

**ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА ФАЗ
В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ
И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ АЛЮМОХРОМИТОВЫХ
ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

А.К. Свидерский

Павлодарский государственный педагогический институт

В настоящее время в химии и технологии получения неорганических материалов все большее применение находит метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в основе которого лежит алюмотермическая реакция. Преимуществом СВС-технологии являются малые энергозатраты, быстрота процесса синтеза, простота оборудования. С момента его открытия в 1967 г. Мержановым А.Г. с сотр. многочисленными работами ученых показана возможность синтеза широкого круга тугоплавких неорганических соединений: оксидов, оксинитридов, карбидов, боридов, силицидов и т.д., металлов и интерметаллидов, огнеупоров и др. в режиме горения [1-3]. Большинство известных составов алюмотермитных смесей включают хромсодержащие компоненты и тугоплавкие материалы в качестве наполнителей.

В статье приведены результаты изучения процессов, сопровождающих горение огнеупорных хромсодержащих алюмотермитных смесей, состоящих из оксидов хрома (Cr_2O_3), MgO , SiO_2 , FeO_3 и алюминия марки АСД-1.

Для любого вида огнеупора оптимальная структура - это прежде всего равномерное распределение структурных элементов по объему огнеупора. Поскольку для большинства огнеупоров характерна структура с большим количеством пор, то необходимо обеспечить условия для получения равномерно распределенных мелких пор. Анализ литературных данных показал [4,5], что одним из основных характеристик инертных компонентов огнеупорной исходной смеси, непосредственно влияющей на структуру огнеупора, является удельная поверхность частиц. Следует отметить, что использование частиц наполнителя с низкой удельной поверхностью приводит к вытеканию оксидного расплава из пространства между частицами.

В результате проведенных экспериментальных исследований процессов, сопровождающих горение огнеупорных алюмотермитных смесей, выявлены две основные группы факторов, оказывающих основное влияние на формирование структуры огнеупорных композиций:

- стабилизация алюмотермитного расплава в капиллярно-пористой среде (предотвращение вытекания из пор), сформированной частицами наполнителя;

- факторы, связанные с растворением инертных частиц.

При определении критического размера частиц для предотвращения возможности химической реакции между армирующим наполнителем и расплавом матрицы их химический состав должен быть одинаковым. Поэтому инертный наполнитель изготавливали следующим образом. Смесь термитной составляющей (порошков алюминия и оксида хрома), временного связующего (армирующий наполнитель) и балласта (хромитовая руда) сжигали в графитовой форме. Восстановленный металл отделяли от слитка. Полученный слиток размалывали в агатовой ступке. Полученный порошок рассеивали по фракциям. Армирующий наполнитель очищали от металлических включений. Смесь исходной алюмотермитной смеси: 40-45 % инертного наполнителя, термитная составляющая, временное связующее и балласт. Смесь заливали в форму и выдерживали до схватывания, после чего высушивали при 200 °С. Полученные образцы нагревали в электрической печи до 800-900 °С.

При определении критической удельной поверхности армирующего наполнителей химически активных по отношению к алюмотермитным расплавам исследовали два расплава: состав № 1 – 70-75% Al_2O_3 , 25-30% Cr_2O_3 ; состав № 2 - Cr_2O_3 32-34%, SiO_2 3-8%, MgO 9-12%, Al_2O_3 32-35%, FeO 7-15%. В качестве армирующего наполнителя для состава № 1 использовали периклаз, для состава № 2 – шамот.

Удельную поверхность частиц армирующего наполнителя в объеме исходной алюмотермитной смеси ($s_{уд}$) определяли следующим образом. Порцию исходной смеси фиксированного объема взвешивали на электронных весах. Удельная поверхность частиц наполнителя в объеме смеси (отношение общей площади поверхности частиц наполнителя к объему смеси) определяли по формуле [3-5]:

$$S_{уд} = 6 \cdot m / p \cdot L \cdot V \quad (1)$$

где L – длина ребра частицы кубической формы, см; p – плотность наполнителя, г/см³; m – масса частиц наполнителя, г; V – объем исходной огнеупорной смеси, см³.

Удельную поверхность полифракционных смесей частиц армирующего наполнителя в объеме исходной алюмотермитной смеси ($s_{уд}$) определяли по следующей формуле (для смеси частиц двух размеров):

$$S_{уд} = 6(m_1 / L_1 + m_2 / L_2) / p \cdot V \quad (2)$$

где m_1, m_2 – масса частиц разного размера в объеме смеси, г; $L1, L2$ – размеры частиц, см.

Признаки критической удельной поверхности наполнителя:

- аллотермитный расплав не вытекает из пор между частицами наполнителя;

- образец не приваривается к подложке во время горения.

Определение критической удельной поверхности частиц инертного наполнителя. Инертный наполнитель получали сжиганием в графитовой форме смеси порошков алюминия и Cr_2O_3 . Полученный порошок сплава, состоящий из 70% Al_2O_3 - 30% Cr_2O_3 рассеивали по фракциям и использовали в качестве инертного армирующего наполнителя. Исходная аллотермитная смесь состояла из 50% полученного инертного наполнителя и 50% термитной составляющей (смесь алюминия и оксида хрома).

Результаты экспериментов по определению критической удельной поверхности инертного армирующего наполнителя представлены в таблице 1. Из данных таблицы следует, что удельная поверхность $5,8 \text{ см}^2/\text{см}^3$ критическая для данного сплава. Плотность полученного сплава $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ после реакции горения составила $4,33 \text{ г}/\text{см}^3$.

Таблица 1
Критическая удельная поверхность скр инертного наполнителя для сплава $Al_2O_3, 25\% Cr_2O_3$

Признаки $s_{кр}$ наполнителя	Удельная поверхность, $s_{уд}, \text{ см}^2/\text{см}^3$				
	1,9	3,9	4,6	5,7 ($s_{кр}$)	8,4
Приваривание образца к подложке	+	+	+	-	-
Вытекание расплава из пор	+	+	+	-	-

Определение критической удельной поверхности частиц инертного наполнителя для аллотермитного расплава на основе хромитовой руды.

Состав аллотермитной смеси для получения инертного наполнителя: хромитовая руда, окалина и порошок алюминия. Плотность материала наполнителя (оксидный аллотермитный расплав на основе хромитовой руды) – $3,82 \text{ г}/\text{см}^3$. Расчет значения скр для аллотермитного расплава на хромитовой руде провести не удалось, поскольку не известна температура ликвидус расплава и состав газовой фазы над расплавом. Критическая удельная поверхность для изучаемого инертного наполнителя составила $2,55 \text{ см}^2/\text{см}^3$ (таблица 2).

Таблица 2

Критическая удельная поверхность наполнителя для
алюмотермитного расплава на основе хромитовой руды

Признаки $s_{кр}$ наполнителя	Удельная поверхность, $s_{уд}$, $см^2/см^3$				
	0,4	1,2	1,8	2,3(скр)	8,4
Приваривание образца к подложке	+	+	+	-	-
Вытекание расплава из пор	+	+	+	-	-

Определение критической удельной поверхности частиц активного шамотного наполнителя для алюмотермитного расплава на основе хромитовой руды.

Определение критической удельной поверхности суд частиц наполнителя для расплава проводили с использованием активного шамотного материала различной дисперсности. Следует отметить, что использование шамотного наполнителя возможно только при условии близости его удельной поверхности к $s_{кр}$. Результаты экспериментов по определению $s_{кр}$ химически активного шамотного армирующего наполнителя представлены в таблице 3. Удельная поверхность $2,5 \text{ см}^2/см^3$ – критическая для расплава на основе хромитовой руды и шамотного наполнителя.

Таблица 3

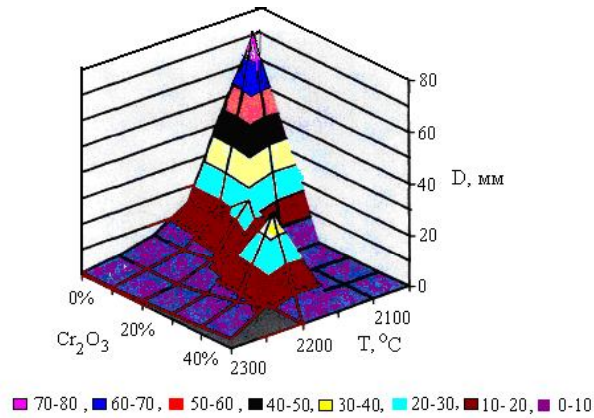
Критическая удельная поверхность шамотного наполнителя для
алюмотермитного расплава на основе хромитовой руды

Признаки $s_{кр}$ наполнителя	Удельная поверхность, $s_{уд}$, $см^2/см^3$				
	0,8	1,3	1,8	2,3(скр)	3,2
Приваривание образца к подложке	+	+	+	-	-
Вытекание расплава из пор	+	+	+	-	-

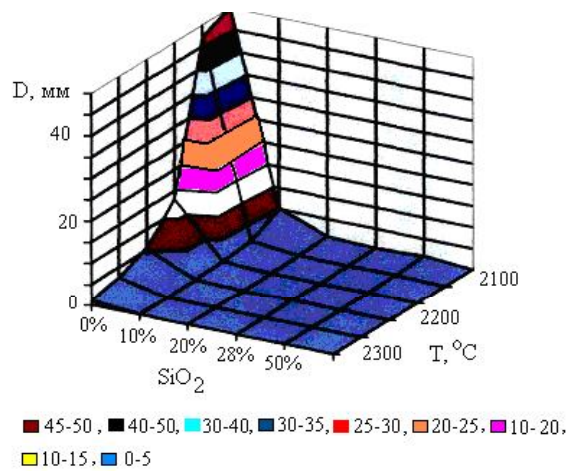
Рассмотрим влияние различных легирующих оксидов прежде всего на критическую удельную поверхность и критический диаметр частиц наполнителя.

Легирующие Al_2O_3 оксидами кремния, хрома, железа, магния. Для двухкомпонентной системы $Al_2O_3 - SiO_2$ расчет размера частиц наполнителя производился в зависимости от изменения двух параметров: содержания SiO_2 в расплаве и от температуры оксидного АТ-расплава. Полученные результаты представлены на графиках рисунок 1. Как следует из рисунка 1, легирующие Al_2O_3 окисью кремния приводит к значительному снижению критического размера частиц наполнителя по сравнению с чистой Al_2O_3 . При содержании

в расплаве 10 % SiO_2 размер частиц наполнителя не может превышать 2 мм при температуре горения 2050°C.



Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$



Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Рисунок 1 - Зависимость критического размера частиц армирующего наполнителя от химического состава расплава и температуры горения

Как следует из данных рисунка 1, легирование Al_2O_3 оксидом хрома смещает критический размер частиц наполнителя в область больших величин. Критический размер частиц $D_{кр}$ для данной системы имеет хорошо заметный минимум в области содержания окиси хрома 25-35% для температур горения около 2200°C. Легирование Al_2O_3 висмутом аналогично легированию окисью кремния. Расчет критического размера частиц наполнителя для сплавов системы $Al_2O_3 - MgO$ производился в интервале температур 2050-2300°C с шагом 50°. Установлено, что даже незначительное (до 5%) легирование Al_2O_3 окисью магния смещает допустимый критический диаметр частиц наполнителя в область больших величин. Это позволяет экономно легировать огнеупорные расплавы в случае повышенного риска деформации изделий.

Таким образом, установлено существование критического значения удельной поверхности частиц $s_{кр}$, которое обеспечивает оптимальные условия образования поверхности раздела и полное удерживание оксидного расплава в пространстве между частицами. Уровень метастабильности по границам раздела «армирующий наполнитель-алюмотермическая матрица» определяет уровень термостойкости алюмотермических композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябов А.И., Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Питак Н.В. Состояние и основные задачи по созданию современных огнеупоров для металлургической промышленности // Металлург. и горнорудн. пром-сть. 1998, №2. - С.69-71.
2. Мержанов А.Г. Проблемы технологического горения. // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. 1975. С.5-28.
3. Мержанов А.Г., Каширянинов М.Б. СВС. Состояние и перспективы. М.: ВИТИ. 1987.
4. Пейчев В.Г., Плинер С.Ю. Повышение прочности керамики из диоксида кремния за счет эвтектоидного распада твердых растворов в системе ZnO_2-MnO // Огнеупоры, 1986, №2. - С.30-31.
5. Дубровин А.С., Русаков Л.Н. Миграция Al и смачивание в процессе алюмотермического восстановления // Изв. АН СССР. 1964, №2. - С.122-127.

Түйіндемe

Гетерогенді жүйедегі фазалардың беттік қабаттарының бөліктері мен олардың отқа төзімді алюмохромитті композициялардың құрылымының қалыптасуына әсері зерттелді. Алынған нәтижелер зерттелуші жүйе негізінде жаңа отқа төзімді өнімдер алудың оңтайлы жағдайларын табуға себеп болады.

Resume

A study of the interface in a heterogeneous system and their influence on structure formation alyumohromitovyh refractory compositions. The results enable us to establish optimal conditions of heat treatment system studied for the creation of new refractory materials.