

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Бугаева А.Ю., Белый В.А.

Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,
bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Керамические матричные наполненные композиционные материалы предназначены для длительной работы в тяжелых условиях, включая высокие температуры, вибрацию, значительные механические нагрузки (рис. 1).



Рис. 1. Области применения керамики

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) используют как один из видов термического анализа при изучении термических свойств материалов. Совмещенный ДСК-ТГ анализ (т.е. регистрация тепловых эффектов с одновременным текущим изменением массы образца) позволяет контролировать процессы дегидратации, удаления летучих соединений, выгорания связующих. Полученные данные позволяют определить энтальпию фазовых переходов с точной привязкой к температурам реакций [1, 2].

ДСК образцов керамического материала проводили на приборе NETSCH STA 409 PC/PG в интервале температур от 25 до 1490°C в атмосфере аргона в платиновых тиглях при скорости нагревания 10 град/мин. Точность определения энтальпии (т.н. *стандартное отклонение* (Sd)) составляла $\pm 1,3\%$.

Термическому анализу подвергнуты образцы керамических композиционных материалов. В качестве таковых взяты ксерогели и ультрадисперсные порошки, полученные с использованием метода двухфазного золья. Эти материалы состоят из корундовой матрицы, сформированной наночастицами оксида алюминия, наполненной субмикрочастицами гексаалюмината лантана, допированные оксидом иттрия. Композит дополнительно усилен алюмооксидными нановолокнами (НВ), поверхность которых модифицирована наночастицами диоксида циркония. Компонентный состав нанокompозита представлен на рис. 2.

В качестве технологической связки был применен натуральный пчелиный воск. Его термические характеристики были учтены в процессе сушки образцов композиционного материала.

На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры композита. Отчетливо видно, что частицы, формирующие его микроструктуру, различаются по морфологии и размерам. Такой характер построения композита способствуют повышению прочностных характеристик материала [3, 4, 5].

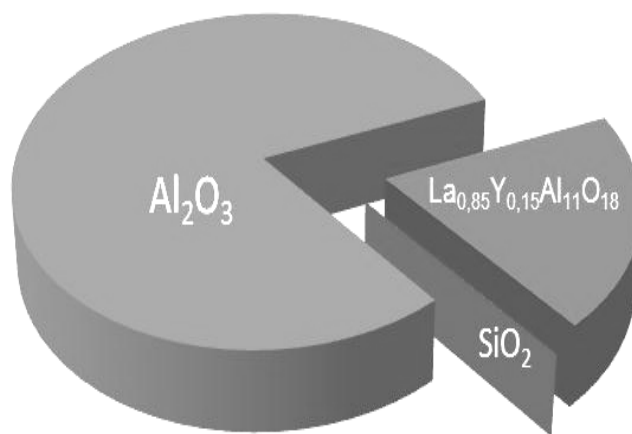


Рис. 2. Состав исследуемого нанокompозита $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{-}0,005\text{SiO}_2\text{-}0,0025\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{HB}} / 0,005\text{ZrO}_2$ $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{-}0,005\text{SiO}_2$ далее именуется как АК

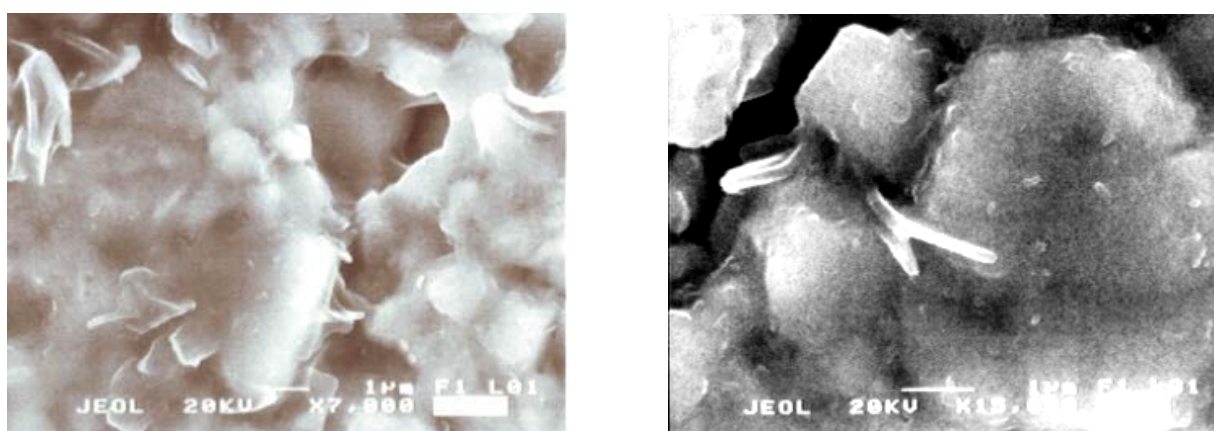


Рис. 3. Микрофотографии керамического композита, наполненного гексаалюминатом лантана и армированного нановолокнами (1600°C , 4 часа). а – увеличение 7000х, б – увеличение 18000х

Обнаружено, что в интервале $50\text{-}250^\circ\text{C}$ ксерогели (рис. 4) теряют структурную воду (эндоэффекты 53°C , 127°C , 164°C , 230°C). Мощный экзоэффект с максимумом 277°C однозначно следует отнести к быстрому разложению остаточного нитрата аммония с выделением оксида азота. В дальнейшем локализованных тепловых эффектов в интервале $450\text{-}1000^\circ\text{C}$ не наблюдается. Последующие тепловые эффекты относятся к структурным изменениям оксидов. Они «размыты» по времени и температуре и не имеют четкой локализации. Выше 505°C потерь по массе не наблюдается. Два экзоэффекта с максимумом при температуре 1180°C и 1287°C , отвечают формированию фаз гексаалюмината лантана и корунда соответственно.

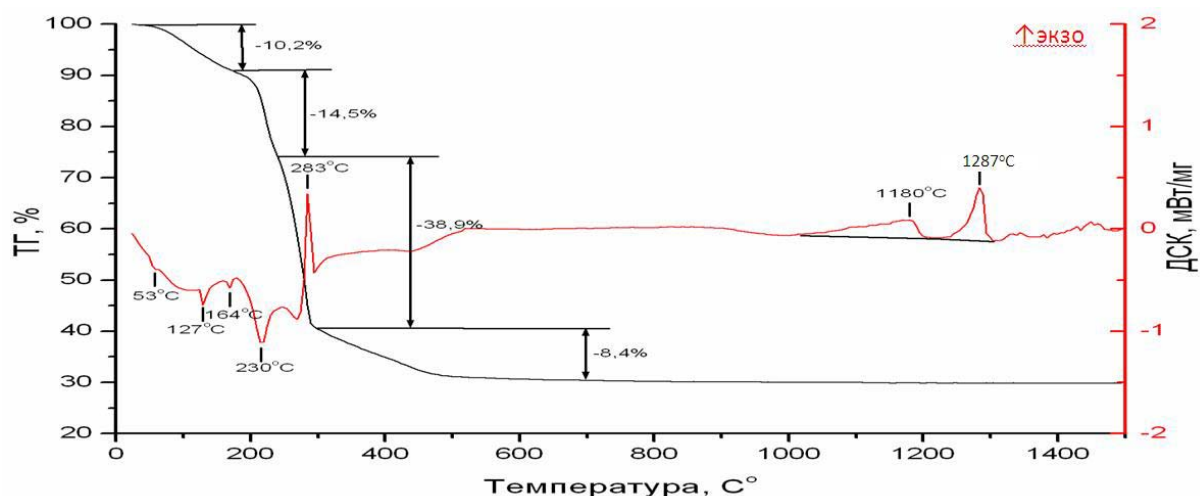


Рис. 4. ТГ-ДСК ксерогеля состава $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{-}0,005\text{SiO}_2\text{-}0,0025\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{HB}} / 0,01\text{ZrO}_2$

На кривых ДСК ультрадисперсных порошков композиционных материалов (рис. 5) выявлены экзотермические эффекты, соответствующие образованию гексаалюмината лантана (1175°C) и корунда (1290°C).

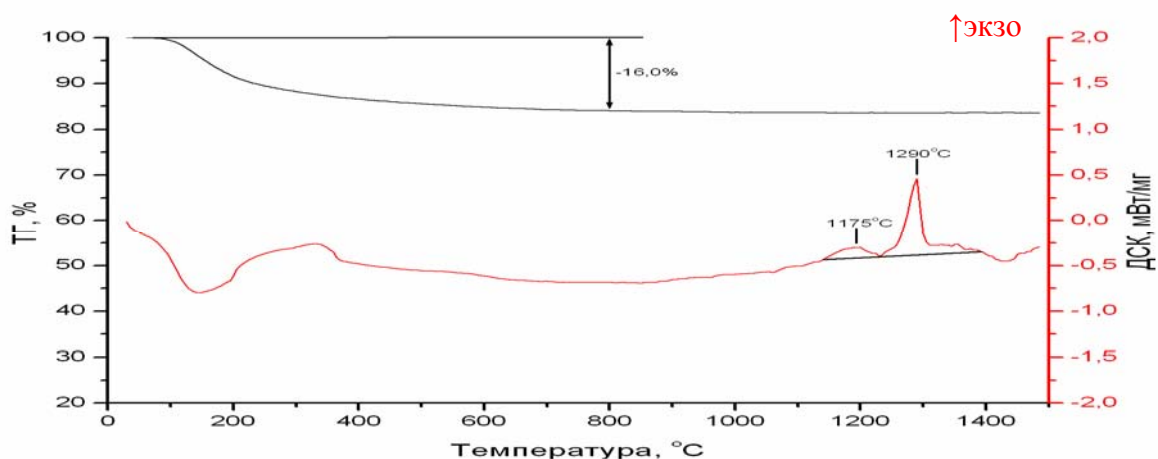


Рис. 5. ТГ-ДСК ультрадисперсного порошка состава $80 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20\text{La}_0,85\text{Y}_0,15\text{Al}_{11}\text{O}_{18} - 0,005\text{SiO}_2 - 0,03\text{ZrO}_2$

Для модификации поверхности алюмооксидных нановолокон их вводили золи гидратированного оксида циркония. В дальнейшем при обжиге образовавшийся диоксид циркония внедрялся в поверхностную структуру волокон. Результаты термического анализа представлены в таблице.

Таблица. Термогравиметрические параметры образцов композиционного материала

Состав	ТГ		ДСК		
	$\Delta m, \%$ (T°C)*	Tперегиба, °C	Tнач.пика, °C	Tмакс.пика, °C	Спика, Дж/г**
AK+0,0025Al O ₃ ^{НВ} /0,005ZrO ₂	-19,0(756)	130	1267	1290	91,4
AK+0,0025Al O ₃ ^{НВ} /0,01ZrO ₂	-16,3(783)	140	1266	1291	98,3
AK+0,0025Al O ₃ ^{НВ} /0,03ZrO ₂	-16,4(812)	125	1259	1296	113,3
AK+0,005ZrO ₂	-18,5(801)	155	1277	1294	90,6
AK+0,01ZrO ₂	-19,6(751)	139	1260	1284	97,3
AK+0,03ZrO ₂	-16,0(790)	139	1258	1290	117,2
AK	-16,4(719)	177	1244	1280	114,7

*-Температура окончания изменения массы, **-Sd = 1,3 %

Термогравиметрическое изучение удаления технологической связки, в качестве которого использовали натуральный воск (рис. 6), показало, что этот процесс, проводимый на воздухе, сопровождается тремя экзотермическими эффектами, что позволяет однозначно отнести их к процессам окисления органических соединений.

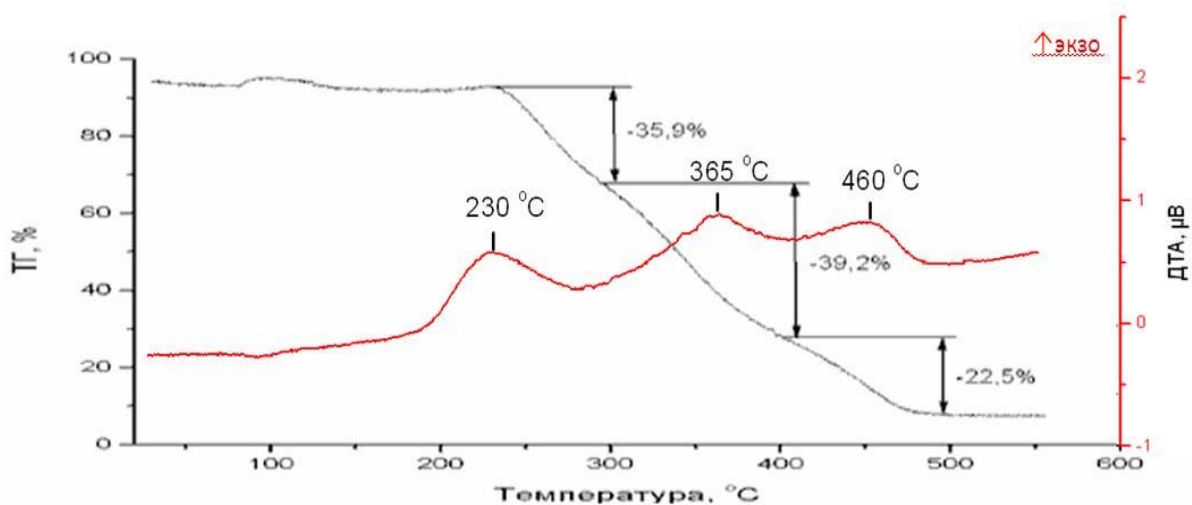


Рис. 6. ТГ-ДТА воска

Первый эффект с максимумом при 230°C следует отнести к процессу окисления двойных связей, имеющихся в соединениях воска. Второй термоэффект с максимумом при 365°C следует отнести к горению органических соединений, которое начинается с карбонильных и карбоксильных групп. Третий экзоэффект с максимумом 460°C относится к концу процесса горения и свидетельствует об окислении С-С связей в молекулах соединений воска.

Результаты:

- Изучено температурное поведение ксерогелей и ультрадисперсных порошков.
- Методом ДСК определены тепловые эффекты реакций при синтезе корунда, протекающем около 1290°C. Определение проведено для серии образцов с различным содержанием оксида циркония в керамическом композиционном материале. Установлено, что оптимальная величина концентрации оксида циркония при модифицировании поверхности алюмооксидных нановолокон, составляет 0,5%.
- Выявлен оптимальный режим сушки образцов, сформированных в виде балок.

Работа выполнена в рамках проекта ПФИ ОХНМ 09-11.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1977. С. 526.
2. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М.: Мир, 1987. С. 450.
3. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Филиппов В.Н. Свойства керамического композита состава корунд - гексаалюминат лантана //Огнеупоры и техническая керамика. 2004. №12. С. 14-18.
4. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Филиппов В.Н. Керамический композиционный материал состава "корунд - гексаалюминат лантана - алюмооксидное нановолокно" // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 508-512.
5. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Золь-гель способ формирования микроструктуры наполненного и армированного керамического композита // Конструкции из композиционных материалов. 2010. №1. С. 9-15.

ВОЗМОЖНОСТИ ФГУП «ИМГРЭ» И БРОННИЦКОЙ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕДИЦИИ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ И МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Ваганов И.Н., Левченко Е.Н., Фунтиков Б.В.

Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция ФГУП «ИМГРЭ»

В течение многих лет основными направлениями деятельности ИМГРЭ и Бронницкой экспедиции являются:

1. *Геолого-геохимические работы*
2. *Лабораторно-аналитическое обеспечение геолого-геохимических работ*
3. *Минералого-технологические работы*

Лабораторно-Аналитический Центр ФГУП «ИМГРЭ» включает научно-производственные аналитические лаборатории Института, оснащенные современным прецизионным оборудованием, и производственно-методический аналитический комплекс Бронницкой геолого-геохимической экспедиции (БГГЭ ФГУП «ИМГРЭ»), выполняющий в массовых объемах пробоподготовительные и аналитические работы для ИМГРЭ и многих организаций и предприятий геологической отрасли страны. Лабораторно-Аналитические Центры ИМГРЭ-БГГЭ аккредитованы на техническую компетентность и независимость, и зарегистрированы в Государственном реестре Госстандарта России (№ РОСС.RU. 0001.511505. и № РОСС. RU. 0001. 513694.).