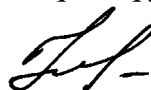


*На правах рукописи*



**Филатова Наталья Владимировна**

**ФИЗИКОХИМИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО КОРУНДА И  
АЛЮМОБОРФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иваново - 2004

Работа выполнена на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук, доцент

**Косенко Надежда Федоровна**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор

**Козловский Евгений Викторович**

доктор химических наук, профессор

**Кузнецов Владимир Васильевич**

**Ведущая организация:**

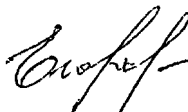
Институт химии растворов Российской Академии Наук (г. Иваново)

Защита состоится « 20 » декабря 2004г. в 10 часов на заседании диссертационного совета К 212.063.01 при ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д.7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10

Автореферат разослан « 18 » ноября 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Егорова Е.В.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность проблемы

Научно-технический прогресс неразрывно связан с получением и использованием новых материалов, среди которых важную роль занимают композиты на основе оксида алюминия, в частности корундовые.

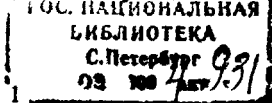
На основе корунда разработаны различные керамические и огнеупорные материалы, которые способны работать при высоких температурах и в агрессивных средах, обладают высокой твердостью, хорошими тепло- и электрофизическими характеристиками. Однако данные изделия имеют температуру спекания около 1750 °С, что, в конечном итоге, создает препятствия к расширению производства высокоглиноземистых материалов. Существующие методы снижения температуры обжига корунда связаны с введением различных модифицирующих добавок и с использованием механической активации. При этом практически отсутствуют исследовательские работы по изучению влияния добавок в процессе трибохимической обработки. Алюмоборфосфатное связующее (АБФС) является весьма востребованным в технологии различных композиционных материалов, однако еще недостаточно изучено. Установление закономерностей физико-химических процессов в процессе спекания является актуальной проблемой, решение которой открывает возможность существенного понижения температуры обжига с одновременным улучшением технических характеристик материалов на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и АБФС.

## Цель работы

Изучить физико-химические процессы, протекающие при трибохимическом активировании корундового порошка, на основании чего разработать новые композиционные корундовые материалы с пониженной температурой спекания путем введения небольшого количества добавок алюминатного состава в процессе механохимической обработки.

Достижение этой цели требует решения следующих конкретных задач:

1. Исследовать термические превращения алюмоборфосфатного связующего в широком интервале температур, в том числе установить фазовый состав материала, а также границы существования аморфной и кристаллических фаз.
2. Выявить роль низкотемпературных спекающих веществ алюминатного состава в ходе трибохимической обработки при получении композиционных материалов; оценить влияние механоактивации на процессы разложения модифицирующих добавок.
3. Изучить кинетику процесса спекания корунда после механоактивации и введения низкотемпературных спекающих добавок.
4. На основании проведенных физико-химических исследований разработать оптимальные условия получения различных видов композиционных материалов на основе корунда, **отвечающих действующим стандартам.**



## **Научная новизна**

1. На основе физико-химических исследований алюмоборфосфатного связующего в температурном интервале 20-1600°C установлено существенное снижение температурных границ существования аморфной фазы по сравнению с традиционными алюмофосфатными связками. Наблюдается пониженная температура поликонденсации фосфатов, высокая устойчивость циклометафосфатов, меньшая устойчивость гидрофосфатов. В конечном продукте, кроме ортофосфата алюминия и оксида алюминия, присутствует ортофосфат бора.

2. Отмечено, что в результате механоактивации кристаллогидратов солей алюминия наблюдается не только снижение температуры разложения, но и нарушается последовательный порядок протекающих реакций. Так, денитрация  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  начинается до окончания процесса дегидратации. Механическая обработка системы  $Al_2O_3$  - алюминатная спекающая добавка позволяет активировать поверхность инертного в обычных условиях корунда.

3. Предложена математическая модель для расчета кинетики процесса спекания, позволяющая учитывать химический фактор в образовании спеченной структуры композиционного материала. Использование алюминатных добавок в совокупности с механоактивацией позволяет снизить эффективную энергию активации с 410 до 260-290 кДж/моль с одновременным уменьшением температуры спекания с 1700 °С до 1300 °С.

## **Практическая ценность**

На основании полученных результатов были получены плотные и пористые композиционные корундовые изделия с температурой спекания около 1300 °С, что на 400 °С ниже применяемой в промышленности для получения аналогичных материалов. Предложены способы утилизации боя высокоглиноземистых огнеупоров в составе плотных и пористых материалов.

## **Апробация работы и публикации**

По результатам исследований опубликовано 15 работ, включая 7 статей и 8 тезисов. Основные положения, результаты и выводы докладывались и обсуждались на II Всероссийской конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2002); на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); на IV Всероссийской научно-практической конференции "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, 2003); на Всероссийской научной конференции "Молодые женщины в науке" (Иваново, 2004); на X Международной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии - 2004" (Волгоград, 2004); на Международной научной конференции "Энерго - ресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные производства" (Иваново, 2004); на III Международной научной конференции "Кинетика и механизмы кристаллизации" (Иваново, 2004).

## **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, содержит 165 страниц, 40 таблиц, 44 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проблемы и темы диссертации, сформулирована цель работы и задачи, показана ее научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** приведена общая характеристика материалов, применяемых для получения высокоглиноземистых материалов. Дано описание разновидностей глинозема. Рассмотрены виды фосфатных связующих, используемых для получения композиционных материалов. Сопоставлены термические превращения традиционной алюмофосфатной связки и модифицированных алюмофосфатных связок, а также влияние состава связки на характер процессов, протекающих при высокотемпературной обработке материалов, разработанных с их участием. Проанализированы методы модифицирования композиционных корундовых материалов, основанные на введении спекающих добавок и проведении механической активации  $Al_2O_3$ . Изложены различные точки зрения на кинетику процесса спекания зерен корундового порошка в изотермических условиях.

**Во второй главе** приведено описание материалов, используемых в исследованиях, характеристика применяемого оборудования. Описаны методы, с помощью которых проводились исследования алюмоборфосфатного связующего: петрографический, комплексный термогравиметрический, рентгенофазовый анализы и метод ИК-спектроскопии. Изучение процесса разложения алюминатных добавок осуществлялось с помощью комплексного термогравиметрического и рентгенофазового анализов. Активацию корундового порошка проводили в мельницах двух типов: планетарной и шаровой с энергонапряженностью 380 и 5 кВт/кг соответственно. Термическую обработку проводили в электрических печах, скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин. Различные виды материалов получали двумя методами: простое смешение и механоактивация. Исследование свойств осуществляли согласно требованиям стандартов.

**В третьей главе** представлены экспериментальные результаты и их обсуждение.

Алюмоборфосфатное связующее получают частичной нейтрализацией ортофосфорной кислоты гидроксидом алюминия с последующим введением небольших количеств ортоборной кислоты  $H_3BO_3$ . АБФС хорошо зарекомендовало себя в составе композитов, однако его поведение недостаточно изучено.

В связи с этим была предпринята попытка исследовать процессы, протекающие при термообработке АБФС, различными физико-химическими методами (оптическая микроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термический анализ).

Петрографическим методом было установлено, что АБФС при низких (до 600 °С) и высоких (свыше 1300 °С) температурах представляет собой стекловидный материал с небольшим количеством кристаллов. В области средних температур - кристаллическое вещество.

Для выяснения фазового состава продуктов были сняты рентгенограммы (рис.1), которые были идентифицированы с помощью базы данных ASTM - JCPDS.

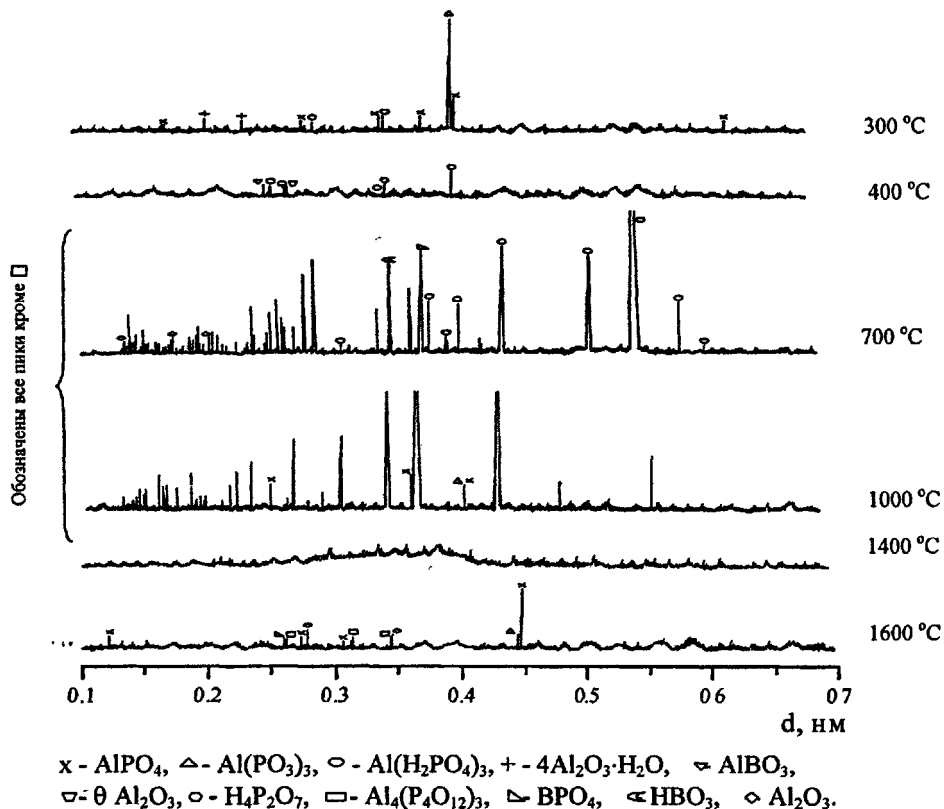


Рис 1. Рентгенограммы АБФС после термообработки при различных температурах

В интервале 300-600 °С наблюдаются отдельные слабые линии, которые с некоторой долей приближения можно отнести к ортофосфату алюминия  $\text{AlPO}_4$ , метаборной кислоте  $\text{HVO}_3$ , гидрофосфату алюминия  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  и при 700 - 800 °С число рефлексов максимально; они соответствуют кислым фосфатам алюминия. В интервале 1000-1200 °С практически единственной фазой остается циклотетрафосфат  $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_4$ .

В интервале 1400-1600 °С опять преобладает аморфная фаза.

ИК - спектроскопия подтвердила результаты, полученные при термическом анализе и рентгенографии.

В таблице 1 приведены данные по изучению фазового состава связующего методами термического анализа, рентгенографии и ИК — спектроскопии.

Таблица 1

*Фазовые превращения АБФС при нагревании*

Температурный интервал, °С	Протекающие процессы
150-380	$2 \text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{AlPO}_4$ (криптокрист.) + $3\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} + 5\text{H}_2\text{O}$ $2 \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
380-600	$\text{Al}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3 \rightarrow 2 \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (В) + $3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (В) $\rightarrow$ $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (А) [ $4 \text{Al}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ] $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{AlPO}_4 \rightarrow 2\text{BPO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$
С 900	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{AlPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3 \rightarrow 4 \text{AlPO}_4 + 4 \text{P}_2\text{O}_5$
Свыше 1300	$2\text{AlPO}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$

При сравнении АБФС с традиционной алюмофосфатной связкой установлено, что наблюдается изменение температурной области существования аморфной фазы. В интервале 600-1300 °С аморфная фаза отсутствует, процессы дегидратации протекают быстро и заканчиваются при более низких температурах, введение  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к понижению температуры конденсации фосфатов, возрастает устойчивость циклометафосфатов. В конечном составе продукта, кроме ортофосфата алюминия и оксида алюминия, наблюдается ортофосфат бора.

Для получения корундовых материалов, спекающихся при пониженных температурах, нами были предложены добавки алюминатного типа.

В качестве низкотемпературных спекающих добавок использовали: нитрат алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), боксит, формиат алюминия ( $\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), борат алюминия ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

Процесс разложения добавок протекает в несколько стадий, важнейшими из них являются: удаление физически связанной воды, выделение кристаллизационной воды, разложение собственно соединения (табл. 2).

Данные виды добавок по окончании разложения дают высокоактивный оксид алюминия, способствующий протеканию твердофазовых процессов и не нарушающий однородности конечных продуктов. Растянutosть процесса перестройки вещества в некотором температурном интервале позволяет поддерживать  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в активном состоянии до начала процесса спекания.

В результате разложения вещества выделяется определенное количество газообразных продуктов, которое оказывает существенное влияние на структуру формирующегося композиционного материала.

Таблица 2

Температурные интервалы разложения алюминиевых добавок

Вид добавки	Интервал разложения, °С		Происходящие процессы	Объем газов, л, на 1г добавки
	без механ. активации	после механ. активации		
Нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50-75	40,5-102	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,81
	75-143		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	
	150-240	102-179	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	
		180-223	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \longrightarrow \text{Al}(\text{NO}_2)_3 + 3\text{O}$ $2\text{Al}(\text{NO}_2)_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{NO} + 3\text{NO}_2$	
Формиат алюминия $\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	160-295	-	$\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{HCOO})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,78
	355-480	-	$2\text{Al}(\text{HCOO})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	
Борат алюминия $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80-235	-	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,4
	275-490	-	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \longrightarrow$ частичное отщепление $\text{B}_2\text{O}_3$	
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$	290-492	-	$\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$	0,43
	505-531	-	$2\text{AlOOH} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
	560-650	-	$2\text{AlOOH} \longrightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
	850-950	-	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Боксит	240-450	-	$\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$	менее 0,43
			$2\text{AlOOH} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
			$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$	
			$\text{AlOOH} \longrightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	

Более подробно нами были рассмотрены термические превращения кристаллогидрата нитрата алюминия.

Трибохимическая обработка соединений алюминия приводит к образованию структурных и химических дефектов, в результате которых разложение добавок начинается в процессе механического активирования. При механическом воздействии связи в кристаллической структуре постепенно ослабевают, что приводит к некоторому снижению температуры начала отщепления воды и температуры максимума эффекта (табл. 3).



Температурные интервалы стадий разложения  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 

Стадия разложения	Температурный интервал/температура максимума, °С, при длительности механоактивации, мин			
	0	15	30	60
Первичная дегидратация	56,8-95,4 / 89,4	47,4-100 / 89,8	40,5-102 / 88,0	41-100 / 87,7
Вторичная дегидратация	101-193 /	104-181 /	102-179 /	100-169 /
Превращение нитрат → нитрит	162,6	160,9	160,4	158,5
Денитрация	193-442 /	182-268 /	180-223 /	171-217 /
	212,0	206,5 270-368 / 295,5	211,1 226-376 / 295,2	211,3 218-349 / 293,2

С увеличением времени механоактивации температура процессов снижается, наблюдается двухстадийный процесс денитрации, причем денитрация начинается до окончания дегидратации. Одной из причин активирования корунда в присутствии нитрата алюминия можно считать образование в обычных условиях гиббсита ( $Al(OH)_3$ ), что подтверждается качественным рентгенофазовым анализом. Возможно, что в результате механического воздействия протекает частичная поверхностная гидратация исходного корунда кристаллогидратной водой нитрата алюминия:



Аналогичные процессы протекают и при использовании других алюминатных добавок.

В результате механоактивации изменяется способность твердых веществ к спеканию. В связи с этим представляло интерес изучить кинетику спекания корундового порошка в присутствии алюминатных добавок. Спекание корундового порошка изучали двумя методами: по уплотнению и по уплотнению по методике Гропянова, используя уравнение:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_\infty} + \frac{1}{c_\infty K_T \tau}, \text{ где} \quad (1)$$

$c_\infty$  - степень уплотнения, предельно достижимая при данных условиях;  $K_T$  — изотермическая константа скорости спекания;  $\tau$  - время обжига, с.

Зависимости, построенные в координатах данного уравнения, представлены на рисунке 2.

С ростом температуры обжига скорость спекания увеличивается, что связано с ускорением диффузионных процессов. Во время механохимической обработки происходит изменение кристаллической структуры с образованием аморфизованных поверхностных слоев с высокой активностью, поэтому даже кратковременная обработка приводит к увеличению изотермической константы скорости в 1,2 — 1,7 раз, а одновременное введение добавок — более, чем на порядок (табл. 4).

С ростом констант наблюдается существенное снижение эффективной энергии активации (с 410 до 290-270 кДж/моль). Наиболее целесообразно использование спекающих добавок в области низких температур, где наблюдается интенсивный рост степени уплотнения. Оптимальное время механохимической обработки лежит в интервале 5-10 мин. Дальнейшее увеличение времени не приводит к значительному росту степени уплотнения и не является целесообразным (рис. 3).

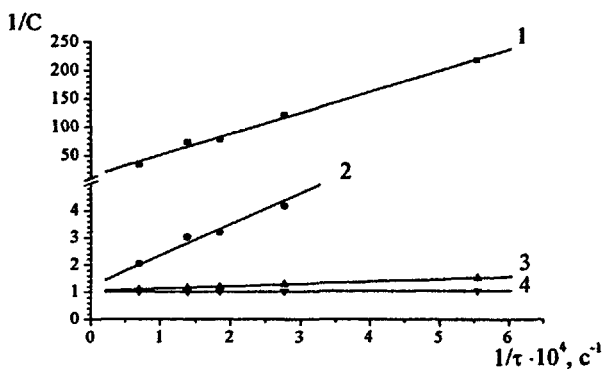


Рис.2 Зависимости  $1/C \approx f(1/\tau)$  для процесса спекания корундового порошка без механоактивации. Температура обжига,  $^{\circ}\text{C}$ :  
1 - 1300; 2 - 1450; 3 - 1600; 4 - 1750

Таблица 4  
Кинетические параметры процесса спекания корундового порошка с добавками

Добавка	Тип обработки	Константа скорости спекания $K_r \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ (по уплотнению) $T = 1300^{\circ}\text{C}$	Предельно достижимая степень уплотнения, $C_{\infty}$	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль (по уплотнению)	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль (по упрочнению)
-	-	0,11	0,19	$410 \pm 20$ (460 - 490)*	
-	Механо-активация 5 мин	0,16	0,57	$390 \pm 10$	$340 \pm 10$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		5,7	0,74	$340 \pm 20$	$290 \pm 30$
Боксит		3,8	0,83	$270 \pm 30$	$280 \pm 20$
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		2,0	0,87	$290 \pm 20$	$260 \pm 30$

\* по литературным данным

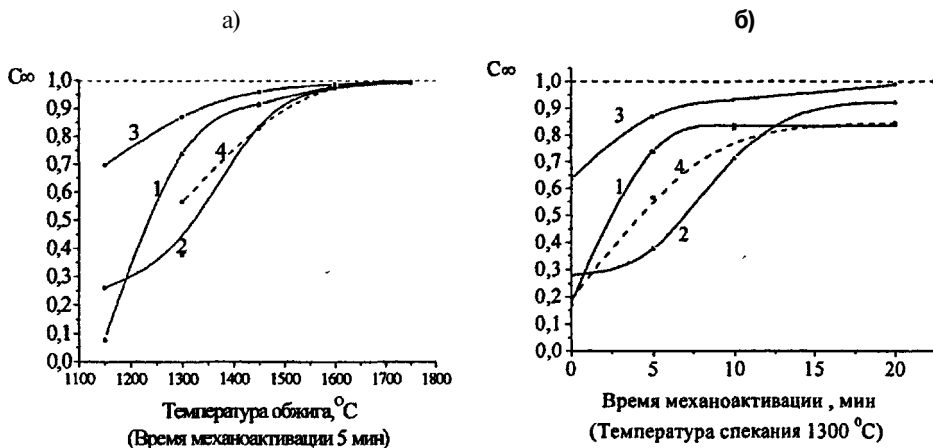


Рис. 3. Влияние температуры обжига (а) и времени механоактивации (б) на степень уплотнения спекаемого корундового материала в присутствии нитрата алюминия (1), боксита (2), бора алюминия (3) и бездобавок (4)

При изотермическом спекании упрочнение дисперсных корундовых масс подчиняется уравнению:

$$\sigma_{\text{разр}} = k \cdot t^n \quad (2)$$

Приведенный степенной одночлен позволяет анализировать влияние только одного фактора - собственно спекания. Использование химических связей приводит к существенному дополнительно упрочнению конгломерата за счет их взаимодействия с наполнителем. Поэтому нами было предложено следующее уравнение:

$$\sigma_{\text{разр}} = k \cdot t^n + \chi \cdot t^m, \text{ где} \quad (3)$$

$\chi$  и  $m$  - коэффициенты, зависящие от условий протекания процесса и определяющие вклад химического фактора в Упрочнение спекаемого материала.

Для определения этих коэффициентов нами была разработана модель и программа расчета с помощью пакета MathCAD 2001. На рис. 4 показан порядок обработки экспериментальных результатов.

После блока решений уравнений дается матрица расчетных значений прочности  $\sigma$ , которая позволяет сопоставить их с экспериментальными данными, а значит, оценить адекватность модели.

Согласно предложенной модели, в области 900-1100 °C (рис. 5) прочность формирующегося конгломерата обеспечивается, главным образом, за счет химического действия связующего; роль физического упрочнения очень мала. При 1300 °C для механоактивированного корунда вклады химического и физического упрочнения сопоставимы, а при более высоких температурах (1450-1600 °C) определяющим является фактор собственно спекания. Линии отображают расчет по предложенной модели, точки соответствуют экспериментальным данным.

n := 01

m := 01

K := 1

X := 1

Given

$$K \cdot 600^n + X \cdot 600^m = 36.4$$

$$K \cdot 900^n + X \cdot 900^m = 38.5$$

$$K \cdot 1800^n + X \cdot 1800^m = 45.2$$

$$K \cdot 2700^n + X \cdot 2700^m = 49.0$$

$$K \cdot 3600^n + X \cdot 3600^m = 51.9$$

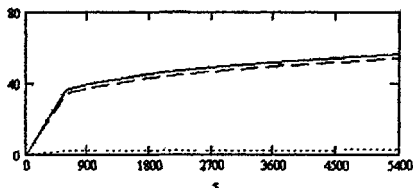
$$K \cdot 5400^n + X \cdot 5400^m = 56.1$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 35.914 \\ 38.989 \\ 44.886 \\ 48.752 \\ 51.701 \\ 56.17 \end{pmatrix}$$

$$\text{Minerr} (n, m, K, X) = \begin{pmatrix} 0.063 \\ 0.211 \\ 1.404 \\ 8.768 \end{pmatrix} \begin{matrix} \sigma \\ \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \text{---} \end{matrix}$$

$$\tau := \begin{pmatrix} 0 \\ 600 \\ 900 \\ 1800 \\ 2700 \\ 3600 \\ 5400 \end{pmatrix}$$

i := 0..6



$$\sigma_i := 1.404 \cdot (\tau_i)^{0.063} + 8.768 \cdot (\tau_i)^{0.211}$$

$$\sigma_{1i} := 1.404 \cdot (\tau_i)^{0.063}$$

$$\sigma_{2i} := 8.768 \cdot (\tau_i)^{0.211}$$

Рис. 4. Протокол моделирования процесса спекания корундового порошка с АБФС

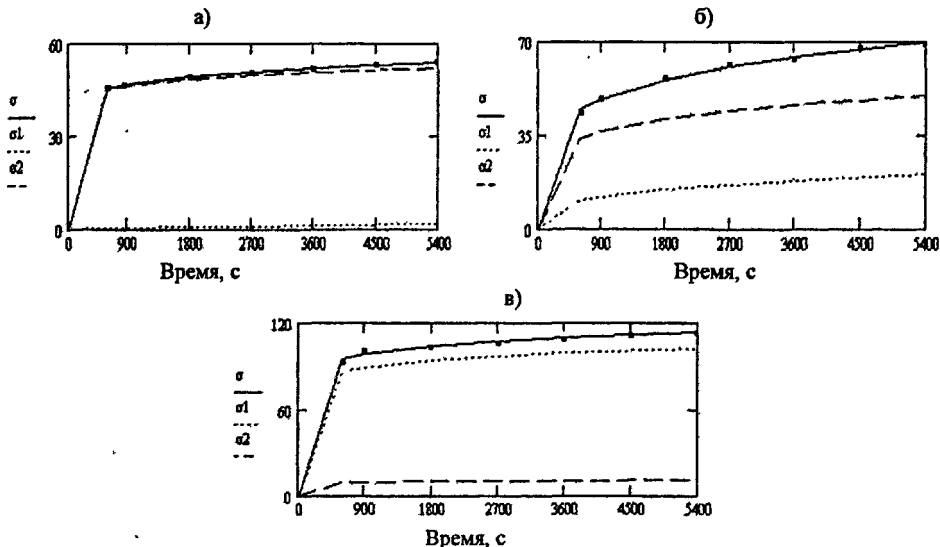


Рис 5. Результаты моделирования процесса спекания активированного корундового порошка с АБФС при температуре, °С: а - 900, б - 1300, в - 1600

Были проанализированы полученные кинетические параметры (табл. 5). С повышением температуры константа скорости спекания увеличивается. Величина коэффициента  $n$  в интервале 1300-1600 °С соответствует механизму объемной диффузии, сочетающейся с активным перемещением частиц по поверхности.

Таблица 5  
Кинетические параметры процесса спекания корундового порошка с АБФС в различных условиях

Кинетические параметры	КП+ АБФС	КП <sub>ма</sub> + АБФС					(КП+ АБФС) <sub>ма</sub>	(КП+ АБФС) <sub>то</sub> <sub>ма</sub>
		Температура обжига, °С						
	1300	900	1100	1300	1450	1600	1300	1300
K	0,287	7,9·10 <sup>-4</sup>	0,035	1,51	15,9	52,3	1,40	6,57
$\chi$	23,5	29,7	29,6	11,1	1,27	5,19	8,77	6,63
n	0,026	0,881	0,177	0,302	0,182	0,078	0,063	0,230
m	0,088	0,065	0,074	0,174	0,228	0,086	0,211	0,190

\* подстрочные индексы "ма" и "то" — механоактивированный и термообработанный материал.

Аналогичные расчеты были проведены для материалов, модифицированных спекающими алюминатными добавками нитрата алюминия, боксита, бората алюминия (табл. 6).

Таблица 6  
Кинетические параметры процесса спекания корундового порошка с АБФС с добавкой нитрата алюминия 3%

Кинетические параметры	Механоактивация смеси КП+ Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O					Смешение	Механоактивация смеси КП+ Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + АБФС
	Температура обжига, °С						
	900	1100	1300	1450	1600	1300	1300
K	5,97·10 <sup>-4</sup>	0,262	2,67	18,4	45,7	2,28	3,86
$\chi$	29,4	19,8	12,3	1,71	0,86	16,0	3,105
n	0,896	0,524	0,320	0,183	0,085	0,103	0,347
m	0,023	0,115	0,130	0,206	0,329	0,102	0,075

Предложенный метод расчета кинетических параметров более полно характеризует процессы, происходящие при формировании структуры материала в ходе температурной обработки.

Выполненные исследования позволили более обоснованно подойти к разработке плотных и пористых корундовых огнеупорных материалов с использованием АБФС, имеющих температуру спекания около 1300 °С. Оптимальное время механохимической обработки при получении плотных материалов составляет 30 мин.

Возрастание прочности при повышении количества связующего связано с тем, что при обжиге идет взаимодействие АБФС с  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием фосфатов алюминия, которые объединяют частицы корунда в единый

конгломерат, обладающий достаточной прочностью. Оптимальное содержание связующего составляет 10 %.

Использование добавок, при разложении которых выделяется значительное количество газообразных веществ (нитрат алюминия, формиат алюминия), приводит лишь к незначительному улучшению технических свойств, в то время как введение боксита даже при простом смешении с корундом способствует повышению прочности и уменьшению пористости. Механоактивация с последующим добавлением АБФС позволяет существенно улучшить все показатели.

Выделение значительных объемов газообразных продуктов менее опасно для пористых полидисперсных систем, в которых существуют поры различных размеров, в том числе и достаточно крупные, позволяющие демпферировать выделение газов. В тонкодисперсных порошках прочность конгломерата формируется за счет огромного числа точечных контактов между частицами; крупные поры отсутствуют. Выделяющиеся в больших количествах газы могут приводить к разрыву части контактов, которые впоследствии уже не восстанавливаются или восстанавливаются лишь частично. По этой причине положительное влияние механоактивации при использовании нитрата алюминия и формиата алюминия проявляется слабо.

Разработан оптимальный состав плотных корундовых материалов с содержанием боксита 3-5 %, вводимого в процессе механоактивации (табл. 10).

При изучении пористых корундовых композитов в качестве модифицирующих добавок использовали нитрат алюминия и боксит, АБФС (12 %), в роли выгорающей добавки - муку (5 %).

Для получения равномерной пористой структуры необходимы смеси, приближающиеся к монофракционным. На примере фракций 5-50 и 20-120 мкм было показано, что в процессе используемой кратковременной механоактивации существенного изменения гранулометрического состава не происходит.

Оптимальные результаты были получены при введении нитрата алюминия в количестве 1-3 % (табл. 7) как при использовании механоактивации, так и при простом смешении. Дальнейшее увеличение его содержания приводит к падению прочности и резкому увеличению пористости, что связано с ростом объема выделяющихся газов при разложении данной добавки.

Введение в качестве модифицирующей добавки боксита не приводит к значительному росту пористости, т.к. разложение боксита сопровождается выделением небольшого количества газов (табл. 2).

Таким образом, для получения пористых корундовых материалов целесообразно использовать добавку нитрата алюминия в количестве 1-3 %.

Нами была предпринята попытка получения качественных плотных и пористых корундовых материалов с использованием боя высокоглиноземистых изделий.

Таблица 7

Влияние введения добавок на свойства пористых корундовых материалов

Способ приготовления	Вид добавки	Количество добавки, %	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
простое смешение		0	41,0±0,7	10±2
		1	42,5±0,8	15±1
		2	42,0±0,5	19±4
		3	42,0±1,1	13±1
		4	46,3±1,9	8±2
		5*	46,5±0,8	7±1
		7*	54,0±1,0	2±1
механоактивация сырьевой смеси	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0	44,6±0,6	15±1
		0,5	50,1±0,7	26±1
		1	47,3±1,0	33±1
		1,5	48,4±0,8	33±1
		2	43,3±0,7	30±2
		3	44,9±0,5	23±1
		5*	45,5±1,0	11±1
		7*	54,8±1,1	4±1
механоактивация сырьевой смеси	боксит	1	44,2±0,5	17±1
		2	45,3±0,6	16±2
		3	45,8±0,8	15±1
		4	46,0±0,6	13±2
		5	46,5±0,8	12±2
		7	47,0±0,9	10±1

\* - вспучивание образцов с данным количеством добавки

По данным Стрелова о влиянии гранулометрического состава шихты на насыпную массу порошков различного зернового состава был выбран локальный участок исследования. Методом математического планирования эксперимента были определены рациональные зерновые составы шихты: для плотных конгломератов содержание боя находится в пределах 20-30 % и до 50 % для пористых материалов.

Таблица 8

Влияние количества вводимого АБФС на свойства образцов без добавок

Способ приготовления	Количество АБФС, %	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
простое смешение	7	28,0±0,3	8±1
	8	27,3±0,2	11±1
	9	26,2±0,5	16±1
	10	26,4±0,2	14±1
	11	25,6±0,3	16±1
	12	24,1±0,2	19±1
механоактивация сырьевой смеси	7	19,6±0,3	62±1
	8	19,5±0,2	63±1
	9	19,0±0,3	64±1
	10	19,0±0,4	64±1
	11	25,7±0,3	50±1
	12	26,1±0,2	45±1

Оптимальное содержание АБФС составляет 7-10 % (табл. 8). Аналогичные зависимости были получены при введении боксита и нитрата алюминия.

Изучена зависимость свойств корундовых материалов с боем от содержания добавок, вводимых в процессе механоактивации (табл. 9).

Таблица 9

Влияние введения добавок на свойства плотных корундовых материалов с боем (20%)

Вид добавки	Количество добавки, %	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0	19,6±0,7	62±3
	1	19,3±0,6	72±4
	2,5	21,0±0,7	47±3
	4	23,9±0,5	45±5
	7	25,7±0,6	41±5
Боксит	1	19,5±0,5	65±3
	2,5	19,6±0,7	68±5
	4	19,2±0,6	74±4
	7	18,7±0,7	78±6

В таблице 10 приведены свойства материалов оптимальных составов. При получении пористых корундовых изделий механохимическая активация дает меньший эффект по сравнению с плотными материалами, однако введение добавок позволяет улучшить их свойства.

Таблица 10

Оптимальные составы композиционных корундовых материалов

Вид материала		Предел прочности при сжатии, МПа	Пористость открытая, %	Термостойкость, циклы
Плотные корундовые		87	22	47
Пористые корундовые	без мех. активации	12-19	42	-
	с мех. активацией	25-32	48-50	-
Плотные корундовые с боем (20%) с мех. активацией	боксит 7%	81-83	19	Более 40 (остаточная прочность 24 МПа)
	нитрат алюминия 1%	71-83	19	30
Пористые корундовые с боем (50%) без мех. активации	Фракция 20-120 мкм	нитрат алюминия 2-5%	15-19	47-48
		нитрат алюминия 3-5%	15-18	50
	Фракция 5-50 мкм	боксит 2-4%	14-19	46-49



Основные результаты работы:

1. Исследовано алюмоборфосфатное связующее физико-химическими методами в диапазоне температур 20-1600 °С, установлен фазовый состав материала, отмечены пониженная температура поликонденсации фосфатов, по сравнению с традиционными алюмофосфатными связками, высокая устойчивость циклометафосфатов, меньшая устойчивость гидрофосфатов.

2. Обосновано введение модифицирующих добавок алюминатного состава в ходе трибохимической обработки при получении корундовых материалов. Установлено, что в результате механоактивации наблюдается снижение температуры процессов разложения добавок. Механохимические процессы, протекающие в системе  $Al_2O_3$  - легкоразлагающаяся алюминатная добавка позволяют активировать поверхность инертного в обычных условиях корунда.

3. Получены данные по кинетике активированного спекания корунда с добавками двумя методами: по уплотнению и упрочнению. Предложена математическая модель для расчета кинетики процесса спекания, позволяющая учитывать химический фактор в образовании спеченной структуры композиционного материала. Использование алюминатных добавок в совокупности с механоактивацией позволяет снизить эффективную энергию активации с 490 кДж/моль до 260-290 кДж/моль с одновременным уменьшением температуры спекания с 1700 до 1300 °С. Показана адекватность предложенной кинетической модели.

4. Разработаны плотные и пористые корундовые материалы, модифицированные алюминатными добавками в ходе трибохимической обработки, отвечающие требованиям действующих нормативных документов. Обосновано использование различных добавок в зависимости от вида получаемого материала.

5. Предложен способ утилизации отходов огнеупорного производства в плотные и пористые корундовые материалы. Содержание боя в плотных материалах может достигать 20-30 %, а в пористых - 50 %. Полученные материалы соответствуют действующим нормативным требованиям на данные виды продукции.

#### **Основной материал диссертации изложен в следующих работах:**

1. Филатова Н.В., Комлев В.Г. Оценка термической стойкости огнеупоров на фосфатных связках // Сб. статей «Успехи в химии и химической технологии». - М.: РХТУ, 2002. - С. 107 - 109.

2. Филатова Н.В., Архипова С.А., Егорова Ю.Н., Комлева Г.П., Косенко Н.Ф. Разработка составов корундовых огнеупоров с участием лома изделий // Сб. статей «Успехи в химии и химической технологии». - М.: РХТУ, 2003. - С. 92-95.

3. Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Фукина Т.А. Исследование алюмоборфосфатного связующего методом ИК-спектроскопии // Сб. статей «Новые химические технологии: производство и применение». - Пенза, 2003. - С. 67 - 69.

4. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Смирнова М.А., Лысов С.А. Использование боя корундовых изделий в производстве огнеупоров // Экология и промышленность России. - 2004. - № 4. — С. 12 - 13.

5. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Денисова О.П. Механоактивированное разложение нитрата алюминия // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. - 2004. - Т. 47. - № 3. - С. 74 - 76.

6. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Фукина Т.А. Термические превращения алюмоборфосфатного связующего // Неорганические материалы. — 2004. - № 10. — С.

7. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Денисова О.П. Моделирование процессов изотермического спекания корундовых материалов на химической связке // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. - 2004. - Т. 47 - № 7. - С. 113 - 116.

8. Филатова Н.В., Комлев В.Г. Легковесные огнеупоры на основе корунда // Междунар. студ. конф. «Фундаментальные науки - специалисту нового века»: Тез. докл. Иваново, 2002. - С. 126 - 127.

9. Филатова Н.В., Хотенова Е.В., Щипалов Ю.К., Косенко Н.Ф. Использование алюмоборфосфатного концентрата для утилизации боя корундовых изделий // II Всеросс. науч. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»: Тез. докл. Томск, 2002. — С. 169.

10. Перов Р.А., Фукина Т.А., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф. О кинетическом поведении корунда, активированного трибохимической обработкой // VI Всеросс. науч.-практ. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке»: Тез. докл. Томск, 2003. - С. 26.

11. Косенко Н.Ф., Смирнова М.А., Филатова Н.В. Модифицирование корундовых материалов с помощью трибохимической обработки // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. Секция В. Материалы и нанотехнологии. Т. 3. Казань, 2003. - С. 430.

12. Филатова Н.В., Косенко Н.Ф. Разработка модифицированных корундовых материалов // Всеросс. науч. конф. «Молодые женщины в науке»: Тез. докл. Иваново, 2004. - С. 317.

13. Филатова Н.В., Смирнова М.А., Косенко Н.Ф., Денисова О.П. Конкурентное трибохимическое модифицирование оксида алюминия для получения корундовых материалов // X Межд. науч.-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии - 2004»: Тез. докл. Волгоград, 2004. - С. 17.

14. Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Денисова О.П. Моделирование процесса спекания активированных корундовых материалов на химической связке // Межд. науч. конф. «Энерго - ресурсосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные производства»: Тез. докл. Иваново, 2004. - С. 65.

15. Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Денисова О.П. Кинетика активированного спекания корунда // III Межд. науч. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации»: Тез. докл. Иваново, 2004. - С. 55.

Подписано в печать 12.11.04 г. Усл. п. л. 1.17 Уч. изд. л. 1.29  
Формат 60×84 1/16. Тираж 80 экз. Заказ 109

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» адрес: 153000, г. Иваново, пр-т Ф. Энгельса, д.7

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов  
ГОУВПО «ИГХТУ».

**№23255**