ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ КРЕМНЕЗЕМА И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА (УДП)

В.А. Марков, К.Е. Нефедов, Ю.Н. Антуфьев *(г. Барнаул, Россия)*

Для установления механизма влияния микродобавок УДП на формирование структуры и свойств жидкостекольных смесей при воздействии на них высоких температур применялся дифференциально-термический, термогравиметрический и рентгеноструктурный анализ.

В ходе анализа дериватографом автоматически регистрировались четыре параметра: подъем температуры (Т), термогравиметрия или потеря веса образца (ТГ), скорость изменения веса (интенсивность деструкции – ДТГ) и дифференциально-термический анализ (изменение энтальпии – ДТА). Периоды деструкции выражены в виде ступеней на кривой ТГ, максимальной интенсивности разложения – в виде пиков на кривой ДТГ. Величина площади между кривой ДТА и ее нулевой линией дает представление о величине теплового эффекта, а направление отклонения кривой указывает на эндо- или экзотермический характер эффекта.

Анализ дериватограммы УДП свидетельствует, что при нагреве образца от 0 до 420 ^{o}C не происходит практически никаких изменений на кривых ДТА и ДТГ, что объясняется высокой устойчивостью УДП к процессу окисления в данном температурном интервале. При нагреве УДП до более высоких температур происходит его окисление с выделением CO и CO_2, этот процесс интенсифицируется с увеличением температуры.

Для определения влияния содержания УДП на формирование свойств жидкого стекла при высоких температурах проводили дериватографические исследования образцов композиций из жидкого стекла с различным содержанием УДП (рисунок 1, 2).

На дериватограмме композиции из жидкого стекла и УДП в соотношении 9:1, на кривой ДТА (рисунок 1) имеется эндотермический эффект в районе 60-300 ^{o}C соответствующий удалению свободной влаги из данной композиции, процессам коагуляции и поликонденсации жидкостекольного связующего, в результате чего наноразмерные частицы УДП зажимаются и прочно удерживаются в пористой структуре кремнегеля чем повышают термостойкость связующей композиции, а также удалению адсорбированной влаги из структуры дисиликата натрия и дегидратации кремнегеля. Исходя из физико-химических свойств УДП и структуры кремнегеля, можно заключить, что в процессе образования соединений внедрений участвуют материалы с развитой поверхностью и сопоставимыми по размерам (наноразмерными) частицами, что должно способствовать интенсификации процессов взаимодействия между компонентами жидкостекольного связующего и его композиций с УДП при нагревании. Кроме того, формируется структурированная смесь с концентраторами напряжений в виде наноразмерных термостойких частиц УДП, что должно способствовать снижению степени спекаемости жидкостекольного связующего при нагреве и повлечь снижение когезионной прочности связующей композиции. В результате процессов удаления свободной адсорбированной влаги из структуры дисиликата натрия, дегидратации кремнегеля в интервале температур 60-300 ^{o}C наблюдается потеря веса составляющая до 35% от массы образца. Экзотермические эффекты с максимумами при температурах 500 ^{o}C, 630 ^{o}C и 680 ^{o}C обусловлены протеканием ряда процессов: появлением аморфного кремнезема; образованием двойной эвтектики; спеканием глобул кремнегеля; образованием высокодисперсных кристаллов SiO_2; частичным окислением УДП с образованием CO и CO_2; возможным образованием наноразмерных бескислородных соединений являющихся дополнительными концентраторами напряжений снижающих когезионную прочность связующей композиции.

С увеличением содержания УДП в жидком стекле до соотношения 1:1 (рисунок 2), меняется характер дериватографических кривых. Так на кривой ДТА нивелируется эндотермический эффект удаления свободной влаги из данной композиции, а также наблюдается не экстремальная потеря веса до температуры 550 ^{o}C. Однако наблюдается и более выраженный экзотермический эффект с максимумом при 190 ^{o}C, обусловленный процессами окисления примесей содержащихся в УДП. Потеря массы в пределах 8% в интервале температур 60-550 ^{o}C свидетель-

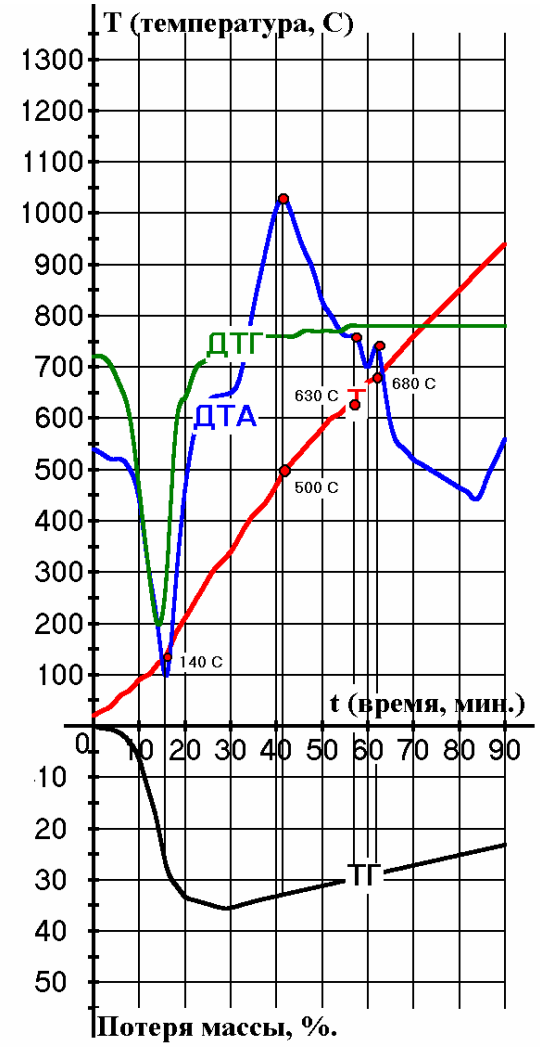

Рисунок 1 – Дериватограмма композиции из жидкого стекла и УДП в соотношении 9:1

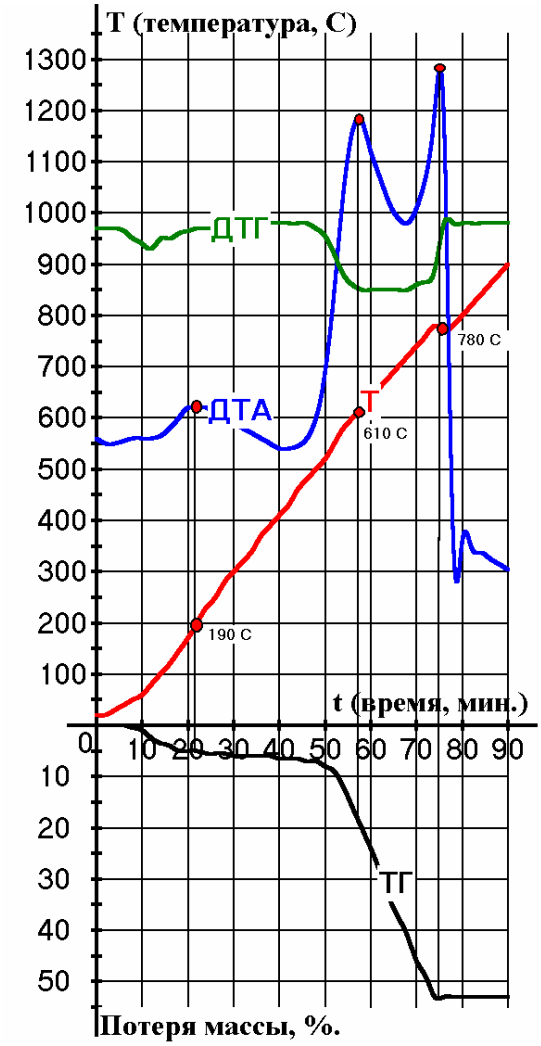

Рисунок 2 – Дериватограмма композиции из жидкого стекла и УДП в соотношении 1:1

ствует об выгорании примесей из УДП, удалении адсорбированной влаги и дегиратаци и кремнегеля. Пики экзотермических эффектов, свидетельствующие в частности об окислении УДП, смещаются в область температур 610 °С, 780 °С и 800 °С, что обусловлено созданием соединений внедрений которые при оплавлении препятствуют проникновению кислорода атмосферы в их структуру, чем создают условия для протекания процессов с образованием бескислородных соединений. Смещение пиков экзотермических реакций композиции из жидкого стекла и УДП в соотношении 1:1 в сторону более высоких температур, обусловлено также и тем, что композиция данного состава является более термостойкой по сравнению с композицией с соотношением жидкого стекла к УДП 9:1. Потеря веса идет до температуры 780 °С о чем свидетельствует кривая ТГ, дальнейший нагрев до температуры 900 °С не сопровождается заметным изменением веса. Появление экзотермического эффекта с максимумом при 800 °С обусловлено протеканием процессов спекания жидкостекольного связующего, появлением высокодисперсных кристаллов диоксида кремния, а также дальнейшим окислением УДП и формированием бескислородных соединений.

На кривых ДТА и ДТГ композиции моделирующей адгезивную оболочку жидкостекольной смеси модифицированной УДП и состоящей из аморфного кремнезема, жидкого стекла и УДП (рисунок 3), заметен крупный эндотермический эффект в интервале температур 60-300 °С с максимумом при 130 °С, что свидетельствует об удалении свободной влаги из структуры жидкостекольного связующего, протекании процессов коагуляции и поли-

конденсации с образованием структурированной смеси с соединениями внедрениями способствующими снижению когезионной прочности жидкостекольного связующего за счет концентраторов напряжений (частиц УДП), потеря веса при этом составляет до 25 %. Дальнейшее повышение температуры до 420 °С не сопровождается существенной потерей веса. При нагреве композиции в интервале температур 420..650 °С происходят следующие процессы: дегидратации кремнегеля с образованием аморфного кремнезема, частичное окисление УДП в атмосфере тигля, оплавление соединений внедрений с возможным образованием бескислородных соединений, свидетельством чего служат интенсивные экзотермические пики на ДТА исследуемой композиции и уменьшение веса на ТГ.

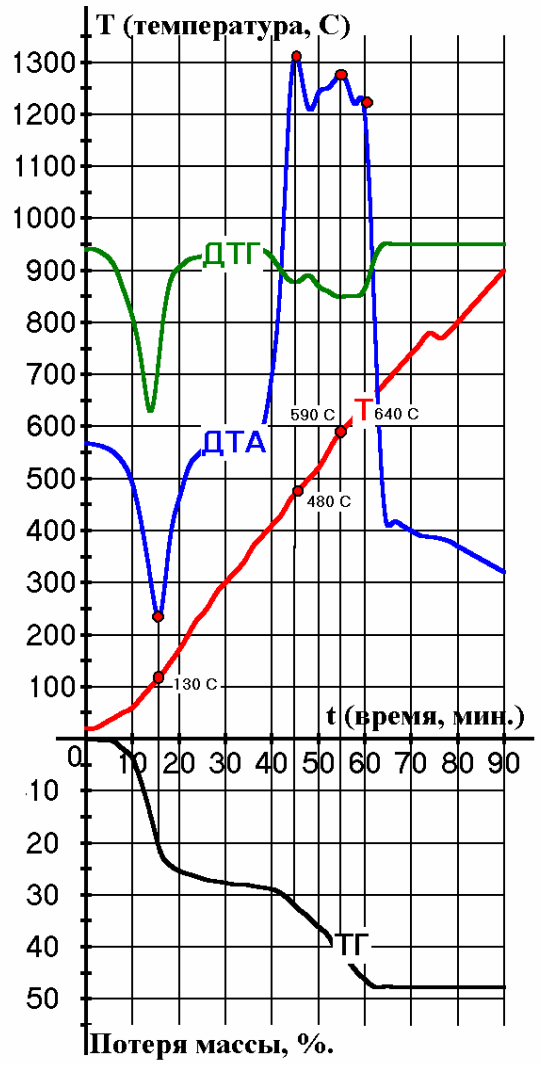

Рисунок 3 – Дериватограмма композиции из аморфного кремнезема 43%, жидкого стекла 43% и УДП 14 %

Следует заметить, что температурный интервал появления экзотермических пиков на кривых ДТА композиций из жидкого стекла и УДП представленных на рисунках 1 и 2, и обусловленных протеканием ряда процессов с образованием аморфного кремнезема и бескислородных соединений, смещен у композиции из аморфного кремнезема, жидкостекольного связующего и УДП в область более низких температур 400-650 °С (рисунок 3), что обусловлено, присутствием в смеси механически добавленного аморфного кремнезема, и что способствует увеличению модуля жидкого стекла, а также синтезу новообразований при более низких температурах. Нагрев данной композиции выше 650 °С не дает существенного изменения массы, однако присутствие небольших экзотермических эффектов с максимумами при 700 °С и 780 °С обусловлено скорее всего процессами появления эвтектики, спеканием глобул кремнекислоты жидкостекольного связующего, а также окислением частиц УДП с выделением газов и формированием бескислородных соединений.

По результатам проведенного термогравиметрического анализа можно заключить, что интервал окисления УДП лежит в довольно больших температурных пределах, что связано с характеристиками данной добавки (температура получения 1400..1600 °С), а также при температуре выше 500 °С УДП окисляется с большим выделением газов CO и CO_2, что способствует разупрочнению спекающейся под воздействием высоких температур жидкостекольной смеси. Кроме того, при нагреве жидкого стекла и его термодеструкции из его состава выпадает аморфный кремнезем отличающийся большой активностью. В процессе отверждения жидкостекольного связующего модифицированного УДП в его структуре образуются соединения внедрения, в результате чего при высоких температурах зажатые частицы УДП не окисляются и формируются условия для протекания синтеза наноразмерных бескислородных соединений способствующих разупрочнению спекающегося связующего, а также формируется структурированная смесь с концентраторами напряжений (частицами УДП) снижающими когезионную прочность жидкого стекла.