

Библиографические ссылки

1. Крушенко Г. Г., Фильков М. Н. Использование нанопорошков химических соединений для изготовления алюминиевых профилей с волокнистой структурой // Конструкции из композиционных материалов. 2010. № 3. С. 8–12.
2. Буров А. Е., Крушенко Г. Г., Москвичев В. В. Оценка прочности алюминиевого волокнистого композита, полученного с использованием нанопорошков // Вычислительные технологии. 2004. Т. 9; Вестн. КазНУ им. аль-Фараби. Сер. Математика, механика, информатика. № 3 (42). (Совм. выпуск. Ч. 2). С. 353–358.
3. Крушенко Г. Г. Модифицирование доэвтектического алюминиево-кремниевого сплава нанопорошком нитрида титана при литье сложнонагруженных деталей транспортного средства // Технология машиностроения. 2008. № 11. С. 5–7.
4. Properties of aluminium oxide coating on on aluminium alloy produced by micro-arc oxidation / Xin Shi-Gang [et al] // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 199. Iss. 2–3. P. 184–188.
5. Шеламов В. А., Литвинцев А. М. Физико-химические основы производства полуфабрикатов из спеченных алюминиевых порошков. М.: Металлургия, 1970.
6. Бодырев В. В. Экспериментальные методы в механике твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983.
7. Butyagin P. Yu., Pavlichev I. K. Determination of energy yield of mechanochemical reactions // Reactivity of Solids. 1986. Vol. 1. P. 361–372.
8. Iasonna A., Magini M. Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena // Acta Materialia. 1996. Vol. 44. No. 3. P. 1109–1117.
9. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Моделирование движения и разогрева шаров в планетарной мельнице. Влияние режимов обработки на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb // Материаловедение. 1999. № 10. С. 13–22.

G. G. Krushenko, M. N. Filkov

TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF ALUMINUM COMPOSITE WITH HIGH CONCENTRATION OF REINFORCE NANOPOWDERS

The authors describe technology of production of aluminum composite with increased mechanical properties which was developed as a result of processing the composition consisted of aluminum particles and nitride titanium TiN nanopowder in planetary-ball-mills.

Keywords: aluminum composite, nanopowders chemical compounds, mechanical properties.

© Крушенко Г. Г., Фильков М. Н., 2011

УДК 620.22.621.763

Э. М. Никифорова, Р. Г. Еромасов, В. Ю. Таскин, В. И. Аникина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований дисперсных структур керамических масс с минерализаторами радиоспектроскопическими методами ядерного, магнитного и электронного парамагнитного резонансов.

Нашло экспериментальное подтверждение предположение, что морозостойкость керамических изделий в определенной мере зависит от изменений в степени подвижности молекул воды в заданном температурном интервале, а также от температур начала интенсивного торможения подвижности молекул воды и ее полного замерзания.

Повышение морозостойкости керамических материалов с низковязкими минерализующими добавками определяется созданием однородных структур с тонкими порами и капиллярами, не приводящих к миграции воды, пластическому перемещению льда и, как следствие, к внутреннему давлению в керамических изделиях.

Ключевые слова: керамические материалы, минерализатор, морозостойкость, термореологические свойства.

Оценка эффективности действия минерализаторов на процессы структурообразования керамических масс, их физико-технические свойства в зависимости от динамической вязкости минерализаторов нашла подтверждение

при применении радиоспектроскопических методов исследований керамических дисперсных систем.

Исследованы дисперсные структуры керамических масс с минерализаторами радиоспектроскопическими

методами ядерного, магнитного и электронного парамагнитного резонансов [1].

Радиоспектроскопические методы основаны на известном эффекте Зеемана, возникающем в системе магнитных моментов, взаимодействующих с постоянным магнитным полем. Магнитные моменты вещества, помещенного в магнитное поле, выстраиваются вдоль и против поля, образуют различные энергетические состояния, заселенные по закону Больцмана.

При воздействии на систему переменным электромагнитным излучением с частотой, происходят индуцированные переходы между уровнями, что связано с поглощением электромагнитной энергии:

$$\nu = (\gamma/2\pi) \cdot B_0,$$

где γ – гиромагнитное отношение; B_0 – волна постоянно магнитного поля.

Измерением зависимости поглощенной энергии от волны магнитного поля B_0 получены спектральные характеристики вещества.

В зависимости от природы магнитных моментов, ядерной или электронной, различают ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Вследствие наибольшей чувствительности метода на ядрах водорода H (протонах), наиболее частым является использование протонного магнитного резонанса (ПМР).

Методы радиоспектроскопии являются эффективными физическими средствами для получения информации на микроскопическом уровне при изучении кристаллической структуры, электронного строения и молекулярной подвижности в конденсированных средах.

Исследованы необожженные и обожженные при 900 и 1 300 °С керамические массы на основе глины Садового месторождения и каолина Просяновского месторождения в чистом виде, с минерализующими добавками, различающимися динамической вязкостью в данном температурном интервале: KCl, NaF, Na_3AlF_6 , шлак, стеклобой.

Исследования образцов непрерывным и импульсным методом (ЯМР) проведены в Институте элементоорганических соединений (Москва), институте химической и биологической физики (Таллин) на спектрометрах фирмы «Брукер» (ФРГ), фирмы «Jeol» (Япония) и РЯ-2301 [1]. Рентгенофазовый анализ исходных веществ и спеченных смесей осуществляли на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Дифференциальный термический анализ проводили с использованием дериватографа фирмы Netche Q-1500 в атмосфере воздуха. Образцы из керамических масс изготавливали методом полусухого прессования с рабочей влажностью прессования $W = 7-8\%$ в виде цилиндров диаметром 6 мм и длиной около 15 мм [1–3].

Структурные изменения при обжиге керамических масс исследовали методом ЭПР ионов Fe^{3+} , присутствующих в качестве примесей замещения в глинистом материале.

Спектр необожженной садовой глины имеет вид, характерный для кристаллического состояния с упорядоченной структурой. Обжиг приводит к трансформации спектра, обусловленной структурными изменениями. Эти изменения указывают на частичную аморфизацию

упорядоченного состояния при обжиге наряду с образованием кристаллических упорядоченных соединений. При этом ионы железа сосредоточены в аморфных состояниях спеченных керамических масс.

Исследование керамических масс с минерализаторами в виде 0,7–1,4 % NaF проводили методом ЯМР ядер фтора.

Установлено, что при обжиге до 1 300 °С минерализатор NaF не изменяет своей химической индивидуальности, очевидно, лишь участвуя в ряде промежуточных реакций, в частности, в растворении кремнезема и др.

Нашло подтверждение определение Гинзбургом [1] минерализатора как добавки, не входящей в конечном счете в состав синтезируемого тела, а только своим присутствием способствующей протеканию физико-химического процесса.

Из сравнений интенсивностей спектральных линий фтора установлен весьма существенный технологический факт отсутствия его летучести при обжиге всех исследованных типов глинистого сырья в интервале температур 900–1 300 °С.

Методом ЯМР протонов проведено изучение состояния воды в обожженных керамических массах при вариации состава исходного сырья, минерализующих добавок и температуры обжига, с учетом того, что количество поглощенной энергии высокочастотного поля прямо пропорционально количеству молекул воды в материале.

Спектральные линии керамических масс в исходном состоянии состоят из двух компонент: широкой, относящейся к гидроксильным группам OH кристаллических решеток данного глинистого материала, и узкой, обусловленной молекулами H_2O в состоянии интенсивной вращательной трансляционной подвижности.

Последнее обстоятельство позволяет отнести молекулы воды к поверхностно-сорбированным, не входящим в кристаллическую структуру. Обжиг приводит либо к полному исчезновению широкой компоненты, связанному с полной дегидратацией глинистого материала, либо к ее незначительному присутствию.

Количество связанной воды, оцененной из отношения интенсивности широкой и узкой компонент спектров ПМР, составляет несколько процентов от общего количества поглощенной образцом воды. В обожженных каолиновых массах спектр воды состоит из двух компонент, отвечающих двум различным энергиям связи молекул воды с поверхностью; в садовой глине все молекулы воды энергетически эквивалентны и более жестко связаны с поверхностью.

Из анализа спектров ПМР заметно, что с повышением температуры обжига снижается количество молекул воды, адсорбированных образцами. У образцов из каолиновой массы с минерализаторами KCl, NaF, обожженных при 1 200 °С, не наблюдается так называемой «жидкой воды», имеющей спектр ПМР модуляционной ширины, что свидетельствует о резком снижении открытой пористости образцов, создании такой керамической структуры, которая практически совсем не набирает воду. При увеличении температуры обжига от 900 до 1 300 °С происходит уменьшение водопоглощения приблизительно в 5–6 раз.

С точки зрения оценки эффективности действия минерализаторов на один из основных факторов эксплуатационной стойкости изделия – морозостойкость представляет интерес изучение процессов, происходящих при замерзании воды, а именно, ее молекулярной подвижности и температуры замерзания.

Исследование молекулярной подвижности при охлаждении керамики до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ показало, что процесс торможения молекул воды подобен процессам, имеющим место в широкополостных цеолитах (морденит, фожазит) и льдообразованию; при нагревании до комнатных температур процесс растормаживания молекул воды носит характер плавления льда.

Необходимо заметить, что спектр жесткой «замороженной» воды существенно отличается от спектра льда, свидетельствуя о больших расстояниях между молекулами воды в керамике.

Нашло экспериментальное подтверждение предположение, что морозостойкость керамических изделий в определенной мере зависит от изменений в степени подвижности молекул воды в заданном температурном интервале, а также от температур начала интенсивного торможения подвижности молекул воды и ее полного замерзания (рис. 1) (см. таблицу).

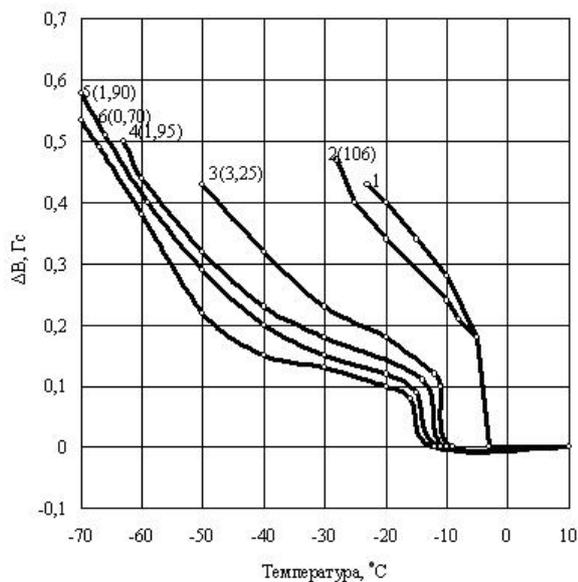


Рис. 1. Зависимость ширины узкой компоненты спектров ПМР масс из садовой глины ($t_{\text{обж}} = 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$) от температуры охлаждения и типа минерализующей добавки: 1 – чистая глина; 2 – с добавкой стеклобоя; 3 – Na_2CO_3 ; 4 – NaF ; 5 – со шламом; 6 – KCl

В этом смысле, добавка стеклобоя приводит к существенным изменениям характера движения молекул воды от под-

вижного состояния к жесткому при охлаждении керамических образцов в весьма коротком интервале температур.

Уширение линии (рис. 1), свидетельствующее о начале замерзания воды, приводящем, в основном, к растрескиванию или разрушению образцов, происходит при той же температуре, что и у чистой глины ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$). С понижением вязкости минерализаторов происходит сдвиг начала интенсивного замерзания свободной воды в область более низких температур на $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$, полного ее замерзания на $35\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также сглаживание процесса торможения (резкого перехода в изменении характера движения) молекулы воды, что, очевидно, снижает напряжение в замораживаемом изделии.

Повышение морозостойкости керамических материалов с низковязкими минерализующими добавками в виде KCl , NaF , Na_2CO_3 и шлама также определяется, очевидно, созданием однородных структур с тонкими пораами и капиллярами, не приводящих к миграции воды, пластическому перемещению льда и, как следствие, внутреннему давлению в керамических изделиях [3].

При этом эффективность действия минерализаторов на вышеуказанные процессы уменьшается с ростом их вязкости в следующей последовательности (в скобках – динамическая вязкость минерализатора в Па·с): KCl (0,7) > шлам (1,9) > NaF (1,9) > Na_2CO_3 (3,25) > стеклобой (10^6).

Выбор в качестве объекта исследований шлама алюминиевого производства (смешанные отходы шламового поля) основан на содержании в нем комплекса низковязких минерализующих компонентов.

Наиболее многотоннажные отходы алюминиевого производства – шламы газоочистки – представлены тонкодисперсным материалом черного цвета с размером частиц от 0,071 до 1,0 мм. Микроскопическое исследование шлама показало, что материал состоит из метаморфизованных угольных частиц графита, криолита, хиолита, корунда, флюорита, нефелина, диаспора и др. На дифрактограмме графит фиксируется по линиям с величиной $d/n = 0,338; 0,202; 0,169\text{ нм}$, корунд – $d/n = 0,208; 0,255; 0,160\text{ нм}$, криолит – $d/n = 0,193; 0,275; 0,233\text{ нм}$.

При нагреве шламов наблюдается эндотермический эффект при температуре $50\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$, относящийся к удалению гигроскопической воды; экзотермический эффект при $90\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ связан с адсорбцией угольной массой кислорода из атмосферы; слабый эффект в интервале температур $180\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ относится к процессу дегидратации гидрооксида алюминия; эндотермический эффект в $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ связан с потерей воды кристаллогидратом криолита; интенсивный экзотермический эффект при $350\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ определяет процесс выгорания углеродистой массы; экзотермический эффект с максимумом в $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ связан с кристаллизацией стеклофазы.

Морозостойкость керамических материалов на основе садовой глины с минерализаторами

Наименование показателей	Вид и вязкость минерализатора, Па·с					
	Без минерализатора	Стеклобой, 10^6	Na_2CO_3 , 3,25	NaF , 1,90	Шлам, 1,90	KCl , 0,70
Температура начала замерзания свободной воды, $^{\circ}\text{C}$	-4	-4	-8	-10	-12	-14
Температура полного замерзания свободной воды, $^{\circ}\text{C}$	-15	-25	-50	-65	-65	-70
Морозостойкость, цикл	35	35	125	180	180	180

Изменение фазового состава шлама в зависимости от температуры обжига (время выдержки 2 часа) фиксировали по дифрактограммам, полученным в интервале температур обжига 500–1 000 °С (рис. 2). Анализ дифрактограмм обожженного продукта при температуре 600 °С свидетельствует об отсутствии отражений минерала графита, что связано с практически полным выгоранием в данном температурном интервале углеродистой массы. При данной температуре зафиксировано изменение интенсивности отражений минерализующих компонентов в виде криолита, флюорита, давсонита, эльпазолита в сравнении с интенсивностью отражений минерализующих компонентов в шламе, не прошедшем термическую обработку. Начало снижения интенсивности отражений криолита (0,338 нм) и эльпазолита (0,234 нм) при 600 °С с максимумом этих процессов при 800–1 000 °С совпадает с ростом площади полосы рассеивания аморфной фазы в шламе, термообработанном при 600–1 000 °С – с максимумом при угле дифракции 22–32°. В интервале температур 800–1 000 °С происходит также снижение интенсивности отражений флюорита (0,165 нм) и давсонита (0,279 нм), что способствует увеличению фона аморфного продукта. В связи с этим, эндотермический эффект в интервале температур 600–820 °С следует связывать с плавлением солей и их эвтектических смесей, содержащихся в шламе, что подтверждается, в частности, данными П. П. Федотьева и В. П. Ильинского, обнаруживших эвтектику криолита и фтористого алюминия при 685 °С.

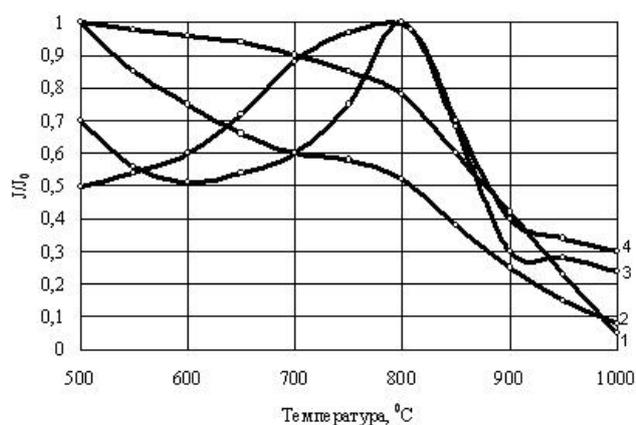


Рис. 2. Изменение отношений интенсивности отражения (I/I_0): 1 – криолита (0,338 нм); 2 – эльпазолита (0,234 нм); 3 – флюорита (0,165 нм); 4 – давсонита (0,279 нм) к максимальной интенсивности этих отражений (I_0) в зависимости от температуры обжига

Добавка шлама алюминиевого производства в количестве 6,3–12,6 %, содержащего низковязкий комбинированный минерализатор с $\eta_{850-1050^\circ\text{C}} = (4,60-1,84)$ Па·с, приводит к существенному повышению прочности образцов и снижению водопоглощения.

Так, при температуре 1 050 °С добавка 6,3 % шлама увеличивает прочность образцов на основе глины Садового месторождения (Красноярский край) на 88 %, глины Бадалыкского месторождения (Красноярский край) – на 55 %, глины Анзобинского месторождения (Иркутская область) – на 115 %, при этом водопоглощение снижается на 1,5–3,5 %. Эффективность воздействия шлама на

улучшение физико-механических показателей всех трех исследованных глин прослеживается уже с температуры 900 °С.

Это связано с возникновением при 850 °С расплава комбинированного минерализатора с низкой динамической вязкостью ($\eta_{850^\circ\text{C}} = 4,60$ Па·с) и доказывает его эффективность в сравнении с действием отдельных его составляющих, имеющих температуру образования расплава несколько ниже температуры плавления комбинированного минерализатора (на 30–150 °С).

При этом вязкость как отдельных минерализаторов, так и их комплекса находится в одних и тех же пределах ($\text{NaF}-\eta_{970^\circ\text{C}} = 1,90$ Па·с, $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\eta_{975^\circ\text{C}} = 2,8$ Па·с, $\text{Na}_2\text{CO}_3-\eta_{853^\circ\text{C}} = 4,1$ Па·с, $\text{Na}_2\text{SO}_4-\eta_{884^\circ\text{C}} = 4,25$ Па·с и т. д.).

Особенно значительное воздействие оказывает добавка 6,3–12,6 % шлама на прочность образцов анзобинской глины, составляющую 35–38 МПа. Очевидно, это связано с наличием в анзобинской глине значительного количества карбонатов-доломита $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ и кальцита CaCO_3 (25 %).

При введении в массу шлама с низковязким минерализующим компонентом происходит активное его воздействие на ускорение реакций между карбонатом кальция и свободной окисью кальция с продуктами распада глинистых минералов, а также на вовлечение СаО в эвтектические низковязкие расплавы. Значительное снижение содержания кварца указывает на его переход в расплав с вовлечением в него свободной окиси кальция, через который кристаллизуется дополнительное количество анортита.

Кроме того, реакционный оксид магния в керамической массе со шламом полностью связывается в диопсид, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов периклаза и возрастание рефлексов диопсида. Таким образом, кристаллизация дополнительного количества таких технологически полезных кристаллических фаз, как диопсид и анортит, определяет высокие физико-технические свойства изделий из анзобинской глины со шламами.

Увеличение количества шлама с 6,3 до 12,6 % (т. е. с 1 до 2 % по катион-кислородному минерализующему компоненту) не приводит к существенному повышению прочности (на 5–25 %). Эффект интенсификации спекания керамических масс с добавками шлама связан с наличием в его составе графитизированного углерода (до 50 %), в связи с чем шлам является эффективной топливосодержащей добавкой (теплотворная способность $Q_{\text{н}}^{\text{p}} = 20\,237$ кДж/кг), обеспечивающей равномерное распределение тепла по всему объему обжигаемого изделия. Исследования показали, что для низкосортного полиминерального глинистого сырья за счет введения 6–12 % шлама температура обжига керамической массы снижается на 100 °С без ухудшения физико-механических свойств материала. Низковязкие минерализаторы, вводимые в состав керамических масс с отходами промышленности, наиболее интенсивно способствуют спеканию масс, переводя его в область более низких температур на 100–150, что представляет определенный практический интерес и способствует значительному улучшению физико-механических и эксплуатационных свойств изделий стеновой керамики.

Сформулированные принципы оценки минерализаторов по их терморологическим свойствам позволили

выбрать, проверить и рекомендовать ряд перспективных отходов промышленности алюминиевой и плавиковошпатовой подотрасли, содержащих комплекс низковязких $\eta = (1,5-4,90)$ Па · с минерализаторов: растворы регенерации вторичного криолита, шламы, «хвосты» флотации флюоритовых руд, пыль электрофильтров, отработанная футеровка электролизеров, «хвосты» флотации угольной пены [4–6].

Данные отходы повышают прочность керамических материалов в соответствии с терморологическими свойствами минерализующего компонента на 40–250 % и морозостойкость на 50–150 циклов. На Красноярском кирпичном заводе технология керамических стеновых материалов с использованием в качестве минерализатора смешанных отходов шламового поля алюминиевого производства внедрена и принята ведомственной комиссией Главуралсибстроя России.

Таким образом, применение радиоспектроскопических методов исследований структуры керамических дисперсных систем с минерализующим компонентом экспериментально подтвердило взаимосвязь морозостойкости керамических изделий и температуры начала интенсивного торможения подвижности молекул воды и ее полного замерзания. Эффективность действия минерализаторов на процессы структурообразования керамических масс, их физико-технические свойства определяются в существенной мере динамической вязкостью минерализующего компонента в интервале температур обжига керамики.

Библиографические ссылки

1. Никифорова Э. М. Минерализаторы в керамической промышленности : моногр. / ГУЦМиЗ. Красноярск, 2004.
2. Никифорова Э. М., Никифоров А. И. Влияние реологических свойств минерализаторов на процессы превращений кремнезема // Перспективные материалы : материалы Всерос. науч.-техн. конф. Вып. 7 / ГАЦМиЗ. Красноярск, 2001. С. 72–75.
3. Никифорова Э. М. Эффективность действия минерализующих добавок / Э. М. Никифорова, А. И. Ефимов // Строительные материалы. 1984. № 7. С. 24–25.
4. Никифорова Э. М., Никифоров А. И. Пути утилизации отходов алюминиевого производства // Современные технологии освоения минеральных ресурсов : сб. материалов 7-й Междунар. науч.-техн. конф. / под общ. ред. В. Е. Кислякова. Красноярск : ИПК СФУ, 2009. Ч. 2. С. 113–115.
5. Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Никифоров А. И. Способ получения корундовой керамики : решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2009127912/03 (038845), МПК С 04 В 35/111 (2006.1) от 20.07.2009.
6. Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Никифоров А. И. Сырьевая смесь для производства керамической облицовочной плитки : решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2009127913/03 (038846), МПК С 04 В 33/132 (2006.1) от 20.07.2009.

E. M. Nikiforova, R. G. Eromasov, V. Yu. Taskin, V. I. Anikina

STUDY OF PROCESSES OF REGULATING OF OPERATIONAL PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS

The work contains results of study of dispersion structures of ceramic mixtures with mineralizers conducted with radiospectroscopic methods of nuclear, magnetic and electron paramagnetic resonance.

The study confirmed the assumption that cold resistance of ceramic ware to certain extent depends on degree of water molecules mobility within the given temperature range, as well as on temperatures of starting of water molecules intensive inhibition and the temperature of water complete freezing.

Improvement in cold resistance of ceramic materials with low-viscosity mineralizing additives is defined by creations of homogeneous structures with fine pores and capillaries that do not lead to water migration, plastic ice displacement and, as a result, internal pressure within ceramic ware.

Keywords: ceramic materials, mineralizer, cold resistance, thermorheological properties.

© Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г., Таскин В. Ю., Анкина В. И., 2011