

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет
машиностроения и транспорта
(наименование)

Кафедра
Сварочное, литейное производство
и материаловедение
(наименование)

Направление подготовки

22.03.01 «Материаловедение и
технология материалов»
(код и наименование)

Профиль

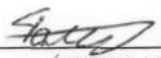
«Материаловедение и технология новых
материалов»
(наименование)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему

«Разработка матрицы композиционного ультралегковесного
жаростойкого материала на основе модифицированного
фосфатного связующего и дисперсного алюминия»

Студент

 15.06.18
(подпись, дата)

Галов Максим Витальевич
(фио полностью)

Научный руководитель
к.т.н., доцент

 15.06.18
(подпись, дата)

Казанцев С.Н.
(фамилия, инициалы)

Нормоконтролёр
к.т.н., доцент

 18.06.18
(подпись, дата)

Хорин А.В.
(фамилия, инициалы)

Работа допущена к защите (протокол заседания кафедры от 04.06.18 № 11)

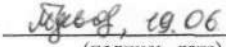
Заведующий кафедрой

 15.06.18
(подпись, дата)

Логинов О.Н.
(фамилия, инициалы)

Работа защищена с отметкой удовлетворительно (протокол заседания ГЭК от 19.06.2018 .№ 2)

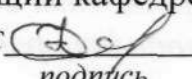
Секретарь ГЭК
к.т.н., доцент

 19.06.2018 г.
(подпись, дата)

Гуськов М.С.
(фамилия, инициалы)

ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой СЛПиМ
к.т.н., доцент  О.Н. Логинов
подпись

« 08 » 12 2017 г.

ЗАДАНИЕ
на выпускную квалификационную работу

Студенту гр. 14МТ1 Факультета машиностроения и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов»

Галову Максиму Витальевичу.

Научный руководитель работы: к.т.н., доцент Казанцев С.Н.

Время выполнения ВКР: с 08.12.2017 г. по 08.07.2018 г.

Место преддипломной практики: кафедра «Контроль и испытания материалов» ПГУ.

Тема работы: Разработка матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия.

Тема утверждена приказом ректора ПГУ № 1253/О от 08 декабря 2017 г.

Техническое задание на работу (назначение устройства, условия применения, внешние воздействия, специальные требования и т.п.): разработать и исследовать матрицу композиционного ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного связующего и дисперсного алюминия.

Объём и содержание основной части работы

Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, расчетов, обоснований, описаний):

- введение с обоснованием актуальности темы исследования, установления объекта и предмета, постановкой цели и задач исследования;
- литературный обзор композиционных жаростойких материалов и перспективы развития, технологии получения фосфатных связующих;
- исследовательский раздел – обоснование применяемых методов исследования, оборудование и методика планируемых экспериментов;
- экспериментальный раздел – описание результатов исследования и выявленных зависимостей;
- заключение – выводы и обоснования по теме работы и полученным результатам.

Презентация бакалаврской работы (перечень и содержание плакатов)

- тема ВКР	1л А4;
- цели и задачи выпускной работы	1л А4;
- схема получения высокотемпературного композиционного материала	1л А4;
- фосфатные связующие	1л А4;
- исходные материалы и их свойства	4л А4;
- методы проведения исследования	3л А4;
- создание модифицированного фосфатного связующего на основе В, Al, Cr	3л А4;
- определение основных показателей синтеза матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала	1л А4;
- исследование физико-термических и фазовых превращений, протекающих при твердении и нагревании матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала	3л А4;
- основные выводы	1л А4.

Рекомендуемая литература:

1. Хлыстов, А.И. Теоретические и технологические принципы повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов [Текст]: дис... канд. тех. наук: 05.23.05: защищена 17.05.2004: утв. 01.11.2004 / Хлыстов Алексей Иванович. - Самара, 2004. - 533 с.

2. Магилат, В. А. Жаростойкий газобетон на основе алюмоборфосфатного связующего и высокоглиноземистых отходов нефтехимии [Текст]: дис... канд. тех. наук: 05.23.05: защищена 22.04.2002: утв. 03.12.2002 / Магилат Владимир Александрович. - Уфа, 2002. - 136 с.

3. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст]: учеб. для вузов / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1984. - 448 с.

Дата выдачи задания: 08.12.2017 г.

Руководитель ВКР:

к.т.н, доцент

 С.Н. Казанцев

Задание к исполнению принял студент

гр. 14МТ1

 М.В. Галов

08 декабря 2017 г.

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета машиностроения и транспорта

Политехнического института ПГУ

Содержана в полном объеме.
К государственной итоговой
аттестации допустить

 С.Ю. Киреев

Аннотация

Выпускная квалификационная работа содержит 49с., 14 рис., 5 табл., 18 используемых источников, 1 прил.

ЖАРОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ФОСФАТНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ, УЛЬТРАЛЕГКОВЕСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЕ ФОСФАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ, СИНТЕЗ МАТРИЦЫ, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Настоящая выпускная квалификационная работа посвящена разработке матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия.

Объектом исследования является матрица жаростойких материалов на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия.

Предметом исследования является изучение свойств, состава и структуры матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия.

Целью настоящей выпускной квалификационной работы является разработка матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи:

- провести литературный обзор жаростойких материалов на фосфатном связующем и определить перспективы развития;
- получить модифицированное фосфатное связующее на основе В, Al, Cr;
- определить основные показатели синтеза матрицы материала, параметры внешнего воздействия при которых матрица композиционного ультралегковесного жаростойкого материала имеет оптимальные параметры;

Инф. № докум.	Взамен инф. №	Инф. №	Дл.	Подпись и дата	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Разработка матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия				
Разраб.	Галав М.В.	Галав М.В.	[Подпись]	[Дата]					
Провер.	Казанцев С.Н.	Казанцев С.Н.	[Подпись]	[Дата]					
Н.контр.	Хорин А.В.	Хорин А.В.	[Подпись]	[Дата]					
Утв.	Логинов О.Н.	Логинов О.Н.	[Подпись]	[Дата]					
					Литера	Лист	Листов		
					2	48			
					каф. «СП и М», гр.14МТ1				

– исследовать физико-термические и фазовые превращения, протекающие при твердении и нагревании матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала.

Экспериментальные исследования выполнялись с использованием средств и методов такие как: спектральный анализ, качественная реакция, лазерный анализатор размеров частиц, установка для измерения температуры взаимодействия вяжущей системы и алюминиевой пудры, дифрактометр.

Новизна заключается в экспериментальном подтверждении механических и физических свойств композиционных ультралегковесных жаростойких материалов модифицированных фосфатным связующим на основе В, Al, Cr.

Полученные результаты – подтверждены механические и жаростойкие свойства композиционных ультралегковесных жаростойких материалов на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия.

Область применения – в учебный процесс для студентов направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Инв. №	Подпись и					Инв. № дубл	Подпись и				
	Взамен инв.										
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ						Лис
											3

Содержание

Введение	5
1 Композиционные жаростойкие материалы и перспективы их развития	6
1.1 Классификация жаростойких материалов	6
1.2 Жаростойкие материалы на фосфатном связующем	11
1.3 Фосфатные связующие.....	13
1.4 Перспективы развития жаростойких материалов на фосфатном связующем	16
2 Исходные материалы и методы проведения исследований	19
2.1 Исходные материалы.....	19
2.2 Методы проведения исследований	24
3 Разработка и исследование матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала	30
3.1 Создание модифицированного фосфатного связующего на основе В, Al, Cr.....	30
3.2 Определение основных показателей синтеза матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала	33
3.3 Определение параметров внешнего воздействия, при которых матрица композиционного ультралегковесного жаростойкого материала имеет оптимальные параметры	37
3.4 Исследование физико-термических и фазовых превращений, протекающих при твердении и нагревании матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала	39
Заключение	44
Список используемых источников	46
Приложение А	49

Инва. №	Подпись и	Взамен инв.	Инва. № дубл	Подпись и						Лист
										4
ИЗ	Лист	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ					

Введение

В настоящий момент развитие экономики РФ продвигает множество научных и технических задач, при решении которых предполагается снижение тепловых и энергетических потерь, эффективное и рациональное использование всех видов ресурсов которые непосредственно будут применены для этого. Самые большие энергетические и тепловые потери замечены в различных тепловых агрегатах керамической, металлургической и машиностроительной промышленности.

Целью настоящей выпускной квалификационной работы является разработка матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия.

Помимо этого рассмотрим методы проведения исследований, исходные материалы и непосредственно займемся исследованием матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала.

Для достижения поставленных целей необходимо решить поставленные задачи:

- провести литературный обзор жаростойких материалов на фосфатном связующем и определить перспективы развития;
- получить модифицированное фосфатное связующее на основе В, Al, Cr;
- определить основные показатели синтеза матрицы материала, параметры внешнего воздействия при которых матрица композиционного ультралегковесного жаростойкого материала имеет оптимальные параметры;
- исследовать физико-термические и фазовые превращения, протекающие при твердении и нагревании матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала.

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лист
Из	Лист	№	Подпись	Дат		5

1 Композиционные жаростойкие материалы и перспективы их развития

1.1 Классификация жаростойких материалов

Развитие самых разнообразных отраслей промышленного производства, к примеру таких как машиностроение, черная и цветная металлургия, химическая нефтеперерабатывающая а так же ряд других областей новой техники базируется на повышении роста выпуска а так же увеличении качества материалов которые способны выдерживать воздействие очень высоких температур. Производство композиционных жаростойких материалов занимает важное место в экономике страны, тем самым обеспечивая технический прогресс страны, а так же высокие темпы развития всех отраслей промышленного и народного хозяйства [1].

Однако даже при таком уровне производства материалов они не удовлетворяют увеличенные потребности народного хозяйства, а так же промышленного производства тем самым задерживая развития новой техники и повышение эффективности общественного производства.

В последние года вместо штучных огнеупоров все большее применение для футеровок тепловых агрегатов находят свое применение разнообразные составы жаростойких бетонов. Обладая такими характеристикам, жаростойкие бетоны могут заменить более 50 % мелкоштучных огнеупорных изделий, которые применяются по настоящее время для строительства разнообразных тепловых агрегатов.

При изготовлении изделий и конструкций из жаростойких бетонов нет необходимости предварительного их обжига, поэтому это весьма эффективно с точки зрения экономии энергетических затрат.

В большинстве случаев конструкции из жаростойкого бетона дешевле конструкций из огнеупоров [1].

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись и	удовлетворяют увеличенные потребности народного хозяйства, а так же промышленного производства тем самым задерживая развития новой техники и повышение эффективности общественного производства.
					В последние года вместо штучных огнеупоров все большее применение для футеровок тепловых агрегатов находят свое применение разнообразные составы жаростойких бетонов. Обладая такими характеристикам, жаростойкие бетоны могут заменить более 50 % мелкоштучных огнеупорных изделий, которые применяются по настоящее время для строительства разнообразных тепловых агрегатов.
					При изготовлении изделий и конструкций из жаростойких бетонов нет необходимости предварительного их обжига, поэтому это весьма эффективно с точки зрения экономии энергетических затрат.
					В большинстве случаев конструкции из жаростойкого бетона дешевле конструкций из огнеупоров [1].
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ
					Лис
					6

Но, к сожалению, также жаростойкие материалы имеют свои недостатки: чувствительность к режимам укладки, твердения, сушки и первого разогрева, повышенную (по сравнению со штучными огнеупорами) усадку, затруднение при производстве работ в условиях отрицательных температур. При этом

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись и	кремнезема.	
					При этом важной задачей является использование в жаростойких бетонах в качестве заполнителей различных отходов производства огнеупорной промышленности, кремнеграфитовых тиглей, отходов асбестовой промышленности и др.	
					Разработанные составы жаростойких бетонов применяются для различных конструктивных решений элементов футеровок промышленных печей, полов горячих цехов, дверей коксовых печей, прибыльных надставок изложниц, теплоизоляции известковообжигательных печей, туннельных печей и др.	
					Но, к сожалению, также жаростойкие материалы имеют свои недостатки: чувствительность к режимам укладки, твердения, сушки и первого разогрева, повышенную (по сравнению со штучными огнеупорами) усадку, затруднение при производстве работ в условиях отрицательных температур. При этом	
Ис	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
						7

данные недостатки монолитных конструкций компенсируются их преимуществами, а также возможностью выполнения более технологичных футеровок и футеровок которые будут обладать оптимальными теплофизическими характеристиками при одновременном снижении материалоемкости конструкции [3].

Особенностью жаростойких бетонов является то, что основные физико-механические свойства они приобретают после сушки и первого нагрева до рабочих температур непосредственно в конструкции.

Затвердевший жаростойкий бетон представлен в виде композита, в котором частицы заполнителя спечены между собой связкой, которая используется в составе огнеупора. Основные технологические и эксплуатационные характеристики исходной смеси и затвердевшего огнеупора определяются его качественным и количественным составом, тем, какими технологиями приготовления и укладки руководствовались при получении, а также режимами твердения, сушки и первого разогрева.

Далее рассмотрим широко применяемые виды связок, для жаростойких бетонов.

Портландцемент содержит от 70 до 80 % высокоосновных силикатов кальция, 14 % высокоосновного алюмината кальция, и от 10 до 18 % четырехкальциевого алюмоферрита. Особенность данной связки (как вяжущего жаростойкого бетона) заключается в образовании в нем при процессе твердения высокого содержания гидроксида кальция до 15 % по массе.

Максимальная температура применения наиболее распространенных шамотных бетонов на таком вяжущем составляет 1200 °С. Если использовать в качестве тонкомолотой добавки и заполнителя более высокоогнеупорных материалов типа хромомagneзита, то температура применения портландцементного бетона повышается до 1600 °С.

Сроки схватывания и твердения данного вяжущего вещества зависят от его минералогического состава и тонкости помола.

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись И						
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ					Лис
										Я

Глиноземистый и высокоглиноземистый цементы состоят из низкоосновных алюминатов кальция. Общее содержание оксида алюминия в глиноземистом цементе составляет около 50 %, а в высокоглиноземистом не менее 77 %. Такие цементы являются быстротвердеющими и высокопрочными гидравлическими вяжущими. В отличие от портландцемента при взаимодействии с водой они не будут образовывать гидроксид кальция и другие вещества, снижающие эксплуатационную стойкость жаростойкого бетона. Если сравнивать с портландцементом, то у данных вяжущих огнеупорность выше, и она обуславливается повышенным содержанием оксида алюминия. Вода, которая входит в состав затвердевшего глиноземистого и высокоглиноземистого цементов, при нагреве постепенно начинает выделяться без существенного нарушения структуры цементного камня. За счет этого снижение прочности бетона при нагреве будет меньше.

Глиноземистый цемент твердеет достаточно необычно при низких положительных температурах. Даже при 0 °С он через трое суток уже набирает около 50 % марочной прочности. При возрастании температуры твердеющего цемента выше 35 °С будет видно снижение конечной прочности цементного камня. Высокоглиноземистый цемент твердеет медленнее глиноземистого (особенно при снижении температуры), но при этом допускает прогрев в диапазоне 90 °С, при этом повышение температуры твердеющего высокоглиноземистого камня ускоряет процесс твердения и позволяет за 10 часов достичь распалубочной или даже эксплуатационной прочности.

Жидкое стекло представляет собой водный раствор силиката щелочного металла (натрия или калия) плотность которого колеблется около 1,4 г/см³. Соотношение двуоксида кремния и оксида щелочного металла обычно составляет от 2,0 до 3,5. Отверждение жидкого стекла и бетонов на его основе происходит в результате их обезвоживания или действия инициаторов твердения. Отверждение материалов за счет высушивания возможно, но только при наличии в них большого количества пор которые сообщаются между собой

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись И					
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ				
					Лис				
					9				

и с открытой поверхностью бетона. В плотных бетонах замечено быстрое образование паронепроницаемой поверхностной пленки жидкого стекла, которая препятствует сушке и отверждению глубинных участков бетона. Поэтому более перспективным является отверждение жидкостекольных материалов в которые вводят дополнительные химические отвердители, в результате чего они увеличивают твердение по всему объему материала. В качестве таких отвердителей можно использовать такие материалы как: кремнефтористый натрий, саморазлагающиеся шлаки феррохромового производства, нефелиновый шлак, портландцемент, нефелиновый антипирен.

В последнее время большое внимание уделяется коллоидным кремнеземистым связкам, не содержащим щелочного компонента или содержащим его в незначительных количествах. Механизм твердения таких связок схож с механизмом твердения растворимого стекла и основан на полимеризации геля кремнекислоты. При этом полимеризация связок, содержащих небольшое количество щелочного компонента, проводится путем нейтрализации щелочи, а связки, которые свободны от щелочного компонента с помощью их обезвоживания.

Связки на основе коллоидного кремнезема по сравнению с жидким стеклом обладают большей огнеупорностью и при этом не вызывают высокотемпературной коррозии.

Фосфатные связки образуются при реакции ортофосфорной кислоты с оксидами металлов или металлосодержащими минеральными материалами, а так же отходами промышленного производства.

В зависимости от проявляемой активности используемых материалов по отношению к фосфорной кислоте вяжущие свойства получаемых связок будут проявляться при нормальной, повышенной или высокой температуре. При температуре близкой к 20 °С твердеющие фосфатные связки могут быть получены на основе предварительно пассивированных обжигом при температуре от 1100 до 1200 °С оксидов магния и цинка, гидроксидов титана,

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись И						
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ					Лис
										10

Главной особенностью, которая отличает поризованный фосфатный бетон от остальных является использование специально вводимых добавок пенообразователей, а так же газообразователей для поризации. Еще одна особенность это введение глинозема и гидроксида алюминия органических

вспенивателей в композиции основой которых является фосфорная кислота, с последующим проведением термообработки изделий при температуре до 950 °С. Термообработка проводится для полного удаления органической составляющей в результате появляется возможность получать бетоны с кажущейся плотностью около 265 кг/м³ и огнеупорностью до 2000 °С.

1.3 Фосфатные связующие

Фосфаты алюминия обладают высокой температурой плавления, поэтому алюмофосфатные связующие являются основой в технологии жаростойких материалов. В жаростойких бетонах алюмофосфатные связующие применяются в виде жидких связок или в виде смеси ортофосфорной кислоты и материалов, содержащих оксид или гидроксид алюминия [3].

Жидкие алюмофосфатные связующие (далее АФС), наиболее часто применяемые при производстве жаростойких фосфатных газобетонов. Они явились родоначальником получения большинства связующих, известных в настоящее время.

Однозамещенное связующее типа $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ получают путем нейтрализации ОФК гидроксидом алюминия одним из следующих способов:

- а) молотый $\text{Al}(\text{OH})_3$ смешивают с 60 % H_3PO_4 в требуемом соотношении растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$, при этом связку не кипятят;
- б) молотый $\text{Al}(\text{OH})_3$ смешивают с H_3PO_4 и нагревают в диапазоне температур от 60 до 80 °С около 1 часа, иногда кипятят от 8 до 10 мин;
- в) с целью интенсификации реакции между $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_3PO_4 используют различные катализаторы.

В результате конечным продуктом термических превращений данного связующего любого состава является ортофосфат алюминия – AlPO_4 , который обладает огнеупорностью выше 1800 °С.

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	явились родоначальником получения большинства связующих, известных в настоящее время.
					Однозамещенное связующее типа $Al(H_2PO_4)_3$ получают путем нейтрализации ОФК гидроксидом алюминия одним из следующих способов:
					а) молотый $Al(OH)_3$ смешивают с 60 % H_3PO_4 в требуемом соотношении растворения $Al(OH)_3$, при этом связку не кипятят;
					б) молотый $Al(OH)_3$ смешивают с H_3PO_4 и нагревают в диапазоне температур от 60 до 80 °С около 1 часа, иногда кипятят от 8 до 10 мин;
					в) с целью интенсификации реакции между $Al(OH)_3$ и H_3PO_4 используют различные катализаторы.
					В результате конечным продуктом термических превращений данного связующего любого состава является ортофосфат алюминия – $AlPO_4$, который обладает огнеупорностью выше 1800 °С.
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ
					Лис
					13

Главным преимуществом является высокая огнеупорность, но при этом они имеют высокую температуру отверждения а так же имеют ряд других недостатков, в результате появилась необходимость создавать новые виды связующих.

Высокой огнеупорностью обладает хромофосфатное связующее (далее ХФС).

Применение таких связующих достаточно перспективно за счет возможности получения стабильных растворов с высокой степенью нейтрализации.

В большинстве случаев хромофосфатное связующее получают взаимодействием хромового ангидрида Cr_2O_3 с 60 % ОФК при перемешивании. При проведении исследований было выявлено, что интенсивная кристаллизация наблюдается после 600°C , при 800°C при этом аморфной фазы остается мало. Продукты кристаллизации аморфной фазы при температурах от 900 до 1000°C представляют собой метафосфат хрома и пирофосфат хрома. После обжига при температуре от 1300 до 1400°C кристаллы возрастают в размерах при этом взаимно прорастая. При возрастании температуры 1500°C и выше наблюдается уменьшение количества пирофосфата хрома за счет его разложения до Cr_2O_3 и CrPO_4 . Кристаллический CrPO_4 существует до температуры 1800°C , при котором он плавится [3].

В результате бетоны на основе хромфосфатных связующих обладают высокой огнеупорностью, тем самым практически не уступают АФС.

Магнийфосфатные связующие так же распространены в жаростойких бетонах. Данные связующие получают путем затворения оксида магния ОФК или применяются в виде жидкой однозамещенной связки типа $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Жидкие магнийфосфатные связующие (далее МФС) получают при взаимодействии ортофосфорной кислоты с магниевыми материалами: оксидом магния, гидроксидом магния, периклазовым цементом и каустическим магнезитом.

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись И		ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
							14
Из	Лис	№	Подпис	Дат			

соединениями шестивалентного хрома можно получить при растворении хромового ангидрита в воде до получения насыщенного раствора. Затем водный раствор (двуххромовую кислоту) растворяют в АФС. Получение связки с соединениями трехвалентного хрома возможно получить из АХФС с шестивалентным хромом предварительно ввести в неё формалин, он является восстановителем.

Данная связка дольше сохраняет гомогенность – до 200 суток, имеет низкую температуру отверждения – от 150 до 250 °С.

Достоинством АХФС является долгосрочный выпуск в промышленных масштабах и большие границы сферы применения, но так же присутствуют и недостатки – сложная технология приготовления фосфатных связующих и использование дорогостоящих хромитов для производства.

Помимо представленных связующих в литературе описаны менее распространенные такие как натрийхромфосфатные и магнийхромфосфатные связки. Отмечается возможность их применения для магнезиальных, алюмосиликатных и кремнеземистых тяжелых жаростойких бетонов.

Так же было изучено алюомагнийфосфатное связующее которое отличается от МФС большей стойкостью к хранению и имеет меньшую стоимость по сравнению с АФС. Однако в настоящее время АМФС не выпускается, так как оно уступает АХФС по своим свойствам.

1.4 Перспективы развития жаростойких материалов на фосфатном связующем

Значительное распространение в различных отраслях промышленности, связанных с использованием высоких температур, получил неметаллический жаростойкий материал, т.н. жаростойкий бетон. Он используется в качестве футеровки обжиговых печей, в облицовке и изоляции паровых котлов, кожухов, регенераторов мартеновских печей, в футеровке реакционных печей

Инва. №	Подпись И	Взамен инв.	Инва. № дубл	Подпись И

Ис	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
						16

химической промышленности и т.п. Такой материал состоит в основном из заполнителя и связки, а в некоторых случаях и тонкомолотой минеральной добавки (кварцевый песок, шамот, доменный шлак и др.), уменьшающей падение прочности бетона при нагревании [5].

Применение традиционной для бетонов технологии (подготовка опалубки и смеси, укладка и отверждение) вместо выстраивания кладки из формованных огнеупоров позволяет значительно сократить затраты времени и труда на возведение жаростойких конструкций.

Также будут снижены требования к квалификации работников. Избавление от необходимости заполнения швов в кладке между формованными огнеупорами специальными жаростойкими кладочными растворами, обладающими, как правило, повышенной теплопроводностью, позволит повысить теплоизоляционные свойства возводимых конструкций. Кроме того, бетонная технология фосфатных жаростойких материалов позволит возводить конструкции, возведение которых из формованных огнеупоров просто невозможно.

Таким образом, основное технологическое преимущество фосфатных жаростойких материалов – простота и технологичность получения конструкций сложной формы и при минимальных трудозатратах. Другое перспективное преимущество фосфатных жаростойких материалов – их экологичность. Она обеспечивается, во-первых, технологией производства, а во-вторых, характеристиками фосфатных материалов. Возможность использования в качестве заполнителей широчайшей номенклатуры компонентов позволяет значительно расширить производственную базу, с одной стороны, за счёт включения доступного природного сырья, а с другой – промышленных отходов различных производств (зола-унос, микросферы, отходы шамотного производства, шлаки и шламы и др.).

Пониженная теплопроводность как фосфатных материалов, так и конструкций на их основе, обеспечиваемая регулируемой пористостью,

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	огнеупоров просто невозможно.
					Таким образом, основное технологическое преимущество фосфатных жаростойких материалов – простота и технологичность получения конструкций сложной формы и при минимальных трудозатратах. Другое перспективное преимущество фосфатных жаростойких материалов – их экологичность. Она обеспечивается, во-первых, технологией производства, а во-вторых, характеристиками фосфатных материалов. Возможность использования в качестве заполнителей широчайшей номенклатуры компонентов позволяет значительно расширить производственную базу, с одной стороны, за счёт включения доступного природного сырья, а с другой – промышленных отходов различных производств (зола-унос, микросферы, отходы шамотного производства, шлаки и шламы и др.).
					Пониженная теплопроводность как фосфатных материалов, так и конструкций на их основе, обеспечиваемая регулируемой пористостью,
Ис	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ Лис 17

позволит снизить потери тепла от различных агрегатов в окружающую среду, а это, в свою очередь, поспособствует снижению выбросов отходов сжигания топлива и, собственно, теплового загрязнения окружающей среды.

Таким образом, технология фосфатных материалов является перспективной и позволяет решить ряд существующих на данный момент проблем.

Основные перспективы развития фосфатных жаростойких материалов связаны с тремя направлениями. Во-первых, дальнейшее развитие технологии фосфатных связующих позволит отказаться от использования в них хромосодержащих компонентов без снижения вяжущих характеристик. При этом снизится токсичность производства и себестоимость фосфатных связующих, что приведёт к снижению себестоимости и росту распространённости фосфатных материалов. Во-вторых, вовлечение более широкой номенклатуры исходных материалов сможет обеспечить получение материалов с повышенными физико-механическими характеристиками и сниженной себестоимостью. В-третьих, дальнейшее развитие технологических процессов получения фосфатных материалов способно привести к возможности получения материалов переменной плотности, которые позволят возводить конструкции, обладающие как высокой теплоизоляционной способностью, так и высокой конструкционной прочностью.

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись И		ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
							18
Из	Лис	№	Подпис	Дат			

2 Исходные материалы и методы проведения исследований

2.1 Исходные материалы

Для разработки матрицы жаростойкого композиционного материала применяются такие исходные материалы как отработанный катализатор ИМ2201 (источник Cr_2O_3), алюминиевая пудра ПАП-1 и фосфорная кислота.

Отработанный катализатор – алюмохромовый отход нефтехимии. Представлен в виде тонкодисперсного порошка бледно-зеленого цвета. По химическому составу он относится к высокоглиноземистым полиминеральным материалам. В состав данного отхода входит оксид хрома и оксид алюминия в виде корунда. Основной частью алюмохромового отхода является корунд – $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Химический состав, а так же физико-механические свойства представлен в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав отработанного катализатора ИМ2201

Добавки	Al_2O_3	Si_2O_3	Cr_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	п.п.п.*
Содержани е, %	60,0... 75,0	8,0... 11,0	8,0... 20,0	>1,50	>1,0	>1,30	>1,20	>0,32	>1,19

* п.п.п. – потеря при прокаливании.

Таблица 2 - Физико-механические свойства отработанного катализатора ИМ2201

Параметр	Насыпная плотность, кг/м^3	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Огнеупорность, °С
Значение	1100	60	1900

Остальные оксиды – кремнезем и другие содержатся в весьма ограниченных количествах. Температура плавления алюмохромового отхода

Инд. №	Подпись И	Взамен инв.	Инд. № дубл.	Подпись И						Лис
										19
Изд	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ					

зависит в основном от содержания плавней в частности от количества R_2O и колеблется в пределах от 2050 до 2100 °С [4]. На рисунке 1 представлена диаграмма распределения частиц отработанного алюмохромового катализатора ИМ-2201.

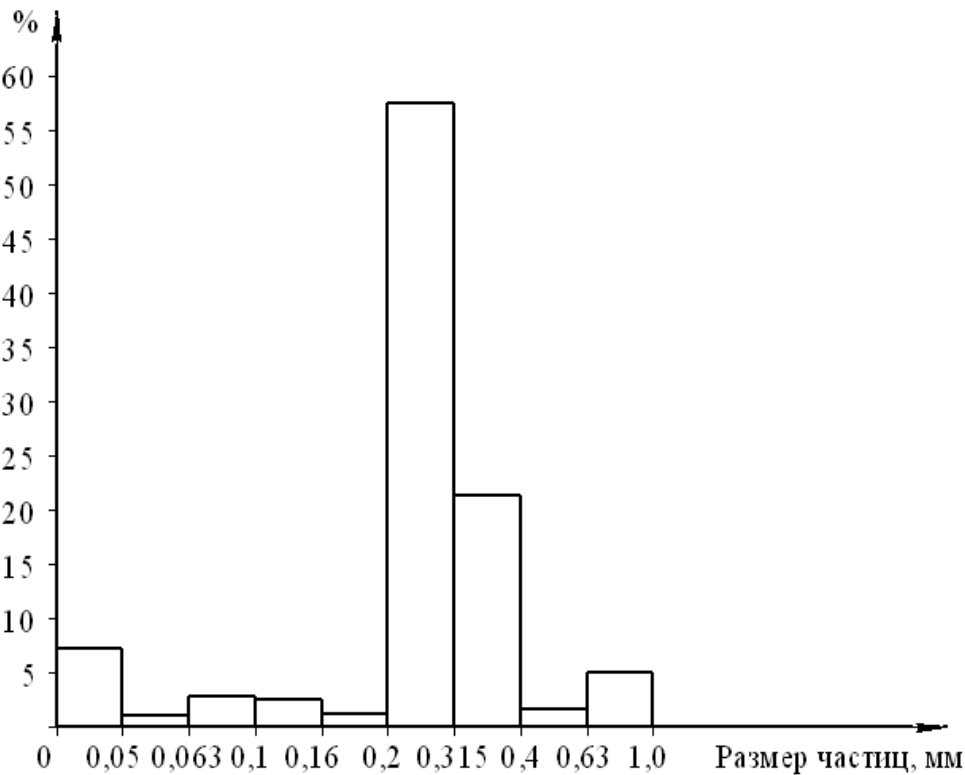


Рисунок 1 – Диаграмма распределения частиц отработанного алюмохромовго катализатора ИМ-2201

Рентгеноструктурный анализ заводских валовых проб отработанного алюмохромового отхода ИМ-2201 представленный на рисунке 2 обнаруживает в них только корунд и оксид трехвалентного хрома [4].

Инд. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись И		
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
						ЭП

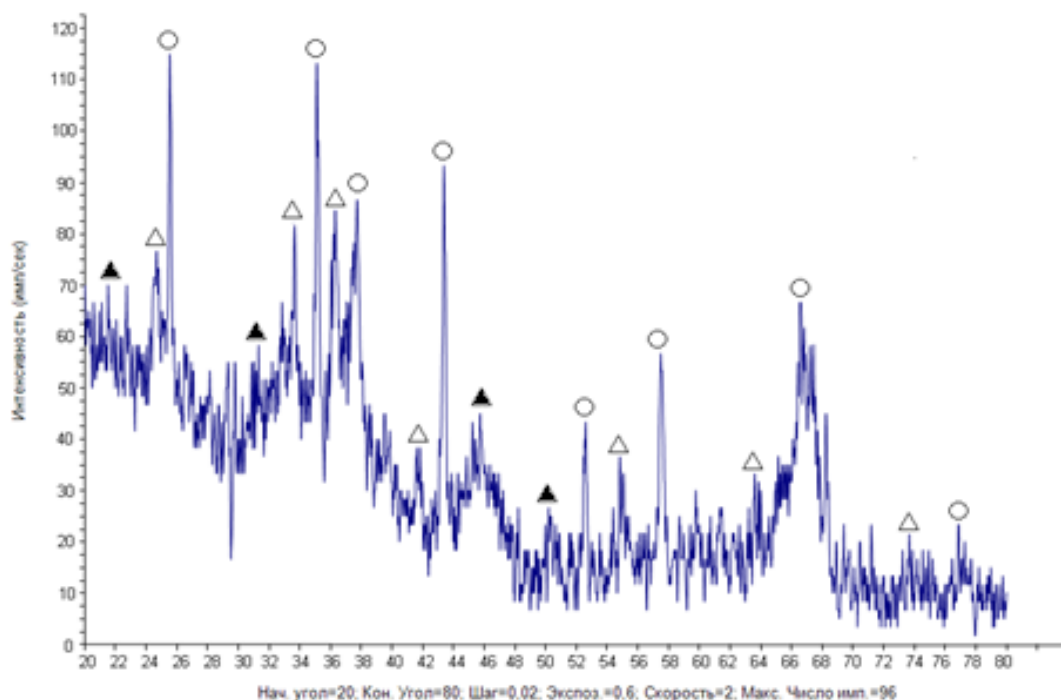


Рисунок 2 – Рентгенограмма порошка ИМ-2201: ○- α - Al_2O_3 , Δ – Cr_2O_3 , $\blacktriangle$ – SiO_2

Порошки алюминия и его сплавов находят успешное применение в тесно связанной с металлургией, производством огнеупоров, особенно при изготовлении высокоплотных огнеупорных материалов для футеровки металлургических печей.

Алюминиевая пудра – это высокодисперсный порошок алюминия. Цвет тонкоизмельченного металла – серебристо-серый. Порошок легко мажется, жирный на ощупь. Оттенок зависит от количества примесей в металле, используемом для производства алюминиевой пудры. Цвет, приближенный к серебру, свидетельствует о небольшом содержании примесей (медь, марганец, кремний, железо, влага и др.). Форма частиц – пластинки (чешуйки), толщина которых составляет от 0,25 до 1 мкм. Поверхность каждой чешуйки покрыта тонким, визуально не заметным, слоем жира и оксида. Порошок очень маркий, при попадании на кожу его довольно сложно смыть.

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	Порошки алюминия и его сплавов находят успешное применение в тесно связанной с металлургией, производством огнеупоров, особенно при изготовлении высокоплотных огнеупорных материалов для футеровки металлургических печей.	
					Алюминиевая пудра – это высокодисперсный порошок алюминия. Цвет тонкоизмельченного металла – серебристо-серый. Порошок легко мажется, жирный на ощупь. Оттенок зависит от количества примесей в металле, используемом для производства алюминиевой пудры. Цвет, приближенный к серебру, свидетельствует о небольшом содержании примесей (медь, марганец, кремний, железо, влага и др.). Форма частиц – пластинки (чешуйки), толщина которых составляет от 0,25 до 1 мкм. Поверхность каждой чешуйки покрыта тонким, визуально не заметным, слоем жира и оксида. Порошок очень маркий, при попадании на кожу его довольно сложно смыть.	
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
						21

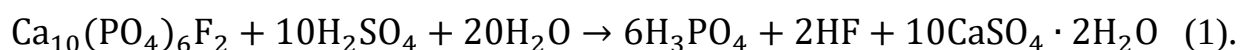
При разработке применяем пигментный высокодисперсный алюминиевый порошок ПАП-1. Кроющая способность на воде от 7200 до 9700 см²/г. Физические свойства и химический состав алюминиевой пудры ПАП-1 приведены в таблице 3. Алюминиевая пудра должна быть однородной, без визуально видимых крупных фракций. Пудру изготавливают из первичного алюминия марки не ниже А5 в соответствии с ГОСТ 11069 – 2001 или его отходов, если по своему химическому составу они не ниже марки А5.

Таблица 3 – Физические свойства и химический состав алюминиевой пудры ПАП-1

Кроющая способность на воде, см ² /г, не менее	Остаток на ситах, %, не более (номера сеток по ГОСТ 6613)	Примеси, %, не более						Всплываемость, %, не менее
		Fe	Si	Cu	Mn	влага	жировые добавки	
7000	1,0	0,50	0,40	0,05	0,01	0,20	3,80	80,0

Ортофосфорную кислоту можно получать растворением в воде пентоксида фосфора Р₄О₁₀, который в свою очередь, возможно получить с помощью сжигания белого фосфора – фосфорита [6].

Но в большинстве случаев фосфорную кислоту получают более дешевым методом, включающим обработку апатита серной кислотой полученной по реакции:



Кристаллическая ортофосфорная кислота известна в виде безводной Н₃РО₄ (Т_{пл} = 42,35 °С) и в виде полугидрата Н₃РО₄ · 0,5Н₂О (Т_{пл} = 29,32 °С) Кристаллическая кислота и полугидрат плавятся с образованием сиропообразных жидкостей, после чего они переходят в переохлажденное состояние, в результате чего образуются стекла [2].

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись И						Лис
										22
					Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ

Рентгеноструктурные исследования кристаллической H_3PO_4 показали, что три атома кислорода группы PO_4 связаны с атомами водорода, которые, в свою очередь, связаны водородными связями с кислородами других групп PO_4 , данная структура показана на рисунке 3.

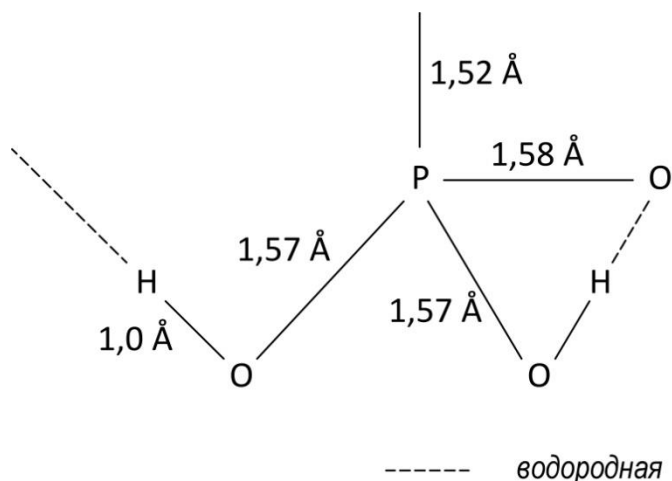
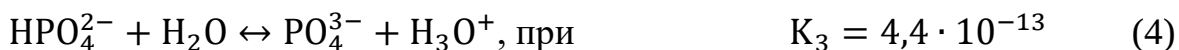
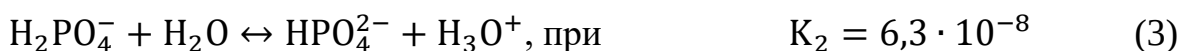


Рисунок 3 – Структура безводной ортофосфорной кислоты

С водой H_3PO_4 может образовывать самые разные растворы с концентрацией, в растворах происходит ассоциация отдельных ионов PO_4^{3-} через водородные связи, что подтверждает их высокую вязкость (до 0,25 Па·с при 20 °C) .

H_3PO_4 , является слабой трехосновной кислотой и поэтому диссоциирует по данным реакциям:



При взаимодействии H_3PO_4 с основными оксидами проявляется главное свойство фосфатных систем – способность схватываться и затвердевать, при этом образуются очень прочные, а так же тугоплавкие и термостойкие материалы. Такое свойство данной кислоты подтверждает широкое применение

Инв. №	Подпись И				
	Инв. № дубл				
	Взамен инв.				
	Подпись И				
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ
					Лис
					23

в качестве жидкости затворения при связывании огнеупорных композиций, содержащих в частности Al_2O_3 а так же и другие промышленные составы цемента специального назначения [6].

2.2 Методы проведения исследований

Для разработки матрицы легковесного жаростойкого материала и дальнейших исследований используются установка для измерения температуры взаимодействия вяжущей системы и алюминиевой пудры, дифрактометр, качественная реакция, лазерный анализатор размеров частиц и спектральный анализ.

Спектральный анализ изучает химический состав веществ на основе их способностей по испусканию и поглощению света. Каждый химический элемент испускает, а также поглощает определенный для него световой спектр, но только при том условии, если имеется возможность привести его к газообразному состоянию. В результате чего, возможно определения наличие каких либо веществ в нужном нам материале. В настоящее время спектральный анализ позволяют установить наличие вещества массой до миллиардных долей грамма в пробе – за это отвечает показатель интенсивности излучения [7].

PHENOM proX – современный, быстрый, эффективный и универсальный настольный сканирующий электронный микроскоп с интегрированной системой энергодисперсионного анализа [8]. Сканирующий микроскоп представлен на рисунке 4. У данного микроскопа уникальная конструкция, с помощью которой можно решить большинство задач в материаловедении. Получение трехмерных изображений с помощью электронного микроскопа решает только часть задач в исследовании материалов. Часто у специалистов возникает необходимость определить элементный состав зоны исследования образца. Например, *SEM*-изображение может выявить загрязнения

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись И		Пис							
							Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	24

неизвестными веществами или включения неизвестных частиц. Увеличение: от 70 до 45000 крат [8].



Рисунок 4 – Настольный сканирующий электронный микроскоп

PHENOM proX

Для подтверждения состава полученного модифицированного фосфатного связующего проводится количественный спектральный анализ связующего, но не всегда удастся выявить нужное нам вещество, так как его количество крайне мало по сравнению с другими веществами. Но в данном случае применима качественная реакция.

К примеру: качественная реакция связующего с куркумином для определения бора.

Качественная реакция – характерная реакция, используемая для идентификации различных веществ. Для определения присутствия веществ, анионов, катионов используются различные химические реакции. Такие реакции часто используются именно при проведении качественного анализа. Целью данного анализа является подтверждение наличия либо отсутствия веществ в растворах или смесях. В качественном анализе используют легко

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	PHENOM prox Для подтверждения состава полученного модифицированного фосфатного связующего проводится количественный спектральный анализ связующего, но не всегда удастся выявить нужное нам вещество, так как его количество крайне мало по сравнению с другими веществами. Но в данном случае применима качественная реакция. К примеру: качественная реакция связующего с куркумином для определения бора. Качественная реакция – характерная реакция, используемая для идентификации различных веществ. Для определения присутствия веществ, анионов, катионов используются различные химические реакции. Такие реакции часто используются именно при проведении качественного анализа. Целью данного анализа является подтверждение наличия либо отсутствия веществ в растворах или смесях. В качественном анализе используют легко										
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ										Лис
															25

выполнимые, химические реакции, после проведения которых наблюдается изменение окрашивания, выделение или растворение осадка а так же образование газов, тем самым подтверждая наличие вещества.

Качественные реакции можно разделить на два вида: качественные реакции на катионы и анионы.

Дисперсный состав (распределение частиц по размерам) является одной из главных характеристик тонкоизмельчённых материалов, который определяет физико-химические свойства. Дисперсионный анализ – является обязательным методом контроля всех технологических операций, связанных с измельчением материалов или использованием порошков [9].

Лазерное сканирование позволяет выявить частицы различного размера, даже дисперсностью менее 50 мкм.

Сущность данного метода заключается в следующем: образец порошка помещается в проточную кювету установки, схема которой представлена на рисунке 5. В проточной кювете порошок просвечивается красным лазером; попадая в луч света, частицы начинают рассеивать его, угловая зависимость интенсивности рассеянного света зависит от размеров частиц. Измерение интенсивности рассеянного на различные углы света производится при помощи набора светочувствительных детекторов [10].

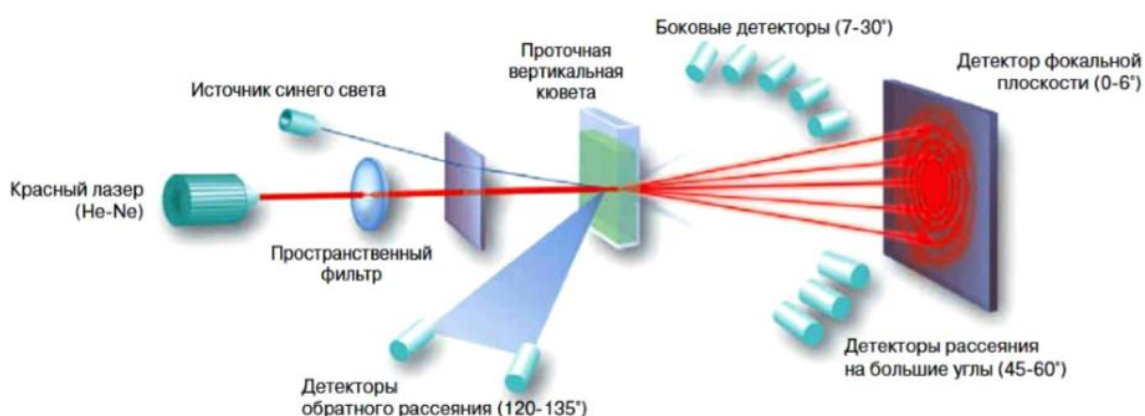


Рисунок 5 - Принцип работы лазерного анализатора *Mastersizer 2000*

Подпись и		попадая в луч света, частицы начинают рассеивать его, угловая зависимость интенсивности рассеянного света зависит от размеров частиц. Измерение интенсивности рассеянного на различные углы света производится при помощи набора светочувствительных детекторов [10].				
Инв. № дубл						
Взамен инв.						
Подпись и		Рисунок 5 - Принцип работы лазерного анализатора <i>Mastersizer 2000</i>				
Инв. №						

					ПГУ ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
						26
Из	Лис	№	Подпис	Дат		

Изображение распределения интенсивности рассеянного света зависит от угла, где источник коротковолнового синего цвета используется для регистрации рассеяния в прямом и обратном направлениях с целью улучшения аналитических характеристик системы. Основные свойства могут быть охарактеризованы единственно возможным числом, площадью поверхности, массой и объёмом. В результате чего возможно получение более точных размеров фракций порошков.

Данный метод позволяет быстро провести замер размера частиц в широком диапазоне (от 0,2 до 2000 мкм).

При выборе фосфатных связующих с оптимальной степенью замещения, которые обеспечивают получение самотвердеющих жаростойких фосфатных композиций были изучены основные показатели взаимодействия связующего с алюминиевой пудрой.

Измерение температуры взаимодействия вяжущей системы и алюминиевой пудры проводили на специальной установке, схема которой представлена на рисунке 6.

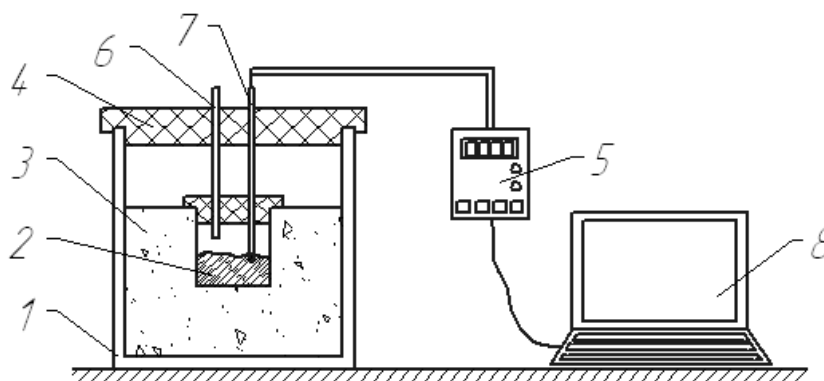


Рисунок 6 – Схема установки для измерения температуры взаимодействия вяжущей системы и алюминиевой пудры: 1 – калориметрический стакан; 2 – реакционная емкость; 3 – теплоизоляционный материал; 4 – крышка; 5 – измеритель-регулятор; 6 – газоотвод; 7 – термопара, 8 – компьютер

Инв. №	Подпись И				
	Взамен инв.				
	Инв. № дубл				
	Подпись И				
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ Лис 27

Определение характеристик проводилось в данной последовательности.

Мерная реакционная емкость 2 помещалась в теплоизоляционный материал 3, которым наполняется калориметрический стакан 1. В емкость наливается навеска в 50 г жидкого связующего. К навеске последовательно добавляли дисперсный алюминий в количестве 1, 3, 5, 7 и так далее процентов от массы связующего; смесь перемешивается мешалкой до однородного состояния в течение 2 минут со скоростью 120 об/мин. Температура смеси, а также окружающей среды поддерживается постоянно в пределах 20 °С. После перемешивания калориметрической стакан закрывается резиновой крышкой 4. Через отверстие в резиновой крышке в смесь погружается конец термопары 7, который подключен к измерителю-регулятору 5. Потенциометр включали сразу как начинали вводить дисперсный алюминий в связующее. Так же в крышке была установлена трубка – газоотвод 6 для отвода газа из калориметрического стакана. При этом производилось смешивание только вяжущей системы (модифицированное фосфатное связующее на основе Al, Cr, B + ортофосфорная кислота H_3PO_4 и алюминиевой пудры без огнеупорного наполнителя, так как единственным выявляемым параметром реакции была ее максимальная температура.

На рентгеновском дифрактометре *EmpyreanPANalytical* представленном на рисунке 7 определяли фазовый состав в исходном образце и в образцах которые нагревали до разных температур. Данный дифрактометр имеет вертикально расположенный гониометр высокого разрешения модульной конструкции для научных исследований и для аналитического контроля в промышленности [11]. Впервые в дифракционных исследованиях применена технология томографического сканирования образца. Данная технология позволяет «просвечивать» образец в любой плоскости и отображать трехмерную проекцию внутренней структуры. Дифрактометр имеет как классическую порошковую конфигурацию, так и специализированные

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись И						
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ					Лис
										28

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись и



3 Разработка и исследование матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала

3.1 Создание модифицированного фосфатного связующего на основе В, Al, Cr

При синтезе АХФС данная задача решается использованием соединений шестивалентного хрома, растворённых дополнительно в формалине. Однако данный способ является достаточно сложным технологически, а используемые реагенты обладают токсическими свойствами.

На основании [12] предложено введение в состав связующего предварительно активированного оксида хрома (III). Активация проводится методом ударно-волновой обработки. При использовании этого метода Cr_2O_3 подвергается кратковременному механическому воздействию ударной волной. Схема ударно-волновой активации оксида хрома (III) приведена на рисунке 8.

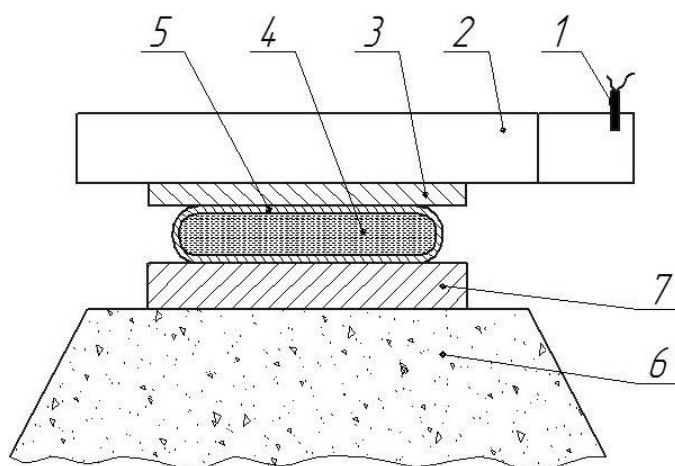


Рисунок 8 – Схема ударно-волновой активации оксида хрома (III)

1 – электродетонатор; 2 – заряд взрывчатого вещества; 3 – пластина-поршень; 4 – активируемый порошок оксида хрома (III); 5 – контейнер хранения; 6 – грунт; 7 – пластина-основание

После проведения ударно-волновой активации Cr_2O_3 начинает

Инв. №	Подпись И					Лист	
	Взамен инв.						
	Инв. № дубл.						
	Подпись И						
Рисунок 8 – Схема ударно-волновой активации оксида хрома (III) 1 – электродетонатор; 2 – заряд взрывчатого вещества; 3 – пластина-поршень; 4 – активируемый порошок оксида хрома (III); 5 – контейнер сохранения; 6 – грунт; 7 – пластина-основание После проведения ударно-волновой активации Cr_2O_3 начинает						ПГУ ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	30
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат			

Количественное соотношение элементов в полученном модифицированном хромом алюмоборфосфатном связующем указано в таблице 4.

Химический элемент	Al, %	Cr, %	B, %	P, %	O, %
Содержание, %	4,50	1,33	0,188	30,0	63,98

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись и

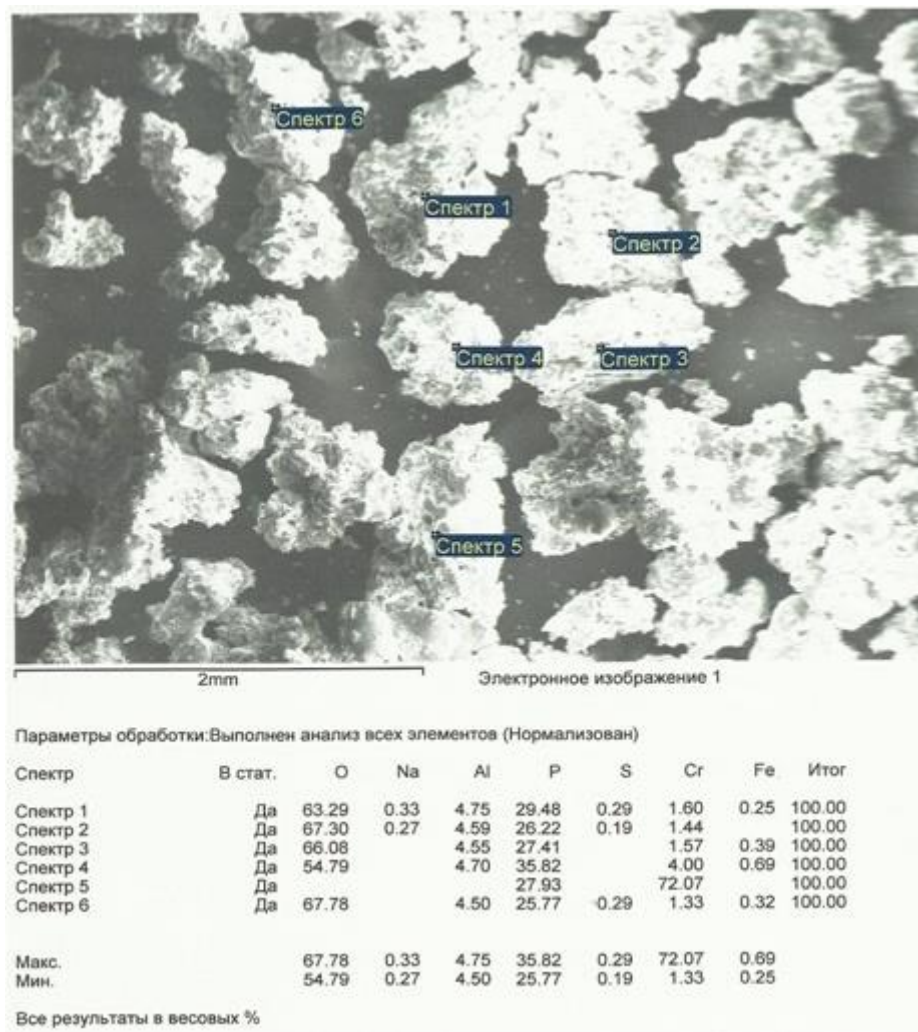


Рисунок 9 – Результаты спектрального анализа модифицированного связующего

При проведении спектрального анализа не был выявлен бор. Это связано с малым количеством бора относительно других веществ. Для определения бора в составе связующего была использована качественная реакция связующего с куркумином. Данная реакция позволяет выявлять бор в концентрации менее 1 % [13]. Порошок куркумина был растворён в спирте. Этим раствором была обработана фильтровальная бумага. На высушенную фильтровальную бумагу было нанесено связующее. На рисунке 10 показано как под действием связующего окраска бумаги сменилась с ярко-жёлтой на кирпично-красную. При обработке изменившей цвет фильтровальной бумаги

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись И					
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ				Лис
									32

раствором аммиака бумага почернела, представлено на рисунке 11. Это говорит о том, что в составе связующего присутствует бор.



Рисунок 10 – Куркуминовая бумага после обработки связующим

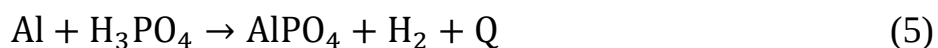


Рисунок 11 – Куркуминовая бумага, обработанная связующим, после нанесения водного раствора аммиака

В результате проделанной работы мы получили модифицированное фосфатное связующее на основе В, Al, Cr.

3.2 Определение основных показателей синтеза матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала

Синтез матрицы ультралегковесного жаростойкого бетона происходит согласно реакции:



В процессе реакции выделяется водород, поризующий реакцию смесь, а также тепловая энергия, за счёт которой происходит испарение свободной воды и твердение массы. Второй происходящий процесс особенно важен в связи с тем, что при наличии свободной воды ячеистый бетон в процессе синтеза даст сильную усадку, тем самым увеличится средняя

Инв. №	Подпись и					
	Инв. № дубл					
	Взамен инв.					
	Подпись и					
В результате проделанной работы мы получили модифицированное фосфатное связующее на основе В,Al,Cr. 3.2 Определение основных показателей синтеза матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала Синтез матрицы ультралегковесного жаростойкого бетона происходит согласно реакции: $\text{Al} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{AlPO}_4 + \text{H}_2 + \text{Q} \tag{5}$ В процессе реакции выделяется водород, поризующий реакцию смесь, а также тепловая энергия, за счёт которой происходит испарение свободной воды и твердение массы. Второй происходящий процесс особенно важен в связи с тем, что при наличии свободной воды ячеистый бетон в процессе синтеза даст сильную усадку, тем самым увеличится средняя						
					ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лист
						33
ИЗ	Лист	№	Подпис	Дат		

плотность материала. О том, какое количество теплоты выделилось, можно судить по максимальной температуре реагирующей смеси. Известно, что для твердения жаростойкого ячеистого бетона при нормальных условиях необходимо, чтобы температура реакции вяжущей системы и дисперсного алюминия (матрицы) достигала 100 °С и выше [4, 6, 14].

Для достижения минимальной плотности и минимального времени затвердевания пористого бетона необходимо интенсифицировать реакцию между алюминием и ортофосфорной кислотой. Этой цели можно достичь двумя способами.

Первый способ связан с разбавлением фосфатного связующего ортофосфорной кислотой. При этом в вяжущей системе снижается степень замещения фосфатного связующего, что и приводит к повышению интенсивности реакции. Этот метод широко применяется при синтезе пористых материалов на основе фосфатного связующего. В настоящей работе исследовались две вяжущие системы с разным содержанием ортофосфорной кислоты: 80 % и 40 % по массе.

Другой способ интенсификации реакции состоит в увеличении количества вносимого алюминия и увеличении его удельной поверхности через уменьшение размера частиц [14]. Распределение частиц пудры ПАП-1 по размерам приведено на рисунке 12. Количество алюминиевой пудры марки ПАП-1 в соответствии с ГОСТ 5494 – 95 принималось равное 2 %, 4 %, 6 %, 8 % по массе от массы вяжущей системы.

При проведении эксперимента использовались оба способа. При этом производилось смешивание только вяжущей системы (модифицированное фосфатное связующее на основе Al, Cr, В + ортофосфорная кислота H_3PO_4) и алюминиевой пудры без огнеупорного наполнителя, так как единственным выявляемым параметром реакции была ее максимальная температура.

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись и						
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ					Лис
										34

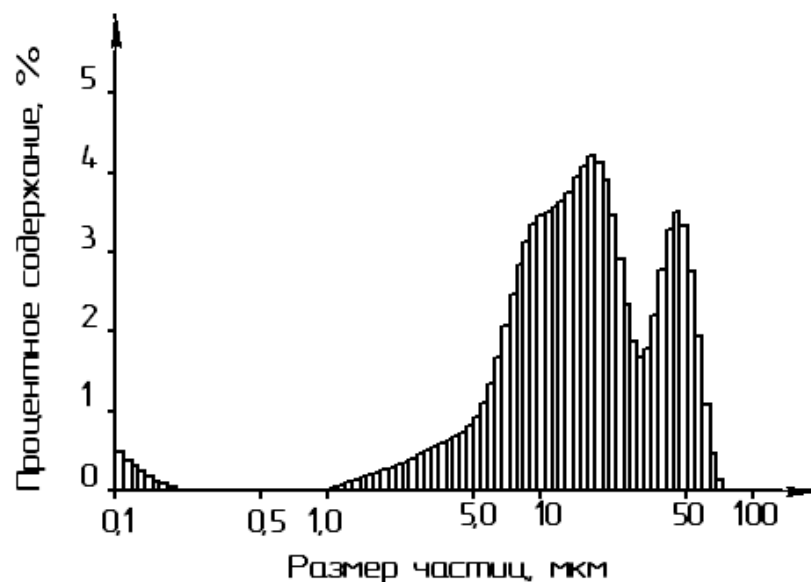


Рисунок 12 – Распределение частицы пудры ПАП-1 по размеру

В результате проведения эксперимента были получены значения температуры, приведённые в таблице 5. Для наглядности данные представлены в виде графика, изображённого на рисунке 13.

Таблица 5 — Значения максимальной температуры реакции в зависимости от количества ортофосфорной кислоты в вяжущей системе и количества алюминиевой пудры

Количество пудры ПАП-1, % мас.	2	4	6	8
Максимальная температура при 80% ОФК, °С	82±2	99±2	100±2	102±2
Максимальная температура при 40% ОФК, °С	52±2	78±2	86±2	88±2

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись И					
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ				
					Лис				
					35				

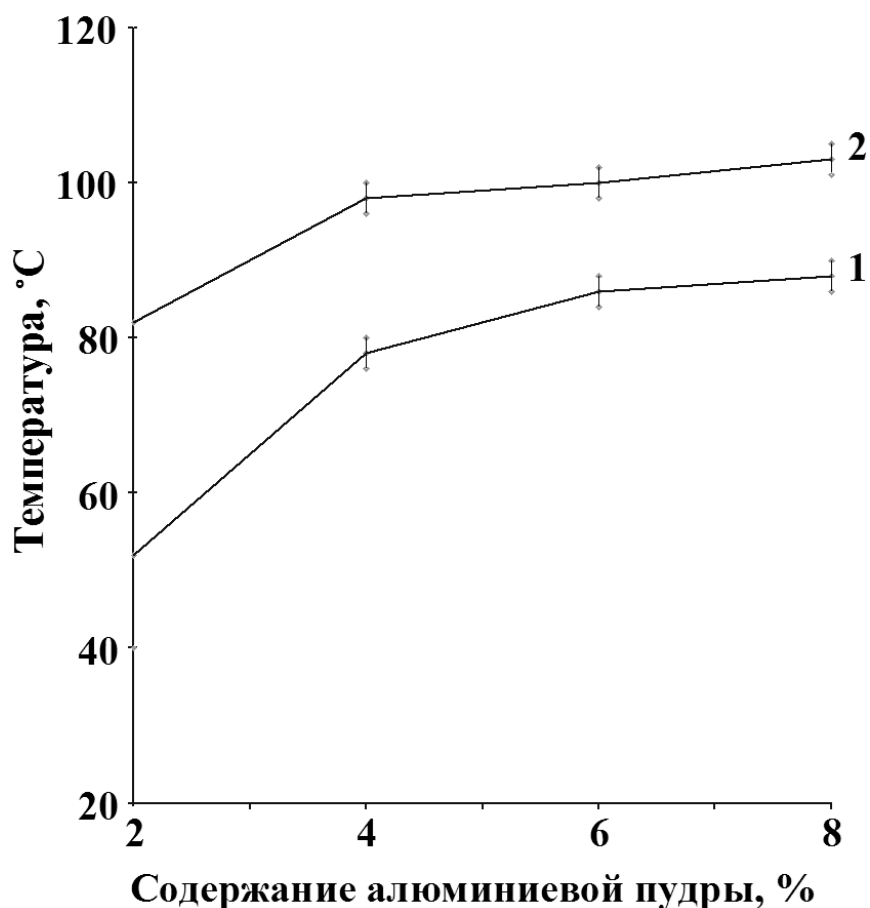


Рисунок 13 – Зависимость максимальной температуры реакции от содержания алюминия: 1 – при 40 % ОФК в вяжущей системе; 2 – при 80 % ОФК.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что максимальную температуру реакции можно достичь при использовании модифицированного фосфатного связующего на основе Al, Cr, В, разведённого 80 % ортофосфорной кислоты (70 % водный раствор), и 8 % по массе алюминия.

Однако данные параметры не являются рациональными. Это связано с тем, что при слишком высокой пористости прочность полученного материала будет неудовлетворительно низкой. Также имеются и другие значительные недостатки данных параметров.

Во-первых, повышение содержания алюминия приводит к увеличению количества непрореагировавшего металла. Только при значительном избытке

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	Рисунок 13 – Зависимость максимальной температуры реакции от содержания алюминия: 1 – при 40 % ОФК в вяжущей системе; 2 – при 80 % ОФК.	
					Из полученных данных можно сделать вывод о том, что максимальную температуру реакции можно достичь при использовании модифицированного фосфатного связующего на основе Al, Cr, В, разведённого 80 % ортофосфорной кислоты (70 % водный раствор), и 8 % по массе алюминия.	
					Однако данные параметры не являются рациональными. Это связано с тем, что при слишком высокой пористости прочность полученного материала будет неудовлетворительно низкой. Также имеются и другие значительные недостатки данных параметров.	
					Во-первых, повышение содержания алюминия приводит к увеличению количества непрореагировавшего металла. Только при значительном избытке	
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
						36

алюминия (от 12 %) начинают проявляться его свойства своеобразной связки. Однако такое высокое содержание алюминия приведёт к неоправданным расходам и сильному увеличению размера пор, что означает значительное снижение прочности материала. Кроме того, как видно из графиков, при увеличении содержания алюминия максимальное значение температуры реакции растёт незначительно.

Во-вторых, при увеличении содержания ортофосфорной кислоты сильно снижается срок его хранения из-за повышения гетерогенности смеси.

Таким образом, наиболее рациональными следует признать средние значения содержания мелкодисперсного алюминия ортофосфорной кислоты. Соответственно, 7 % алюминия и отношение массы связующего к массе ОФК 1:1.

3.3 Определение параметров внешнего воздействия, при которых матрица композиционного ультралегковесного жаростойкого материала имеет оптимальные параметры

Достичь увеличения пористости жаростойкого бетона можно и другими способами, не связанными со значительными изменениями состава реагентов, основанными на изменении параметров среды, в которой протекает реакция [15]. К наиболее эффективным относятся методы, основанные на сообщении реагирующей системе дополнительной энергии и на создании условий, в которых облегчается порообразование. В частности, в [16] была установлена зависимость скорости протекания реакции и максимальной температуры реакции от начальной температуры системы.

Энергия, сообщаемая извне, затрачивается на испарение свободной воды. Это приводит к ускорению твердения материала. Также при испарении несвязанной воды образовавшиеся поры не успевают осесть, что также ведёт к увеличению пористости материала.

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	имеет оптимальные параметры	
Достичь увеличения пористости жаростойкого бетона можно и другими способами, не связанными со значительными изменениями состава реагентов, основанными на изменении параметров среды, в которой протекает реакция [15]. К наиболее эффективным относятся методы, основанные на сообщении реагирующей системе дополнительной энергии и на создании условий, в которых облегчается порообразование. В частности, в [16] была установлена зависимость скорости протекания реакции и максимальной температуры реакции от начальной температуры системы. Энергия, сообщаемая извне, затрачивается на испарение свободной воды. Это приводит к ускорению твердения материала. Также при испарении несвязанной воды образовавшиеся поры не успевают осесть, что также ведёт к увеличению пористости материала.						
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис

В процессе экспериментов, энергия сообщалась реагирующей системе с помощью СВЧ – нагрева. Для этого были подготовлены экспериментальные смеси на основе модифицированного фосфатного связующего, смешанного с ортофосфорной кислотой в отношении 1:1 в отношении 0,25 л/кг сухого вещества. В качестве наполнителя использовался шамотный порошок и 7 % мас. алюминиевой пудры ПАП-1 сверх массы наполнителя. Использование наполнителя обусловлено тем, что измерение температуры реакции с помощью металлических термопар в камере СВЧ – нагрева невозможно. Следовательно, в процессе эксперимента должна быть определена плотность экспериментальных образцов, а предложенный состав наполнителя не будет являться окончательным. Согласно [4] плотность материала, полученного без подведения энергии извне по указанному выше составу, составляет 600 кг/м³. В результате проведения экспериментов с применением СВЧ – нагрева, мощностью 200 Вт и частотой 2450 МГц, в изолированной камере объёмом 17 л, были получены образцы плотностью 375 кг/м³. Таким образом, применение СВЧ – нагрева в процессе синтеза матрицы ультралегковесного жаростойкого материала дает положительный результат.

Другая проверяемая гипотеза о влиянии внешних воздействий на процесс формирования матрицы жаростойкого материала состояла в определении воздействия пониженного давления, в частности, вакуума, на синтез матрицы. Предполагалось, что понижение давления и концентрации окружающих реагирующую систему газов интенсифицирует газообразование за счёт отсутствия компенсирующего воздействия на давление, создаваемое выделяющимся водородом. Также рассматривалась возможность снижения температуры кипения воды, что приведёт к уменьшению количества теплоты, требуемой для испарения свободной жидкости, и, следовательно, к ускорению твердения системы. Однако, несмотря на описанные выше преимущества использования, сильно разреженной газовой среды при проведении реакции, имеет ряд существенных недостатков, исключающих её применение.

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись И						
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ					Лис
										38

Во-первых, для создания пониженного давления необходимо использование более сложного оборудования, обеспечивающего герметичность зоны реакции. Это приводит к резкому увеличению себестоимости получаемого жаростойкого бетона.

Во-вторых, разрежение атмосферы в зоне реакции приводит к чрезмерной интенсификации процесса вспучивания, что влечёт за собой слишком сильное уменьшение плотности. Снижение плотности ниже 300 кг/м^3 приводит к недопустимому ухудшению механических свойств материала, исключающему возможности его применения.

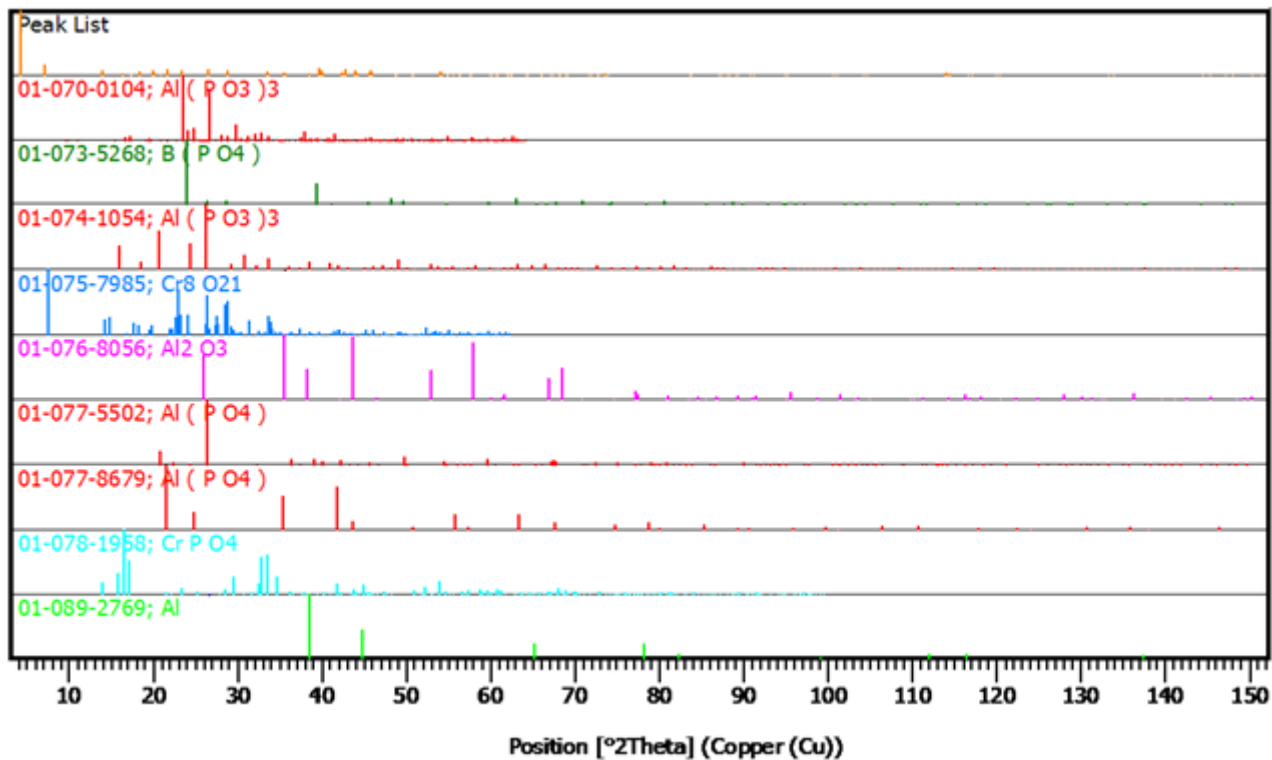
Таким образом, в ходе экспериментов была показана целесообразность использования СВЧ – нагрева для синтеза ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего. При этом была выявлена и теоретически обоснована нецелесообразность использования вакуума.

3.4 Исследование физико-термических и фазовых превращений, протекающих при твердении и нагревании матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала

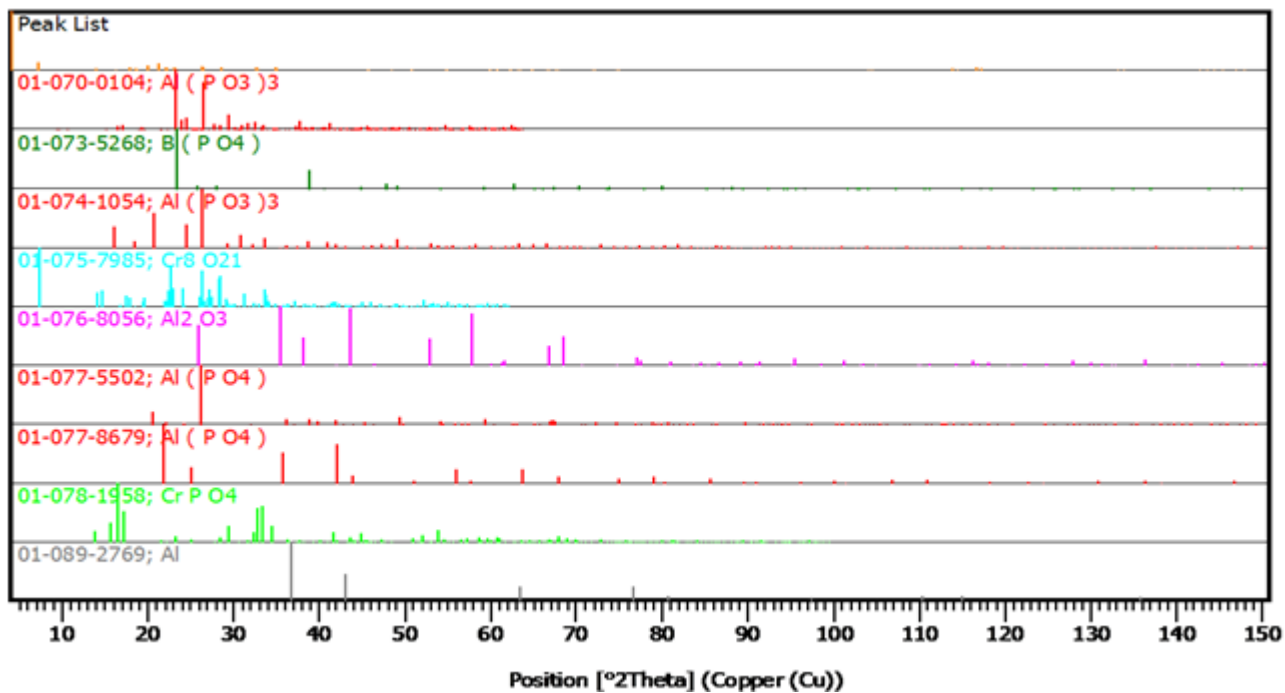
Для исследования физико-термических и фазовых превращений, протекающих при твердении и нагревании матрицы материала, были приготовлены пять экспериментальных образцов смеси 7 % алюминиевой пудры и вяжущей системы ОФК – модифицированное фосфатное связующее на основе Al, B, Cr.

Полученные после реакции образцы материала матрицы были подвергнуты нагреванию. После этого проводилась порошковая рентгеновская дифракция для определения химического и фазового состава. Результаты приведены на рисунке 14.

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись И	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ					Лис
										39
Из	Лис	№	Подпис	Дат						



a)



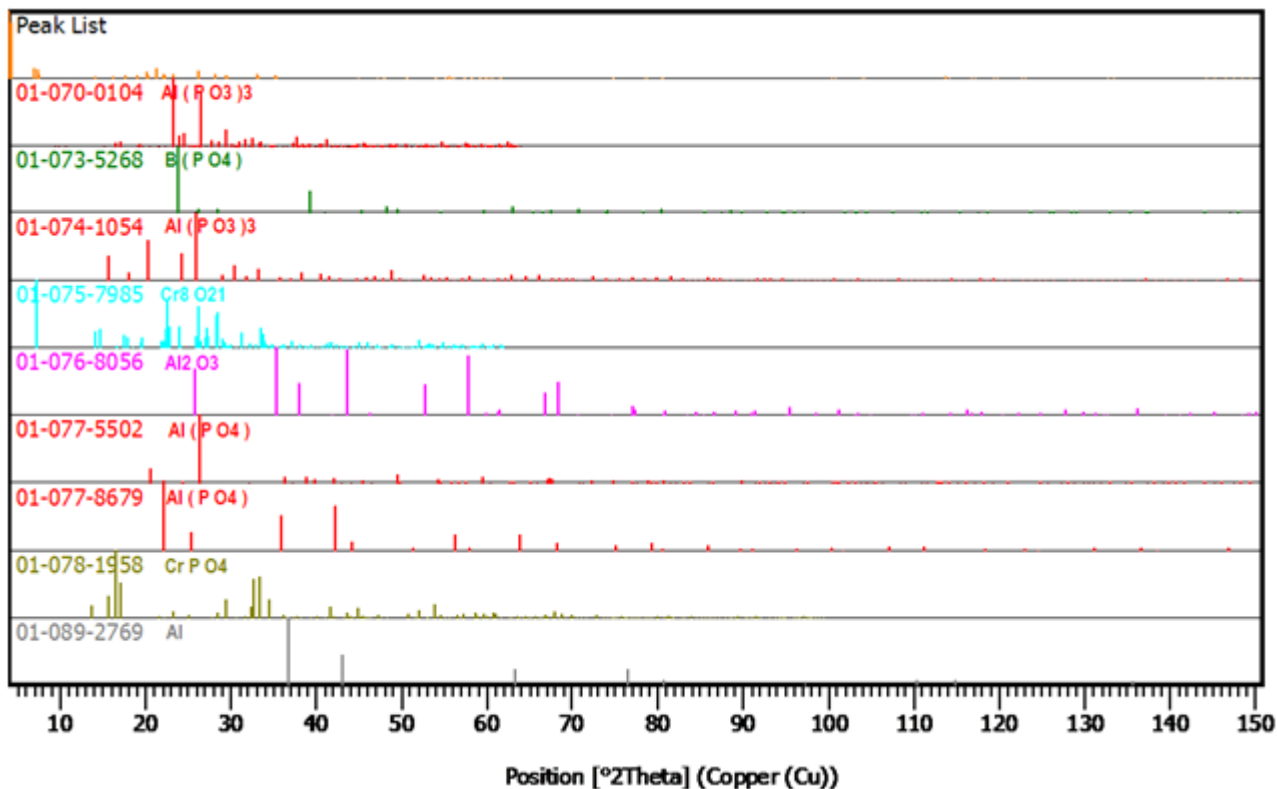
б)

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись и

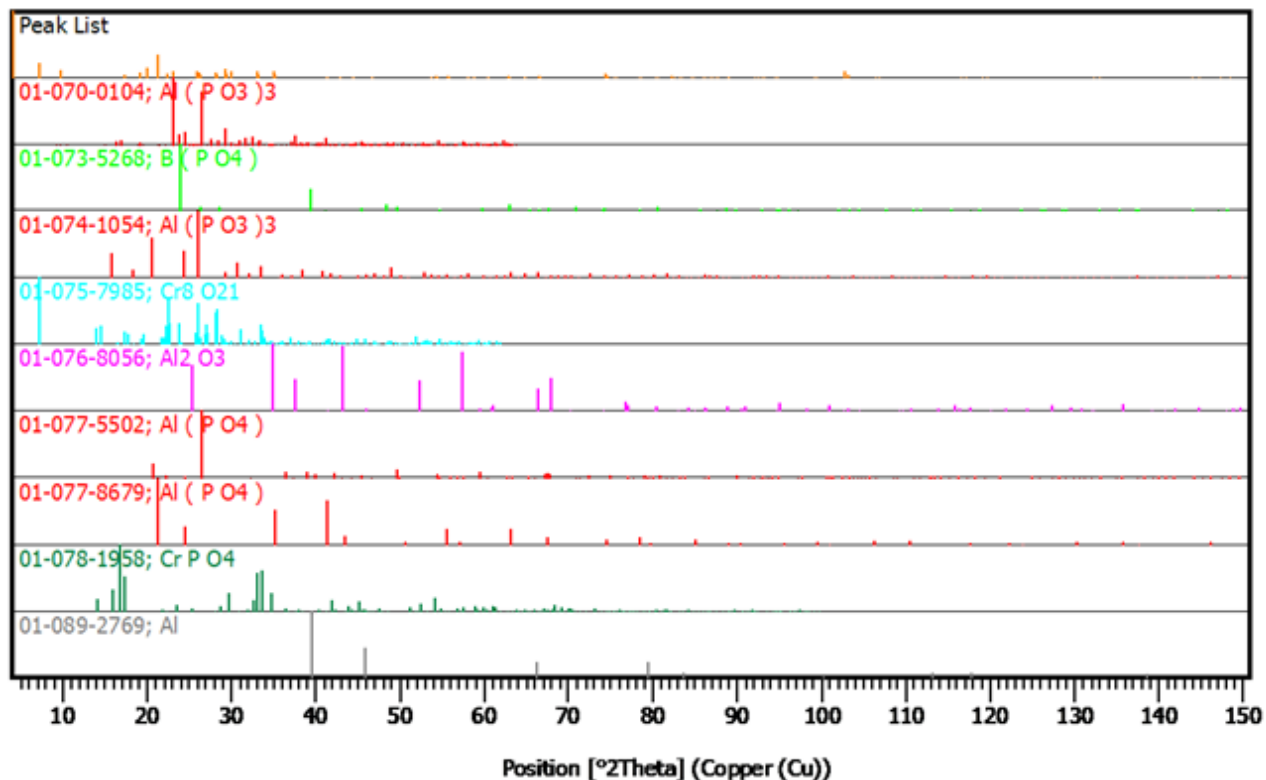
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат
----	-----	---	--------	-----

ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ

Лис
ДН

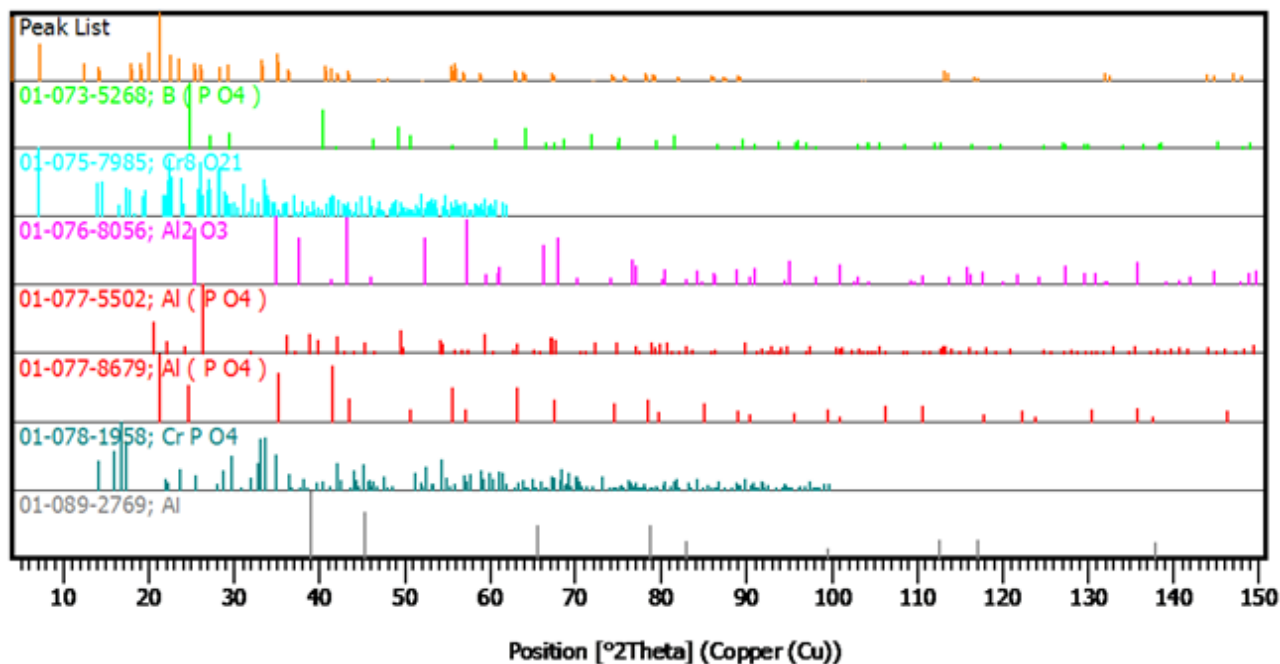


В)



Г)

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	Peak List 01-070-0104; Al (P O3)3 01-073-5268; B (P O4) 01-074-1054; Al (P O3)3 01-075-7985; Cr8 O21 01-076-8056; Al2 O3 01-077-5502; Al (P O4) 01-077-8679; Al (P O4) 01-078-1958; Cr P O4 01-089-2769; Al Position [°2Theta] (Copper (Cu)) Г)	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис						
								Из	Лис	№	Подпис	Дат	41



д)

Рисунок 14 – Рентгеновские дифрактограммы материала матрицы: а) – при температуре 25 °С, б) – при температуре 200 °С, в) – при температуре 500 °С, г) – при температуре 800 °С, д) – при температуре 1100 °С

Из данных, представленных на рисунке, видно, что до температуры 1100 °С химический и фазовый состав остается преимущественно неизменным. Пики отражательной активности каждого из веществ выражены относительно слабо. Так как рентгеновская дифракция возможна только на кристаллических веществах, можно предположить, что на всём протяжении этого температурного интервала наблюдается существование аморфной фазы, состоящей из всех присутствующих в массе элементов. Существенное увеличение интенсивности дифракции вызвано, по всей видимости, разложением аморфной фазы сложного химического состава и образованием высокотемпературных кристаллических соединений.

Кроме того, следует отметить отсутствие следов низкотемпературного триметафосфата $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ алюминия при температуре более 1100 °С и усиление дифракции от высокотемпературного ортофосфата алюминия AlPO_4 .

Инв. №	Подпись и					
	Взамен инв.					
	Инв. № дубл					
	Подпись и					
Из данных, представленных на рисунке, видно, что до температуры 1100 °С химический и фазовый состав остается преимущественно неизменным. Пики отражательной активности каждого из веществ выражены относительно слабо. Так как рентгеновская дифракция возможна только на кристаллических веществах, можно предположить, что на всём протяжении этого температурного интервала наблюдается существование аморфной фазы, состоящей из всех присутствующих в массе элементов. Существенное увеличение интенсивности дифракции вызвано, по всей видимости, разложением аморфной фазы сложного химического состава и образованием высокотемпературных кристаллических соединений. Кроме того, следует отметить отсутствие следов низкотемпературного триметафосфата $Al(PO_3)_3$ алюминия при температуре более 1100 °С и усиление дифракции от высокотемпературного ортофосфата алюминия $AlPO_4$.						
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
						42

Объяснить существование аморфной фазы в значительном интервале температур можно исходя из состава модифицированного связующего [17]. Бор, входящий в состав модифицированного связующего в относительно малых количествах, обеспечивает повышение его стабильности, а также приводит к усиленному остекловыванию образующегося композита, что препятствует выделению кристаллических фаз при низких температурах и способствует увеличению длительности существования аморфной фазы. Влияние хрома состоит в стабилизации процесса дегидратации во времени, что означает повышение устойчивости жаростойкого бетона к первому нагреванию до температуры эксплуатации.

Таким образом, при использовании модифицированного фосфатного связующего на основе Al, B, Cr, разбавляемого ОФК и затворяемого мелкодисперсным алюминием, и дальнейшем нагреве до температуры эксплуатации происходит синтез высокотемпературных соединений, что обеспечивает жаростойкость композиции.

Следовательно, на основании порошковой рентгеновской дифракто- скопии можно сделать вывод о соответствии имеющихся теоретических сведений [18] практическим результатам, полученным в ходе эксперимента. Также можно судить о рациональности предложенной композиции матрицы ультралегковесного жаростойкого бетона, за счёт наличия в составе при высоких температурах только стабильных жаростойких соединений.

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл.	Подпись и		Лис		
							ПГУ.ВКР.22.03.01.14MT105.ПЗ	43
Из	Лис	№	Подпис	Дат				

Заключение

В результате проведения литературного обзора ознакомились с классификацией жаростойких материалов, а также с жаростойкими материалами на фосфатном связующем. Рассмотрен состав, физико-механические и химические характеристики жаростойких материалов, а так же их особенности. Подробно изучили фосфатные связующие. Выяснили, что родоначальником получения большинства связующих является жидкое алюмофосфатное связующее. Также рассмотрели области применения жаростойких материалов и определили перспективы развития жаростойких материалов на фосфатном связующем. Определили что дальнейшее развитие технологии фосфатных связующих позволит отказаться от использования в них хромосодержащих компонентов без снижения вяжущих характеристик. При этом снизится токсичность и себестоимость фосфатных связующих, что приведет к снижению себестоимости и росту распространенности фосфатных связующих.

При проведении экспериментов установлено, что наиболее стабильными свойствами обладают связующие сложного состава, на основе двойных и тройных фосфатов. Фосфаты бора, хрома и алюминия являются чрезвычайно стойкими и нереакционноспособными веществами с высокими температурами плавления (у BPO_4 – более 1650°C , у CrPO_4 – 1800°C , у AlPO_4 – около 2000°C). Кроме того, трехвалентные катионы (Al^{3+} , Cr^{3+} , B^{3+}) в фосфатных материалах способствуют образованию более устойчивой структуры, что повышает их прочность.

В ходе проведенных исследований было получено модифицированное алюминием, бором и хромом фосфатное связующее для проведения следующих исследований по определению основных показателей синтеза матрицы и создания на её основе ультралегковесного жаростойкого материала.

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись И		Лис
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	44

Помимо этого были получены доказательства возможности регулирования основных параметров синтеза ультралегковесного жаростойкого бетона с помощью контроля условий окружающей среды. Были определены пределы изменения условий среды для получения материала с рациональным комплексом массо-объёмных и прочностных характеристик.

Также были выявлены физико-термические и фазовые превращения, протекающие при твердении и нагревании матрицы ультралегковесного жаростойкого материала. Эти данные подтверждают высокотемпературную устойчивость предлагаемой матрицы материала.

Инв. №	Подпись И	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись И		ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
							45
Из	Лис	№	Подпис	Дат			

Список используемых источников

1. **Хлыстов, А.И. Теоретические и технологические принципы повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов** [Текст]: дис... канд. тех. наук: 05.23.05: защищена 17.05.2004: утв. 01.11.2004 / Хлыстов Алексей Иванович. - Самара, 2004. - 533 с.

2. **Способ переработки шламов глиноземного производства** [Текст]: пат. 2441927. Рос. Федерация: МПК C22B7/04; C22C33/04; C04B7/32/ Бегунов А.И.; заявитель и патентообладатель Иркутск, Иркутский государственный технический университет: заявлен 2010-03-15; опубл. 10.02.2012, бюл. № 4 - 6 с: ил.

3. **Шаяхметов, У.Ш. Деформация при нагревании и эволюция структуры безобжиговых материалов на фосфатных связующих** [Текст]: дис... канд. тех. наук: 05.17.11: защищена 12.02.2001: утв. 27.08.2001 / Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович. - Уфа, 2001. - 345 с.

4. **Магилат, В. А. Жаростойкий газобетон на основе алюмоборфосфатного связующего и высокоглиноземистых отходов нефтехимии** [Текст]: дис... канд. тех. наук: 05.23.05: защищена 22.04.2002: утв. 03.12.2002 / Магилат Владимир Александрович. - Уфа, 2002. - 136 с.

5. **Кнунянц, И.Л. Краткая химическая энциклопедия.** [Текст]/ учеб. для вузов / Кнунянц Иван Людвигович. М.: Сов. энцикл. , 1965. – 1182 с.

6. **Красный, Б. Л. Огнеупорные и строительные материалы на фосфатных связующих.** [Текст]: дис... д-ра техн. наук: 05.17.11: защищена 15.04.2003: утв. 01.11.2003 / Красный Борис Лазаревич. - М., 2003. - 422 с.

7. **Спектральный анализ. Виды спектрального анализа.** [Электронный ресурс] – URL: <http://www.13min.ru/nauka/spektralnyj-analiz-vidy-spektralnogo-analiza/> (дата обращения: 28.04.2018).

8. **Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева.** [Электронный ресурс] - URL: <http://s2.mrsu.ru/nauka-i-innovatsii/tskp1/oborudovanie/detail.php?ID=7228> (дата обращения: 22.05.2018).

Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	4. Магилат, Б. А. Жаростойкий газобетон на основе
					алюмоборфосфатного связующего и высокоглиноземистых отходов нефтехимии [Текст]: дис... канд. тех. наук: 05.23.05: защищена 22.04.2002: утв. 03.12.2002 / Магилат Владимир Александрович. - Уфа, 2002. - 136 с.
Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	5. Кнунянц, И.Л. Краткая химическая энциклопедия. [Текст]/ учеб. для вузов / Кнунянц Иван Людвигович. М.: Сов. энцикл. , 1965. – 1182 с.
					6. Красный, Б. Л. Огнеупорные и строительные материалы на фосфатных связующих. [Текст]: дис... д-ра техн. наук: 05.17.11: защищена 15.04.2003: утв. 01.11.2003 / Красный Борис Лазаревич. - М.,2003. - 422 с.
Инв. №	Подпись и	Взамен инв.	Инв. № дубл	Подпись и	7. Спектральный анализ. Виды спектрального анализа. [Электронный ресурс] – URL: http://www.13min.ru/nauka/spektralnyj-analiz-vidy-spektralnogo-analiza/ (дата обращения: 28.04.2018).
					8. Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева. [Электронный ресурс] - URL: http://s2.mrsu.ru/nauka-i-innovatsii/tskp1/oborudovanie/detail.php?ID=7228 (дата обращения: 22.05.2018).
Из	Лис	№	Подпис	Дат	
					ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ
					Лис
					46

15. Пак, Ч. Г. **Возможность регулирования структуры и свойств фосфатных композиционных материалов** [Текст] / Ч. Г. Пак, В. М. Батрашов Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Перспективы развития строительного материаловедения: энерго- и ресурсосбережение в строительстве». - Челябинск, 2011. - 4 с.

Подпись и		– <i>Alumina catalyst / Explosive production of new materials: science, technology, business, and innovations</i> [Текст] / [Edited by A.A. Deribas and Yu.B Scheck]. - Cracow: NOKTURN, 2014 (EPNM-2014). - Краков: 2014г. - 140 с.						
Инв. № дубл		13. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст]: учеб. для вузов / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1984. - 448 с.						
Взамен инв.		14. Пак, Ч. Г. Разработка и исследование жаростойкого алюмохромфосфатного газобетона [Текст]: автореф. дис... канд. техн. наук / Ч. Г. Пак – М., 1987. - 23 с.						
Подпись и		15. Пак, Ч. Г. Возможность регулирования структуры и свойств фосфатных композиционных материалов [Текст] / Ч. Г. Пак, В. М. Батрашов Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Перспективы развития строительного материаловедения: энерго- и ресурсосбережение в строительстве». - Челябинск, 2011. - 4 с.						
Инв. №							ПГУ ВКР.22.03.01.14МТ105.ПЗ	Лис
								47
ИЗ	Лис	№	Подпис	Дат				

18. **Бромберг, А. В. Алюмохромфосфатное связующее** [Текст]: учеб. пособие для вузов / А. В. Бромберг, А. Г. Касаткина, В. А. Копейкин – М: Изв. АН СССР. Неорган. Материалы, 1969. - 805 с.

[illegible]

Приложение А

Инв. №	Подпись и		Взамен инв.		Инв. № дубл		Подпись и	
Из	Лис	№	Подпис	Дат	ПГУ.ВКР.22.03.01.14MT105.ПЗ			
								Лис
								49



ФГБОУ ВО ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет машиностроения и транспорта

Кафедра «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

«Разработка матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия»

Галов Максим

Витальевич

Группа 14МТ1

Руководитель: к.т.н., доцент

Казанцев С.Н

Цели и задачи

Объектом исследования является матрица жаростойких материалов на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия.

Предметом исследования является изучение свойств, состава и структуры матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала.

Целью настоящей выпускной квалификационной работы является разработка матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и дисперсного алюминия.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи:

- провести литературный обзор жаростойких материалов на фосфатном связующем и определить перспективы их развития;
- получить модифицированное фосфатное связующее на основе В, Al, Cr;
- определить основные показатели синтеза матрицы материала, параметры внешнего воздействия при которых матрица композиционного ультралегковесного жаростойкого материала имеет оптимальные параметры;
- исследовать физико-термические и фазовые превращения, протекающие при твердении и нагревании матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала.

Схема получения высокотемпературного композиционного материала

Высокотемпературная матрица
на основе AlPO_4

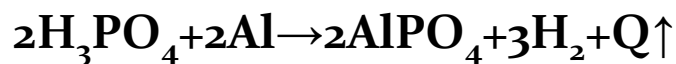
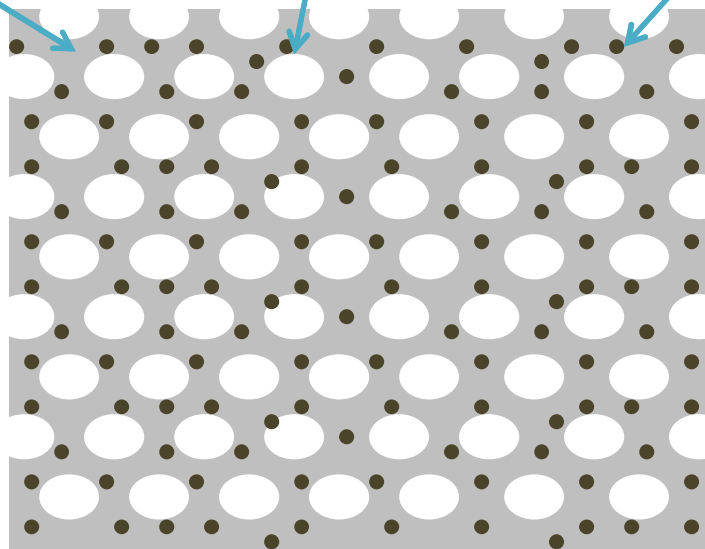
Закрытые поры, образовавшиеся
в результате выделения H_2

Огнеупорные
наполнители

Не требует длительной
высокотемпературной
обработки

Возможность использовать
отходы
промышленности в качестве
огнеупорных наполнителей

Возможно получать
изделия любой
геометрической формы и
размеров



Фосфатные связующие

1. Алюмофосфатные связующие (АФС);
2. Хромофосфатное связующее (ХФС);
3. Магнийфосфатное связующее (МФС);
4. Кальцийфосфатные связки;
5. Железофосфатные связки;
6. Алюмохромфосфатное связующее (АХФС).

Исходные материалы

Таблица 1 - Химический состав отработанного катализатора ИМ-2201

Добавки	Al_2O_3	Si_2O_3	Cr_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	п.п.п.*
Содержание, %	60,0... 75,0	8,0... 11,0	8,0... 20,0	>1,50	>1,0	>1,30	>1,20	>0,32	>1,19

Таблица 2 - Физико-механические свойства отработанного катализатора ИМ-2201

Насыпная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г	Огнеупорность, °С
1100	60	1900

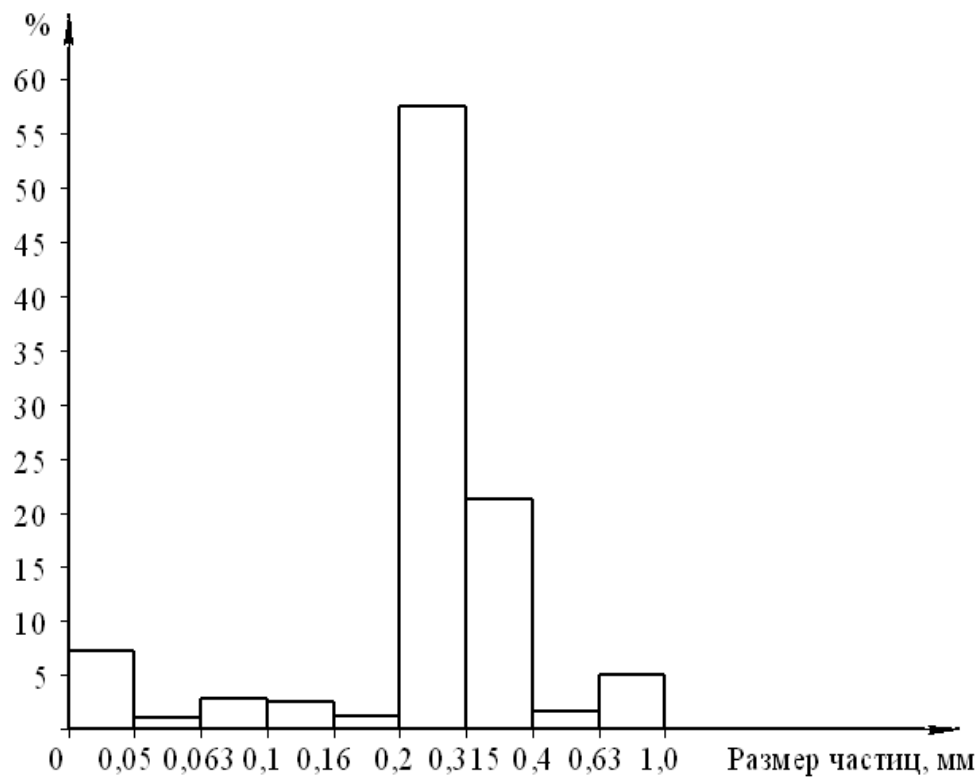


Рисунок 1 – Диаграмма распределения частиц отработанного алюмохромового катализатора ИМ-2201

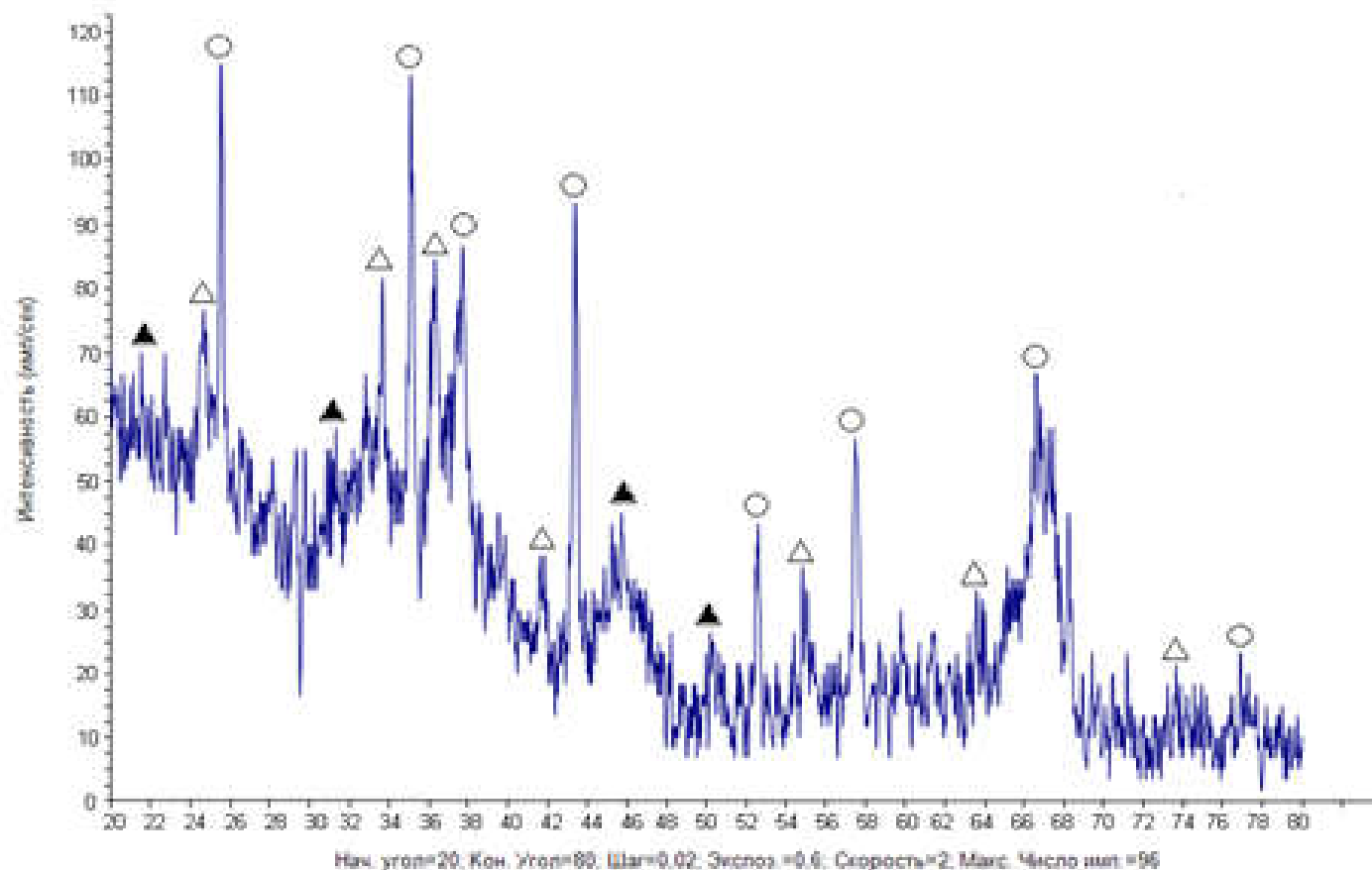


Рисунок 2 - Рентгенограмма алюмохромового отхода отработанного катализатора ИМ-2201: ○- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Δ – Cr_2O_3 , $\blacktriangle$ – SiO_2

Таблица 3 – Технические характеристики алюминиевой пудры ПАП-1

Кроющая способность на воде, см ² /г, не менее	Остаток на ситах, %, не более (номера сеток по ГОСТ 6613)	Примеси, %, не более						Всплываемость, %, не менее
		<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	влага	жировые добавки	
7000	1,0	0,50	0,40	0,05	0,01	0,20	3,80	80,0

Методы проведения исследований



Рисунок 3 - Настольный сканирующий электронный микроскоп Phenom pro X

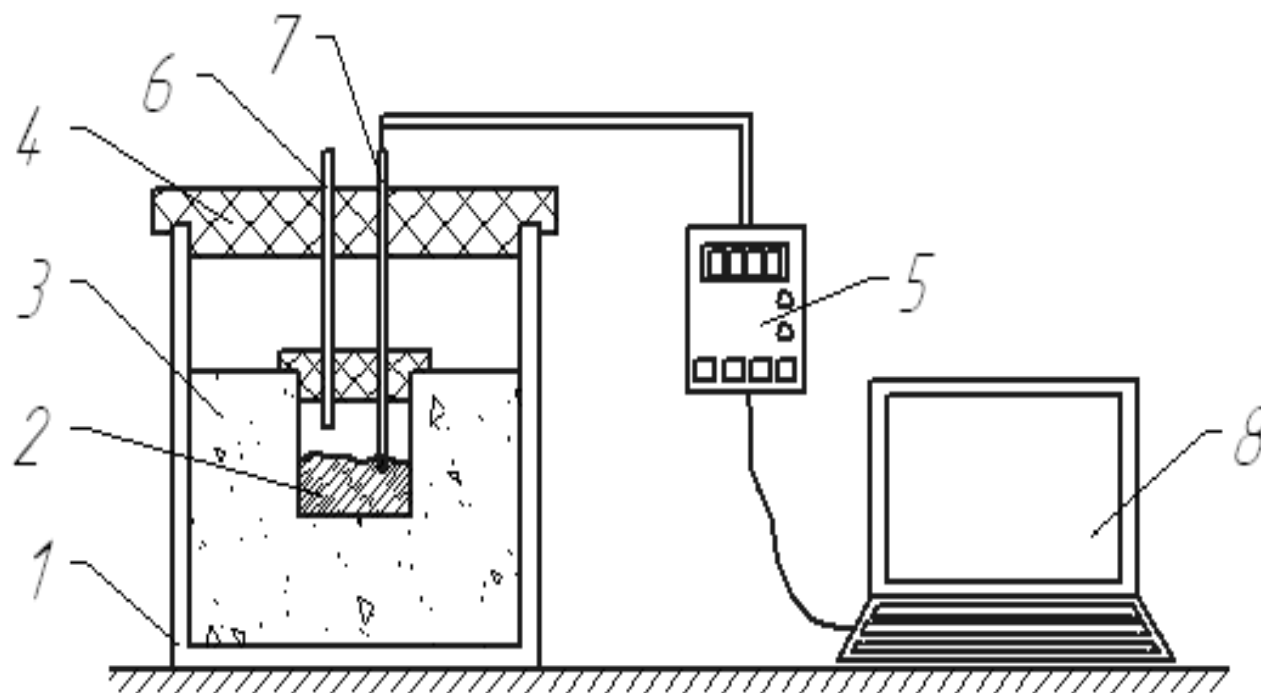


Рисунок 4 - Схема установки для измерения температуры взаимодействия вяжущей системы и алюминиевой пудры:
 1 — калориметрический стакан; 2 — реакционная емкость; 3 — теплоизоляционный материал; 4 — крышка; 5 — измеритель-регулятор; 6 — газоотвод; 7 — термопара, 8 — компьютер.



Рисунок 5 – Рентгеновский
дифрактометр *Empyrean*
PANalytical

Получение модифицированного фосфатного связующего на основе В, Al, Cr

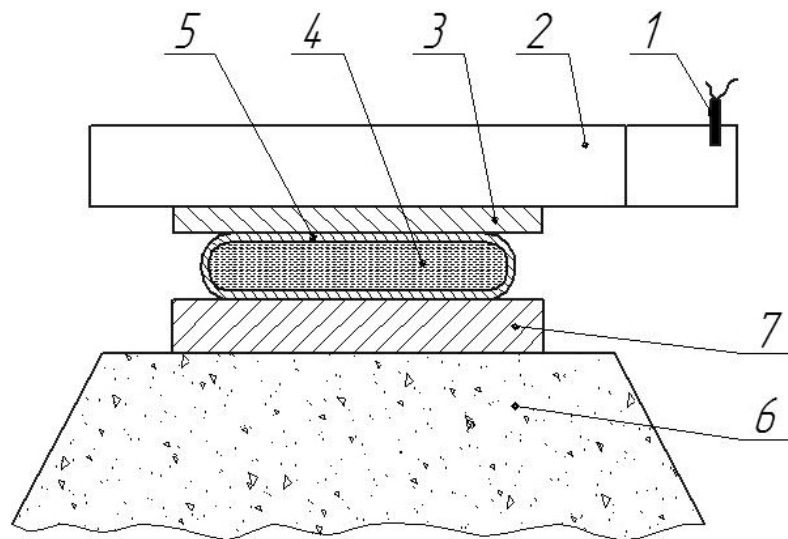


Рисунок 6 - Схема ударно-волновой активации оксида хрома (III)
1 – электродетонатор; 2 – заряд взрывчатого вещества; 3 – пластина-поршень; 4 – активируемый порошок оксида хрома (III); 5 – контейнер сохранения; 6 – грунт; 7 – пластина-основание

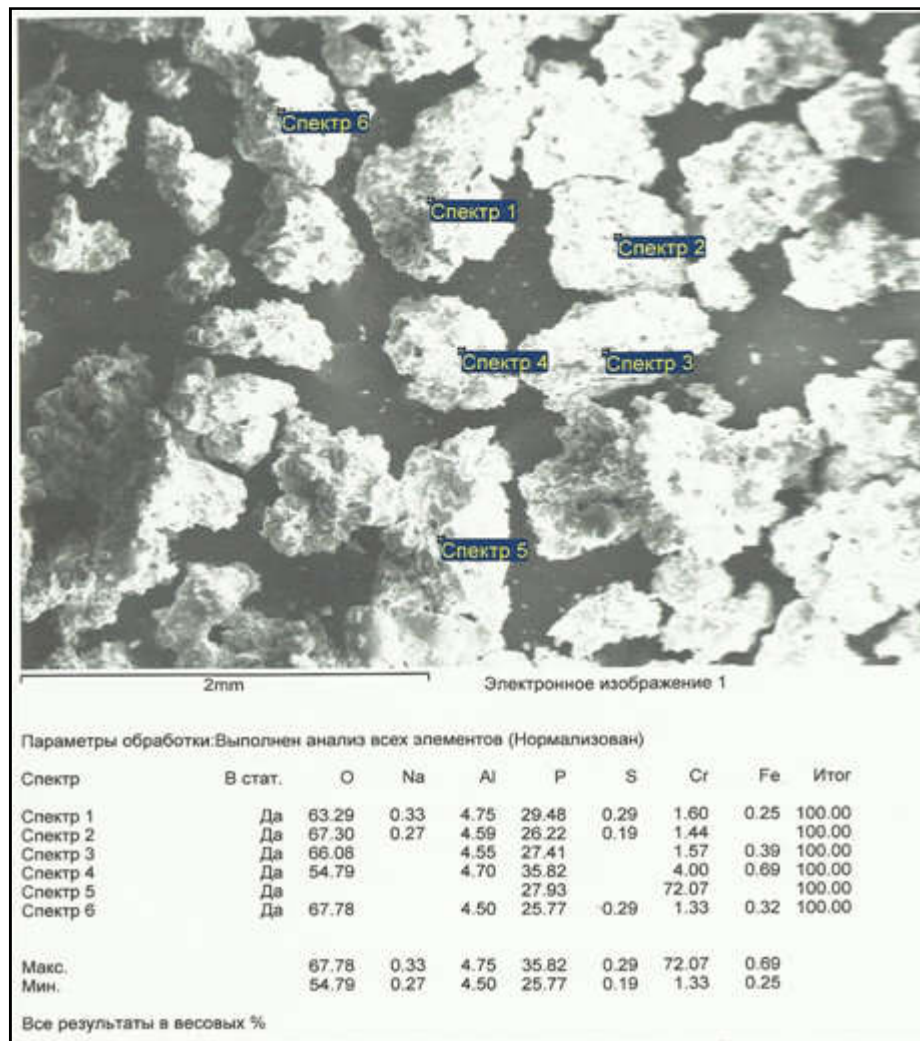


Рисунок 7 – Результаты спектрального анализа модифицированного связующего



Рисунок 8 – Куркуминовая бумага после обработки связующим



Рисунок 9 – Куркуминовая бумага, обработанная связующим после нанесения водного раствора амиака

Определение основных показателей синтеза матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала

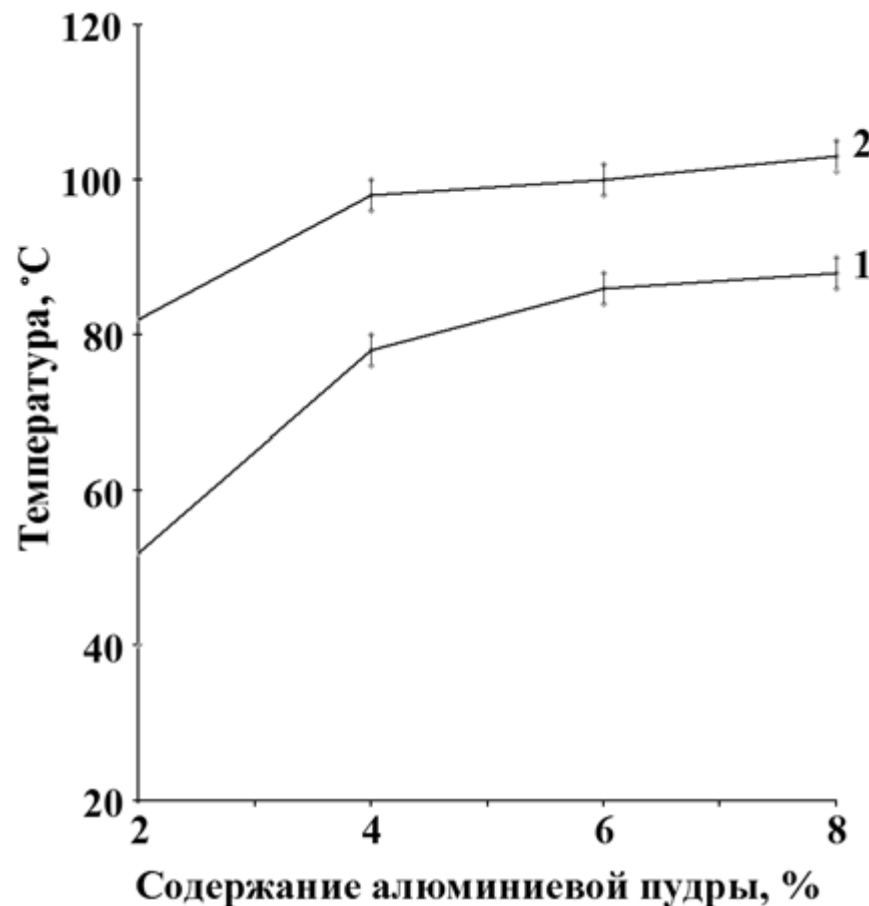


Рисунок 10 — Зависимость максимальной температуры реакции от содержания алюминия при 40 % ОФК в вяжущей системе (1) и 80 % ОФК (2)

Исследование физико-термических и фазовых превращений, протекающих при твердении и нагревании матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала

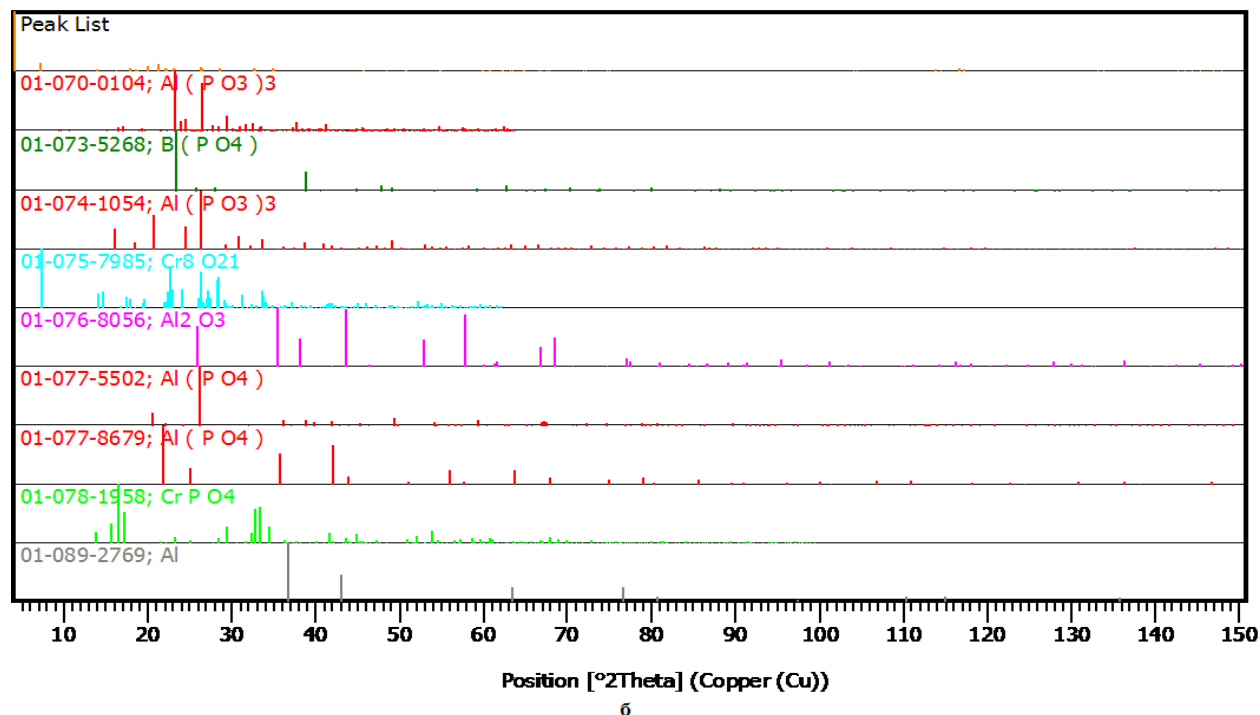
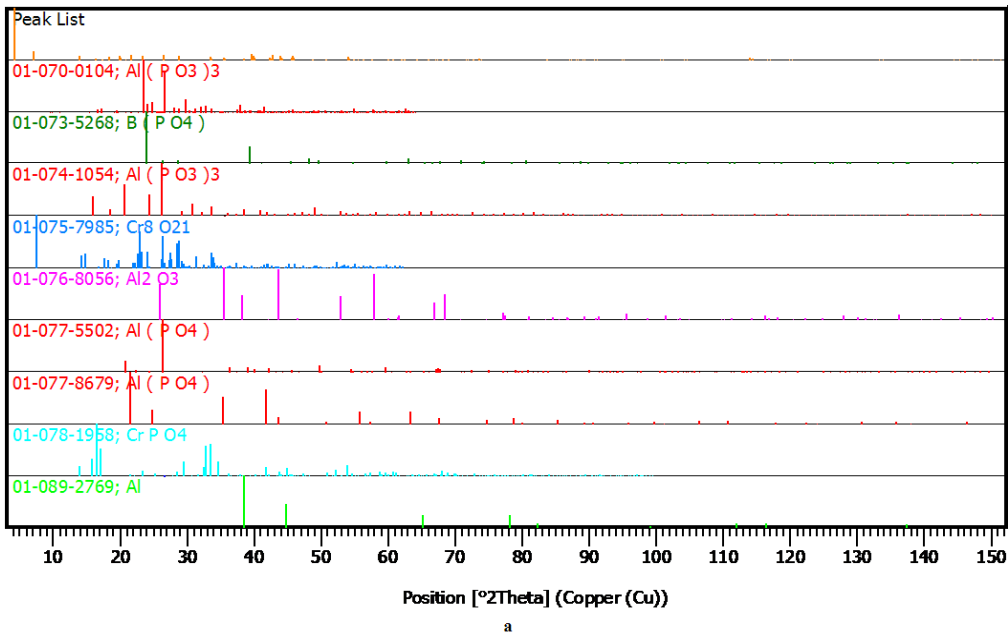
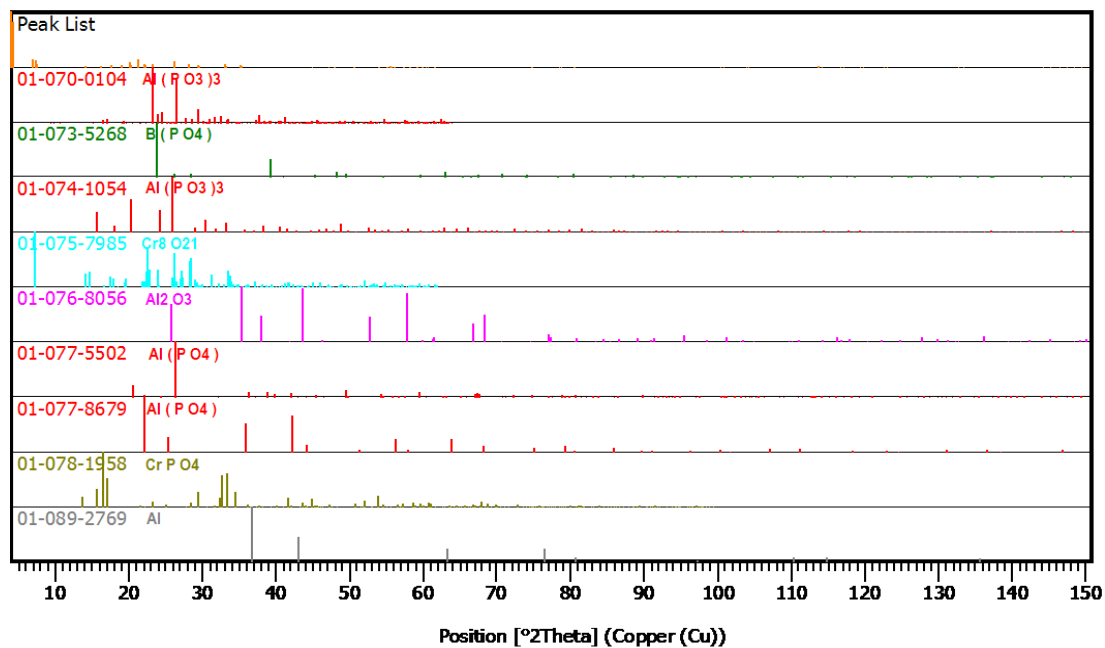


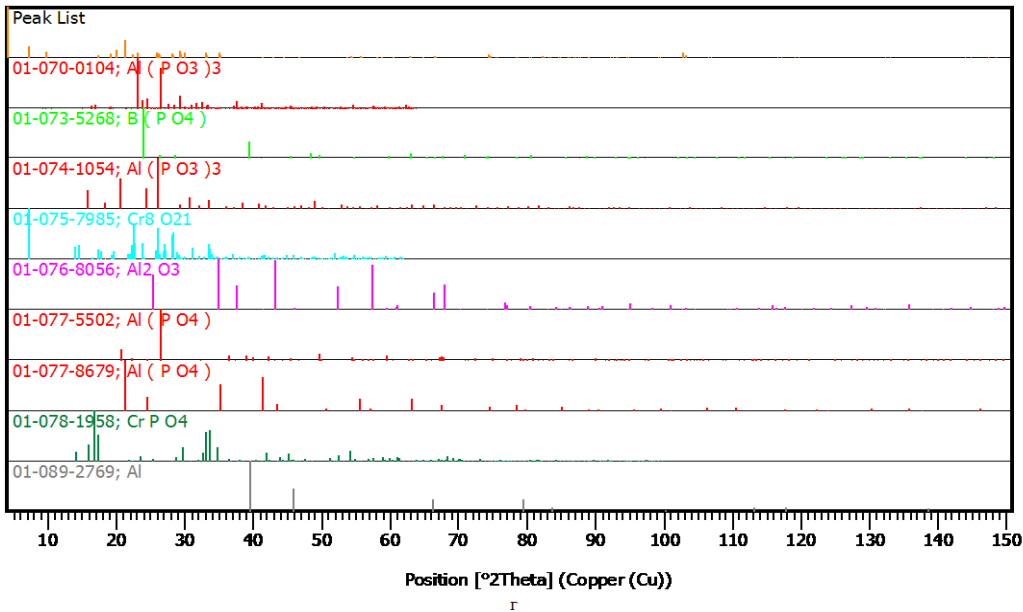
Рисунок 11 — Рентгеновские дифрактограммы материала матрицы: а — при температуре 25°C



б — при температуре 200 °C

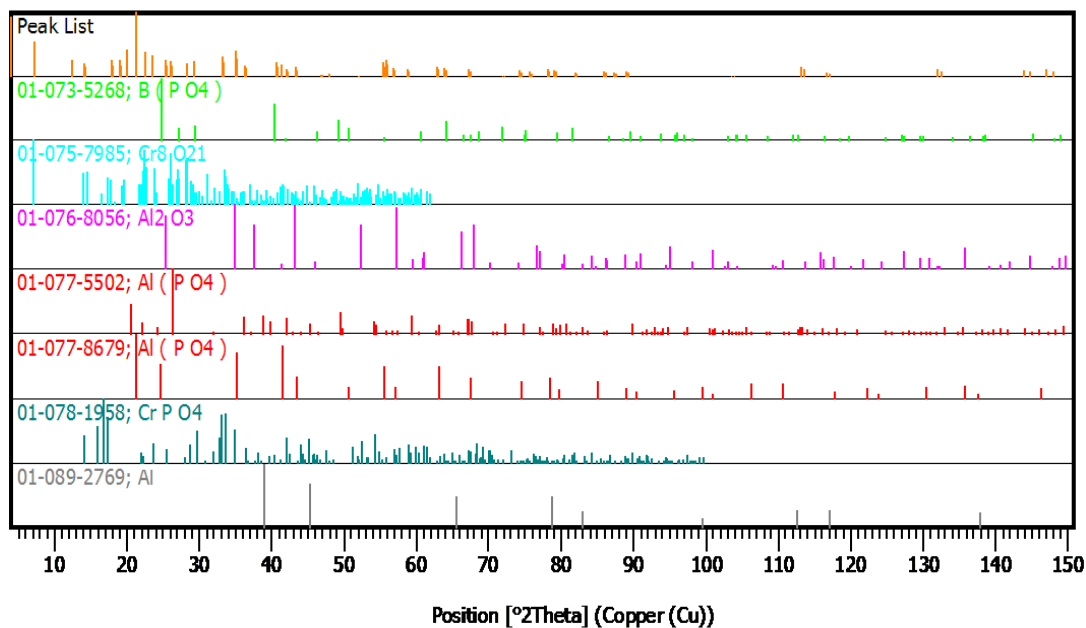
в — при температуре 500 °C





Г – при температуре 800 °C

Д – при температуре 1100 °C



Основные выводы

- проведен литературный обзор и определены перспективы развития композиционных ультралегковесных жаростойких материалов;
- получено модифицированное фосфатное связующее на основе В, Al, Cr а так же определены параметры внешнего воздействия при которых матрица композиционного ультралегковесного жаростойкого материала имеет оптимальные параметры;
- исследованы физико-термические и фазовые превращения протекающие при твердении и нагревании матрицы композиционного ультралегковесного жаростойкого материала.