

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.76:54.057 (043.3)

Подболотов
Кирилл Борисович

**ОГНЕУПОРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ
МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМАХ $Al - SiO_2 - C$,
 $Al - MgCO_3$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

Минск, 2010

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии стекла и керамики

Научный руководитель **Дятлова Е.М.**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Реут О.П.**, доктор технических наук, профессор, директор Института повышения квалификации и переподготовки кадров по новым направлениям развития техники, технологии и экономики Белорусского национального технического университета;

Сакович А.А., кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вязущих материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Защита состоится 25 октября 2010 г. в 14⁰⁰ на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а) в аудитории 240 корпус 4, тел. (8-017) 227-51-71, факс (8-017) 227-62-17.

E-mail: root@bstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан « 24 » сентября 2010 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук

А.Э. Левданский

ВВЕДЕНИЕ

Республика Беларусь, обладая значительным производственным потенциалом, связанным с проведением высокотемпературных процессов (металлургия, тепловая энергетика, обжиг строительной, бытовой и радиокерамики, стекольное производство), практически не имеет собственного производства огнеупоров. Для поддержания в работоспособном состоянии и расширения существующего парка печей в металлургической, химической, машиностроительной отраслях промышленности необходимо наличие определенного ассортимента огнеупорных материалов и изделий.

В республике также отсутствует производство огнеупорных и тугоплавких материалов специального назначения, в том числе пористых, которые используются в машиностроении, производстве электротехнических изделий, приборостроении в виде деталей футеровок индукторов и электропечей сопротивления, фильтрующих элементов, тиглей для плавки металлов и изделий другого назначения.

В настоящее время одним из основных направлений технического прогресса в производстве огнеупорных и тугоплавких материалов является снижение их энергоемкости и создание новых видов материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Недостатками существующих технологий огнеупоров является высокая энергоемкость, большая длительность, многооперационность и трудоемкость получения продукции. Указанные недостатки могут быть минимизированы при использовании технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Успешное внедрение СВС-процессов для получения огнеупорных и тугоплавких материалов возможно только после получения экспериментальных данных о структурно-фазовых превращениях в ходе СВС в различных системах, изучения физико-химических способов влияния на процесс синтеза и свойства материалов, а также разработки технологических параметров их получения. Освоение технологии СВС позволило бы внести определенный вклад в решение проблемы обеспечения промышленности Беларуси некоторыми видами огнеупорных материалов на основе кристаллических фаз карбида кремния, оксидов алюминия и магния, нитрида алюминия, муллита и шпинели.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты экспериментальных исследований в области получения керамических тугоплавких и огнеупорных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Связь работы с крупными научными программами и темами. Ряд результатов настоящей диссертационной работы получен при выполнении научно-исследовательской работы «Участвовавшие физико-химические закономерности со-

здания керамических проницаемых структур с целью получения элементов нового поколения для очистки жидкостей и газов, теплоизоляционных и огнеупорных материалов» (ГБ 25-051), № гос. регистрации 20053494. Срок выполнения 2005–2006 гг. Гранта Минобразования РБ на выполнение научно-исследовательских работ аспирантами и соискателями «Изучение процессов структуро- и фазообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе керамики в шпинелеобразующих системах» (ГБ 28-025), № гос. регистрации 20080853. Срок выполнения 2008 г. Исследований в рамках ГППИ «Металлургия» «Разработка технических решений, направленных на модернизацию высокотемпературных печей с применением огнеупорных высокотемпературных покрытий и энергосберегающих футеровочных материалов, сформированных методом экзотермического синтеза» (задание 1.25), № гос. регистрации 20081604. Срок выполнения 2008 г.

Цель и задачи исследования. Целью работы является установление закономерностей синтеза, структурно-фазовых превращений и разработка технологии получения керамических огнеупорных и тугоплавких материалов методом СВС на основе малоизученных систем, включающих алюминий, кремнезем, карбонат магния и углерод в различных комбинациях.

Объектом исследования в настоящей работе являются керамические тугоплавкие и огнеупорные материалы, полученные методом СВС в системах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$.

Предметом исследования являются параметры процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также физико-химические свойства, фазовый состав и структура образующихся керамических материалов.

При реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ и обобщение источников литературы, касающихся теоретических и технологических аспектов СВС, синтеза керамических тугоплавких и огнеупорных материалов на основе фаз корунда, муллита, карбида кремния, шпинели, нитрида алюминия и др., в том числе и методом СВС;

- термодинамическое моделирование СВС-процессов в системах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$;

- установление влияния состава исходной смеси и условий синтеза на физико-химические свойства, фазовый состав и структуру полученных СВС-материалов в системах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$;

- определение влияния технологических факторов и различных добавок на параметры процесса экзотермического синтеза и свойства образующихся продуктов;

- изучение процессов, происходящих в материалах, предварительно полученных методом СВС, при вторичной термической обработке, а также изменения физико-химических характеристик материалов и изделий;

- разработка технологии получения огнеупорных материалов и изделий с применением СВС.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Установленные последовательности химических процессов и структурно-фазовых превращений в системах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$ при СВС, заключающиеся в образовании расплава алюминия, в котором частично растворяются зерна кремнезема и восстановленный кремний, с последующим взаимодействием компонентов системы с участием расплава $Al - Si$, а также отличительные особенности формирования фазового состава в системе $Al - MgCO_3$, выражающиеся в образовании нитрида алюминия при взаимодействии алюминия с кислородом и азотом воздуха. Зависимости физико-химических свойств полученных материалов от состава исходной смеси.

2. Влияние глиноземсодержащих добавок (бентонита, каолина и технического глинозема) на параметры СВС, заключающееся в снижении интенсивности взаимодействия за счет уменьшения количества и площади контакта реакционноспособных частиц, что исключает разрушение материала и создает условия для получения изделий прямым синтезом. Новые научные данные об экзотермическом взаимодействии глинистых минералов (каолинита и монтмориллонита) с алюминием. Влияние типа и дисперсности кремнеземсодержащего реагента на скорость синтеза и формирование структуры материала.

3. Закономерности СВС в системе $Al - SiO_2 - C$ в условиях теплового взрыва и импульсного нагрева при химической активации процесса путем введения добавок металлов и неметаллических соединений, механизмы физико-химического воздействия добавок, заключающиеся в изменении условий синтеза (создание защитной атмосферы, растворение оксидной пленки на алюминии, образование расплава и др.), что обеспечивает иницирование и интенсификацию СВС при получении покрытий.

4. Структурно-фазовые превращения и изменение физико-химических характеристик синтезированных СВС-материалов при различных условиях их вторичной высокотемпературной обработки, обусловленные процессами спекания, в том числе реакционного, включающего взаимодействие компонентов материала между собой и с газовой средой обжига.

5. Составы смесей, параметры и технологические схемы получения огнеупорных и тугоплавких материалов, изделий и защитных покрытий.

Личный вклад соискателя. Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Автору принадлежит постановка задач исследования, анализ патентной и научной литературы, выбор экспериментальных методик, проектирование областей составов и проведение экспериментов, анализ и интерпретация результатов; разработка технологических режимов и осуществление опытно-промышленной апробации полученных материалов в производственных условиях; подготовка научных публикаций и заявок на изобретение. Научный руководитель к.т.н. доцент Дятлова Е.М. осуществляла общее научное руководство, определила направление исследований и принимала участие в обсуждении результатов работы.

Соавторами публикаций соискателя являются сотрудники кафедры технологии стекла и керамики БГТУ, ИПК и ПК БНТУ, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси». Вклад соавторов совместных публикаций состоял в обсуждении результатов работы.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих научных конференциях: 14–16-ой МНК «Ломоносов», г. Москва, 2007–2009; 4–7-ой Всероссийской школе-семинаре по структурной макрокINETике для молодых ученых, г. Черногоровка, 2006–2009; 3-ей МНПК «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», г. Санкт-Петербург, 2007; 7-ой МНТК «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые технологии», г. Гродно, 2007; Корейско-евразийском совместном семинаре по технологиям в области материалов и компонентов, Республика Корея, г. Сеул, 2007; 6-ой МНТК «Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин», г. Новополоцк, 2007; 14-ой МНПК «Современные техника и технологии», г. Томск, 2008; 6-ой МНК «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», г. Томск, 2008; конференции и выставке по материаловедению и технологиям (Materials Science & Technology Conference & Exhibition «MS&T'08»), США, Пенсильвания, Питсбург, 2008; 3-ей МНТК «Высокоэнергетические технологии получения и упрочнения материалов и деталей машин», г. Минск, 2008; 14-ом Симпозиуме по горению и взрыву, г. Черногоровка, 2008; Всеукраинской конференции молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии» (СММТ-2008), г. Киев, 2008; 10-ом Международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (10 Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS-2009), Армения, Цаххадзор, 2009.

Опубликованность результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 29 научных работ, в том числе 7 статей в научных журналах, 4 статьи в трудах конференций, 6 материалов конференций, 9 тезисов докладов, получено 3 патента Республики Беларусь. Объем публикаций в рецензируемых журналах составляет 2,16 авторских листов, общий объем публикаций составляет 5,64 авторских листов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка источников литературы и приложений. Полный объем диссертации – 187 страниц. Работа содержит 100 страниц машинописного текста, 56 рисунков, 20 таблиц, 9 приложений. Список источников литературы включает 135 наименований, из которых 29 авторские работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы в области теоретических основ и технологических аспектов применения самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза и получения керамических материалов на основе алюмосиликатной, алюмомагнезиальной, магнийалюмосиликатной систем, а также бескислородных соединений: карбида кремния и нитрида алюминия. Показано, что в настоящее время используются различные методы синтеза материалов и композиций на основе данных систем, включающие высокотемпературное спекание, золь-гель технологию, синтез с использованием энергии микроволнового излучения, которые требуют, в ряде случаев, значительного усложнения технологического процесса, применения дефицитных химических веществ и больших энергетических затрат. Также рассмотрено применение различных вариантов технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Научные исследования, проведенные в различных институтах России (ИСМАН, МИСиС, Томский политехнический институт и др.), Казахстана, Армении, Японии, Кореи, США и др., показали высокую эффективность применения СВС-процессов при получении тугоплавких и огнеупорных керамических материалов на основе алюмосиликатной системы, шпинели и бескислородных соединений.

Наиболее широко в литературе представлены результаты синтеза алюмосиликатных огнеупорных материалов на основе систем, включающих порошок металлического алюминия и кремнезем в различных соотношениях. Однако, направление получения материалов, содержащих карбид кремния на основе системы $Al - SiO_2 - C$, недостаточно развито. Мало исследованы также системы, в которых возможно получение шпинельсодержащих материалов, несмотря на простоту и доступность их синтеза в режиме СВС. Сведения о синтезе новых огнеупорных и тугоплавких шпинель- и карбидкремнийсодержащих материалов на базе системы $MgCO_3 - Al - SiO_2 - C$ не встречаются в литературных источниках, поэтому ее изучение позволит расширить круг возможных систем для получения СВС-материалов с повышенными термомеханическими свойствами. Не приводятся также конкретные технологические параметры производства керамических изделий с использованием СВС.

На основании материала, изложенного в первой главе, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные задачи исследования.

Во второй главе описана методика проведения экспериментальных исследований, основы термодинамического моделирования СВС-систем и методы математической статистики, применяемые для обработки данных эксперимента.

Термодинамический анализ проводился с помощью программы АСТРА-4.

Определение показателей физико-химических свойств и термических характеристик материалов осуществлялось по стандартным методикам. Дилатометрические исследования проводилось на дилатометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия).

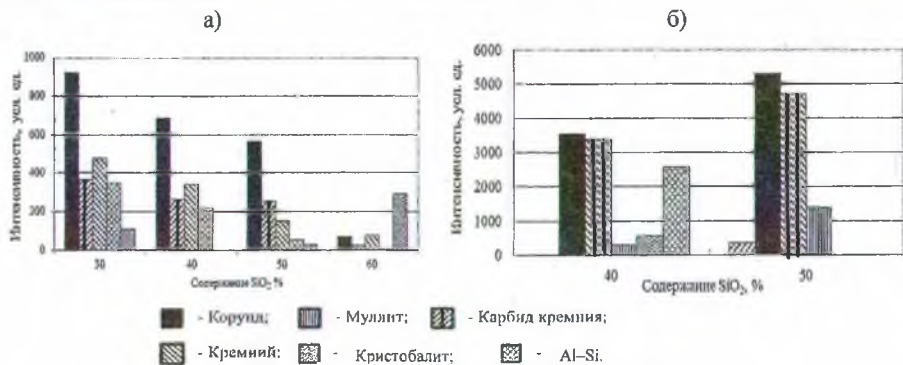
Фазовый состав продуктов синтеза определяли с помощью РФА на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker AXS» (Германия); изучение структур осуществлялось с помощью сканирующего микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Япония).

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе QD-102 фирмы «МОМ» (Венгрия). Определение скорости распространения фронта волны определяли с помощью сигналов термопар, расположенных на определенном расстоянии. Температуру горения составов измеряли пирометром RAYNAER 3i.

Третья глава посвящена синтезу и исследованию свойств керамических материалов на основе кристаллических фаз корунда, карбида кремния и муллита в различных комбинациях при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в системе Al – SiO₂ – C.

Температура горения смесей по данным термодинамического анализа достигает максимума 1820–1890 °С при 50 %^{*} кремнезема и 10–20 % углерода. Расчет равновесного состава показал, что оптимальное содержание компонентов в системе для получения материалов на основе корунда и карбида кремния составляет, %: SiO₂ – 40–50; Al – 30–40; C – 10–20.

Исследования СВС в системе Al – SiO₂ – C проводились с применением в качестве кремнеземсодержащего компонента аморфного кремнезема и молотого кварца. Анализ фазового состава продуктов синтеза при использовании аморфного кремнезема показал, что основными кристаллическими фазами являются: корунд (α-Al₂O₃) и карбид кремния (SiC). Присутствуют фазы кремния, кристобалита, карбида алюминия и твердого раствора кремния в алюминии (рисунок 1 а).



а – аморфный кремнезем; б – молотый кварц

Рисунок 1 – Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от состава исходной смеси (содержание углерода – 10 %)

Установлено, что физико-химические процессы в исследуемой системе начинаются с образования расплава алюминия, в котором частично растворяются зерна кремнезема и восстановленный кремний, и последующее взаимодействие компонентов системы происходит с участием расплава Al–Si. Это подтверждается присутствием в продуктах синтеза твердого раствора кремния в алюминии. Соотношение

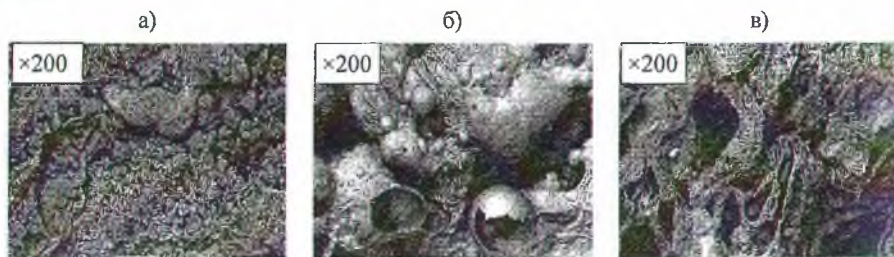
* – здесь и далее по тексту приведены мас. %

основных и дополнительных фаз зависит от состава исходной шихты. Максимальный выход наиболее ценных фаз корунда и карбида кремния обеспечивается при использовании смесей, содержащих, %: Al – 30–40, SiO₂ – 40–60 и C – 10–20.

Исследование фазового состава продуктов синтеза (рисунок 1 б), полученных из смесей, содержащих молотый кварц, показало, что, в отличие от составов с аморфным кремнеземом (рисунок 1 а), при СВС происходит формирование фазы муллита. Максимальное количество муллита образуется при содержании в смеси 10 % углерода и 30 % алюминия, что связано с некоторым избытком кремнезема относительно стехиометрии. Также отмечается высокая степень преобразования исходных веществ в конденсированные продукты с незначительным содержанием в них нецелевых фаз (кремния, кварца).

Таким образом, при использовании молотого кварца при СВС возможно образование в смесях, кроме корунда и карбида кремния, муллита. Однако практическое применение этих смесей ограничивается получением порошков, поскольку при протекании процессов СВС происходит разрушение образцов из-за термических напряжений и полиморфных превращений кварца со значительным изменением объема. Это можно предотвратить снижением интенсивности горения за счет изменения дисперсности реагентов и введения малореакционноспособных добавок.

Установлено, что при уменьшении размера частиц кремнезема быстрее происходит его растворение в расплаве алюминия и интенсивность взаимодействия повышается. На поверхности же больших частиц кремнезема образуется оболочка из оксида алюминия и карбида кремния, которая препятствует дальнейшему взаимодействию алюминия с частицами кремнезема и реакция тормозится. Исследование микроструктуры показало, что на поверхности застывших капель расплава заметно образование мелкокристаллической структуры (рисунок 2). Это подтверждает вывод о том, что реакции идут посредством растворения компонентов в расплаве с последующим протеканием экзотермического синтеза. Оптимальные условия для получения материалов в данной системе обеспечиваются при использовании кварца с размерами частиц менее 0,1 мм.



Фракции, мм: а – 0,63–0,5; б – 0,5–0,25; в – менее 0,1

Рисунок 2 – Электронная микроскопия образцов с различным размером частиц кварца

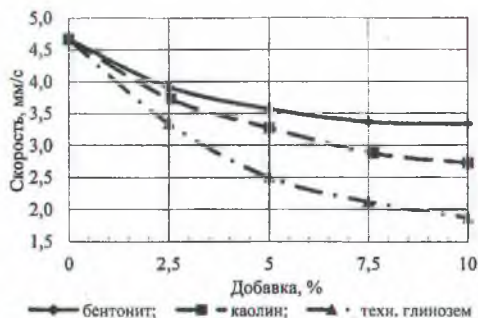


Рисунок 3 – Зависимость скорости горения смесей от вида и количества добавки

Установлено, что при введении малореакционноспособных глиноземсодержащих добавок (бентонита, каолина, технического глинозема) скорость перемещения фронта волны горения снижается (рисунок 3), что связано с уменьшением эффективной контактной площади и концентрации реакционноспособных частиц в системе, причем скорость процесса зависит не только от содержания, но и от вида добавки. Это обусловлено разложением глинистых минералов

(каолинита и монтмориллонита) в волне СВС на Al_2O_3 и SiO_2 с последующим экзотермическим взаимодействием SiO_2 с алюминием, добавка глинозема не участвует в процессах, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Однако, даже с применением глиноземсодержащих добавок прямым синтезом возможно получение только пористых изделий (теплоизоляционных и фильтрующих), т.к. не удается создать низкопористые и прочные материалы. В связи с этим, проведено исследование по получению изделий по двухстадийной технологии, которая включает: на первой стадии – синтез материала методом СВС, а на второй – его измельчение, формование и обжиг изделий. Однако, при обжиге в материале может проходить не только спекание, но и термическая деструкция, окисление и взаимодействие кристаллических фаз, входящих в состав СВС-материала.

Анализ фазового состава материалов, полученных в исследуемой системе по двухстадийной технологии, показал, что при повторной термообработке формируется муллитокорундовая структура, при одновременном снижении количества карбида кремния и корунда. Это связано с окислением карбида кремния, взаимодействием образующегося оксида кремния с корундом и формированием муллита:



Сравнительная характеристика физико-химических свойств материалов, получаемых методом СВС, а также по двухстадийной технологии с обжигом при температуре 1300 °С, приведена в таблице 1.

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований установлена взаимосвязь между исходными параметрами системы Al – SiO_2 – C (составом исходной шихты, дисперсностью и видом кремнеземсодержащего реагента, наличием добавок) и процессами фазо- и структурообразования при СВС, а также физико-химическими свойствами продуктов синтеза. Показано изменение фазового состава и улучшение свойств СВС-материала при двухстадийной технологии.

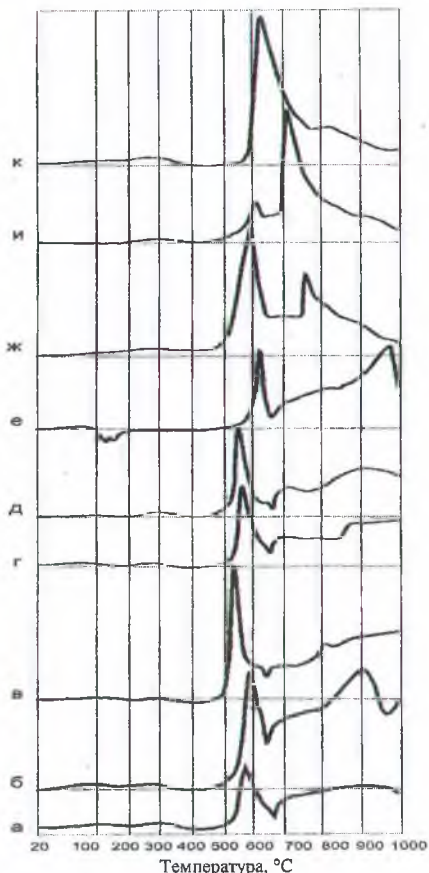
Таблица 1 – Физико-химические характеристики материалов

Характеристики материала	СВС-материал с использованием аморфного кремнезема	СВС-материал с использованием молотого кварца	Материал, полученный по двухстадийной технологии
Содержание исходных компонентов, %	SiO ₂ – 40–60; Al – 30–40; C – 10–20	SiO ₂ – 40–60; Al – 30–40; C – 10–20; бентонит (сверх 100 %) – 2–5	Предварительно синтезированный СВС-материал
Фазовый состав	Корунд; карбид кремния; кремний	Корунд; карбид кремния; муллит	Корунд; муллит; карбид кремния
Плотность кажущаяся, г/м ³	900–1050	1200–1350	2150–2200
Плотность истинная, кг/м ³	2300–2500	2300–2500	3110–3250
Пористость истинная, %	56,0–62,3	56,0–62,3	27–35
Предел прочности при сжатии, МПа	20–40	20–40	55–70
ТКЛР, α·10 ⁶ К ⁻¹	5,5–7,0		4,9–5,5
Огнеупорность, °С	выше 1600		выше 1600

Четвертая глава посвящена получению и исследованию огнеупорных СВС-покрытий на алюмосиликатных огнеупорах. Результаты эксперимента показали, что в тонком слое смеси Al – SiO₂ – C затрудняется протекание процессов экзотермического синтеза и инициирование горения не происходит из-за наличия значительных тепловых потерь, а также окисления алюминия и углерода. Для увеличения интенсивности взаимодействия и инициирования СВС использована химическая активация, которая осуществлялась путем введения в систему добавок реакционноспособных соединений, в качестве которых использовались: металлы и неметаллические соединения (оксиды, карбонаты, фтор- и борсодержащие соединения). Кривые ДТА смесей с добавками представлены на рисунке 4.

Влияние добавок металлов при синтезе заключается в возникновении экзотермических процессов образования интерметаллидов (медь, никель, титан), а также в окислении металла (магний, титан). Установлено, что добавки металлов, участвующие в формировании оксидных соединений, в большей степени интенсифицируют процесс горения, чем металлы, образующие интерметаллиды (медь и никель), что подтверждается результатами измерения скорости распространения фронта волны горения.

Данные ДТА смесей с введением неметаллических активных добавок, показали, что при объемном нагревании наиболее сильное влияние оказывают добавки фторсодержащих соединений. Это связано с развитием газотранспортного механизма переноса вещества (благодаря образованию газообразных фторидов кремния и алюминия) и удалением оксидных пленок с поверхности реакционных частиц алюминия.



а – без добавок; б – Ti; в – Mg;
 г – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; д – Fe_2O_3 ; е – H_3BO_3 ;
 ж – Na_3AlF_6 ; и – AlF_3 ; к – Na_2SiF_6

Рисунок 4 – Кривые ДТА смесей в зависимости от вида добавки

огнеупора к термоударам и срок его службы в 1,5–2 раза.

В пятой главе приводятся сведения по синтезу и изучению свойств материалов на основе кристаллических фаз шпинели, корунда и нитрида алюминия, полученных методом СВС в системе $\text{Al} - \text{MgCO}_3$.

Термодинамический анализ показал, что адиабатическая температура горения составляет 1800–2000 °С и возможно образование шпинели, корунда и нитрида алюминия, оптимальный состав для их получения включает 30–40 % алюминия и 60–70 % карбоната магния.

Остальные добавки практически не оказывают воздействия, поскольку температура инициирования горения превышает температуру окисления алюминия кислородом воздуха, что не позволяет в данном случае инициировать реакции СВС. Однако, при импульсном режиме инициирования (например, термитным запалом), как показало измерение скорости распространения фронта волны горения, добавки диоксида титана, борной кислоты, доломита и магнезита оказывают заметное воздействие ввиду их способности к восстановлению с последующим образованием новых кристаллических соединений (карбид титана, волластонит, шпинель). Установлено также, что введение добавок оказывает влияние на количественное соотношение основных кристаллических фаз корунда, муллита и карбида кремния.

Определено, что оптимальное содержание добавок (сверх 100%), обеспечивающее формирование термостойких покрытий с высокой адгезией (0,8–0,95 МПа) составляет, %: Na_2SiF_6 – 2–3; TiO_2 – 0–5; H_3BO_3 – 0–5; $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – 2–5. Нанесение покрытия повышает стойкость материала

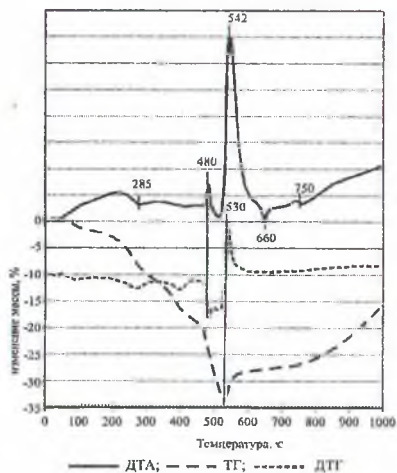
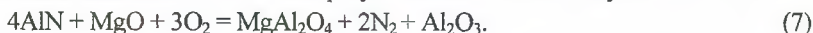


Рисунок 5 – Термический анализ смеси 30 % алюминия и 70 % карбоната магния

Установлено, что по сравнению с усредненным составом образца, его поверхность характеризуется повышенным содержанием кристаллических фаз нитрида алюминия и периклаза. Это можно объяснить, как беспрепятственным контактом алюминия с азотом и кислородом воздуха, так и наличием градиентов температуры и концентрации оксида магния, направленных к поверхности.

С помощью РФА установлено, что при повторном обжиге СВС-материала исследуемой системы при температуре 1300 °С на воздухе происходит окисление непрореагировавшего алюминия, а также частично нитрида алюминия (полное окисление наблюдается при 1500 °С) до Al_2O_3 и взаимодействие последнего с периклазом, в результате чего дополнительно образуется шпинель по следующей схеме:



Сравнение физико-химических характеристик материалов свидетельствует о том, что керамические материалы, синтезированные в режиме СВС, обладают более низкими показателями физико-химических свойств по сравнению с образцами, полученными из них по двухстадийной технологии. Это объясняется завершением процессов структуро- и фазообразования при использовании дополнительной термообработки.

Таким образом, в результате проведенных исследований, показана возможность синтеза материалов на основе шпинели методом СВС. Установлены структурно-фазовые превращения, а также взаимосвязь физико-химических свойств с составом исходной смеси и условиями получения. Оптимальное содержание компонентов составляет, %: Al – 30–40, $MgCO_3$ – 60–70. Полученные материалы могут найти применение при изготовлении высокоогнеупорных изделий технического назначения.

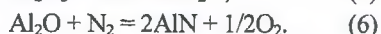
В соответствии с данными термического анализа (рисунок 5), установлено, что процесс горения можно представить следующими химическими реакциями:



$2Al + 3CO_2 = Al_2O_3 + 3CO$ (частично С и Al_4C_3),



Возможен синтез нитрида алюминия при взаимодействии оксида алюминия и алюминия с азотом воздуха.



Наличие промежуточной стадии образования субоксидов, подтверждаемое термодинамическим моделированием, способствует снижению энергии активации процесса связывания азота.

Шестая глава посвящена синтезу и изучению свойств материалов на основе кристаллических фаз шпинели и карбида кремния, полученных методом СВС, в ранее не изученной системе $\text{Al} - \text{MgCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$.

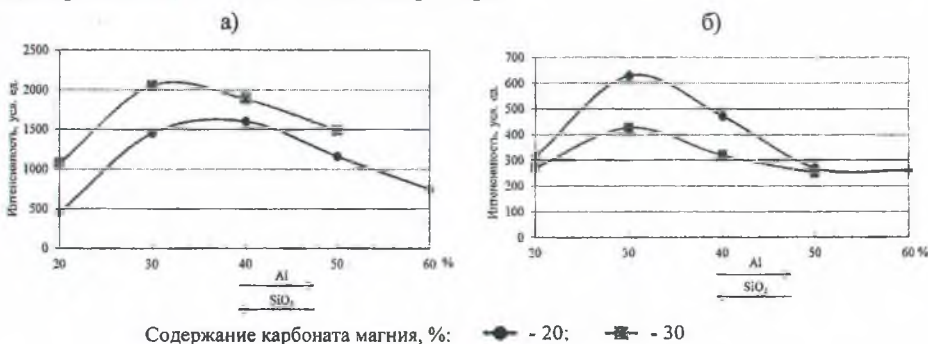
Как показал термодинамический анализ, наибольшие температуры горения в данной системе (около 1900°C) при максимальном выходе шпинели и карбида кремния характерны для смесей, содержащих алюминий – 30–40 %, углерод – 10 % и кремнезем – 20–40 %.

Данные термического анализа смесей практически аналогичны ранее исследованной системе $\text{Al} - \text{MgCO}_3$, но свидетельствуют о смещении экзотермических эффектов процесса синтеза в более высокотемпературную область (на $20\text{--}30^\circ\text{C}$) и снижении их интенсивности. Это связано с затратами тепла на инициирование процесса восстановления кремнезема и образование карбида кремния.

Химические процессы фазообразования при горении смесей в данной системе могут быть представлены следующими реакциями:



Изучение фазового состава синтезированных материалов показало, что зависимости интенсивности дифракционных максимумов фаз шпинели (рисунок 6 а) и карбида кремния (рисунок 6 б) от количества алюминия (при фиксированном содержании углерода 10 %) носят нелинейный характер.



Кристаллические фазы: а – шпинель; б – карбид кремния

Рисунок 6 – Зависимость интенсивности дифракционных максимумов основных фаз от состава смесей (при 10 % содержании углерода)

Вероятно, при малом содержании алюминия (20 %) интенсивность реакционных взаимодействий снижена вследствие недостаточной концентрации восстановителя, а при большом (более 40 %) происходит снижение температуры синтеза за счет увеличения тепловых потерь, обусловленных высокой теплопроводностью алюминия

и затратами теплоты на его плавление, что замедляет реакционные процессы. При увеличении содержания углерода в системе до 20 % фазовый состав продуктов синтеза практически не претерпевает изменений, также, как и общие закономерности изменения их относительного количественного содержания.

Исследование микроструктуры образцов показало, что четкая кристаллическая структура формируется при содержании алюминия 30–40 % и представлена агрегатами шпинели различной формы, а также волокнистыми образованиями карбида кремния и корунда.

Проведенные исследования по влиянию температуры и среды обжига на структурно-фазовые превращения в материале, полученном методом СВС, показали, что при обжиге на воздухе проходят процессы окисления, разложения и взаимодействия компонентов материала с образованием кордиерита и муллита. Фазовый состав материала в случае обжига в засыпке из графита не изменяется ввиду отсутствия окислительных процессов и представлен шпинелью и карбидом кремния.

Физико-химические характеристики материалов, полученных в системе Al – MgCO₃ – SiO₂ – C методом СВС, а также по двухстадийной технологии, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики материалов

Характеристика материала	Материал, полученный методом СВС	Материал, полученный обжигом в окислительной среде	Материал, полученный обжигом в восстановительной среде
Состав шихты, % (фазовый состав материала)	алюминий – 30–40; карбонат магния – 20–30; кремнезем – 20–30; углерод – 10–20. (шпинель; карбид кремния; кремний; корунд)	Синтезированный СВС-материал (шпинель; кордиерит; муллит; корунд; карбид кремния)	Синтезированный СВС-материал (шпинель карбид кремния корунд)
Температура обжига, °С	–	1300	1300
Плотность кажущаяся, кг/м ³	1100–1330	1600–2070	1550–1840
Пористость открытая, %	40–58	26–45	40–51
Предел прочности при сжатии, МПа	20–50	60–120	50–65
ТКУР, $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	5–7	4,5–6	5–6
Термостойкость (1100 °С – вода), циклов	8–12	30–34	35–38
Удельное объемное сопротивление (600 °С), Ом·м	$2 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^5$	$(3-5) \cdot 10^7$	$(8-9) \cdot 10^5$
Температура применения, °С	до 1400 в окислительной среде	выше 1600	выше 1600 в восстановительной среде

Таким образом, исследование процессов структуро- и фазообразования в системе $\text{Al} - \text{MgCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ при различном соотношении исходных компонентов в смесях позволило выявить область исходных составов, в которых формируется четкая кристаллическая структура, а также обеспечивается максимальный выход целевых фаз шпинели и карбида кремния. Оптимальное содержание компонентов в исходной шихте составляет, %: $\text{Al} - 30-40$; $\text{MgCO}_3 - 20-30$; $\text{SiO}_2 - 20-30$; $\text{C} - 10-20$. Полученные материалы в зависимости от состава и условий синтеза обладают широким диапазоном свойств и могут применяться для изготовления тиглей для плавки металлов, деталей футеровок, химически стойких защитных элементов и др.

В седьмой главе приводятся технологические схемы получения огнеупорных материалов и покрытий методом СВС, а также изделий с использованием двухстадийной технологии.

Апробация разработанных составов СВС-покрытий на основе системы $\text{Al} - \text{SiO}_2 - \text{C}$ проводилась на элементах футеровки закалочной-отпускной двухкамерной печи на опытном производстве ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», а также соляной электрованны на ОАО «Минский моторный завод». Испытания футеровок тепловых установок с нанесенным покрытием показали, что срок службы данных установок увеличился в 1,5–2 раза. В приложении к диссертации приводятся документы, подтверждающие опытно-промышленные испытания разработанных составов СВС-покрытий.

Применение двухстадийной технологии производства позволяет использовать материалы, синтезированные в системах $\text{Al} - \text{SiO}_2 - \text{C}$ и $\text{Al} - \text{MgCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$, в качестве основы для получения изделий технического назначения, в частности тиглей для плавки металлов, что подтверждено актом об изготовлении и использовании их на опытном производстве ГНУ «Порошковая металлургия». СВС-материалы, полученные на основе системы $\text{Al} - \text{MgCO}_3$, могут использоваться для изготовления высокоогнеупорных изделий и частей теплотехнических агрегатов, не подвергающихся действию термоударов.

Показано, что при синтезе шпинели с применением технологии СВС, по сравнению с традиционным высокотемпературным синтезом, энергозатраты снижаются в 19,5 раза, а стоимость 1 кг шпинели в 2,7 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

Экспериментальные исследования, проведенные в данной работе, показали эффективность применения процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения огнеупорных и тугоплавких материалов, изделий и покрытий и позволяют сделать следующие выводы.

1. Термодинамическое моделирование взаимодействия в системах $\text{Al} - \text{SiO}_2 - \text{C}$, $\text{Al} - \text{MgCO}_3$ и $\text{Al} - \text{MgCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ в адиабатических условиях позволило установить возможность осуществления синтеза в самораспространяющемся режиме, а также определить максимальные температуры горения и предполагаемый фазовый состав продуктов, что позволяет оптимизировать области составов для синтеза огнеупорных материалов с заданным фазовым составом [1, 2, 3].

2. Установлены особенности фазообразования, структуры и зависимости физико-химических свойств материалов, получаемых в системе $\text{Al} - \text{SiO}_2 - \text{C}$, от состава исходной шихты, вида и дисперсности кремнеземсодержащего компонента [7, 8, 10, 12, 14]. Физико-химические процессы при СВС в исследуемой системе начинаются с образования расплава алюминия, в котором частично растворяются зерна кремнезема и восстановленный кремний, а последующее взаимодействие компонентов системы происходит с участием расплава $\text{Al} - \text{Si}$ [2]. Основными фазами в полученных материалах являются корунд, карбид кремния и муллит, последний образуется только при использовании кристаллического кварца, а применение аморфного кремнезема не приводит к формированию данной фазы [7].

3. Установлено, что введение глиноземсодержащих добавок (бентонита, каолина и технического глинозема) в исходные смеси системы $\text{Al} - \text{SiO}_2 - \text{C}$ позволяет замедлить СВС и создать условия для получения изделий прямым синтезом. Подтверждено экзотермическое взаимодействие глинистых минералов (каолинита и монтмориллонита) с алюминием, приводящее к уменьшению степени воздействия на процесс СВС [7, 25, 26].

4. Показано, что при получении огнеупорных покрытий определяющее значение имеет активация процесса СВС путем введения добавок, которые оказывают влияние на условия синтеза (создание защитной атмосферы, растворение оксидной пленки на алюминии, образование расплава и др.), что обеспечивает инициирование СВС-процесса, а также интенсификацию взаимодействия, выражающуюся в увеличении скорости перемещения фронта волны горения и экзотермического эффекта реакции в 4–5 раз [5, 15, 16, 24, 25].

5. Установлены структурно-фазовые превращения при СВС в смесях $\text{Al} - \text{MgCO}_3$, показывающие, что наряду с алюмомагнезиальной шпинелью в смесях образуется нитрид алюминия. Наблюдается дифференциация фазового состава по объему образца, выражающаяся в повышенном содержании кристаллических фаз нитрида алюминия и периклаза на поверхности, что обусловлено наличием градиента температур и концентраций реагирующих веществ [3, 9, 11, 18, 20, 22].

6. Показана возможность получения методом СВС материалов с повышенными термомеханическими характеристиками в системе $\text{Al} - \text{MgCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$, обусловленными сочетанием фаз шпинели и карбида кремния. Установлены особенности формирования фазового состава и структуры, позволяющие получить материалы с максимальным выходом шпинели и карбида кремния в ограниченной области составов, %: $\text{Al} - 30-40$, MgCO_3 и $\text{SiO}_2 - 20-30$, $\text{C} - 10-20$ [6, 17, 20, 21, 23].

7. Разработаны технологические параметры получения огнеупорных материалов методом прямого СВС, а также изделий на основе СВС-порошков с дополнительным обжигом, который обеспечивает повышение термомеханических, теплофизических и физико-химических характеристик в 1,5–2 раза [3, 19].

8. Разработаны составы сырьевых смесей и основы управления макрокинетическими параметрами СВС-процесса и свойствами продуктов, что в совокупности позволяет проводить направленный синтез огнеупорных материалов с заданным фазовым составом. В системах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$ получены материалы с огнеупорностью выше $1600\text{ }^\circ\text{C}$ и широким диапазоном физико-химических свойств, что позволяет использовать их в различных отраслях промышленности, в частности, для изготовления огнеупорных покрытий, тиглей для плавки металлов и других изделий технической керамики [27, 28, 29].

Рекомендации по практическому использованию

Полученные керамические огнеупорные и тугоплавкие СВС-материалы могут быть применены при производстве пористых изделий для осуществления процессов фильтрации раскаленных газов и расплавов, аэрации нагретых до высоких температур порошкообразных и пылевидных сред, равномерной подачи и распределения агрессивных газов и жидкостей, а также при изготовлении элементов футеровок теплотехнических агрегатов в металлургической, строительной, машиностроительной отраслях промышленности.

Рекомендуется использование технологии получения защитных покрытий на основе системы $Al - SiO_2 - C$ для огнеупорных футеровок печей, находящихся под воздействием термоциклических нагрузок, а также закалочных ванн, контактирующих с агрессивными расплавами солей, что подтверждено опытно-промышленными испытаниями в ГНУ «Физико-технический институт АН Беларуси» и на ОАО «Минский моторный завод». Срок службы теплотехнических установок повышен в 1,5–2 раза.

Применение двухстадийной технологии производства позволяет использовать материалы, разработанные в системах $Al - SiO_2 - C$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$, в качестве основы для получения тиглей для плавки металлов, что подтверждено актом об изготовлении и использовании их на опытном производстве ГНУ «Порошковая металлургия». Применение СВС для синтеза шпинели на основе системы $Al - MgCO_3$, позволяет снизить энергозатраты в 19,5 раза, а стоимость 1 кг шпинели в 2,7 раза. Получаемые шпинельные материалы могут использоваться для изготовления высокоогнеупорных изделий и частей теплотехнических агрегатов, не подвергающихся действию термоударов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах

1. Богинский, Л. С. Использование метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения тугоплавких неметаллических материалов / Л.С. Богинский, Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, В.В. Саранцев, С.П. Круковская, К.Б. Подболотов // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 95–98.

2. Хина, Б.Б. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения огнеупорных материалов и изделий на основе SiC и Al₂O₃ / Б.Б. Хина, Е.М. Дятлова, В.В. Саранцев, К.Б. Подболотов, А.Ю. Повстаной // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 10. – С. 2–13.

3. Подболотов, К.Б. Синтез керамических шинельсодержащих композиционных материалов в режиме горения смесей магнезита и алюминия / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 7. – С. 16–21.

4. Podbolotov, K.V. MgAl₂O₄/SiC Composite Ceramic Material Produced by Combustion Synthesis / K.V. Podbolotov, E.M. Diatlova // Ceramic Transactions. – 2009. – Vol. 203. – P. 45–52.

5. Подболотов, К.Б. Влияние механоактивации и добавок различного типа на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при получении огнеупорных покрытий на основе системы Al – SiO₂ – C / К.Б. Подболотов, А.Т. Волочко, Е.М. Дятлова // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фізіка-тэхн. навук. – 2009. – № 3. – С. 42–53.

6. Подболотов, К.Б. Процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в системе Al – MgCO₃ – SiO₂ – C / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова // Стекло и керамика. – 2009. – № 9. – С. 29–33.

Podbolotov, K.V. Phase- and structure-formation processes during self-propagating high-temperature synthesis in the system Al – MgCO₃ – SiO₂ – C / K.V. Podbolotov, E.M. Dyatlova // Glass and Ceramics. – 2009. – Vol. 66, № 9–10. – P. 332–336.

7. Подболотов, К.Б. Влияние вида кремнеземсодержащего компонента и некоторых добавок на параметры процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и свойства материалов в системе Al – SiO₂ – C / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 61–66.

Статьи в сборниках трудов конференций

8. Дятлова, Е.М. Особенности формирования структуры тугоплавких керамических материалов в процессе самораспространяющегося высокотемпера-

турного синтеза / Е.М. Дятлова, Е.С. Какошко, К.Б. Подболотов, Т.В. Колонтаева // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности: сб. трудов III междунар. науч.-практ. конф., Санкт-Петербург, 14–17 марта 2007 г. / С.-Петерб. гос. политехн. ун-т; редкол.: А.П. Кудинова [и др.]. – Санкт-Петербург, 2007. – Т. 9. – С. 180–181.

9. Подболотов, К.Б. Синтез керамических композиционных материалов шпинель-нитридного состава / К.Б. Подболотов // Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин: сб. трудов VI междунар. науч.-техн. конф., Новополюцк, 24–26 апр. 2007 г.: в 3 т. / Полоцк. гос. ун-т; под общ. ред. П.А. Витязя. – Новополюцк, 2007. – Т. 1. – С.151–154.

10. Подболотов, К.Б. Влияние некоторых факторов на параметры процесса СВС и свойства получаемых материалов в системе Al–SiO₂–C / К.Б. Подболотов, Л.А. Никитина // Современная техника и технологии: сб. трудов XIV междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 24–28 марта 2008 г.: в 3 т. / Томский политехн. ун-т. – Томск, 2008. – Т. 2. – С. 140–141.

11. Подболотов, К.Б. Термохимические процессы при горении смесей карбоната магния и алюминия / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: труды VI междунар. науч. конф., Томск, 8–15 авг. 2008 г. / Томский политехн. ун-т; редкол.: А.П. Суржикова [и др.]. – Томск, 2008. – С. 507–513.

Материалы конференций

12. Подболотов, К.Б. СВС-метод получения корунд-карбид кремниевого керамического материала / К.Б. Подболотов // Ломоносов – 2007: материалы XIV междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, 11–14 апр. 2007 г. / Моск. гос. ун-т; редкол.: И.А. Алешковский [и др.] [Электронный ресурс] – М., 2007. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486 +; Windows 95; дисковод CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

13. Diatlova, E.M. Ceramic Materials on the Basis of Corundum and Silicon Carbide Produced by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis / E.M. Diatlova, K.B. Podbolotov // материалы Корейско-евразийского совместного семинара по технологиям в области материалов и компонентов, Сеул, Республика Корея, 14–17 нояб. 2007 г. – Сеул, 2007. – С. 454–457.

14. Подболотов, К.Б. Влияние гранулометрии кремнеземсодержащего компонента на горение системы алюминий–кремнезем–углерод / К.Б. Подболотов, Л.А. Никитина // Ломоносов – 2008: материалы XV междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, 8–11 апр. 2008 г. / Моск. гос. ун-т; редкол.: И.А. Алешковский [и др.] [Электронный ресурс] – М., 2008. – 1 элек-

трон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486 +; Windows 95; дисковод CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

15. Подболотов, К.Б. Формирование покрытий методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Al – SiO₂ – C с применением активирующих добавок / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова, А.Т. Волочко // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы III междунар. науч.-техн. конф., Минск, 15–17 окт. 2008 г.: в 4 кн., кн. 2. Высокоэнергетические технологии получения и упрочнения материалов и деталей машин / Физ.-техн. ин-т НАН Б; редкол.: С.А. Астапчик [и др.]. – Минск, 2008. – Кн. 2. – С. 31–37.

16. Подболотов, К.Б. Активация взаимодействия в системе Al – SiO₂ – C с использованием неметаллических добавок / К.Б. Подболотов, А.А. Згурская // Ломоносов – 2009: материалы XVI междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, 13–18 апр. 2009 г. / Моск. гос. ун-т; редкол.: И.А. Алешковский [и др.] [Электронный ресурс] – Москва, 2009. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486 +; Windows 95; дисковод CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

17. Подболотов, К.Б. Формирование фазового состава материалов на основе шпинели и карбида кремния при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / К.Б. Подболотов // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: материалы I междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Харьков, 23–24 марта 2009 г. / Харьк. политехн. ин-т. – Харьков, 2009. – С. 32–33.

Тезисы докладов

18. Подболотов, К.Б. Синтез композиционных керамических материалов методом СВС в системе Al – MgCO₃ / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова // IV Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых: тезисы докладов, Черноголовка, 22–25 нояб. 2006 г. / Ин-т структурн. макрокинет. и пробл. материаловед. РАН; редкол.: А.М. Столин [и др.]. – Черноголовка, 2006. – С. 16–18.

19. Подболотов, К.Б. Влияние добавки порошкообразного алюминия на спекание керамического композиционного материала, полученного в режиме СВС / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов VII междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / Гроднен. гос. ун-т; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2007. – С. 87–88.

20. Подболотов, К.Б. Фазообразование при СВС в шпинелеобразующих системах / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова // V Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых: тезисы докладов, Черноголов-

ка, 26–28 окт. 2007 г. / Ин-т структурн. макрокинет. и пробл. материаловед. РАН; редкол.: А.М. Столин [и др.]. – Черногоровка, 2007. – С. 27–29.

21. Podbolotov, K. $MgAl_2O_4/SiC$ Composite Ceramic Material Produced by Combustion Synthesis / K. Podbolotov, E. Diatlova, L. Nikitina // Materials Science & Technology Conference & Exhibition: Abstract Book, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 5–9 Oct. 2008 / David L. Lawrence Convention Center. – Pittsburgh, 2008. – P. 25.

22. Подболотов, К.Б. Реакционные взаимодействия при горении в шпинелеобразующих системах / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова, Л.А. Никитина // XIV симпозиум по горению и взрыву: тезисы докладов, Черногоровка, 13–17 окт. 2008 г. / Ин-т пробл. хим. физ. РАН. – Черногоровка, 2008. – С. 141.

23. Подболотов, К.Б. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов на основе шпинели и карбида кремния / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова // VI Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых: тезисы докладов, Черногоровка, 26–28 нояб. 2008 г. / Ин-т структурн. макрокинет. и пробл. материаловед. РАН; редкол.: А.М. Столин [и др.]. – Черногоровка, 2008. – С. 52–54.

24. Подболотов, К.Б. Применение активирующих добавок при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе керамических покрытий / К.Б. Подболотов // Современное материаловедение: материалы и технологии (СММТ-2008): тезисы докладов Всеукраинск. конф. молодых ученых, Киев, 12–14 нояб. 2008 г. / Ин-т металлофизики НАН Украины. – Киев, 2008. – С. 275.

25. Podbolotov, K.B. The effect of additives on the formation of products of a synthesis and combustion process in the system $Al-SiO_2-C$ / K.B. Podbolotov, E.M. Diatlova, A.T. Volochko // X International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS-2009): Abstract Book, Tsakhadzor, Armenia, 6–11 July 2009. – Tsakhadzor, 2009. – P. 253–254.

26. Подболотов, К.Б. Влияние глиноземсодержащих добавок на процесс и свойства продуктов СВС в системе $Al-SiO_2-C$ / К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова // VII Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых: тезисы докладов, Черногоровка, 25–27 нояб. 2009 г. / Ин-т структурн. макрокинет. и пробл. материаловеден. РАН; редкол.: А.М. Столин [и др.]. – Черногоровка, 2009. – С. 46–48.

Патенты Республики Беларусь

27. Пористый огнеупорный материал: пат. 10358 Респ. Беларусь, МПК7 С 04В 35/66, С 04В 35/65, С 04В 38/02 / Е.М. Дятлова, К.Б. Подболотов, Е.С. Какошко, Л.С. Богинский, В.В. Саранцев; заявитель Белорус. гос. технолог. ун-т. – № а20060979; заявл. 05.10.2006; опубл. 28.02.2008 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 1. – С. 88.

28. Способ получения изделия из проницаемого огнеупорного керамического материала: пат. 12223 Респ. Беларусь, МПК7 С 04В 38/02, С 04В 35/65, С 04В

35/18, В 22F 3/11 / Е.М. Дятлова, К.Б. Подболотов, Е.С. Какошко; заявитель Белорус. гос. технолог. ун-т. – № а20070440; заявл. 19.04.2007; опубл. 30.12.2008 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 4. – С. 104.

29. Шихта для изготовления защитно-упрочняющего композиционного керамического покрытия: пат. № 12972 МПК7 С 04В 41/87, С 04В 35/65 / К.Б. Подболотов, А.Т. Волочко, Е.М. Дятлова; заявитель Физ.-техн. ин-т НАН Беларуси. – № а20081342; заявл. 24.10.2008; опубл. 30.04.2009 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 2. – С. 82–83.



РЭЗІЮМЭ

Падбалотаў Кірыл Барысавіч

Вогнетрывальныя керамічныя матэрыялы, атрыманыя метадам самараспаўсюджвальнага высокатэмпературнага сінтэзу ў сістэмах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$, і $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$

Ключавыя словы: самараспаўсюджвальны высокатэмпературны сінтэз (СВС), вогнетрывальныя матэрыялы, фазавы састаў, структура, хімічнае ўзаемадзеянне.

Мэта работы: усталяванне заканамернасцяў сінтэзу, структурна-фазавых ператварэнняў і распрацоўка тэхналогіі атрымання керамічных вогнетрывальных і тугаплаўкіх матэрыялаў метадам СВС на аснове малавывучаных сістэм, якія ўключаюць алюміній, крэменязём, карбанат магнезію і вуглярод у розных камбінацыях.

Метады даследавання: дыферэнцыяльны тэрмічны аналіз, азначэнне тэрмаўстойлівасці, сканавальная электронная мікраскапія, электронна-зондавы і рэнтгенафазавы аналіз, тэрмадынамічнае мадэляванне.

Атрыманыя вынікі. Устаноўлены працэсы фаза- і структураўтварэння керамічных матэрыялаў, атрыманых у сістэмах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$ і $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$ па аднастадыйнай тэхналогіі з выкарыстаннем самараспаўсюджвальнага высокатэмпературнага сінтэзу (СВС), а таксама пры розных умовах іх наступнай высокатэмпературнай апрацоўкі з ужываннем двухстадыйнай тэхналогіі. Тэрмадынамічнае мадэляванне ўзаемадзеяння ў сістэмах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$ і $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$ у ад'ябатычных умовах дазволіла ўстанавіць магчымасць ажыццяўлення сінтэзу ў самараспаўсюджвальным рэжыме і аптымізаваць вобласці саставаў для сінтэзу матэрыялаў. Прыведзены залежнасці фізіка-хімічных уласцівасцяў сінтэзаваных вогнетрывальных матэрыялаў ад саставу зыходнай сумесі і параметраў сінтэзу. Распрацаваны фізіка-хімічныя метады кіравання СВ-сінтэзам і фазавым саставам прадуктаў у сістэме $Al - SiO_2 - C$ з дапамогай дабавак. Устаноўлена, што ўвядзенне дабавак, якія змяшчаюць гліназём, зніжае інтэнсіўнасць ўзаемадзеяння і прыводзіць да змены хуткасці гарэння з 4,6 да 3,4–1,8 мм/с, што выключае з'яўленне трэшчын і разбурэнне узораў. Увядзенне актыўных дабавак павышае інтэнсіўнасць ўзаемадзеяння і хуткасць перамяшчэння фронту хвалі гарэння, а таксама экзатэрмічны эффект рэакцыі ў 4–5 разоў, што дазваляе ініцыяваць СВС пры атрыманні вогнетрывальных пакрыццяў. Распрацаваны саставы і тэхналагічныя параметры атрымання вогнетрывальных керамічных матэрыялаў і пакрыццяў з выкарыстаннем тэхналогіі СВС. Атрыманы матэрыялы і пакрыцці на аснове сістэм $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$ і $Al - MgCO_3$ з вогнетрываласцю выпэйшай за 1600 °С з высокімі эксплуатацыйнымі характарыстыкамі. У прамысловых умовах выраблены і выпрабаваны ахоўныя вогнетрывальныя СВС-пакрыцці па футроўцы цеплатэхнічных аграгатаў, якія забяспечваюць павышэнне тэрміну іх эксплуатацыі ў 1,5–2 разы, а таксама вогнетрывальны тыглі для плаўлення металаў. Выкарыстанне тэхналогіі СВС забяспечвае паніжэнне энергасатрат у 15–20 разоў і кошту 1 кг сінтэзаваных матэрыялаў у 2–3 разы.

Галіна выкарыстання: керамічная, хімічная, металургічная і машынабудаўнічая галіны прамысловасці.

РЕЗЮМЕ

Подболотов Кирилл Борисович

Огнеупорные керамические материалы, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, огнеупорные материалы, фазовый состав, структура, химическое взаимодействие.

Цель работы: установление закономерностей синтеза, структурно-фазовых превращений и разработка технологии получения керамических огнеупорных и тугоплавких материалов методом СВС на основе малоизученных систем, включающих алюминий, кремнезем, карбонат магния и углерод в различных комбинациях.

Методы исследования: дифференциальный термический анализ, определение термостойкости, сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый и рентгенофазовый анализ, термодинамическое моделирование.

Полученные результаты. Установлены процессы фазо- и структурообразования керамических материалов, получаемых в системах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$ по одностадийной технологии с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также при различных условиях их вторичной высокотемпературной обработки с применением двухстадийной технологии. Термодинамическое моделирование взаимодействия в системах $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$ и $Al - MgCO_3$ в адиабатических условиях позволило установить возможность осуществления синтеза в самораспространяющемся режиме и оптимизировать области составов для синтеза материалов. Приведены зависимости физико-химических свойств синтезированных огнеупорных материалов от состава исходной смеси и параметров синтеза. Разработаны физико-химические методы управления СВ-синтезом и фазовым составом продуктов в системе $Al - SiO_2 - C$ с помощью добавок. Установлено, что введение глиноземсодержащих добавок снижает интенсивность взаимодействия и приводит к изменению скорости горения с 4,6 до 3,4–1,8 мм/с, что исключает появление трещин и разрушение образцов. Введение активных добавок повышает интенсивность взаимодействия, скорость перемещения фронта волны горения и экзотермический эффект реакции в 4–5 раз, позволяет инициировать СВС при получении огнеупорных покрытий. Разработаны составы и технологические параметры получения огнеупорных керамических материалов и покрытий с применением технологии СВС. Получены материалы и покрытия на основе систем $Al - SiO_2 - C$, $Al - MgCO_3$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$ с огнеупорностью выше 1600 °С с повышенными эксплуатационными характеристиками. В промышленных условиях изготовлены и испытаны защитные огнеупорные СВС-покрытия по футеровке теплотехнических агрегатов, обеспечивающие повышение срока их эксплуатации в 1,5–2 раза, а также огнеупорные тигли для плавки металлов. Применение технологии СВС обеспечивает снижение энергозатрат в 15–20 раз и стоимости 1 кг синтезированных материалов в 2–3 раза.

Область применения: керамическая, химическая, металлургическая и машиностроительная отрасли промышленности.

SUMMARY

Podbolotov Kirill Borisovich

Refractory ceramic materials produced using method of self-propagating high-temperature synthesis in the Al – SiO₂ – C, Al – MgCO₃ and Al – MgCO₃ – SiO₂ – C systems

Keywords: Self-propagating high-temperature synthesis (SHS), refractory materials, phase composition, structure, and chemical interaction.

The work aim: Establishment of regularities of synthesis, structure-phase transformations and elaboration of technology for production of refractory and high-melting ceramic materials on the basis of little-studied systems that include aluminum, silicon, magnesium carbonate and carbon in various combinations using method of self-propagating high-temperature synthesis.

Investigation methods: Differential thermal analysis, determination of thermal resistance, scanning electron microscopy, electron-probe and X-ray-phase analyses and thermodynamic modelling.

The results obtained and their novelty: The establishment is made of the processes of phase and structure transformations of ceramic materials obtained in the Al – SiO₂ – C, Al – MgCO₃ and Al – MgCO₃ – SiO₂ – C systems both following one-stage SHS technology and under various conditions of their high-temperature reprocessing following a two-stage technology. The thermodynamic modelling of interaction that occurs in the Al – SiO₂ – C, Al – MgCO₃ and Al – MgCO₃ – SiO₂ – C systems under adiabatic conditions has enabled establishing the possibility to carry out synthesis in self-propagating mode and to optimize the composition ranges suitable for synthesis of materials. The dependences of physicochemical properties of synthesized refractory materials on initial mixture composition and synthesis parameters are given. The physicochemical methods have been developed for controlling the SH-synthesis and phase composition of products in the Al – SiO₂ – C system by means of additions. It is found that incorporation of alumina-containing additions lowers the intensity of interaction and leads to changing the combustion rate from 4.6 to 3.4-1.8 mm/s which eliminates cracking and fracturing of samples. The incorporation of active addition agents enhances the intensity of interaction and velocity of combustion wave front movement and exothermal effect of reaction by a factor of 4 to 5. It allows SHS initiation when producing refractory coatings. The compositions and SHS technological parameters elaborated allowed obtaining refractory ceramic materials and coatings based on Al – SiO₂ – C, Al – MgCO₃ and Al – MgCO₃ – SiO₂ – C systems with thermal resistance above 1600°C and increased performance characteristics. The SHS technology has been industrially used for production and testing of protective refractory coatings for lining of thermotechnical units that ensure increase of their service life by 1.5 to 2 times as well as of refractory crucibles for melting of metals. The use of SHS technology ensures reduction of power consumption by 15 to 20 times and cost of 1 kg of synthesized materials by 2–3 times.

Field of application: Ceramic, chemical, metallurgical and machine-building industries.

Научное издание

Подболотов Кирилл Борисович

**ОГНЕУПОРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ
МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМАХ $Al - SiO_2 - C$,
 $Al - MgCO_3$ и $Al - MgCO_3 - SiO_2 - C$**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Ответственный за выпуск К.Б. Подболотов

Подписано в печать 20.09.2010. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,6. Уч.-изд. л. 1,6.

Тираж 60 экз. Заказ 394.

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13.

ЛП № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛИ № 02330/0150477 от 16.01.2009.