

синтеза (1000 – 1200°C) позволяет получать более однородные по фракционному составу порошки.

Ранее проведенными исследованиями показаны преимущества использования в качестве азотирующего агента хлоридов аммиака по сравнению с азотоводородной смесью ($N_2 + H_2$). Указанные процессы являются эндотермическими ($\Delta_2H^0 > 0$) и без введения дополнительного тепла извне осуществить их невозможно. Поэтому недостающее тепло подводили в зону реакции за счет внешнего обогрева и предварительного подогрева исходных реагентов и газа-носителя, в качестве которого использовали Ar.

В результате проведенных исследований установлено, что нитрид титана стехиометрического состава TiN образуется в процессе аммонолиза $TiCl_4$ уже при 900°C и с увеличением температуры до 1000 – 1100°C выход и степень чистоты нитрида титана увеличиваются соответственно до 99,8 и 99,5%. Увеличение температуры синтеза приводит к укрупнению частиц TiN, а снижение времени пребывания реагентов в зоне реакции до 5 сек сопровождается увеличением удельной поверхности TiN с 13,8 до 29,3 м²/г.

Показано, что в аналогичных условиях при температурах 1000 – 1100°C нитрид кремния не образуется, это может быть объяснено тем, что синтез TiN происходит через стадию образования нитридхлорида титана ($TiNCl$), который при температурах 900 – 1100°C легко разлагается в результате реакции диспропорционирования по уравнению:



Аммонолиз $SiCl_4$ при высоких температурах приводит к образованию более устойчивых имидохлорпроизводных кремния разложение которых протекает при температурах выше 1200°C.

Последнее объясняется различной степенью ионности и, как следствие, различными энергиями связей Ti — N и Si — N в промежуточных продуктах синтеза. Степень ионности связи определяли как разность электроотрицательности элемента и азота.

Таким образом, проведенное исследование показали, что увеличение степени ионности связи Э — N (1,33 и 1,75 соответственно связи Si — N и Ti — N) способствует снижению температуры синтеза в случае металлоподобных нитридов титана и повышением температуры синтеза в случае неметаллических нитридов.

УДК 625.7

Исследование возможности производства силикатных изделий неавтоклавного твердения

Студент гр. 104112 Прокопчук Д.А.

Научный руководитель Меженцев А.А.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Традиционно термическая активация компонентов силикатобетонной смеси осуществляется в автоклавах, где в условиях повышенной температуры и давления происходит гидротермальный синтез гидросиликатов кальция (ГСК).

В последние годы на основе экспериментально-теоретических исследований была обоснована возможность получения силикатных материалов неавтоклавного твердения методом литьевого формования силикатобетонных активированных смесей.

Переход от гидротермального синтеза ГСК в автоклавах к тепловлажностной обработке (ТВО) осуществляется объединением следующих способов активации:

- химической – за счет введения аморфного (активного) кремнезема;
- хемоактивации – за счет повышенных значений рН среды;

- термоактивации – за счет экзотермии процесса гашения молотой негашеной извести;
- механохимической активации кристаллического кварца в водной среде смесителя-активатора.

Неавтоклавная технология получения силикатных материалов основывается на гидратации известково-кремнеземистого вяжущего при температуре 85°C и атмосферном давлении, которая реализуется за счет высокого значения водородного показателя $pH > 12$ с использованием в качестве щелочного компонента известково-кремнеземистого вяжущего негашеной извести, молотой совместно с частью кварцевого песка. Взамен другой части молотого кварцевого песка вводят осадочные горные породы органогенного происхождения с оптимальной удельной поверхностью, содержащие аморфный кремнезем.

Влияние химической активации оценивали активностью известково-кремнеземистых дисперсных систем по количеству связанного гидроксида кальция. Из сравнения данных для систем двух видов, содержащих аморфный кремнезем в виде трепела и кристаллического кварца, следует, что активность дисперсных систем за счет введения аморфного кремнезема взамен молотого кварцевого песка увеличивается в 2 раза.

Предварительный разогрев смеси в формах обеспечивается применением негашеной молотой извести совместно с кварцевым песком. Регулирование скорости тепловыделения извести обеспечено оптимальным водотвердым отношением, содержанием добавок гипса и пластификаторов.

Установлено, что относительное увеличение прочности за счет использования негашеной извести составляет 8 раз.

Литьевая технология является одной из эффективных ресурсосберегающих технологий. Широкое применение литьевая технология в последнее десятилетие получила благодаря интенсивному развитию производства и массовому применению высокоэффективных пластификаторов.

Однако, при изготовлении силикатных неавтоклавных изделий литьевым способом использование пористых горных пород, содержащих аморфный кремнезем, приводило к повышению водопотребности смесей и, как результат к снижению морозостойкости изделий.

Механохимическая активация компонентов позволяет снизить вязкость известково-кремнеземистого вяжущего более чем в 10 раз без изменения водопотребности. Этот эффект снижения использован для активации вяжущего совместно с мелкозернистым заполнителем и компенсации повышенной водопотребности силикатобетонной смеси за счет введения в вяжущее аморфного кремнезема.

Повышение активности поверхности заполнителя – это один из способов, который обеспечивает повышение прочности, морозостойкости и деформативности и как результат, долговечности силикатных материалов.

Аморфный кремнезем с заданной удельной поверхностью выполняет роль модификатора структуры и позволяет регулировать кинетику гидратации и структурообразования. В зависимости от удельной поверхности минеральной добавки реакции могут идти в условиях избытка извести, дефицита или при полном ее связывании. Составы и режимы твердения для получения силикатных изделий неавтоклавного твердения разработаны по результатам проведенных экспериментов.

Приближенный расчет показывает, что переход от автоклавной обработки изделий, полученных методом прессования, к тепловлажностной обработке изделий, полученных по литьевой технологии позволяет сократить затраты на производство более чем на 25%.