

нить значительную часть твердосплавных инструментов.

Учитывая повышенную (по сравнению с твердосплавными) твердость керамических инструментов, можно ожидать значительного повышения производительности производства и получение за счет этого экономического эффекта.

Свойства корундовой керамики определяются составом вводимых добавок и технологией формирования [5].

У диоксида циркония и окиси алюминия практически отсутствует взаимная растворимость при высоких температурах поэтому при спекании такой композиции создаются условия для подавления роста зерен обоих компонентов. Еще заметнее рост зерен подавляется введением в керамику нанодисперсных зерен карбидов вольфрама или других металлов.

При этом увеличивается твердость и теплопроводность керамики.

Поэтому на сегодняшний день актуальными вопросами являются:

а) получение нанопорошков оксида алюминия, диоксида циркония, в том числе в частично стабилизированном состоянии, карбидов вольфрама и титана методами терморазложения солей, осаждения из растворов и сплешем из оксидных фаз.

б) определение оптимального количества добавок, вводимых в корундовую керамику, и способов введения добавок с равномерным распределением наноразмерных порошковых компонентов.

в) получение керамических материалов с размерами структурных составляющих 0,1 – 0,3 мкм и $\sigma_{\text{в}}^{\text{нп}} > 1500 \text{ МПа}$, $K_{\text{IC}} > 15 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ методами горячего прессования и горячего изостатического прессования (ИП) на основе систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{WC}$.

Список литературы: 1. Гусаров Э.Г. Горячее прессование нанопорошков монокарбида вольфрама при нагревании электрическим током / Э.С. Гусаров, Е.А. Тимофеева, В.А. Чубыкала, Д.А. Кислый // Наноструктурное материаловедение. – 2006. – № 2. – С. 45–51. 2. Patent 004B3536 United States. Tungsten carbide cutting tool materials / Y.Y. Kodali, E.S. Georjotov, 09.09.2003. 3. Дудкин В. Спекание ультранихронных порошков на основе диоксида циркония / В. Дудкин, В.А. Зайцев, А.В. Шевченко, Л.М. Дюпина // Порошковая металлургия. – 1995. – № 516. – С. 47–52. 4. Chaim R. Fabrication of dense nanocrystalline $\text{ZrO}_2 - 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ by hot-isostatic pressing / R. Chaim, M. Hefetz // J. of Materials Research. – 1998. – Vol. 13, № 7. – P. 1875–1880. 5. Дудкин Э.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 4. Технологические методы получения высокодисперсных порошков для многокомпонентной оксидной керамики / Э.С. Дудкин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1985. – № 9. – С. 2–10.

Поступила в редакцию 20.05.09

Д.А. БРАЖНИК, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ И СПОСОБЫ ПониЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИКИ ЕЕ ОБРАЗОВАНИЯ

У данной статьи выявлено особенности твердофазового синтеза шпинели с учетом влияния дефектов на энергию активации системы. Представлено результаты петрографического та рентгенофазового анализа стана кристаллической структуры, синтезированной в разных условиях. Установлено, что синтез шпинели у вихревого перемешивания либо при высокой скорости термобработки способствует кинетике роста утворенных зародков.

This paper describes spinel synthesis features in solids with regard for influence of imperfections on activation energy of system. The results of petrographic and X-ray analysis of spinel crystal structures states which was obtained under different conditions were presented. It's synthesis in the reductive conditions or during of high react speed are found to facilitate of nucleus formation growth kinetics.

Алюмомagneзиальная шпинель является высокоогнеупорным материалом, обладающим высокими упругомеханическими свойствами [1]. Добавка шпинели к глинозему затрудняет рост кристаллов корунда, что используется технологами для регулирования процесса спекания и микроструктуры корундовой керамики [2]. Наличие фазы шпинели в составе композиционных материалов предполагает улучшение технических характеристик – плако- и металлоустойчивости, повышения их прочности и термостойкости. Смеси магнезиальной шпинели с периклазом и корундом могут быть использованы для изготовления шпинельных, шпинельно-периклазовых и шпинельно-корундовых огнеупоров с температурой плавления не ниже 1925 °С [3]. Одной из сложных трудоемких технологических задач при использовании алюмомagneзиальной шпинели является снижение температуры ее синтеза [4,5]. Полный синтез однофазного шпинельного материала обеспечивается при температуре ниже 1873 К. Поэтому исследование процесса твердофазного синтеза алюмомagneзиальной шпинели имеет важное научно-техническое значение.

Цель работы состояла в изучении и анализе особенностей процесса твердофазного синтеза шпинели, установление взаимосвязи со структурными особенностями синтезируемого материала и возможности их регулирования.

Определение энергии Гиббса образования шпинели из γ - и α -модификаций Al_2O_3 в комбинации с MgO проводили по методу [6, 7] с использованием данных [7,8]. При определении степени структурного несоответствия использовали данные картотеки PDF JCPDS в соответствии с методикой [9]. Синтез образцов механических смесей глинозема и оксида магния в пересчете на состав стехиометрической шпинели осуществляли «ускоренным синтезом» (скорость подъема температуры до 10 град/мин) до 1273 К без изотермической выдержки, а также при 1173 К в восстановительной и воздушной среде (скорость подъема температуры до 5 град/мин), с изотермической выдержкой 4 часа. Для инициирования образования шпинели использовали водный раствор $MgCl_2$ (1,5 масс. %), а также механоактивацию порошковых смесей до размеров частиц менее 1 – 2 мкм. В качестве исходных компонентов были использованы оксид магния марки ППИМ-90 и глинозем марки Г-00.

Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица

Расчетные параметры формирования алумомагнетитовой шпинели

Реагент	Параметры решетки, Å	Структурный фактор несоответствия	Изменение энергии Гиббса реакции шпинелиобразования, кДж/моль, при 298,15 К	Характеристика межфазной границы зародыша с матрицей
$\gamma-Al_2O_3$	0,7900	0,6087	-58,327	Когерентная
$\alpha-Al_2O_3$	0,4758; 1,2991	0,1215; 1,0339	-24,564	Некогерентная
MgO	0,4213	0,6295	-	Частично когерентная
$MgAl_2O_4$	0,8083	-	-	-

В соответствии с результатами термодинамически расчетов реакция шпинелиобразования возможна при 298,15 К (таблица). Заторможенность твердофазного синтеза шпинели обусловлена кинетическими факторами, а также высоким значением энергии активации. Кинетику твердофазной реакции характеризует диффузия ионов, формирующих структуру новообразования. Энергия активации в твердых телах определяется прочностью химических связей, которые симбатны теоретической прочности кристаллической решетки, напрямую зависящей от типа решетки, и в, большей степени, от

энергии атомизации (характеризует энергетическую прочность связей без учета энергии Ван-дер-Ваальса и поправки на энергию переноса заряда при фазовом превращении [10]).

Отличительной особенностью протекания твердофазной реакции шпинелиобразования из оксидов алюминия и магния является пространственная локализация реакционной зоны взаимодействия на поверхности раздела твердых фаз, зависящая как от скорости процесса (диффузии), так и от геометрии реакционной зоны (топхимического фактора). Кроме того, в твердофазных системах поведение атомов, молекул или ионов каждого продукта и реагента определяются энергетикой связи с другими частицами в пределах твердых фаз в отличие от газо- и жидкофазных систем, в которых участники химического превращения ведут себя независимо от поведения одноименных частиц. В процессе протекания твердофазной реакции при термообработке необходимо учитывать индукционный период, характеризующий стартовые изменения системы, т.е. изменения, предваряющие начало зародышеобразования – перерождения частиц за счет сглаживания их поверхности, испарение и/или конденсация легколетучего компонента, что в дальнейшем вызывает искажения кристаллических решеток либо за счет образования точечных дефектов (вакансий в кристаллических решетках оксидов магния и алюминия при шпинелировании) либо абсорбированием на поверхности грани пересыщений с образованием атомной дислокационно ступеньки, диффузии вдоль поверхности частицы, развития дислокаций. Следствием является улучшение контакта взаимодействующих частиц, ведущее к увеличению поверхности реакционной зоны. С другой стороны развитие точечных дефектов, дислокаций способствует понижению энергии ассоциации частиц, т.е. способствует понижению энергии активации фазообразования. Наличие дефектов в контактирующих фазах, сопровождается избытком внутренней энергии и энергии остаточной упругой деформации [11], что предполагает более быстрое химическое взаимодействие в локализованных областях пространственных решеток.

Энергия образования зародыша, как известно [12, 13], определяется суммой энергий образования поверхности раздела фаз, объемной энергии и энергии упругой деформации, возникающей в самом зародыше. Изменения поверхностной энергии и объемной энергии противоположно направлены и зависят от размера зародыша. Росту зародыша препятствует матрица, а напряжения на границе твердых фаз определяются согласованием кристалличе-

ских структур. Наличие стоков вакансий (в случае частичной когерентности $MgO - MgAl_2O_4$) способствует диссипации энергии. Энергетический барьер для смещения дислокации тем меньше, чем меньше зона искажения в окрестности дислокации. По порядку величины для когерентных искажений границы зародыша и матрицы этот барьер близок к энергии межатомных связей, т.е. близок к значению энергии активации, а значит может быть преодолен за счет термической активации [14]. В случае некогерентного зародышеобразования вдоль границы раздела ($\alpha-Al_2O_3 - MgAl_2O_4$), по-видимому, должны наблюдаться локальные разрывы связей, характерные при появлении пластической деформации. Нарастание упругих деформаций при когерентном зародышеобразовании ($\gamma-Al_2O_3 - MgAl_2O_4$) при достижении максимального предела упругости приводит к постепенным разрывам когерентных связей, и в конечном итоге к выделению новой фазы как самостоятельной структурной единицы.

Результаты термодинамических расчетов показывают большую вероятность образования шпинели при использовании в качестве алюминийсодержащего компонента $\gamma-Al_2O_3$ в сравнении с $\alpha-Al_2O_3$, что обусловлено более значительным энтальпийным вкладом и меньшей энтропийной составляющей $\gamma-Al_2O_3$ в процессе реакции и согласуется с расчетными значениями структурных факторов несоответствия (см. табл.), прогнозирующих меньшую величину энергии активации образования шпинели при использовании γ -модификации Al_2O_3 в сравнении с α -модификацией.

Проведенный рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал наличие $MgAl_2O_4$, $\alpha-Al_2O_3$, MgO в случаях проведения «ускоренного синтеза» и синтеза в восстановительной среде, а при термообработке в воздушной — наличие $\alpha-Al_2O_3$, MgO , $\gamma-Al_2O_3$. Рассмотрение профилей брэгговской составляющей рентгеновского рассеяния фазы шпинели, их Δ -образная форма, симметричность с одновременным уширением и сдвигом указывает на наличие деформационных дефектов упаковки. Анализ пиков интенсивностей отражений в случае образования шпинели по «ускоренному синтезу» показал их большее уширение и меньшую интенсивность, а также противоположную направленность смещений при рассмотрении интенсивностей от пар параллельных атомных плоскостей, в сравнении с однонаправленными смещениями рефлексов от параллельных атомных плоскостей при синтезе в восстановительных условиях.

Петрографический анализ термообработанных проб при 1173 К в воздушной, восстановительной средах и после проведения «ускоренного синтеза» показал их значительную аналогичность, т.к. все пробы практически представляют собой механическую смесь глинозема (различных переходных форм) и периклаза. Глинозем представлен в виде тонкокристаллических агрегатов. Максимальный размер агрегатов 40 мкм, единичные достигают 60 мкм, преобладающий 4 – 26 мкм. Основная масса (80 – 85 об. %) агрегатов имеет показатель преломления 1,685 – 1,714. Периклаз присутствует в виде зерен округлой формы. Максимальные размеры скоплений периклаза достигают 40 мкм, единичные – 50 мкм, преобладающие составляют 8 – 20 мкм. В пробах содержится значительное количество (до 15 об. %) и размером менее 4 мкм частиц периклаза и глинозема, представляющих собой взаимно сростшиеся кристаллы периклаза и переходных форм глинозема, отчасти $\alpha-Al_2O_3$. Подобная мелкодисперсность кристаллов оказывает влияние на быстро проходящие изменения в значениях показателя преломления при исследовании порошков в иммерсиях, в т. ч. близкого по значению к показателю преломления шпинели (1,705 – 1,734).

Согласно [12] скорости центров образования зародышей и их роста зависят от степени пересыщения системы. В условиях «ускоренного синтеза», значительно удаленного от равновесного скорость зародышеобразования превалирует над скоростью роста зародыша, приводящего к образованию максимально дисперсного продукта. Результаты петрографического анализа — мелкокристалличность частиц и сростшихся агрегатов, быстроменяющийся характер изменения показателей преломления, свидетельствуют о доминирующем влиянии фактора концентрационного пересыщения в локализованных участках системы — в условиях «ускоренного синтеза», и синтеза ацетомagneзильной шпинели в восстановительной среде при температурах до 1273 К. Анализ дифрактограмм (смещение отражающих рефлексов, их профиль) указывают на завершенность процесса кристаллографической ориентации деформационных искажений (макроискажений) решетки шпинели в восстановительной среде и свидетельствуют об уменьшении зоны областей когерентного рассеяния в сравнении со способом «ускоренного синтеза» шпинели.

Таким образом, в результате термодинамического анализа и сравнения структурных несоответствий взаимодействующих частиц показано, что обра-

зование шпинели энергетически более выгодно при использовании в качестве алюминий подводящего компонента $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в сравнении с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ускорению акта химического взаимодействия способствует наличие остаточных упругих деформаций (неролаксированных ранее на дислокациях несоответствия) кристаллических решеток, повышающих внутреннюю энергию частиц контактирующих фаз с понижением порога энергии активации. Рентгенографическими и петрографическими методами исследования синтезированной алюмомагнезиальной шпинели показано, что условия проведения «ускоренного синтеза» и синтеза в восстановительной среде до температур 1273 К, соответствуют кинетическому преобладанию процесса образования зародыша над процессом их роста.

Список литературы: 1. Горшков В.С. Вязущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства: Справ. пособие / В.С. Горшков, В.Г. Саватеев, А.В. Абакумов. – М.: «Стройиздат», 1994. – 584 с. 2. Кашеев И.Д. Технология огнеупоров / И.Д. Кашеев, К.К. Стрелов, Д.С. Маммаев. – М.: «Интернет Инжиниринг», – 2007. – 702 с. 3. Стрелов К.К. Технология огнеупоров / К.К. Стрелов, П.С. Милошкин. – М.: «Металлургия», – 1978. – 376 с. 4. Балкович В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкович. – М.: «Стройиздат», 1984. – 256 с. 5. Кашеев И.Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры / И.Д. Кашеев. – М.: «Интернет Инжиниринг», 2000. – 265 с. 6. Рабин В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рабин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Ситт. – М.: Химия, 1977. – 392с. 7. Байбушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Байбушкин, Г.М. Малишев, С.И. Мельников-Петровский. – М.: «Стройиздат», 1972. – 353 с. 8. Березной А.С. Многокомпонентные системы оксидов / А.С. Березной. – К.: «Наукова думка», 1970. – 544 с. 9. Гезулин Я.Е. Диффузия в твердых телах / Я.Е. Гезулин. – М.: «Наука», 1979. – 345 с. 10. Ормонд Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллографию / Б.Ф. Ормонд. – М.: «Высшая школа», 1972. – 656 с. 11. Браженик Д.А. Феноменологическая модель релаксации структуры твердофазного зародышеобразования алюмомагнезиальной шпинели. Сб. тр. [Структурная релаксация в твердых телах]. (МНПК, Винница, 19 – 21 мая 2009 г.) / Д.А. Браженик, Г.Д. Самченко. – Винница: ТОВ «Пластер», 2009. – С. 121 – 122. 12. Кротченко А.В. Химия твердого тела / А.В. Кротченко, И.А. Присилко, Ю.А. Третяков. – М.: «Академия» 2006. – 304 с. 13. Шольце Г. Металлофизика / Г. Шольце. – М.: «Мир», 1971. – 503 с. 14. Фридель Ж. Дислокации (кристаллов) / Ж. Фридель. – М.: «Мир», 1967. – 456 с.

Поступила в редакцию 17.05.2009.

УДК 666.762

И.С. ЧОНЕНКО,

О.Б. СКОРОДУМОВА, канд. техн. наук, НГУ «ХПИ», Украина

Ю.А. ГЛУХОДЕД, ООО «Михайловские огнеупоры», г. Сумы, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОПОШНЯНСКОЙ ГЛИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ШАМОТНОГО ПЕНОЛЕГКОВЕСА

Досліджено вплив мінералогічного складу глини на стійкість піномаси у виробництві шамотного ультралегкого ваги. Використання опошнянської глини підвищує пластичність шликера на основі каолінової глини та забезпечує одержання стійкої піномаси та якісного ультралегкого ваги після випалу.

The influence of clay mineralogical composition on the resistance of foamed mass at chamotte lightweight production has been studied. To use the Oposhyana clay allows increasing the plasticity of kaolinite clay slip casting and providing for the resistance of foamed mass as well as fired chamotte lightweight of high quality.

Шамотные ультралегковесные огнеупоры характеризуются низкой теплопроводностью, что делает их труднозаменяемыми во многих тепловых агрегатах. Однако высокая пористость, которая по существу предопределяет их наиболее ценные свойства, значительно снижает прочность изделий. Поэтому главной задачей по улучшению свойств высокопористых огнеупорных материалов является повышение их прочности и термической стойкости.

На свойства легковесных огнеупоров оказывают значительное влияние методы их производства. Наиболее широко для производства ультралегковесов используется пенометод, позволяющий получать огнеупоры с пористостью до 85 %. Свойства легковеса, полученного по пенометоду, определяются, прежде всего, технологией получения пеномассы, и в частности, физико-химическими свойствами используемой пены и степени ее устойчивости, а также реологическими характеристиками глинистого шликера.

Традиционно шамотный пенолегковес получают смешением глинистого шликера, содержащего тонкозернистый шамот с взбитой пеной и вспученным перлитом [1 – 3].

В обжиге высокую пористость шамотного кирпича обеспечивает низкий объемный вес пены и вспученного перлита.