

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь*

Введение

Широкое распространение плазменного оплавления наружных слоев композиционных материалов, состоящих из мелкозернистого бетона, сдерживается, в частности, из-за малой изученности физико-механических процессов, проходящих при высоких температурах до 3000 К, в слоях материала в зависимости от его состава и степени нагрева [1].

Известно, что при нагревании бетона свыше 600 К происходит потеря его прочности [2-4]. Она связана с дегидратацией и разложением продуктов твердения портландцемента (гидросиликатов кальция и алюминия и гидроксида кальция). Остаточная прочность бетона при $t = 1000$ К может достигать 0,8 от первоначальной. Даже при кратковременном воздействии высоких температур в виду низкой теплопроводности бетона 1,3-3,4 Вт/м К происходит отслоение поверхностных слоев бетона. Повысить прочность бетона до $t = 1200-1300$ К можно с применением огнеупорных заполнителей, например, андезитовых шлаков [5].

Процессы, происходящие при плазменной обработке слоя мелкозернистого бетона на основе белого портландцемента и заполнителя - эмалевой фритты, являющейся отходом борной эмали, или гранодиорита, до сих пор не были изучены.

Исходные материалы

Были рассмотрены материалы слоя мелкозернистого бетона, который наносится на наружные поверхности композиционных изделий типа плит, панелей, блоков и др., приформовывается в процессе их изготовления, включая термическую обработку изделий. Для создания декоративного покрытия слой подвергают плазменной обработке [1].

В качестве вяжущего применяли белый портландцемент по ГОСТ 965-78, наполнитель – гранодиорит или эмалевую фритту ПО «Бор», (Дальнегорск, Приморского края).

Слой готовился следующим составом (мас. ч.): белый портландцемент – 25,6; наполнитель (фритта или гранодиорит) – 96,4; вода – 14.

Методы исследования

Использованы современные физико-химические методы исследований, включающие химический, дериватографический, рентгеновский, ИК-спектроскопический и др. методы анализа. Для анализа фазовых превращений в процессе плазменной обработки применяли термодинамический метод исследования.

Трудность химического анализа образцов связана с выбором методик определения компонентов из-за их большого количества и влияния их друг на друга.

Отметим, что оксиды железа и алюминия определяли комплексонометрическим методом [7]. Бор переводили в борную кислоту и определяли объемным методом - титрованием [6,7]. Оксиды щелочных металлов определяли методом плазменной фотометрии [6].

Дериватографический анализ проводили на дериватографе Q-1500 D со скоростью нагрева 100 K/мин.

Составы исходных материалов уточняли с использованием рентгенографии (РФА) и инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Рентгенограммы снимали на рентгеновской установке ДРОН-3.

Инфракрасные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Specord 751 R в интервале частот 400-4000 см⁻¹.

С целью установления фазовых превращений и определения состава продуктов химических взаимодействий между исходными компонентами шихты при плазменной обработке был проведен термодинамический анализ трёх систем:

1. Фритта – белый портландцемент – вода – азот (система 1);
2. Гранодиорит – белый портландцемент – вода – азот (система 2);
3. Гранодиорит – белый портландцемент – вода – воздух (система 3);

Расчеты проводились с использованием программного комплекса АСТРА-3 [8].

Принималось при расчетах, что система является гетерогенной, т.е. состоящей из нескольких однородных частей (фаз). При этом все газообразные вещества (компоненты) входят в состав одной газовой фазы, а конденсированные – могут образовывать как отдельные фазы, так и конденсированные растворы. В качестве возможных учитывалось образование 35 веществ в конденсированном состоянии и 54 в газообразном. В качестве начальной газовой фазы использовали азот.

Методика эксперимента

Образцы слоя для изучения влияния плазменной обработки на его механическую прочность готовили в виде кубиков с ребром размером 20 мм, которые подвергали пропариванию по режиму: подъем температуры – 4 часа, изотермический нагрев при 353 K – 10 часов, охлаждение – 3 часа. Затем образцы сушили при 363 K. Термообработку (модель нагрева при плазменной обработке) проводили в муфельной электропечи при $t = 473 - 1073$ K с выдержкой 15 мин через каждые 473 K. Скорость подъема температуры составляла 283 K/мин. Через каждые 473 K часть образцов извлекали из печи и охлаждали на воздухе, затем испытывали на прочность при сжатии.

Влияние добавок на механическую прочность образцов слоя изучали на образцах-кубиках, изготовленных из состава масс, в которых сверх 100% вводили до 10% упрочняющих добавок.

Физико-химическое исследование компонентов слоя

Штрих-рентгенограммы и ИК-спектры белого портландцемента, гранодиорита и отходов эмалевой фритты представлены соответственно на рис. 1 и 2.

В рентгенограмме белого портландцемента (рис.1) были идентифицированы γ - Ca_2SiO_4 и фаза состава $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$. Наличие γ - Ca_2SiO_4 подтверждается ИК-спектроскопическим анализом (рис. 2), с помощью которого подтверждаются полосы 1633, 1474, 1148, 1085, 980, 924, 846, 519 см⁻¹, характерные для γ – формы ортосиликата кальция.

В гранодиорите выявлены следующие основные фазы: α – кварц и смешанные силикаты кальция, алюминия, натрия, магния и железа ($CaAl_2Si_2O_8$, $Na_2Mg_3Fe_2Si_8O_{22}$).

ИК-спектр гранодиорита (рис. 2) подтверждает наличие в образце α – кварца (полосы 1170, 800-780, 696, 516, 464 см⁻¹), а также наблюдаются полосы 1140, 1086, 516, соответствующие SiO_4^{2-} .

Как следует из рис. 1, отходы эмалевой фритты рентгеноаморфны, а полосы ИК-спектра (рис. 2) имеют диффузный характер, что не позволяет установить состав образца.

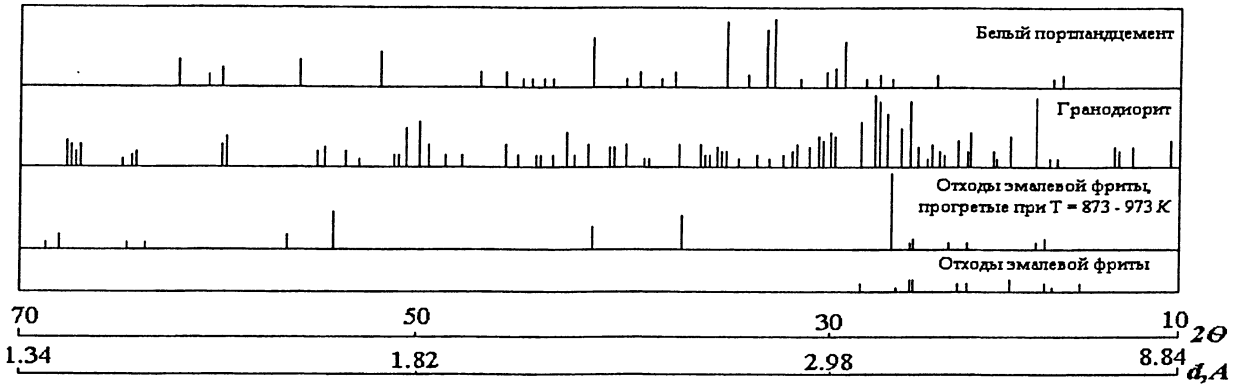


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы исходных веществ

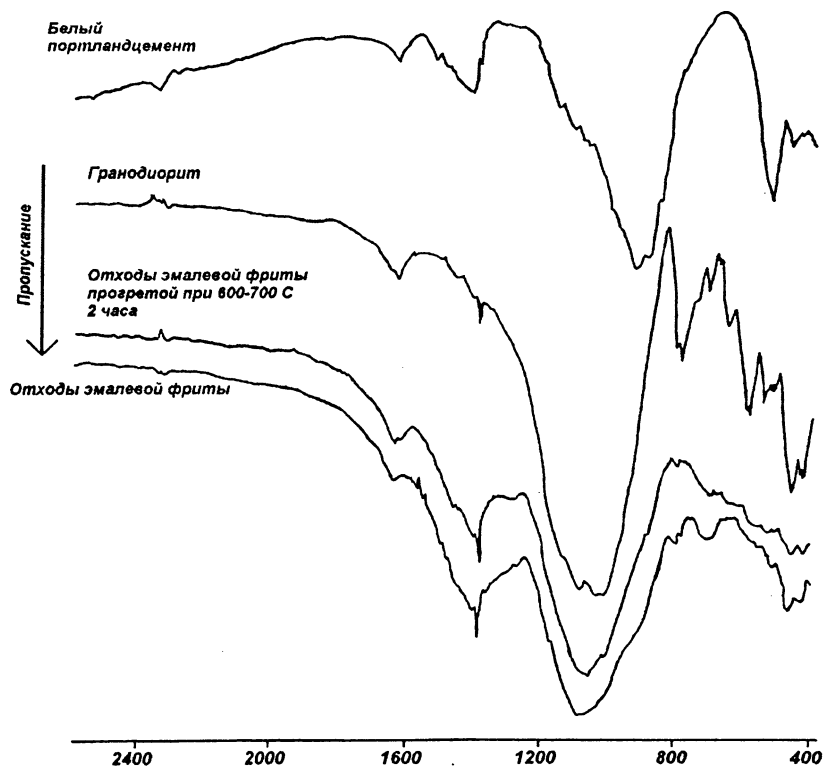


Рис. 2. ИК-спектр белого портландцемента

Термодинамический анализ систем, возникающих при плазменной обработке поверхности композита

Термодинамический анализ системы фритта – белый портландцемент – вода – азот (система 1)

Результаты термодинамического анализа представлены на рис. 3. При температуре 1300 K в системе присутствуют следующие конденсированные фазы $CaTiSiO_5$ (28,6 %), $NaBO_2$ (16,3 %), SiO_2 (20,0 %), Al_2O_3 (4,0 %), MgO (1,7 %), B_2O_3 (3,9 %) и силикаты Ca_2SiO_4 и $Ca_3Si_2O_7$ в незначительных количествах. Газовая фаза состоит из паров воды (9,6 %), азота (9,1 %), газообразного HBO_2 (0,1 %). До температуры 1500 K значительных изменений в системе не наблюдается.

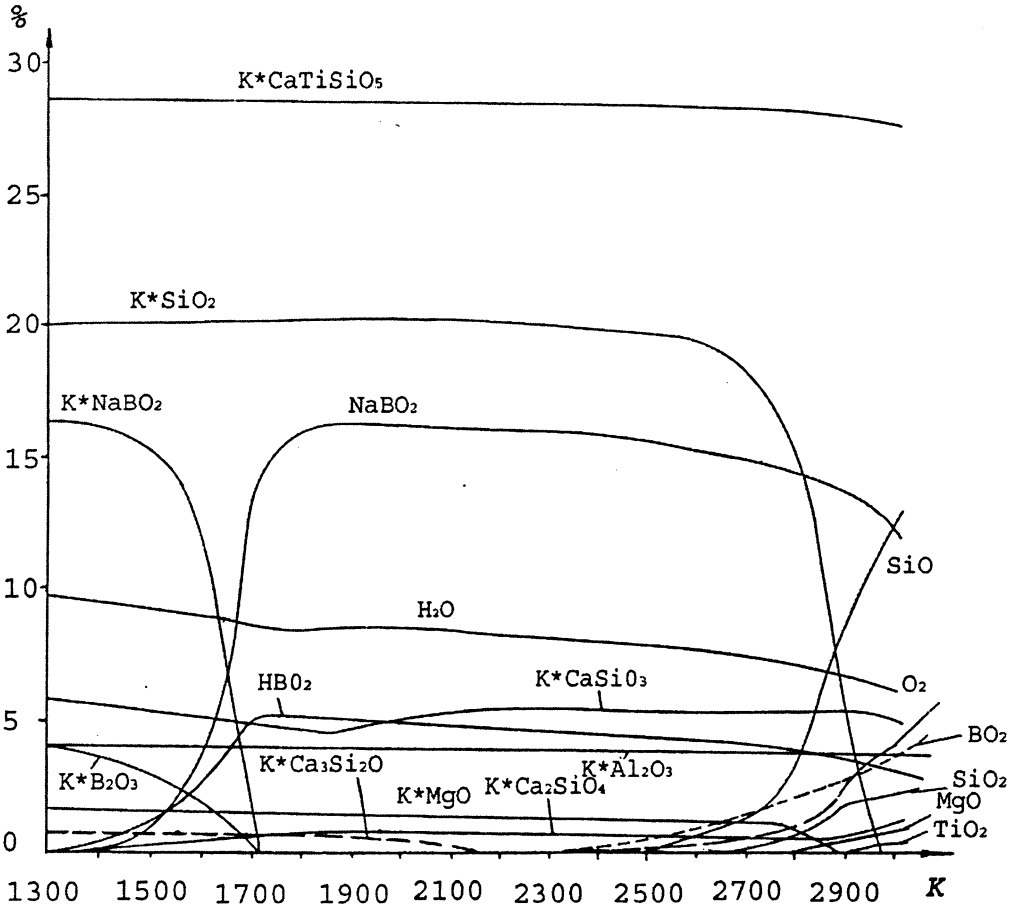


Рис. 3. Зависимость равновесного состава системы фритта-белый портландцемент-вода-азот от температуры

В интервале температур 1500-1750 K конденсированный $NaBO_2$ возгоняется и полностью переходит в газовую среду при температуре 1720 K. При температуре выше 1720 K практически весь бор системы находится в газообразном состоянии в виде $NaBO_2$ и HBO_2 (рис. 4). При температуре 2300 K диссоциирует $NaBO_2$, в газовой фазе появляется Na .

При 2600 K в конденсированной фазе появляются компоненты SiO_2 (19,4 %), Al_2O_3 (4,3%), MgO (1,4 %), $CaTiSiO_5$ (28,6 %), $CaSiO_3$ (5,7 %), Ca_2SiO_4 (0,6 %).

В интервале температур 2600-2950 K идет интенсивная возгонка SiO_2 , с разложением газообразного SiO_2 на SiO и O_2 , а при 3000 K в конденсированной фазе SiO_2 отсутствует (рис. 4,5).

Во всем исследованном интервале температур (1300-3000 K) количество конденсированных фаз Al_2O_3 и $CaTiSiO_5$ не изменяется.

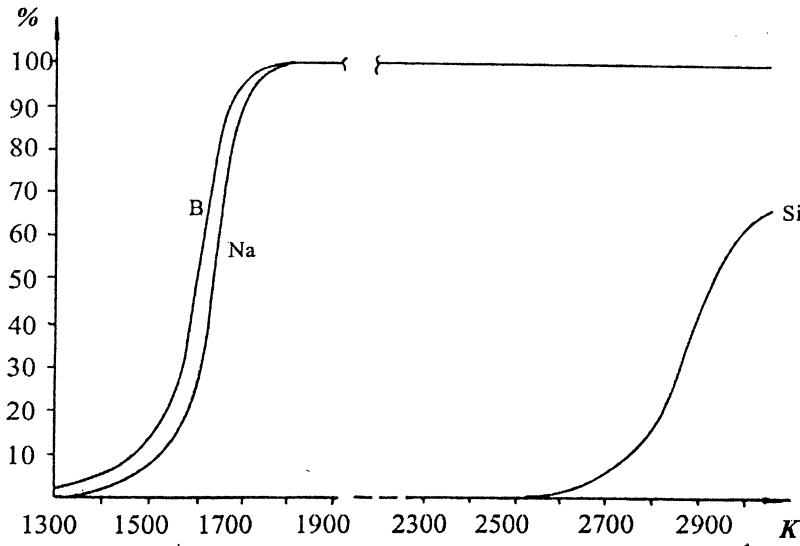


Рис. 4. Зависимость равновесной степени извлечения бора, натрия и кремния в газовую фазу в системе фритта-белый портландцемент-вода-азот от температуры
При 3000 K конденсированная фаза состоит из Ca_2SiO_4 (1,3 %), $CaSiO_3$ (5,1 %), $CaTiSiO_5$ (28,1 %), Al_2O_3 (4,0 %).

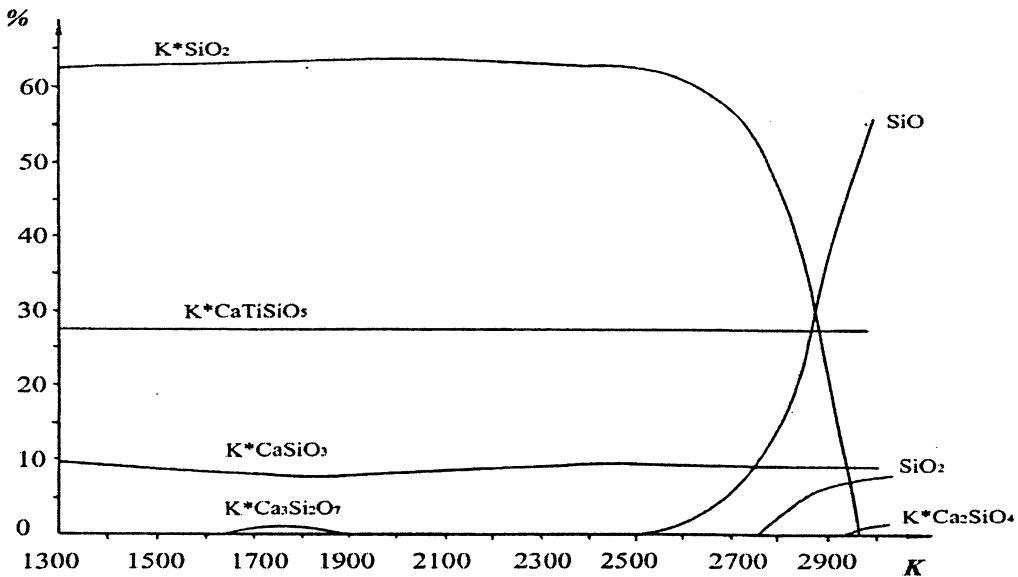


Рис. 5. Распределение кремния по компонентам в системе фритта-белый портландцемент-вода-воздух в зависимости от температуры

При температуре 1750 K и выше весь Na и B переходит в газовую среду (рис. 6). При 3000 K, Na и B находятся в газовой фазе в виде $NaBO_2$, HBO_2 , BO_2 , B_2O_3 , $NaOH$, Na. Выход кремния в газовую фазу при 3000 K составляет 63,4 % из них 7,5 % в виде SiO_2 и 55,9 % в виде SiO .

Система гранодиорит – белый портландцемент – вода – азот (система 2)

Результаты термодинамического анализа аналогичны вышеприведенным. Так, при 500 K основными составляющими конденсированной фазы являются $CaSiO_3$ –

30,5 %, Fe_2O_3 – 3 %, NaOH – 5,4 %, MgO – 1,9 %, Al_2O_3 – 9,8 %, SiO_2 – 30,3 %, в системе 2 присутствуют в газообразном состоянии H_2O – 10,1 %, N_2 – 9,1 %.

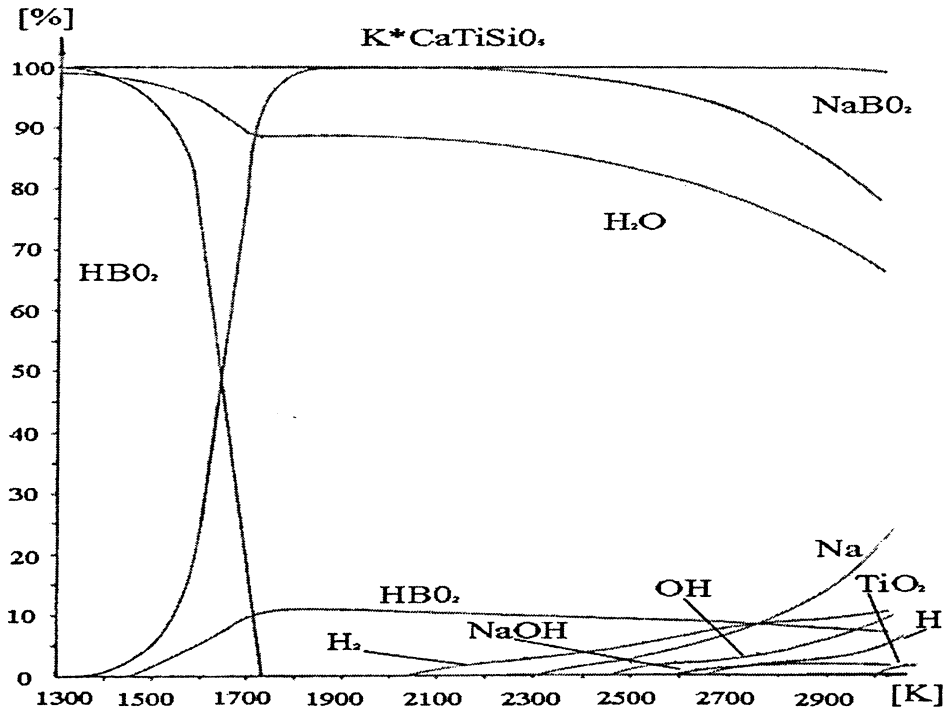


Рис. 6. Распределение титана, водорода и натрия в системе фритта-белый портландцемент-вода-азот в зависимости от температуры

При повышении температуры уменьшается содержание в системе 2 конденсированного CaSiO_3 , увеличивается количество SiO_2 . Синтезируются силикаты $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (появляются при 600 K) и Ca_2SiO_4 (900 K). Кривая CaSiO_3 имеет минимум при 1800 K (CaSiO_3 составляет 21,9%). При этой же температуре имеется максимальное содержание конденсированной фазы силиката $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (3,6 %), а при дальнейшем повышении температуры количество его резко уменьшается и при 2600 K $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ в системе отсутствует. При 1800 K содержание Ca_2SiO_4 достигает максимального значения (3,17 %) и в дальнейшем при повышении температуры не меняется.

При 1300 K начинается возгонка NaOH и при 1650 K практически весь натрий находится в газообразном состоянии. Одновременно идет процесс диссоциации газообразного NaOH .

При температуре 2600 K начинается возгонка SiO_2 и одновременно идет процесс диссоциации SiO_2 с образованием в газовой среде SiO и O_2 .

При 3000 K конденсированный SiO_2 в системе отсутствует, система состоит из конденсированных Al_2O_3 – 9,8 %; CaSiO_3 – 25,3 %; Ca_2SiO_4 – 3,8 % и газообразных O_2 – 7,4 %; H_2O – 7,8 %; N_2 – 8,7 %; SiO – 19,8 %; SiO_2 – 4,6 %; Na – 2,7 %; NaOH – 0,5 %; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – 2,0%.

Система гранодиорит – белый портландцемент – вода – воздух (система 3)

Отметим, что наличие кислорода воздуха качественно не оказывает влияния на процессы, т.е. все взаимодействия в системе с присутствием азота и воздуха одинаковы. Однако фазовые и химические превращения соединений железа протекают в данном случае на 100 K выше, чем в атмосфере азота.

Конденсированный Fe_2O_3 начинает переходить в конденсированный Fe_3O_4 при 1500 K. Кривая Fe_3O_4 существует в интервале температур 1500-2200 K, с максимумом

при 1600 К. При дальнейшем увеличении температуры выше 1600 К в системе появляется газообразная фаза $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с максимумом при 2200 К. При дальнейшем увеличении температуры различий во взаимодействии в данной системе и системе 3 не наблюдается.

Зависимость потери массы от температуры

В системах 1, 2 при температуре 1400 К и выше в газовую фазу переходит NaBO_2 и HBO_2 и при 1800 К весь натрий и бор переходит в газовую фазу. Потеря массы при этом составляет 25,13 %. С увеличением температуры от 1800 до 2500 К существенного изменения в потере массы конденсированными компонентами не наблюдается. При увеличении температуры от 2600 до 3000 К потеря массы возрастает в виду соединения кремния и при 3000 К составляют по 52,5 % для систем 1, 2.

Для системы 3 потеря массы конденсированной фазы начинается при температуре 1500 К и выше, в виду перехода в газовую фазу NaOH и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. С увеличением температуры до 2100-2200 К переход в газовую фазу достигает 10,3 %. При увеличении температуры от 2700 до 3000 К потеря массы возрастает до 51,8 % в виду перехода в газовую фазу SiO_2 и SiO .

Выводы

Результаты термодинамического анализа систем на основе фритты, гранодиорита и белого портландцемента показали:

1. Составы газовых фаз после термообработки систем фритта – белый портландцемент – вода – азот и фритта – белый портландцемент – вода – воздух одинаковые. Газовая фаза состоит из NaBO_2 , HBO_2 , BO_2 , SiO , SiO_2 , O_2 , H_2O , MgO и TiO_2 . При 3000 К по данным термодинамического анализа потеря массы составляет примерно 52,5 %.

2. Для системы гранодиорит – белый портландцемент – вода – воздух при 3000 К потеря массы составляет примерно 51,7 %. При этом в газовую фазу переходят NaOH , Na , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, MgO , SiO_2 , SiO , H_2O , O_2 .

3. В результате термодинамического анализа систем не выявлено существенных отличий в поведении систем при термообработке на воздухе и в атмосфере азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подлозный Э.Д., Митюшев В.В. Моделирование плазменного нагрева плоских композитов// Аналитические методы анализа и дифференциальных уравнений. Тез. докл. междунар. конф., 2001, Мн., БГУ. – С. 125-126; 2. Невилль А.М. Свойства бетона. – М.: Стройиздат, 1972; 3. Шестоперов С.В. Технология бетона. М.: Высшая школа. 1977; 4. Справочник по химии цементов// Под ред. Волконского Б.В., Судакаса Л.Г. – Л.: Стройиздат, 1980. – 221 с; 5. Производство сборных железобетонных изделий: Справочник// Под ред. Михайлова К.В., Королева К.М. – М.: Стройиздат, 1989. – 447 с; 6. Химический анализ силикатных материалов: Методическое пособие/ Под ред. А.К. Баева. – Мн.: Полымя, 1983. – 32 с; 7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М. – Л.: Химия, 1966. – 976 с; 8. Синярев Г.Б., Трусов Б.Г., Слынько Л.Е. Универсальная программа для определения состава многокомпонентных рабочих тел и расчета некоторых тепловых процессов// Тр. МВТУ им. Н.Э. Баумана. – 1973. - № 159. – 60 с.