

FRI-21-P-CT(R)-12

THE IMPACT OF RAW MATERIALS ON THE PROPERTIES ALUMOMAGNESIUM
SPINEL OBTAINED BY SINTERING

Olena Karasyk, Viktor Goleus, Tsvetan Dimitrov, Alina Korolenko

ВЛИЯНИЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА
АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ СПЕКАНИЕМ

Елена Карасик

Украинский государственный химико-технологический университет
Кафедра керамики и стекла
E-mail: karalvit@rambler.ru

Виктор Голеус

Украинский государственный химико-технологический университет
Кафедра керамики и стекла
E-mail: holvik22@gmail.com

Цветан Димитров

Русенски университет "Ангел Кънчев" Филиал Разград
E-mail: tz_dimitrov@abv.bg

Алина Короленко

Украинский государственный химико-технологический университет
Кафедра керамики и стекла

The impact of raw materials on the properties alumomagnesium spinel obtained by sintering. Study of the thermodynamic probability of formation alumomagnesium spinel as a result of the various reactions. The influence of the nature of raw materials the basic properties of the experimental spinels, obtained by the method of sintering. The obtained mathematical models describing the dependence of properties from heat treatment. The analysis of additives that reduce the temperature of formation of spinel.

Key words: Alumomagnesium spinel, method of sintering, mathematical models, properties

ВВЕДЕНИЕ

Алюмомагнезиальная шпинель является уникальным материалом, способным устойчиво работать в агрессивных средах при высоких температурах. Благодаря сочетанию таких свойств как шлакостойкость, термостойкость и исключительная механическая прочность при высоких температурах целесообразность использования алюмомагнезиальной шпинели растет с каждым днем, поэтому можно ожидать увеличения использования обоих видов «чистой» шпинели: и с большим содержанием MgO, и с большим содержанием Al₂O₃, то есть шпинели, в которой в качестве сопутствующей фазы содержится MgO или Al₂O₃ соответственно [1].

В качестве сырья для производства шпинели используют оксид магния (MgO) или магнезит (периклаз) и глинозем. Плотнospеченная шпинель обладает высокими значениями механических свойств: предел прочности при сжатии – до 2000 МПа, при растяжении до 150 МПа, а при изгибе – 120-150 МПа, коэффициент Пуассона – 0,29 [2] и может выдерживать высокие температуры и большие нагрузки, не разрушаясь.

На основе различных видов шпинельных (алюмомагнезиальных) материалов производят современные огнеупоры, отличающиеся:

- содержанием глинозема;

- дисперсности шпинельной составляющей;
- способа получения шпинели;
- вида исходного сырья;
- реактивной способности [3].

Шпинельная керамика находит широкое применение при изготовлении защитных чехлов термпар, тиглей для плавки металлов, сплавов лопаток турбин. Ее широко используют при изготовлении высокотемпературных датчиков в авиационных газотурбинных двигателях. Шпинель может использоваться для производства прозрачных поликристаллических материалов [4, 5].

ИЗЛОЖЕНИЕ

В работе исследовали термодинамическую вероятность образования алюмомагнезиальной шпинели при прохождении различных реакций (рис. 1). Установлено, что реакция образования шпинели из оксидов в твердом состоянии относится к мало изотермическим с $\Delta H_{298} = -18,9$ кДж/моль и поэтому не может заметно влиять на кинетику процесса реакции. Она термодинамически возможна даже при 25°C. Соответственно, реакции образования шпинели необходимо добавить энергии для преодоления активационного барьера и обеспечить процесс диффузии. Температура начала образования шпинели существенно зависит от степени активности исходного компонента [6].

Начальная стадия ее образования начинается при 400°C. С $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ твердофазная реакция образования шпинели начинается при 654°C, а с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - при 800°C. В изделиях из плавленного и спеченного периклазового порошка и технического глинозема шпинель начинает образовываться при температурах 600-900°C, заканчивается ее образование при 1500-1750°C, что сопровождается увеличением объема $\Delta V = + 8\%$ [6].

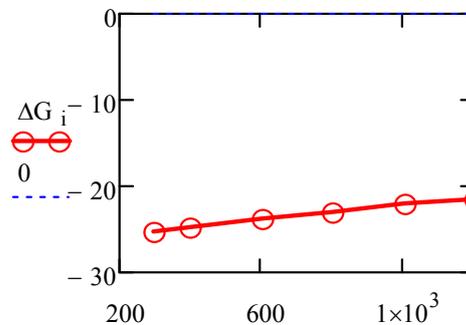
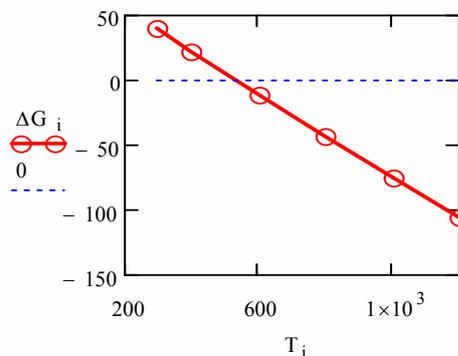
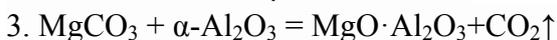
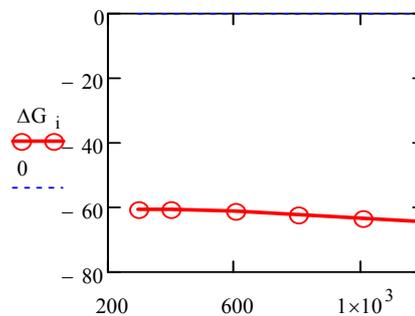
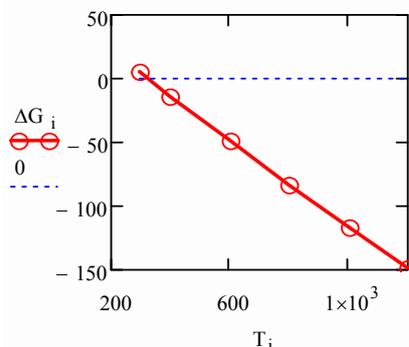
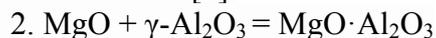
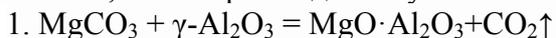


Рис. 1 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций 1-4

Для проведения исследований в работе использовали следующие сырьевые материалы: оксид магния (марка «чда»), периклаз (96% MgO), α -глинозем (марка ALOEX-33), γ -глинозем (марка Г-0), из которых готовили помолом в шаровой мельнице композиционные смеси с соотношениями $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}$ как 1:1, 1:2 и 2:1 соответственно. Опытные образцы формовали двухступенчатым полусухим прессованием, сушили на воздухе, после чего

обжигали при температуре 1400°C в течение 1 часа. На обожженных образцах определяли линейную усадку (рис. 2), водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность.

Установлено, что в общем зависимости указанных свойств от состава композиции и вида сырьевого материала, носят экстремальный характер. Только для композиционных смесей на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ значения усадки с увеличением оксида алюминия монотонно снижаются. Для образцов на базе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наибольшая усадка наблюдается при наличии максимального количества оксида магния. Однако ни в одном приведенном случае не происходит расширение образцов, которое должно сопровождать образования шпинельной фазы. Значения водопоглощения и открытой пористости образцов составляют соответственно ~6% и ~14%.

Следует отметить, что увеличение времени изотермической выдержки образцов до 5 часов приводит к уплотнению исследуемых материалов. Так, образцы с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и периклаза в соотношениях 1:1 и 2:1 имеют плотность близкую к теоретической, которая составляет 3,75 и 3,70 г/см³, значение водопоглощения таких материалов практически приближается к нулю.

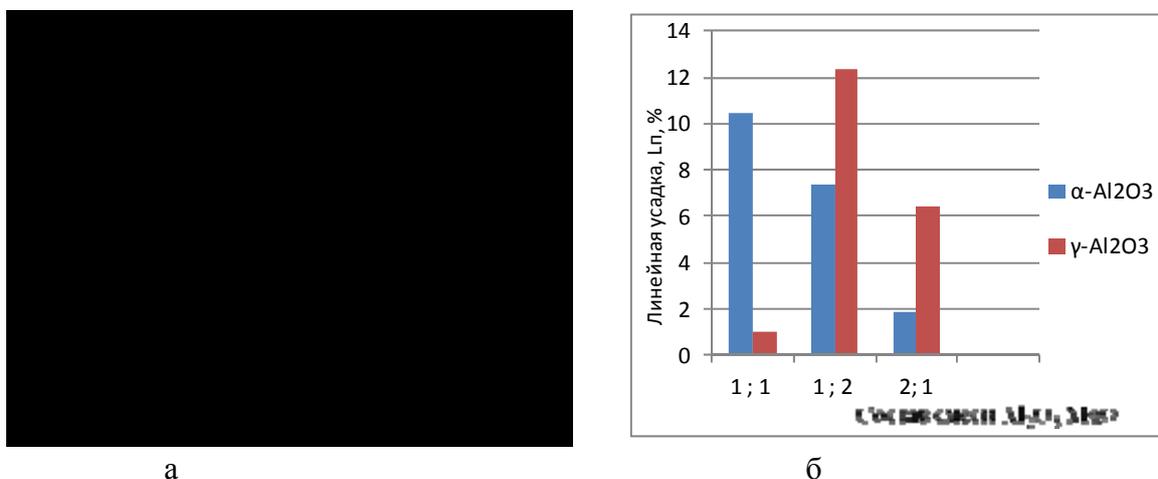


Рис. 2 – Зависимость линейной усадки образцов от состава композиционной смеси, где MgO: а – периклаз (96% MgO); б – оксид магния (марка «чда»)

После обработки экспериментальных данных получены адекватные уравнения регрессии, которые показывают, что усадка и плотность образцов зависят как от температуры, так и от времени изотермической выдержки при обжиге, в то время как в большинстве случаев на значения пористости и водопоглощения исследуемых материалов определяющее значение оказывает непосредственно температура обжига.

Для полученных материалов на базе композиционной смеси «периклаз: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ » был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого (рис. 3) свидетельствуют о том, что основной кристаллической фазой образцов, обожженных в течение 1 и 5 часов является алюмомагнезиальная шпинель. Причем ее количество постепенно растет с увеличением продолжительности обжига, т.е., необходимо констатировать, что количество образующейся шпинельной фазы зависит не столько от температуры обжига, сколько от длительности самого обжига.

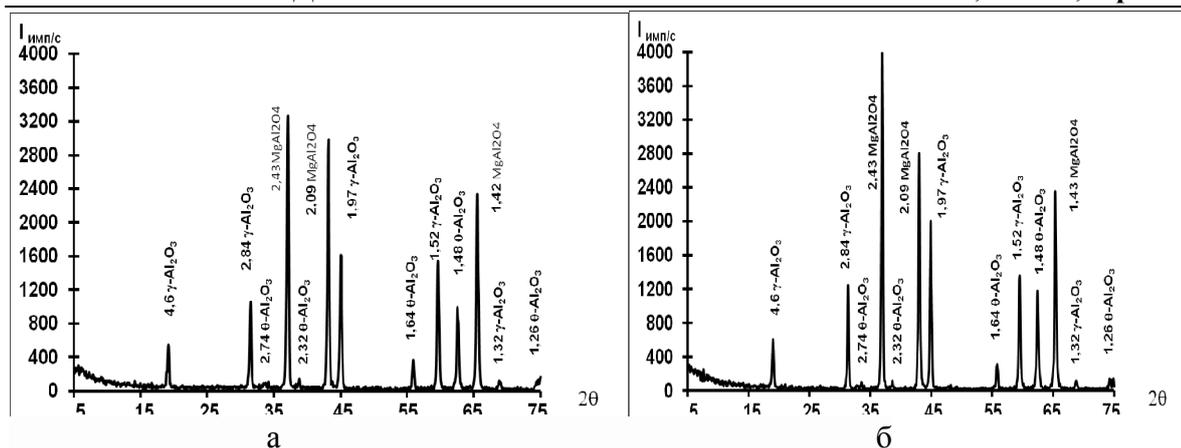


Рис. 3 – Рентгенофазовый анализ материалов на базе композиционной смеси «периклаз:α-Al₂O₃» термообработанных при температуре 1400°C с изотермической выдержкой: а – 1 час; б – 5 часов

Таким образом, на базе композиционной смеси «периклаз:α-Al₂O₃ = 1:1» получен материал, основной кристаллической фазой которого является алюмомагнезиальная шпинель и который характеризуется следующими свойствами: пористость - 2,1-3,2%, водопоглощение - 0,6-0,8%, кажущаяся плотность - 3,75-3,87 г/см³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлена термодинамическая вероятность образования алюмомагнезиальной шпинели при прохождении различных реакций. Отмечается, что ее образование из оксидов в твердом состоянии термодинамически возможно даже при 25°C.

Исследовано влияние состава композиционных смесей, вида исходных сырьевых материалов и температурно-временного режима обжига на возможность получения алюмомагнезиальной шпинели и свойства керамических изделий на ее основе.

Рентгенофазовым анализом доказано, что разработаны материалы, основной кристаллической фазой которых является алюмомагнезиальная шпинель. Опытные керамические образцы при этом характеризуются следующими свойствами: пористость - 2,1-3,2%, водопоглощение - 0,6-0,8%, кажущаяся плотность - 3,75-3,87 г/см³.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хорошавин Л.Б. Магнезиальные огнеупоры /Л.Б. Хорошавин, В.А. Кононов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001.- 290 с.
- [2] Бокунов В.С. Керамика из высокоогнеупорных окислов: учеб. пособие / В.С. Бокунов, В.Л. Балкевич [и др.] - М.: Металургия, 1997.- 304 с.
- [3] Кашеев И.Д. Химическая технология огнеупоров/ И.Д. Кашеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007.-752 с.
- [4] Bradt R.C. Алюмомагнезиальная шпинель – наиболее привлекательный огнеупорный материал/ R.C. Bradt //Новые огнеупоры. – 2005, №5. – С.61-64.
- [5] Белых Г.И. Структурные и механические свойства оптической керамики из магний-алюминиевой шпинели/ И.Г. Белых, В.Т. Грицына, Л.В. Удалова //Новые огнеупоры. -2003. - №5. –С.101-107
- [6] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции/ Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 359 с.

Для контактов:

К.т.н., доцент Карасик Елена, Кафедра химической технологии керамики и стекла, Украинский государственный химико - технологический университет (г. Днепропетровск), тел. (099)202-60-38, karalvit@rambler.ru

Д.т.н., профессор Голеус Виктор, Кафедра химической технологии керамики и стекла, Украинский государственный химико-технологический университет (г.Днепропетровск), holvik22@gmail.com