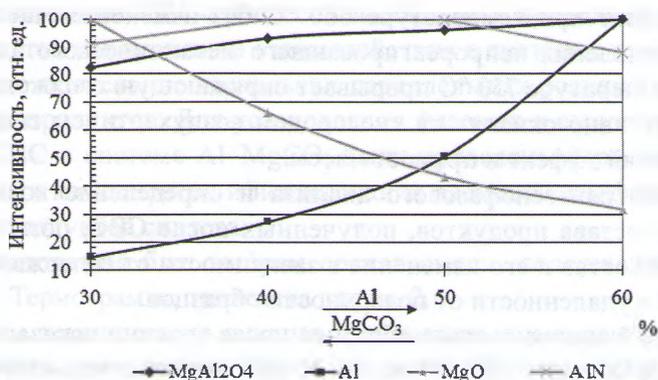
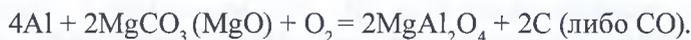


Рис. 3. Зависимость интенсивности рефлексов кристаллических фаз от состава исходной шихты

Соотношение кристаллических фаз изменяется в зависимости от содержания алюминия в исследуемых составах (рис. 3).

Так, с увеличением количества алюминия снижается интенсивность рефлекса фазы периклаза и возрастает интенсивность пика шпинели. Очевидно, что такая зависимость объясняется более полным протеканием процесса шпинелеобразования, благодаря дополнительному окислению избыточного количества алюминия и его реакции с магнезитом и периклазом:



Дифракционные максимумы нитрида алюминия в меньшей степени зависят от соотношения исходных компонентов. Пониженное содержание нитрида алюминия при 30 и 60 %-ом содержании алюминия в смесях можно объяснить некоторым снижением температуры горения смесей при указанном содержании компонентов, что подтверждается и выполненными термодинамическими расчетами. Наличие свободного алюминия свидетельствует о неполноте протекания реакционного взаимодействия.

Таким образом, в ходе исследований установлено, что фазообразование в системе Al–MgCO₃ начинается с процесса разложения карбоната магния и окисления алюминия диоксидом углерода с образованием углерода и оксида алюминия, последний затем взаимодействует с оксидом магния и образует шпинель. Также в волне горения идет синтез нитрида алюминия при взаимодействии алюминия и азота воздуха. Образование карбида алюминия, прогнозируемого при термодинамическом моделировании, видимо, не происходит либо его количество весьма незначительно и не фиксируется в продуктах синтеза при проведении рентгенофазового анализа.

При выборе оптимального фазового состава, помимо увеличения выхода полезных фаз (шпинели и нитрида алюминия в данном случае), следует также учитывать необходимость экономии алюминия. Исходя из этого, наиболее предпочтительным является материал, образующийся при горении смеси, содержащей 60% MgCO₃ и 40% Al.

Характеристики материала на основе шпинели, полученного методом СВС, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики полученного СВС-материала

Характеристика	Показатели
Температура обжига, °С	—
Плотность кажущаяся, кг/м ³	1030–1270
Пористость открытая, %	58–66
Предел прочности при сжатии, МПа	18–25
TKLP·10 ⁶ K ⁻¹	5–8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,25–0,35
Температура применения, °С	выше 1800

В качестве основного сырьевого компонента для получения материалов на основе шпинели в основном служит синтезированная из оксидов алюмомагнезиальная шпинель. Синтез шпинели, как отмечалось, проводится при температурах выше 1600 °С, что влечет большие энергетические затраты. Получение изделий на основе шпинели в одну стадию практически не применяется, поскольку из-за объемных изменений возможно разрушение материала.

В связи с этим, СВС представляется перспективным энергосберегающим направлением синтеза алюмомагнезиальной шпинели как первой стадии получения исходного материала, который в дальнейшем используется для производства изделий технической и огнеупорной керамики.

Синтез и исследование керамических материалов в системе Al–CaCO₃. При замене карбоната магния на карбонат кальция в системе Al–RCO₃ возможно получение алюминитов кальция, что дает возможность снизить энергопотребление при синтезе огнеупорных высокоглиноземистых цементов. Процесс взаимодействия протекает по схеме:



Для исследования были выбраны составы, приведенные в табл. 3.

Таблица 3. Составы опытных композиций

№ образца	1	2	3
CaCO ₃ , %	85	80	75
Al, %	15	20	25
Молярное соотношение компонентов CaCO ₃ : Al	1:1	1,05:1	1:1,05

После протекания СВС-процессов образцы измельчали, исследовали их фазовый состав и свойства, а затем обжигали при 1300 °С. Обжиг применяли для выжигания остаточного углерода и дореагирования. Визуальная оценка цвета полученных порошков представлена в табл. 4.

Таблица 4. Визуальная оценка цвета образцов после помола

№ образца	1	2	3
СВС	светло-серый	серый	черно-серый
обжиг при 1300 °С	чисто белый	светло-серый	зеленовато-серый

Проведен рентгенофазовый анализ образцов, полученных методом СВС, а также после их обжига при 1300 °С (при соотношении компонентов 1:1), который позволил установить, что фазовый состав образца после процесса СВС представлен основными ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3) и сопутствующими ($\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и CaO) фазами. В образцах, подвергнутых после СВС, обжигу в качестве главных фаз присутствуют $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; в качестве сопутствующих – $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Результаты исследования показали, что при СВС в системе $\text{Al}-\text{CaCO}_3$ возможно получение алюминатных соединений.

Определение вяжущей способности проводилось по показателю прочности при сжатии в 3-суточном возрасте образцов в виде куба с гранью 10 мм. Для исследования был взят материал, полученный после СВС. Результаты определения представлены в табл. 5.

Таблица 5. Среднее значение прочности при сжатии материала, полученного после СВС

№ состава	1	2	3
Прочность при сжатии, МПа	12,9	18,7	8,7

Таким образом, результаты лабораторных испытаний полученных СВС-материалов показали, что при затворении водой они способны к гидратации и проявляют вяжущие свойства, при этом прочность при сжатии в 3-суточном возрасте составляет 14–15 МПа. Такие материалы могут применяться в качестве наполнителя и связующего при производстве огнеупорных бетонов.

Область применения огнеупорных бетонов довольно обширна. Например, бетоны на портландцементе можно применять для монтажа стен и сводов зоны подогрева и охлаждения туннельных печей для производства керамики, в печах беспламенного горения нефтеперерабатывающих заводов, в топках паровых котлов. Бетоны на глиноземистом и высокоглиноземистом цементе с шамотом применяют для изоляции охладителей на сводах сталеплавильных печей, бетоны на периклазовом цементе – в отдельных узлах мартеновских печей.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CERAMIC MATERIALS IN $\text{Al}-\text{MgCO}_3$ AND $\text{Al}-\text{CaCO}_3$

Researches on obtaining SHS refractory materials based systems $\text{Al}-\text{MgCO}_3$, $\text{Al}-\text{CaCO}_3$. Obtained based materials magnesium aluminate spinel and calcium aluminate. Mechanisms of transport of matter and energy in the structural phase transitions during of the chemical reactions in these systems. The dependence of the phase composition and properties of materials depending on the contents of the components in the mixture and the synthesis conditions.