

УДК 541.182.02+541.118

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Г. К. МОИСЕЕВ, А. Н. СУВОРОВ, Г. К. СТЕПАНОВ

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ ОКСИ МАГНИЯ И РАСПЛАВА КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 V 1970)

В некоторых областях техники находят применение дисперсные смеси при повышенных температурах. Особый интерес представляют композиции из порошков MgO и расплава карбонатов щелочных металлов ⁽¹⁻²⁾. В связи с этим выяснение зависимости их механической прочности (предельного напряжения сдвига θ) от времени изотермической выдержки, способа обработки системы, концентрации дисперсной фазы представляет научную и практическую ценность. Предельное напряжение сдвига определяли методом конического пластометра ⁽³⁻⁶⁾, θ рассчитывали по ⁽⁷⁾. Дисперсионная среда, расплав 53,3 мол. % $Li_2CO_3 + 46,7$ мол. % Na_2CO_3 с температурой плавления $500^\circ C$ ⁽⁸⁾ не взаимодействует ⁽⁹⁾ и смачивает ⁽¹⁰⁾ дисперсную фазу — порошки MgO . Порошки имели следующие характеристики: А) Особо легкая MgO ТУМХП 1985-49. Преимущественный размер частиц $1-3 \mu$ ⁽¹¹⁾; удельная поверхность * $\sim 60 \text{ м}^2/\text{г}$; насыпной вес $\sim 0,1 \text{ г}/\text{см}^3$. Б) Порошок фракции $-0,1 + 0,063 \text{ мм}$ (по ситовому анализу); получен измельчением таблеток из MgO п.А), спрессованной при $800 \text{ кг}/\text{см}^2$ и спеченной при 1200° в течение часа. Удельная поверхность $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$. В) Порошок фракции $-0,1 + 0,063 \text{ мм}$ (по ситовому анализу); получен измельчением таблеток, приготовленных из MgO А по методике, аналогичной описанной выше (время спекания 2 часа), и насыщенных дисперсионной средой.

Сухие порошки MgO и карбонатной составляющей перемешивали при комнатной температуре, нагревали в алуновом тигле до $600-650^\circ$ и гомогенизировали (30—150 час.), применяя операции выдержки во времени, перемешивания, утрамбовывания, теплосмен **. Перед опытом пробу перемешивали для разрушения структуры. Исследования проведены при $580 \pm 5^\circ$ в атмосфере воздуха. Концентрации MgO выбраны с учетом возможного практического применения изучаемых составов. На рис. 1 представлены результаты определения θ во времени и в зависимости от способа обработки пробы. При выдержке во времени все системы самопроизвольно увеличивают θ в 2—6 раз, механическая обработка и теплосмена снижают θ , последующая выдержка во времени приводит к упрочению, т. е. композиции обладают тиксотропными свойствами. Тиксотропное упрочение связано с наличием частиц коллоидного размера, которые в результате броуновского движения и вращения могут переориентироваться, увеличивая в единице объема число контактов и прочность каждого из них ^(12, 13). Частицы MgO А имеют размеры $1-3 \mu$ ⁽¹⁴⁾; для порошков Б и В седиментационный анализ установил наличие 15—20 вес. % частиц размерами $< 10 \mu$. Можно полагать, что для систем с MgO Б и В мелкие частицы, распределяясь равномерно между крупными, находят под действием ударов ионов расплава ⁽¹⁵⁾ взаиморасположение, при котором прочность и

* Удельную поверхность определяли методом Дерягина ⁽¹²⁾ на установке, описанной в ⁽¹³⁾.

** Охлаждение пробы до комнатной температуры и последующее нагревание до температуры опыта.

количество их связей с крупными частицами (и между собой) будут максимальными. Механическая обработка нарушает взаиморасположение частиц, и θ уменьшается. При теплосмене процесс разрушения структуры, по-видимому, вызывается резкими изменениями объема дисперсионной среды при фазовых переходах (^{17, 18}).

Согласно (¹⁵), кинетику тиксотропного упрочнения можно описать в шкале $\ln \theta - \ln \tau$ (τ — время) двумя прямолинейными участками с разными угловыми коэффициентами, первый из которых характеризует скорость роста числа контактов, второй — скорость упрочнения связей. Экспериментальные точки удовлетворительно описываются прямыми линиями без

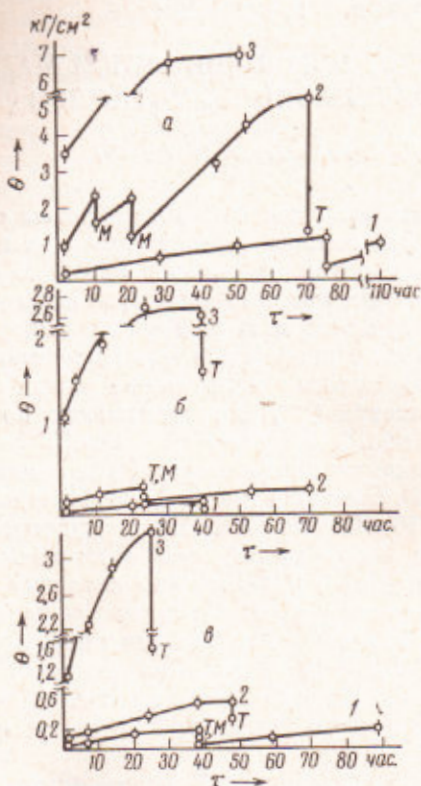


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость θ от времени изотермической выдержки и способа обработки для разных систем. а: 1, 2, 3 — 50, 55, 60 вес. % MgO А (соответственно); б: 1, 2, 3 — 60, 65, 70 вес. % MgO Б (соответственно); в: 1, 2, 3 — 60, 65, 70 вес. % MgO В (соответственно); Т и М — теплосмена и механическая обработка

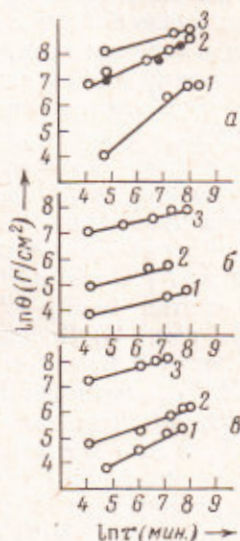


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\ln \theta - \ln \tau$ для систем А, Б, В. Обозначения те же, что на рис. 1. Для 2а приведены данные разных опытов

изломов (рис. 2), т. е. процесс упрочнения связей проходит значительно быстрее, чем увеличение числа контактов, что, по-видимому, связано с относительно высокими концентрациями дисперсной фазы. Для большинства составов угловые коэффициенты близки по величине (0,25—0,5), что свидетельствует о подобных механизмах упрочнения. При равных концентрациях в смесях с MgO Б и В средние скорости упрочнения, $d\theta/d\tau$, имеют близкие значения, что объясняется сходными свойствами порошков и их примерно равным гранулометрическим составом. Для систем с MgO А $d\theta/d\tau$ при более низких концентрациях, чем в системах с MgO Б и В, сравнительно высокие и при одинаковых концентрациях (60 вес. %) большие почти на два порядка, что может быть связано с наличием значительно большего, чем в смесях с MgO Б и В, количества частиц коллоидных размеров.

Скорости упрочнения, $d\theta/d\tau$, систем из MgO и расплава карбонатов при 580° в интервале до 25 час.

	А			Б			В		
Содержание MgO в смеси, %	50	55	60	60	65	70	60	65	70
$d\theta/d\tau$, г/см ² ·мин	0,33	1,60	2,00	0,05	0,13	1,00	0,09	0,16	1,46

С ростом концентрации MgO θ композиций возрастает. Как для разрушенных, так и для упрочненных структур наблюдаются близкие к линейным зависимости $\ln \theta$ — вес. % MgO в смеси (рис. 3), что ранее наблюдали для глинистых суспензий при комнатных температурах (19). Во взятых концентрационных интервалах прочность структур с MgO А значительно выше, чем с MgO Б и В. Концентрационные зависимости θ последних близки между собой. При равных концентрациях (60 вес. % MgO) структуры с MgO А в ~50 раз прочнее структур с MgO Б и В.

Таким образом, исследование θ смесей из порошков MgO и расплава 53,3 мол. % Li_2CO_3 + 46,7 мол. % Na_2CO_3 при 580° показало, что эти композиции обладают тиксотропными свойствами. Кинетика упрочнения и концентрационные зависимости θ подчиняются закономерностям, полученным для тиксотропных систем при низких температурах. Совокупность информации позволяет отнести изученные системы к структурам коагуляционного типа.

Авторы выражают благодарность Е. А. Амелиной, проф. С. Г. Мокрушину и проф. Е. Д. Щукину за помощь в обсуждении результатов исследования.

Институт электрохимии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
11 V 1970

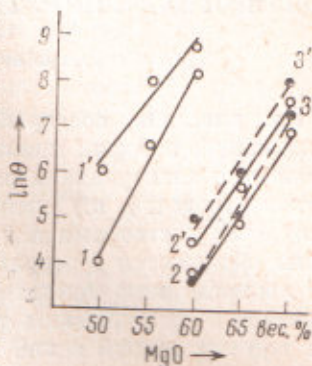


Рис. 3. Зависимость $\ln \theta$ — вес. % MgO для систем в разрушенном (1, 2, 3) и упрочненном (1', 2', 3') с MgO А, Б, В, соответственно

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. S. Harris, A. D. S. Tantram, Англ. пат., кл. H1B (H01), № 103253, 1966.
- ² G. H. J. Broers, M. Schenke, Hydrocarbon Fuel Cell Technology, N. Y.—London, 1965, p. 225.
- ³ I. Trachtenberg, Hydrocarbon Fuel Cell Technology, N. Y.—London, 1965, 251.
- ⁴ П. А. Ребиндер, Б. Я. Ямпольский, Колл. журн., 10, № 6, 466 (1948).
- ⁵ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 10, № 3, 223 (1948).
- ⁶ П. А. Ребиндер, Н. Н. Семенов, ДАН, 64, 835 (1949).
- ⁷ Н. Н. Агранат, М. Ф. Широков, Колл. журн., 19, № 1, 9 (1957).
- ⁸ E. I. Cairns, D. I. Mac-Donald, Nature, 194, № 4827, 441 (1962).
- ⁹ I. G. Janz, M. R. Lorenz, Rev. Sci. Instrum., 32, № 2, 130 (1961).
- ¹⁰ Г. К. Моисеев, Г. К. Степанов, Тр. Инст. электрохимии УФАИ СССР, в. 8, 103 (1966).
- ¹¹ И. С. Райнарский, М. И. Прокопенко, И. Г. Орлова, Порошковая металлургия, № 9 (45), 28 (1966).
- ¹² Б. В. Дерягин и др., Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха, Изд. АН СССР, 1957.
- ¹³ Г. К. Степанов, Л. П. Клевцов, Тр. инст. электрохимии УФАИ СССР, в. 3, 179 (1962).
- ¹⁴ А. И. Рабинерсон, Проблемы коллоидной химии, 1937.
- ¹⁵ Ю. С. Зуев, Колл. журн., 12, 1, 36 (1950).
- ¹⁶ Г. К. Моисеев, Г. К. Степанов, Тр. Инст. электрохимии УФАИ СССР, в. 6, 47 (1965).
- ¹⁷ G. I. Landon, A. R. Ubbelohde, Trans. Farad. Soc., 52, 647 (1956).
- ¹⁸ Г. В. Воробьев, С. Ф. Пальгуйев, С. В. Карпачев, Тр. Инст. электрохимии УФАИ СССР, в. 2, 115 (1961).
- ¹⁹ А. А. Багров, Колл. журн., 28, 2, 179 (1966).