

УДК 666.76:54.057

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ – ДИОКСИД КРЕМНИЯ – ДОЛОМИТ МЕТОДОМ СВС

д-р техн. наук А.Т. ВОЛОЧКО, А.А. ЗГУРСКАЯ
(Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск);
К.Б. ПОДБОЛОТОВ

(Белорусский государственный технологический университет, Минск)

Представлены результаты исследования процесса образования и свойств керамических огнеупорных материалов на основе алюмомагнезиальной шпинели при протекании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в смеси, содержащей доломит, диоксид кремния и алюминий. Показана возможность увеличения скорости горения смеси при использовании механоактивации как технологической операции подготовки шихты. Сделан вывод о том, что самораспространяющийся высокотемпературный синтез – процесс экономически выгодный с точки зрения энергопотребления для получения огнеупорных материалов.

Введение. Керамические огнеупорные материалы (КОМ) – необходимая составная часть футеровок, покрытий тепловых агрегатов, используемых в машиностроении, металлургии, химической промышленности, а также при производстве строительных материалов. Среди наиболее часто используемых и поставляемых по импорту КОМ можно выделить алюмосиликатные (шамотные, мулитокремнеземистые, муллитовые, муллитокорундовые) и различного вида магнезиальные (переклазовые, переклазошпинелидные, периклазохромитовые и др.) [1 – 4]. В последние годы проведены исследования по разработке технологии и оценке возможности применения огнеупоров на основе стабилизированного доломита, изготовленного из отечественного сырья (доломиты месторождения Руба, Витебской обл.) [5]. Однако достаточно высокая температура спекания сырьевой массы таких КОМ (около 1923 К) затрудняет их массовое производство [6 – 7]. Рассматривается возможность получения КОМ системы доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – оксид кремния (SiO_2) и порошков алюминия в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Сущность процессов СВС заключается в самопроизвольном распространении зоны химической реакции в средах, способных к выделению химической энергии с образованием конденсированных продуктов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сопровождается сильным саморазогревом продуктов (обычно 1773...3773 К и более) и ярким свечением. Процесс возникает при локальном воздействии на систему коротким тепловым импульсом и в дальнейшем протекает в виде волны горения без подвода энергии извне за счет собственного тепловыделения. Метод СВС не требует высокотемпературного обжига изделий в печах, что позволяет снизить затраты на производство, сократить расходы энергоресурсов на производство и, следовательно, снизить себестоимость продукции [8 – 11].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез системы доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – оксид кремния (SiO_2) и алюминий (Al) проводили для инициирования реакции синтеза керамических фаз (типа шпинель MgAl_2O_4 , корунд Al_2O_3 и др.) при температурах до 1273 К.

Алюмомагнезиальная шпинель (MgAl_2O_4) – единственное стехиометрическое соединение в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Температура плавления составляет 2681 К. Твердость по шкале Мооса – 8...9. В химическом отношении шпинель устойчива к минеральным кислотам, расплавам щелочей и многим металлам, углероду. Шпинель является керамическим материалом с достаточной механической прочностью, хорошей коррозионной и радиационной стойкостью.

Корунд (Al_2O_3) – искусственный материал, получаемый термической обработкой различного высокоглинозёмного сырья; температура плавления 2326 К; твердость по шкале Мооса – 9; в воде не растворим, амфотерен; используется как абразивный материал, благодаря своей твердости, а из-за высокой температуры плавления применяется в качестве огнеупорного материала.

Методы исследования. Для получения пористого керамического материала использовались мелкодисперсные (менее 0,315 мм) порошки оксида кремния, доломита, а также алюминиевая пудра ПАП-2 в различном массовом соотношении.

Образцы изготавливались путем формования в виде цилиндров. Масса для формования готовилась путем смешивания порошков с последующим тщательным перемешиванием с 1,5...2 мл этилового спирта и 3...5 мл 10 %-ного раствора ПВА до получения однородной смеси.

Полученные образцы подвергались термической обработке: 323 К в течение 2 часов, 373 К в течение 3 часов, 673 К в течение 0,5 часа до полного удаления влаги. После того как из образцов полностью испарились все добавленные ранее жидкие вещества, проводилось инициирование реакции СВС путем помещения образцов, нагретых до 673 К в печь с температурой 1073 К. Термический анализ смеси про-

водили на дериватографе Q-103 фирмы МОМ в открытых тиглях. Скорость нагревания составила 10 град/мин. После этого полученные составы подвергались рентгенофазовому анализу (РФА), который был проведен на дифрактометре ДРОН-3 при $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Механоактивацию смеси порошков с оптимальным массовым соотношением Al , SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ проводили в шаровой мельнице, в качестве мелющих тел применялись стальные шары.

Изменение температуры во время СВС-реакции экзотермической смеси проводили пирометром марки RAYNAER 3i.

Скорость распространения волны СВС-процесса определяли путем измерения времени, за которое волна СВС перемещалась по образцу на определенное расстояние.

Результаты и обсуждение. Для определения химических реакций и физических превращений, происходящих при постепенном объемном нагревании смеси, использовали термический анализ (ТА).

Как показали результаты (рис. 1), до температуры 723 К происходит удаление адсорбированной воды, а также парафина с поверхности частиц алюминия. При этом на термогравиметрической кривой (ТГ) наблюдается незначительное снижение массы смеси. Дальнейшее нагревание, до температуры 823 К, приводит к окислению алюминия, о чем свидетельствует экзотермический эффект, кроме того на кривой ТГ можно увидеть прирост массы. Температура 903 К показывает эндотермический эффект, который характеризует плавление твердых растворов на основе алюминия и кремния. Изменение массы на кривой ТГ при данной температуре не наблюдается. При температуре 1053 К можно заметить начало плавного спада ТГ, а также нечеткий экзотермический эффект, причина которого, по-видимому, заключается в начале взаимодействия расплавленного алюминия с оксидом кремния. Два следующих друг за другом эндотермических эффекта (пики на кривой ДТА 1053 и 1093 К) характеризуют диссоциацию карбонатов магния и кальция соответственно, следовательно, масса смеси уменьшается, о чем свидетельствует также минимумы на кривой ДТГ.

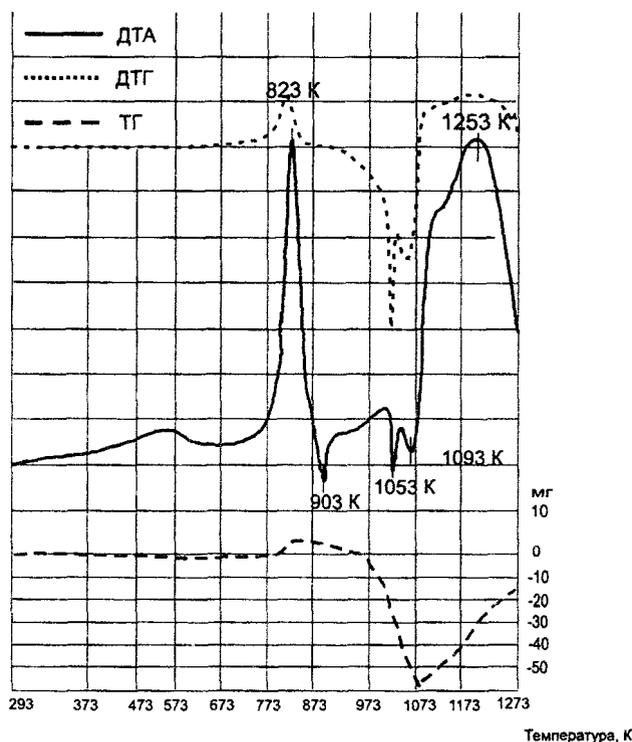
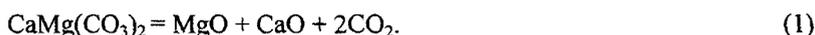


Рис. 1. Данные термического анализа смеси

Достигнув максимума потери массы, кривая ТГ начинает монотонно и плавно возрастать, следовательно, наблюдается очередной прирост массы за счет окисления алюминия атмосферным кислородом, а также благодаря взаимодействию оксида магния с оксидом алюминия и оксида кальция с оксидом кремния, с образованием шпинелей, сопровождающихся экзоэффектом при 1253 К.

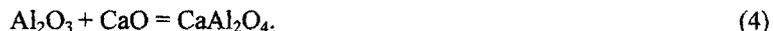
Как следует из приведенных выше данных ТА, при объемном нагревании смеси реакцию СВС инициировать не удастся из-за окисления алюминия. Однако при импульсном режиме инициирования горения возможно протекание СВС-процессов в соответствии с приведенными ниже химическими реакциями. Первоначально происходит разложение доломита по схеме:



Затем идет восстановление диоксида углерода, путем взаимодействия его с алюминием:



Оксид алюминия, который в момент выделения находится в активном состоянии, взаимодействует с оксидом магния с образованием шпинели, а также в меньшей степени с оксидом кальция:



При этом выделяющаяся в результате экзотермического взаимодействия теплота идет на разогрев системы. При достижении определенной температуры алюминий плавится и происходит его взаимодействие с оксидом кремния:



Кроме того, кремнезем активно связывает оксид кальция, образуя силикаты:



Таким образом, при СВС-синтезе в исследуемой системе образуются фазы шпинели, углерода, силикатов и алюминатов кальция, корунда, карбида кремния, кремния и др.

На втором этапе исследований изучалось влияние массового соотношения компонентов в смеси на фазовый состав СВС-образцов при помощи рентгенофазового анализа. Рентгенограммы представлены на рисунке 2.

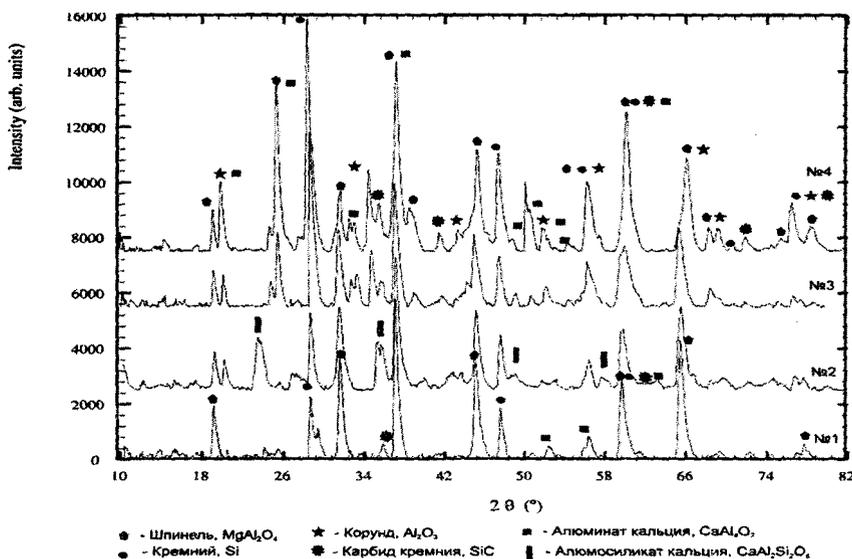


Рис. 2. Дифрактограмма полученных СВС-продуктов (содержание компонентов, %):
 1 – Al (20); SiO₂ (30); 2 – Al (20), SiO₂ (40);
 3 – Al (30), SiO₂ (30); 4 – Al (30), SiO₂ (40)

Результаты рентгенофазового анализа говорят о том, что качественное и количественное содержание фаз варьируется в зависимости от состава исходной смеси.

Также было исследовано влияние механоактивации на экзотермический синтез. Механоактивация (МА) порошковой шихты позволяет оказывать существенное влияние на режим, полноту превращения и скорость СВС-процессов, особенно в слабозэкзотермических системах [12, 13].

Наблюдаемые эффекты при механоактивированном СВС (МА СВС) обусловлены не только увеличением площади контактов между веществами, повышением их поверхностной энергии, уменьшением характерного размера частиц или слоев реагентов, но и в значительной степени сложными диффузионными процессами, протекающими во время интенсивной деформации и размолла, в частности, неравновесной ускоренной диффузией, которая приводит к изменению условий зародышеобразования новых фаз на границах контакта исходных веществ при нагреве в волне СВС [14, 15].

На рисунке 3 представлена экспериментальная зависимость скорости горения образцов от продолжительности механоактивации исходных смесей.

Установлено, что при увеличении длительности МА скорость распространения волны СВС возросла более чем в 2 раза. Увеличение скорости горения после МА позволяет реализовать режим послыонного (а не осциллирующего или спинового) горения системы при синтезе, который обеспечивает получение равномерного состава продуктов по поперечному сечению образца и полное протекание превращений в волне СВС.

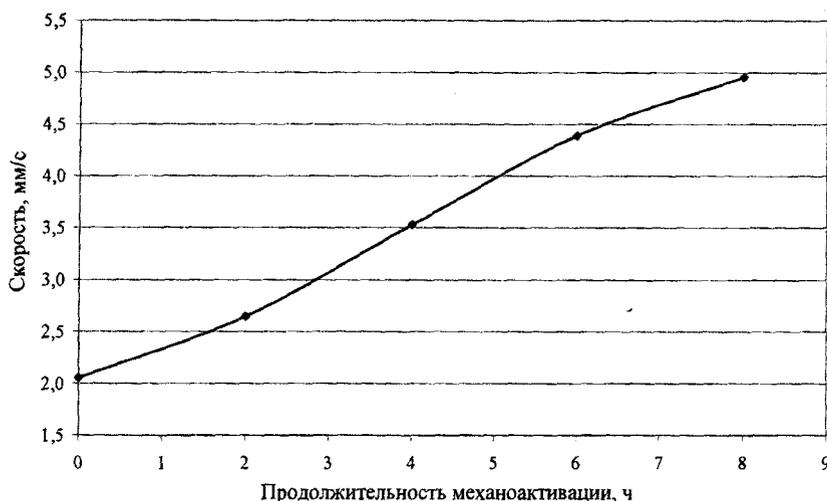


Рис. 3. Зависимость скорости горения от продолжительности механоактивации

Таким образом, для повышения эффективности протекания СВС-процесса в рассматриваемых системах целесообразно использовать МА как технологическую операцию подготовки шихты.

Чтобы проанализировать изменение температуры СВС-реакции в системе, содержащей диоксид кремния, доломит и алюминиевую пудру, использовали пирометр марки RAYNAER 3i. Полученные экспериментальным путем данные представлены на рисунке 4.

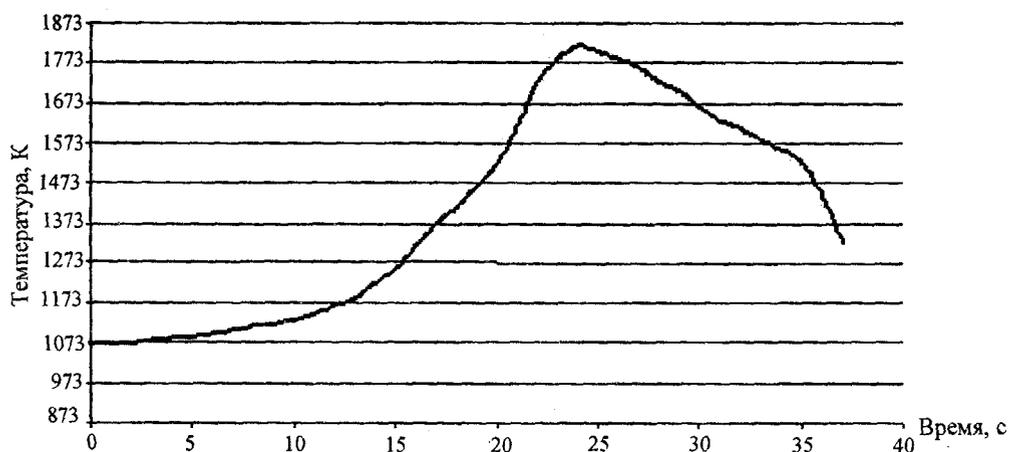


Рис. 4. Изменение температуры во времени при протекании СВС-процесса для состава 50 % доломита + 25 % SiO_2 + 25 % Al (температура печи 1173 К)

Из графической зависимости видно, что максимальная температура, которая достигается при прохождении СВС-реакции, составляет 1814 К. Инициирование реакции синтеза происходит при температуре около 1173 К, после нагрева смеси до данной температуры в течение некоторого времени. Скорость подъема температуры в волне горения составляет 323 К/с. Резкое увеличение температуры от 1173 до 1814 К характеризует распространение волны горения, т.е. образование основных химических соединений в смеси. Спад температуры обусловлен прекращением СВС-реакции и постепенным охлаждением образца.

Таким образом, можно сделать вывод, что СВС-процесс экономически выгоден с точки зрения энергопотребления для получения огнеупорных материалов.

Заключение. При проведении исследований установлено:

- 1) инициирование реакции СВС может быть осуществлено при нагреве образцов со скоростью более 293 К/мин от 673 до 1073 К. Объемное нагревание смеси со скоростью 283 К/мин на позволяет инициировать протекание процессов СВС;
- 2) анализ фазового состава показал, что СВС-материалы, полученные в исследуемой системе, характеризуются наличием фаз магнезиальной шпинели, корунда, карбида кремния, алюминатов и алюмосиликатов кальция;
- 3) проведение механоактивации смеси исходных порошков в шаровой мельнице позволяет повысить скорость горения образцов в 2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Владимиров, В.С. Новые огнеупорные и теплоизоляционные материалы и технологии их производства / В.С. Владимиров // Новые огнеупоры. – 2002. – № 1. – С. 81 – 89.
2. Хорошавин, Л.Б. Магнезиальные огнеупоры / Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицын, В.А. Кононов; под общ. ред. Л.Б. Хорошавина. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 575 с.
3. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 398 с.
4. Балкевич, В.Л. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов / В.Л. Балкевич. – 2-е изд. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
5. Гончарик, В.Н. Огнеупор на основе стабилизированного доломита / В.Н. Гончарик, И.А. Белов, О.Г. Бацевичус // Архитектура и строительство. – 2005. – № 4. – С. 112 – 115.
6. Перепелицын, В.А. Плавляная шпинель – перспективный материал для производства новых огнеупоров / В.А. Перепелицын // Новые огнеупоры. – 2002. – № 1. – С. 89 – 95.
7. Гропянов, А.В. Перспективы применения огнеупоров, содержащих свободный СаО / А.В. Гропянов // Новые огнеупоры. – 2002. – № 4. – С. 32 – 37.
8. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов [и др.]. – М.: Бином, 1999. – 176 с.
9. Похил, П.Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П.Ф. Похил, А.Ф. Беляев, Ю.В. Фролов. – М.: Наука, 1972. – 294 с.
10. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов. – Черногловка: ИСМАН, 2000. – 224 с.
11. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 576 с.
12. Bernard, F. Mechanical alloying in SHS research / F. Bernard, E. Gaffet // International Journal of SHS. – 2001. – V. 10, No. 2. – P. 109 – 132.
13. Mechanoactivation of SHS systems and processes / E.A. Levashov [et al.] // International Journal of SHS. – 2007. – V. 16, No. 1. – P. 46 – 50.
14. Khina, B.B. On the physicochemical mechanism of the influence of preliminary mechanical activation on self-propagating high-temperature synthesis / B.B. Khina, B. Formanek // Solid State Phenomena. – 2008. – V. 138. – P. 159 – 164.
15. Khina, B.B. Effect of mechanical activation on SHS: physicochemical mechanism / B.B. Khina // International Journal of SHS. – 2008. – V. 17, No. 4. – P. 211 – 217.

Поступила 29.04.2009

PRODUCTION OF CERAMIC MATERIALS OF ALUMINUM – SILICON DIOXIDE – DOLOMITE SYSTEM BY SHS METHOD

A. VOLOCHKO, K. PODBOLOTOV, A. ZGURSKAY

The results of the research of formation process and magnesium – aluminum – spinel – based ceramic refractory materials properties in the course of self-propagation high-temperature synthesis in a mixture of dolomite, silicon dioxide, and aluminum are shown. The possibility of combustion velocity increase using mechanical activation as technological operation of batching was shown.