

Получение металлокерамических СВС-композитов на основе механохимически обработанных систем

Н.Н. Мофа¹, Б.С. Садыков¹, А.Е. Баккара^{1,2*}, Г.С. Журанова², З.Л. Султанова², З.А. Мансуров^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, г. Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан

Дата поступления:
27 октября 2018

Принято на печать:
11 ноября

Доступно онлайн:
25 декабря 2018

УДК 666.7+621.6

АННОТАЦИЯ

Представлен обзор результатов проведенных исследований по предварительной механохимической обработке (МХО) порошков кварца, кальцита, волластонита и алюминия в центробежно-планетарной мельнице с использованием различных модификаторов в качестве поверхностно-активных веществ для увеличения дисперсности и реакционной способности минералов и алюминия в СВС-процессах при получении металлокерамических изделий. Модифицированные при МХО частицы представляют собой композиционные образования и содержат в поверхностном слое элементы модифицирующих добавок, которые обеспечивают им высокую активность и являются дополнительным компонентом, принимающим активное участие в последующем процессе СВС. МХО порошков исходных реагентов в присутствии модификаторов приводит к уменьшению индукционного периода зажигания системы, изменению термокинетических характеристик горения и повышению максимальной температуры горения. Для систем с механоактивированной смесью на основе алюминия наблюдается полная конверсия используемых реагентов и формирование различной по прочности структуры в зависимости от используемого модификатора. Изменение прочностных характеристик, синтезированных СВС-композитов от режимов МХО исходных компонентов шихты коррелирует с образованием в продуктах синтеза волластонита, анортита, геленита, нитрида алюминия и карбида кремния.

Ключевые слова: механохимическая обработка, СВС-композиты, кварц, кальцит, волластонит, алюминий

1. Введение

При синтезе керамических и металлокерамических систем в режиме технологического горения (СВ-синтез) фазовый состав продуктов реакции, структура и свойства получаемого материала во многом определяются термокинетическими характеристиками процесса горения. Параметры горения, в свою очередь, зависят не только от состава шихты, но и от дисперсности реагентов, плотности и однородности заготовок синтезируемых образцов [1].

Эффективным способом воздействия на формирование микроструктуры и состав конечных продуктов является использование активированных компонентов шихтовой смеси [2, 3], которые ускоряют процесс синтеза и позволяют регулировать фазообразование при получении композитных систем. Использование предварительно активированного сырья для получения керамических систем

различного назначения, в том числе СВ-синтезом в последние годы явилось одной из эффективно развивающихся областей материаловедения [4-7].

Механическое воздействие на развитие химических реакций позволяет расширить возможности технологического горения. С другой стороны, такой подход позволяет получить новые представления по ряду явлений, которые наблюдаются в твердофазном горении – это автоволновые процессы, условия нарушения стационарности горения и закономерности развития теплового взрыва. Высказываются предположения о ведущей роли деформации в механизме этих явлений [8], поскольку деформация и структурные превращения термодинамически взаимосвязаны. Следовательно, внешними механическими воздействиями, обеспечивающими внутреннюю неустойчивость системы как до, так и во время химического взаимодействия, можно изменить кинетику и направление процесса.

*Ответственные авторы
E-mail: bakkara_ayagoz@mail.ru (А.Баккара)

Структурные дефекты, возникающие при механическом воздействии, облегчают протекание химических реакций, изменяют скорость процесса и в конечном итоге формируют состав и структуру продуктов горения. Все это имеет большое значение для СВС-технологии и создания новых видов материалов.

Механическая обработка материала приводит к накоплению разнообразных дефектов (вакансии, дислокации, электронно-дефектные центры, разорванные связи на поверхности частиц) и напряжений различного уровня, возникающие в измельчаемых частицах, что кардинальным образом изменяет реакционную способность вещества [9, 10]. Кроме механических изменений в обрабатываемом материале происходит изменение электрофизического состояния системы: эмиссия электронов в момент разрушения, электрический заряд на поверхности деформированной частицы [11, 12].

При использовании в процессах горения предварительно активированных систем стоит задача сохранить запасенную энергию материала достаточно продолжительное время, поскольку хорошо известно, что активированные системы подвержены старению, т.е. постепенной релаксации запасенной в них энергии.

Реальный путь к решению этой проблемы – модифицирование поверхности частицы соединениями, обеспечивающими стабилизацию энергетического состояния материала, т.е. создание оболочки-капсулы. Созданию такой оболочки может способствовать возникающий электрический заряд при измельчении частиц неорганического вещества при одновременной обработке его в мельнице с органическими соединениями, ускоряя полимеризацию последних [13, 14]. В результате возможно образование композиционных систем, включающих полимер и неорганическую дисперсную составляющую.

Разрушение полимерной оболочки на поверхности неорганической частицы непосредственно в момент проведения СВС на предварительно активированном материале позволит наиболее полно реализовать запасенную при механической обработке энергию вещества. Важно подобрать состав капсулы таким образом, чтобы продукты ее разложения, взаимодействуя с основными реагентами реакции, способствовали созданию СВС-материала необходимого состава, структуры и качества, что, в частности, было отражено в работах [15, 16].

Все эти факты имеют важное значение при изучении влияния условий механической обработки в мельницах-активаторах различных минералов в присутствии органических соединений с целью установления закономерностей изменения реакци-

онной способности измельчаемых веществ и возможности стабилизации их активности во времени.

Поскольку в процессе обработки в мельнице происходит не только измельчение, но и химические реакции полимеризации и прививки радикальных групп органических соединений к активной поверхности измельчаемых частиц и тем самым модификация структуры поверхностных слоев, следовательно, при механохимической обработке (МХО) материала имеет место получение вещества принципиально нового качества.

В работе представлен обзор результатов исследования структурных изменений ряда природных минералов (кварц, кальцит, волластонит) а также алюминия при механохимической обработке (МХО) и последующее их использование при СВ-синтезе композиционных систем.

1.1 Механохимический синтез дисперсных наноструктурированных систем на основе кварца, кальцита, волластонита и алюминия

Подавляющее большинство анализируемых результатов было представлено в публикациях [15-18], где в частности отмечалось, что при получении композиционного порошкового материала, состоящего из частиц кварца, закапсулированных в металлоорганические оболочки, состав и структура модифицированной поверхности во многом определяются качеством материала – основы, т.е. степенью кристалличности и наличием примесей в

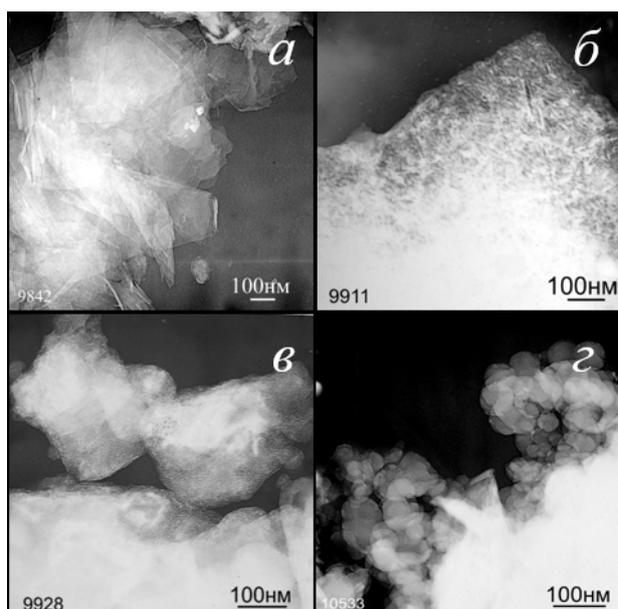


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки частиц кварца после МХО в течение 20 мин без (а) и в присутствии модификаторов: (б) – $(C_2H_3OH)_n$; (в) – NH_4OH ; (г) – $(C_4H_6O_4)$.

кварците, а также выбором модификатора и режимов МХО.

Определенный интерес представляют результаты по модифицированию кварцевого песка Кускудукского месторождения с содержанием кварца – 81.3% и 18.7% микроклина $K(Si_3Al)O_8$. Механохимическая обработка (МХО) кварцевого материала проводилась в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ). Углерод- и азотсодержащими модифицирующими добавками служили 10% водный раствор аммиака (NH_4OH), поливиниловый спирт (C_2H_5OH)_n, янтарная кислота ($C_4H_6O_4$).

Изменение структуры и состояния поверхностного слоя частицы в процессе механического воздействия наглядно демонстрируют электронно-микроскопические снимки, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (Рис. 1).

При интенсивном измельчении кварцевых частиц в мельнице происходит разрушение поверхностного слоя, структура его становится рыхлой (Рис. 1а).

При механической обработке частиц кварца в присутствии модификаторов, происходит деструкция модификаторов и образование радикальных групп [16], которые взаимодействуют с вновь образованной поверхностью кварцевой частицы при ее измельчении. В результате при обработке кварцевых частиц в присутствии поливинилового спирта на поверхности частиц формируется плотная полимерная пленка (Рис. 1б).

Полимеризация поверхности частиц кварца происходит и при МХО кварца с водным раствором аммиака (Рис. 1в), при этом фиксируется наличие частиц различной степени дисперсности. Была отмечена еще одна особенность частиц, модифицированных азотсодержащими соединениями, – это их высокая чувствительность к воздействию электронного пучка. В процессе исследования в электронном микроскопе наблюдаются изменения структуры поверхностного слоя частиц.

Морфологической особенностью частиц кварца, полученных при МХО в присутствии янтарной кислоты, является формирование в поверхностном слое наноструктурированных образований (Рис. 1г), которые также характеризуются высокой чувствительностью к электронному пучку. Формирование таких высокочувствительных поверхностных структур может быть связано с пьезоэлектрическим эффектом кварца при МХО, который определяет направленность и эффективность процесса взаимодействия поверхности разрушения кварца с органическим модификатором [19].

Модифицированная частица является композиционным образованием: кристаллическая основа-кварц с различным уровнем дефектности, и структурно видоизмененный поверхностный слой частицы с полимерными пленками различной конфигурации [20].

При МХО карбоната кальция (кальцита) с содержанием $CaCO_3$ – 95.7% и кварца – 4.3% частицы кальцита, модифицированные янтарной кислотой, отличаются плотным поверхностным слоем (Рис. 2а).

При модифицировании водным раствором аммиака поверхностный слой частиц становится наоборот более рыхлым с высоким уровнем структурированности (Рис. 2б) и, согласно микродифракционной картине, кроме поликристаллических частиц наблюдаются монокристаллические образования кубической модификации. При измельчении кальцита с поливиниловым спиртом происходит образование полимерных пленок различной толщины, обволакивающих частицы, и образование конгломератов из таких частиц (Рис. 2в).

Таким образом, результаты электронно-микроскопических исследований показали, что при МХО кварца и кальцита происходит не только измельчение частиц, но и трансформация структуры поверхностного слоя частиц. Модифицирующие

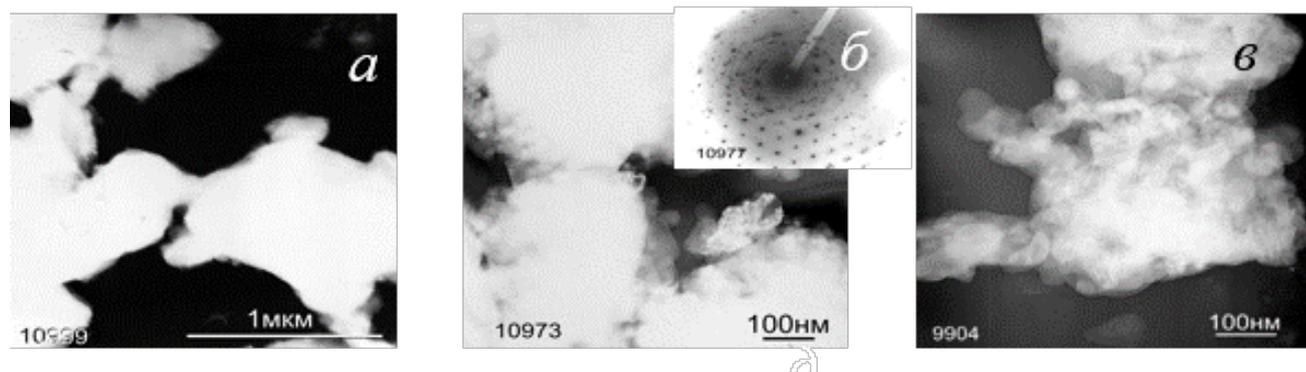


Рис. 2. Микроструктура и микродифракция частиц диспергированного кальцита в присутствии янтарной кислоты (а), водного раствора аммиака (б) и поливинилового спирта (в).

азот- и углеродсодержащие добавки разрушают в процессе МХО и активно взаимодействуют с поверхностью измельчаемых частиц. В результате такого взаимодействия происходит формирование пленочных плотных или рыхлых образований на поверхности частиц и получается порошковый материал из частиц мультислоевого композиционного строения.

Третий из исследованных минералов – волластонит. Он представляет собой метасиликат кальция $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ с химическим составом: CaO – 48.3%; SiO_2 – 51.7% и относится к семейству пироксеноидов подкласса цепочечных силикатов. Кристаллы волластонита имеют игольчатую форму и частицы сохраняют эту структуру при последующем помоле, поэтому он является эффективным армирующим материалом и обеспечивающим повышенную прочность композиционным системам [21,22].

В настоящем обзоре представлены материалы по модифицированию при механохимической обработке (МХО) волластонита марки FW100. Механохимическая обработка (МХО) проводилась также в присутствии 10%-ного водного раствора аммиака (NH_4OH), поливинилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$)_n и янтарной кислоты ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$). При МХО волластонитового порошка в присутствии водного раствора аммиака происходит измельчение частиц и капсуляция их в органическую структурированную оболочку (Рис 3б). При МХО в присутствии поливинилового спирта на поверхности удлиненных частиц формируется полимерная пленка (Рис 3в). При обработке волластонита в присутствии янтарной кислоты процесс модифицирования частиц проявляется наиболее ярко в трансформации структуры поверхностного слоя частиц (Рис. 3г).

Таким образом, при МХО волластонит показал себя достаточно активным материалом в изменении дисперсности, преобразовании структуры

и морфологии поверхностного слоя частиц. Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что подбором модификаторов и режимов механической обработки могут быть получены порошковые системы различной дисперсности с измененной структурой и составом поверхностного слоя частиц.

В последние десятилетия большое внимание уделяется использованию МХО металлических порошков, в том числе алюминия [23, 24]. Интерес к алюминиевым порошкам обусловлен их применением в различных энергетических системах [25-27]. При механической обработке уменьшается не только размер частиц, но и увеличивается площадь контакта между реагентами, происходит очистка

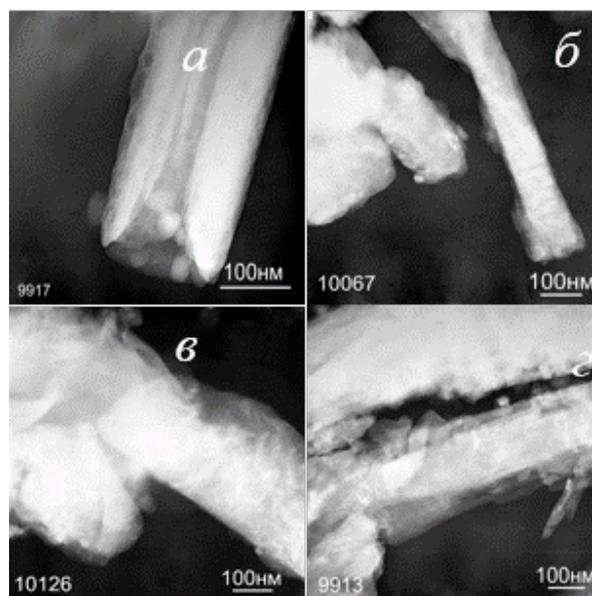


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки образцов волластонита в исходном состоянии (а) и после МХО в присутствии водного раствора аммиака (б), поливинилового спирта (в) и янтарной кислоты (г).

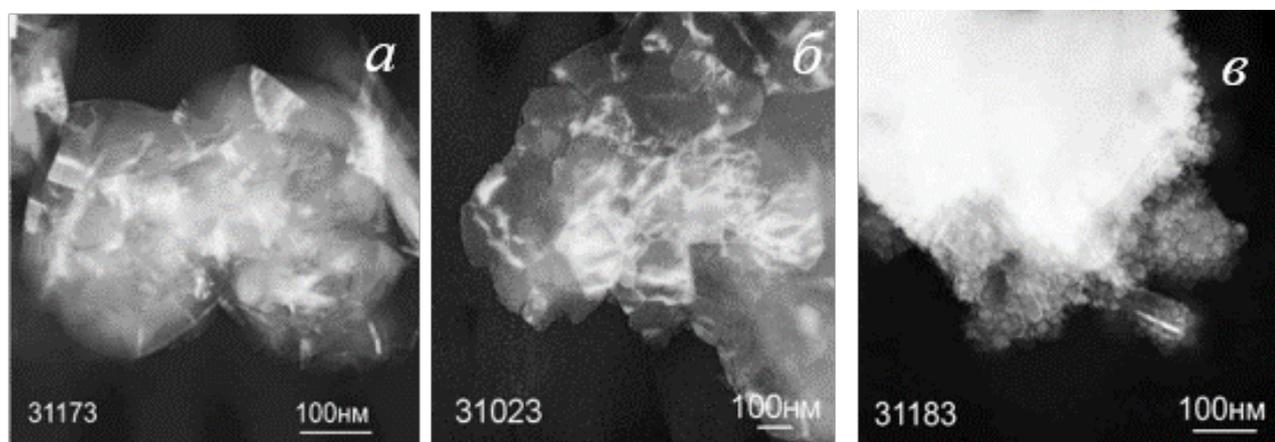


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образцов микроскопия композитов: (а) – $\text{Al} + 3\% \text{C}$; (б) – $\text{Al} + 3\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$; (в) – $\text{Al} + 3\% \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ после МХО.

поверхности частиц от оксидной пленки, накапливаются дефекты в объеме материала, которые обеспечивают увеличение химической активности порошков.

МХО алюминия проводилась с графитом (С), стеариновой кислотой ($C_{17}H_{35}COOH$) и поливиниловым спиртом ($(C_2H_3OH)_n$). Время измельчения составляло 20 мин, как оптимальное, чтобы исключить самовоспламенение. Выбор оптимального времени МХО был обусловлен результатами ранее проводимых исследований [26].

Чтобы предотвратить окисление частиц алюминия кислородом воздуха после МХО и оценить изменения, действительно связанные с механическим воздействием, образцы диспергированной смеси пассивировались гексаном (C_6H_{14}). Исследования по МХО алюминия проводились на порошке марки ПА4, частицы которого имеют сферическую форму. Средний размер частиц составляет около 50 мкм.

Использование при МХО алюминия органических добавок существенно изменяет морфологию поверхностного слоя частиц [18]. Так, при обработке с графитом, представленный на рисунке 4,а образец имеет на поверхности полупрозрачные пластинчатые образования, которые принадлежат монокристаллам углеродного вещества, которые обволакивают поверхность частиц.

После МХО с участием 3% поливинилового спирта поверхность частиц также покрыта полупрозрачным зауглероженным слоем. Углерод, в виде мелких кристалликов входит в пленку на поверхности плотных монокристаллических частиц и формирует самостоятельное рыхлое образование на поверхности частиц алюминия (Рис. 4б). После МХО с 3% стеариновой кислоты частицы алюминия закапсулированы в достаточно плотное образование (Рис. 4в).

На границах частиц наблюдаются фрагменты в виде округлых частиц (20-40 нм). Распределение частиц алюминия по размерам как до, так после МХО определялось на приборе «Малверн Мастерсайзер 2000».

Если средний размер частиц исходного порошка составляет 50 мкм, то для алюминия, обработанного с 3% графита в течение 20 мин, средний размер частиц снижается до 36,0 мкм, а в случае с 3% поливинилового спирта приходится на 16,1 мкм, при МХО с 3% стеариновой кислоты средний размер частиц составляет 38 мкм. При увеличении содержания графита при МХО алюминия до 20% размер частиц алюминия уменьшается до 15 мкм и соответственно повышается удельная поверхность порошка, измеренная методом БЭТ (Таблица 1).

При обработке с поливиниловым спиртом (ПВС) и стеариновой кислотой (СК) размер частиц наоборот увеличивается, соответственно, до 30 и 45 мкм. Это обусловлено тем, что в этих случаях одновременно с измельчением происходит агломерация частиц, следствием чего и является уменьшение удельной поверхности.

Для оценки субструктурных особенностей частиц алюминия после МХО были исследованы размеры кристаллитов методом Шеррера по результатам рентгенофазового анализа (РФА). Размер кристаллитов в процессе механохимической обработки изменяется от вида и количества используемого модификатора (таблица 1). В результате МХО алюминия с графитом наблюдается рост кристаллитов с увеличением содержания углерода в композите Al-C. При МХО с стеариновой кислотой также происходит рост размера кристаллитов с увеличением количества модифицирующей добавки, а при обработке с ПВС, наоборот, наблюдается общая тенденция к уменьшению размера кристаллитов частиц алюминия.

Таблица 1

Удельная поверхность и размер кристаллитов алюминия после МХО композитов (Al + модификатор)

Состав композитов	Удельная поверхность, м ² /г	Размер кристаллитов L, Å
Al исходный	3.692	560
Al + 3% C	4.379	410
Al + 5% C	4.843	490
Al + 10% C	7.955	540
Al + 20% C	9.554	690
Al + 3 % $C_{17}H_{35}COOH$	5.31	500
Al + 5 % $C_{17}H_{35}COOH$	4.371	500
Al + 10 % $C_{17}H_{35}COOH$	3.167	700
Al + 20 % $C_{17}H_{35}COOH$	2.568	700
Al + 3% $(C_2H_3OH)_n$	4.979	374
Al + 5% $(C_2H_3OH)_n$	1.485	408
Al + 10% $(C_2H_3OH)_n$	1.303	415
Al + 20% $(C_2H_3OH)_n$	1.448	343

Причиной роста кристаллитов может быть сток дислокаций, генерируемых при механическом (силовом) воздействии на поверхность образца в зоны, где происходит химическое взаимодействие частицы с органическими добавками-модификаторами и формирование на поверхности алюминия плотного капсулирующего слоя, который защищает частицу от окисления [19]. Такое покрытие создается в результате физической адсорбции и хемосорбции органических веществ [28, 29].

Таким образом в результате механохимической обработки как оксидных, так и металлических порошков изменяется дисперсность частиц, их морфология, структура поверхностного слоя и дефектность в объеме частицы. В совокупности эти структурные перестройки изменяют энергетическое состояние и реакционную способность материала.

1.2 Влияние механохимической обработки и модифицирования кварца, кальцита, волластонита и алюминия на технологическое горение и синтез металлокерамических систем

В настоящем разделе представлены результаты исследований, показавшие, как при использовании в процессе МХО в качестве модифицирующих добавок, содержащих связанную воду, а также углерод и аммиачную группу, можно воздействовать на термокинетические характеристики процесса технологического горения (самораспространяющийся высокотемпературный синтез – СВС), обеспечивая полноту протекания реакции между основными компонентами реакционной смеси. СВ-синтез проводился печным методом в режиме самовозгорания образца (при стехиометрическом соотношении компонентов шихты), помещенного в предварительно нагретую печь. Температура по-

догрева печи составляла 900 °С. Температура горения измерялась с помощью метода оптической пирометрии, основанного на регистрации непрерывных спектров теплового излучения в широком интервале длин волн [30].

Термограммы горения, полученные с помощью пирометра, показали, что после МХО кварца повышается максимальная температура горения, уровень и скорость изменения температуры на стадии постпроцессов, когда фактически и формируется фазовый состав синтезируемого материала (Рис. 5).

Присутствие модификаторов при МХО кварца оказывает существенное влияние на развитие процесса горения, снижая индукционный период и повышая температуру горения. Наибольший эффект получен в присутствии поливинилового

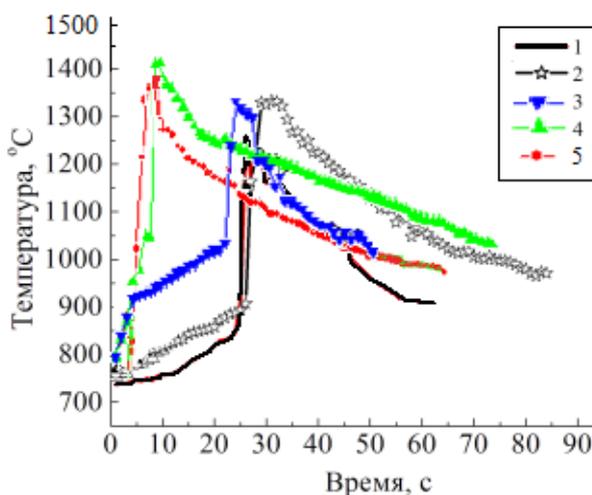


Рис. 5. Термограммы горения системы ($\text{SiO}_2 + 37.5\% \text{Al}$) с не активированным кварцем (1), после МХО в течение 20 мин без (2) и в присутствии 5% $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (3) и $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ (4) NH_4OH (5).

Таблица 2

Фазовый состав СВС-образцов на основе кварца, активированного и модифицированного при МХО в течение 20 мин

Фазы	Содержание фаз, %				
	Образцы				
	1	2	3	4	5
Al_2O_3	48.4	59.0	67.4	64.0	56.9
Si	12.9	21.9	20.0	20.7	18.9
Al	12.2	4.2	2.5	2.6	2.1
SiO_2	24.7	2.6	1.2	0.9	2.8
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Муллит		7.9	7.1	4.8	7.8
FeAl_3Si_2	1.8	3.4		5.4	2.5
AlN					7.5
FeSi_2		1.0	1.8	1.6	1.5

1 – ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$); 2 – [$(\text{SiO}_2)_{\text{мхо}} + \text{Al}$]; 3 – [$(\text{SiO}_2 + 5\% \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{\text{мхо}} + \text{Al}$]; 4 – [$(\text{SiO}_2 + 5\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n)_{\text{мхо}} + \text{Al}$]; 5 – [$(\text{SiO}_2 + 5\% \text{NH}_4\text{OH})_{\text{мхо}} + \text{Al}$]

спирта, т.е. соединения, содержащего в большом количестве связанную воду, которая при нагреве (выше 200–400 °С) отделяется. Если при нагревании янтарной кислоты отделяется одна молекула воды и образуется ангидрид янтарной кислоты, то при нагреве поливинилового спирта отделяется n -количество воды. Соответственно идет ускорение начала зажигания смеси и повышение температуры горения.

Представленные результаты показывают, как механохимической активацией и модифицированием поверхностных слоев диспергируемой частицы кварца можно целенаправленно воздействовать на развитие процесса горения, его термокинетические характеристики, что в конечном итоге реализуется в фазовом составе синтезируемого материала (таблица 2).

Из таблицы 2 наглядно следует, что предварительная активация кварца способствует более значительному использованию реагентов в процессе синтеза, увеличению в продуктах реакции количества корунда, кремния и образованию муллита. Модифицирование кварца в еще большей степени интенсифицирует этот процесс. При использовании в качестве модификатора азотсодержащих соединений в продуктах синтеза образуется нитрид алюминия. Формирование соединений FeSi_2 и FeAl_3Si_2 является следствием присутствия железа в шихте в результате натирания [31] его с поверхности размольных стальных шаров в процессе измельчения кварца в мельнице. Синтезированный в данном случае материал относится к огнеупорам, основой которого является корунд, а дополнительными фазами, обеспечивающими высокий уровень огнеупорности, являются муллит и нитрид алюминия [32].

Роль предварительной МХО для более сложных систем проявляется еще значительнее. Так по-

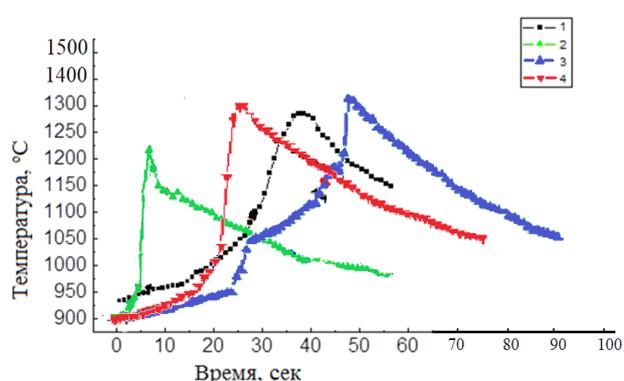


Рис. 6. Термограммы горения смеси кварца с 30% кальцита: не активированная (1) и после МХО (2) и смеси кварца с 10% волластонита: не активированная (3) и после МХО (4).

сле МХО смеси кварца и кальцита индукционный период существенно уменьшается, но при этом существенно снижается температура горения на протяжении всего процесса синтеза (Рис. 6).

Введение в шихтовую смесь ($\text{SiO}_2 + 37.5\% \text{ Al}$) волластонитового порошка, также повышает индукционный период и снижает скорость горения. Кальцит и волластонит играют роль балласта, на который уходит часть тепла экзотермической реакции между кварцем и алюминием, в результате чего замедляется процесс горения и несколько снижается максимальная температура горения. МХО активизирует состояние смесей и интенсифицирует процесс горения системы.

Для тройной системы, включающей кроме кварца еще волластонита и кальцит, предварительная активация и модифицирование компонентов приводят к существенному изменению термокинетических характеристик процесса горения (Рис. 7).

Используемые модификаторы и наличие в шихте кальцита (карбида кальция) после МХО усиливают роль газофазных реакций в процессе горения активированной системы. Высказано предположение, что такие условия приводят к возможности образования в процессе нагрева образцов синтез газа, который активно участвует в процессе горения, изменяя его термокинетические характеристики. Результатом этих процессов является изменение прочности СВС-образцов. Прочность СВС-образцов, полученных на основе предварительно модифицированной шихтовой смеси, возросла от 10 до 50 МПа. Прочность образцов определяется фазовым составом продуктов синтеза (таблица 3). Из представленных результатов следует, что активация и модифицирование компонентов шихты способствует образованию в процессе горения анортита и геленита. Модифициро-

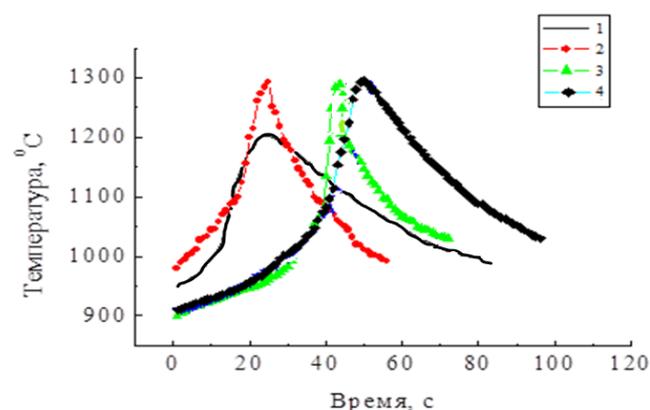


Рис. 7. Термограммы горения системы [(30% $\text{CaCO}_3 + 70\% \text{ SiO}_2$) + 5% волластонита] в исходном состоянии (1), после МХО (2) и модифицирования соединениями $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (3) и $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ (4). Время МХО 20 мин.

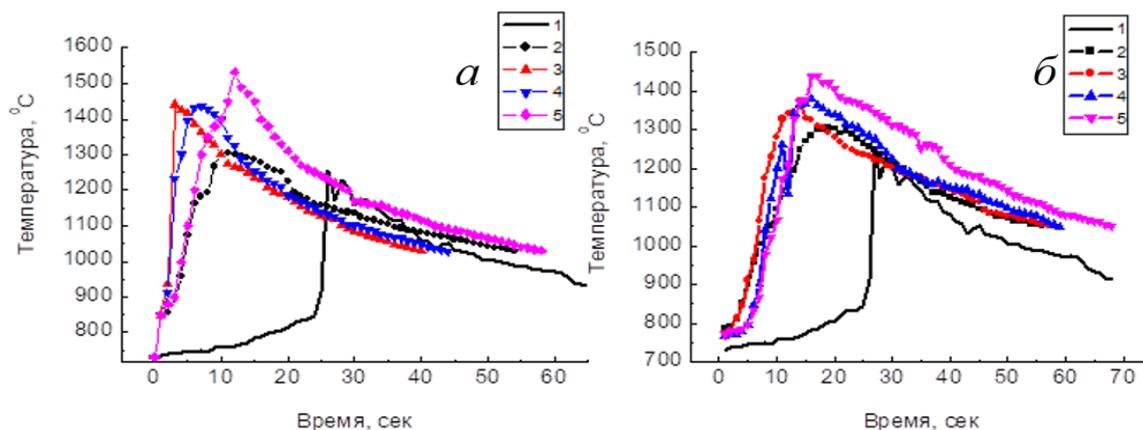


Рис. 8. Термограммы горения систем $\text{SiO}_2 + \text{Al}_{\text{исх}}$ (1): (а) – $\text{SiO}_2 + (\text{Al}/\text{C})$, (б) – $\text{SiO}_2 + \text{Al}/(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ после 20 мин МХО Al с 3 (2), 5 (3), 10 (4) и 20% (5) графита (а) и поливинилового спирта (б).

ванный волластонит является центром очагового синтеза, что ускоряет процесс горения. Согласно темплатному методу (метод Шаблонов) [33] получения композитных материалов, модифицированный волластонит выполняет роль шаблона, вокруг которого происходят направленно структурные изменения, и обеспечивающего получение упорядоченной структуры в синтезируемом образце, что и определяет повышение прочности материала. Одновременно модификатор является носителем необходимых для синтеза компонент и источником газовой фазы в продуктах синтеза, обеспечивающих формирование пористой структуры раз-

личного уровня. Сочетание этих двух факторов должно быть эффективно при получении материала той или иной заданной структуры и следовательно свойств. Прежде всего это выражается в повышении прочности.

Таким образом, МХО природных минералов, используемых в качестве компонентов шихтовой смеси для СВ-синтеза композиционных систем, способствует изменению кинетических характеристик процесса горения. Модифицированные при МХО частицы представляют собой композиционные образования и содержат в поверхностном слое элементы модифицирующих добавок, которые

Таблица 3

Фазовый состав продуктов горения образцов $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}$ в зависимости от присутствия волластонита, модификатора и условий МХО

Фазы	Содержание фаз, %						
	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	42.7	20.8	32.8	30.7	32.8	37.3	30.4
Si	20.3	10.3	12.1	13.2	17.7	11.8	10.5
Al	7.8	11.1	5.7	11.6	8.2	3.5	9.6
SiO_2	9.2	3.4	1.9	1.5	10.6	1.1	4.5
$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$		26.1	43.9	28.2		30.9	18.4
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	10.5	8.8	3.5	6.5	11.0	5.8	14.4
CaO	5.8						1.0
CaAl_4O_7		13.7			16.2		
$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$							5.7
FeAl_3Si_2		5.7		6.7	3.5	7.2	5.3
FeSi_2				1.5		2.3	

1 – (30% $\text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2$) + Al; 2 – (30% $\text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2$) мхо 10 мин + Al;

3 – [(30% $\text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2$) + 5% В*] мхо 10 мин + Al;

4 – [(30% $\text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2$) мхо 10 мин + (5% В + 5% Я.К.***) мхо 20 мин] + Al;

5 – [(30% $\text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2$) мхо 10 мин + (5% В + 5% Я.К.+5% НС****) мхо 20 мин] + Al;

6 – [(30% $\text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2$) мхо 10 мин + (5% В + 5% ПВС****) мхо 20 мин] + Al;

7 – [(30% $\text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2$) мхо 10 мин + (10% В + 5% ПВС****) мхо 20 мин] + Al;

*В – волластонит, **ЯК – янтарная кислота, ***НС – нашатырный спирт, ****ПВС – поливиниловый спирт

обеспечивают им высокую активность и являются дополнительным компонентом, принимающим активное участие в последующем процессе СВС и формировании фазового состава продуктов синтеза.

Результат активации и модифицирования алюминиевого порошка при МХО также эффективно проявляется в процессе твердофазного горения (т.е. в режиме СВС) смеси алюминиевого порошка, как горючего, с диоксидом кремния (кварцем), используемого в качестве окислителя. Диоксид кремния в данном случае используется в неактивированном состоянии. После МХО алюминия с графитом и введение полученного порошка в шихту с кварцем способствует значительному снижению индукционного периода зажигания, повышению скорости и температуры на всех стадиях процесса горения по сравнению с не активированным горючим (Рис. 8а).

Развитие процесса горения наглядно отражает эффективность использования активированной смеси алюминия с графитом в шихте при СВ-синтезе систем. Максимальная температура горения составляет 1532 °С и зафиксирована при содержании в активированном алюминии 20% графита. После МХО алюминия с поливиниловым спиртом также наблюдается снижение индукционного периода зажигания, повышение скорости и температуры на всех стадиях процесса горения (Рис. 8б), но несколько в меньшей степени, чем для систем, содержащих активированную смесь Al/C. Отличительной особенностью горения таких систем является более стабильное развитие процесса, особенно на стадии постпроцессов.

На Рис 9 представлены термограммы горения системы [SiO₂+(Al/C₁₇H₃₅COOH) мхо]. Углеродная составляющая стеариновой кислоты принимает активное участие в процессах восстановления оксидной составляющей шихты. После МХО композита (Al/C₁₇H₃₅COOH) снижается индукционный период зажигания, повышается скорость и температура горения. МХО алюминия в присутствии углеродного модификатора в значительной степени повышает энергоемкость системы и интенсифицирует процесс горения. Предварительная МХО алюминия со стеариновой кислотой обеспечивает ускоренное зажигание системы, а также обеспечивает не только высокую температуру процесса, но и более продолжительное, и развернутое по стадиям горение системы. Температура горения повыша-

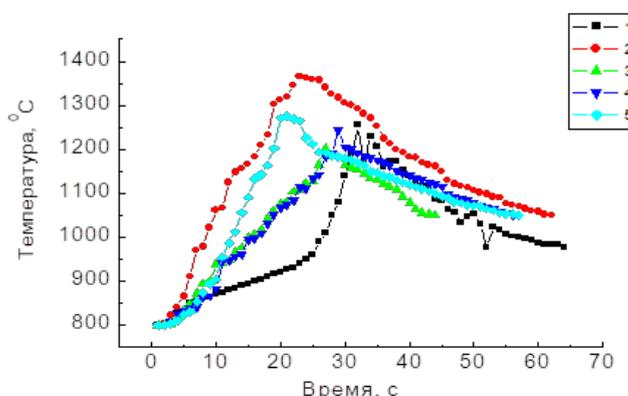


Рис. 9. Термограммы горения системы SiO₂ + Al_{исх} (1) и SiO₂ + (Al/C₁₇H₃₅COOH) после МХО композита (Al + C₁₇H₃₅COOH) с 3 (2). 5 (3). 10 (4) и 20% (5) стеариновой кислотой.

Таблица 4

Фазовый состав продуктов горения образцов SiO₂+CaCO₃+Al в зависимости от присутствия волластонита, модификатора и условий МХО

Фазы	Содержание фаз,%						
	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃	43.6	67.9	77.2	65.8	61.5	65.3	51
γ-Al ₂ O ₃				3.1	10.5		
Si	14.9	15.8	9.8	25.8	25.3	17.5	21.9
Al	10.2	2.0		1.5		5.0	11.7
SiO ₂ -quartz	29.9	4.1	1.2	2.8	2.7	8.0	4.2
FeAl ₃ Si ₂	1.2						
AlN		1.9		1.0		1.6	6.0
FeSi ₂		0.6	1.2			0.7	0.5
SiC-Moissanite 3C		2.1	7.8				
SiC-Moissanite 2H			2.8				
Al ₄ .59Si _{1.41} O _{9.7}		3.4				1.8	4.6

1 – (SiO₂ + Al); 2 – [SiO₂ + (Al + 5% C) мхо]; 3 – [SiO₂ + (Al + 20% C) мхо]; 4 – [SiO₂ + (Al + 3% (C₂H₃OH)_n) мхо]; 5 – [SiO₂ + (Al + 20% (C₂H₃OH)_n) мхо]; 6 – [SiO₂ + (Al + 3% C₁₇H₃₅COOH) мхо]; 7 – [SiO₂ + (Al + 10% C₁₇H₃₅COOH) мхо]

ется от 1202 до 1366 °С при содержании модификатора 20% и 3% соответственно. В большинстве случаев протекающие при этом химические реакции имеют общий характер и представляют собой радикально-цепной процесс окисления.

Общность механизма окисления этих веществ в первую очередь обусловлена наличием в их составе метиленовых (или метиновых) звеньев, участвующих в радикально-цепных окислительных процессах. Изменение реакционной способности системы в результате МХО отражается не только на термокинетических характеристиках процесса горения, но и на составе конечного продукта синтеза. В таблице 4 приведены данные по фазовому составу продуктов СВ – синтеза системы ($\text{SiO}_2+37.5\% \text{ Al}$) в зависимости от состояния компонентов шихты после МХО алюминия с модифицирующими добавками. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов на основе механоактивированного алюминия показали, что процесс фазообразования во многом определяется предварительной активацией компонентов шихты и присутствием органических добавок. МХО способствует более полной реализации исходных компонентов в процессе синтеза. Использование органических добавок показало эффективность их воздействия на формирование в процессе синтеза различных форм карбида кремния. Модифицирование системы способствует образованию нитрида алюминия, дисилицида железа, кремния и сложного соединения FeAl_3Si_2 . Фазовый состав продуктов синтеза определяет свойства получаемого материала.

Результаты РФА образцов показали, что в составе продуктов горения смесей, содержащих $[\text{SiO}_2+(\text{Al}+5\% \text{ C}) \text{ мхо}]$, присутствуют: до 67.9% корунда и 4.1% оксида кремния, дисилицид железа и нитрид алюминия. При увеличении количества углерода до 20% в системе $[\text{SiO}_2+(\text{Al}+20\% \text{ C}) \text{ мхо}]$ происходит полная реализация алюминия в реакциях горения. При модифицировании шихты поливиниловым спиртом значительное изменение в фазовом составе наблюдается на образцах $[\text{SiO}_2+(\text{Al}+3\% (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n) \text{ мхо}]$ и $[\text{SiO}_2+(\text{Al}+20\% (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n) \text{ мхо}]$. В них присутствует корунд, основная фаза достаточно в большом количестве кремния и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Стабилизация горения модификацией поверхности активированной алюминиевой частицы отражается в изменении кинетических характеристик процесса обеспечивающих полноту реакции. Активация алюминия способствует образованию в процессе горения нитрида алюминия. Присутствие углерода $[\text{SiO}_2+37.5\% (\text{Al}+20\% \text{ C}) \text{ мхо}]$ в измененном при МХО поверхностном слое алюминиевой

частицы приводит к образованию карбида кремния в двух модификациях в процессе последующего СВ-синтеза. Натираемое со стенок размоленных сосудов и поверхности шаров железо в процессе измельчения алюминия также вступает во взаимодействие кварцем с образованием дисилицидов железа.

Прочность синтезированных образцов изменяется от 6.27 до 45.98 МПа. Высокая прочность материала обусловлена как фазовым составом, так и плотностью образцов. Модифицирование алюминия при МХО стеариновой кислотой приводит к образованию мелкопористой структуры вследствие выгорания продуктов его деструкции при МХО и в процессе СВС. Максимальную температуру горения имеет состав $[37.5\% (\text{Al}+20\% \text{ C}) \text{ мхо}+\text{SiO}_2]$, но прочность его снижается по сравнению с образцом без углерода, что связано с выделением газообразных продуктов. При МХО алюминия с поливиниловым спиртом и стеариновой кислотой происходят аналогичные изменения. С увеличением количества модифицирующей добавки наблюдается снижение прочности образцов от 22.9 до 6.89 МПа.

Из представленных результатов следует, что проводя модифицирование компонентов шихты можно целенаправленно воздействовать на процесс горения и формирование структуры с ультрадисперсными фазами обеспечивающими упрочнение материала. В синтезированных образцах системы $[\text{SiO}_2+37.5\% (\text{Al}+3\% \text{ C}) \text{ мхо}]$ максимальное значение прочности составляет 45.98 МПа. Присутствие модификатора приводит к уменьшению индукционного периода зажигания системы и увеличению скорости горения.

Заключение

Обзор результатов исследований по МХО различных материалов свидетельствует, что подбором модификаторов и режимов механической обработки могут быть получены порошковые системы различной дисперсности и дефектности с измененной структурой и составом поверхностного слоя частиц. В совокупности эти структурные перестройки изменяют энергетическое состояние и реакционную способность материала.

Использование природных минералов после МХО в качестве компонентов шихтовой смеси для СВ-синтеза композиционных систем способствует изменению термокинетических характеристик процесса горения. МХО кварца, кальцита и волластонита в присутствии углерод- и азотсодержащих модифицирующих добавок обеспечива-

ет снижение индукционного периода. Изменение термокинетических характеристик и температуры горения при последующем СВС за счет участия углерода и азота в реакциях и способствует максимальному образованию корунда, алюмосиликатных и кальциевых силикатных соединений. Модифицированные при МХО частицы представляют собой композиционные образования и содержат в поверхностном слое элементы модифицирующих добавок, которые обеспечивают им высокую активность и являются дополнительным компонентом принимающем активное участие в последующем процессе СВС. Изменение прочностных характеристик синтезированных СВС-композиций от режимов МХО исходных компонент шихты коррелирует с образованием в продуктах синтеза воластонита, анортита, геленита, нитрида алюминия и карбида кремния.

Использование в составе шихтовой смеси алюминия после МХО в присутствии модификаторов также приводит к уменьшению индукционного периода зажигания системы и увеличению термокинетических характеристик процесса горения. Для систем с механоактивированной смесью на основе алюминия наблюдается полная конверсия используемых реагентов и формирование различной по прочности структуры в зависимости от используемого модификатора.

Таким образом, обзор результатов по исследованию роли МХО в создании СВС-композиционных материалов с необходимыми показателями прочностных характеристик наглядно показывает, что предварительная механохимическая обработка является эффективным способом воздействия на структуру и состояние обрабатываемого материала повышает его реакционную способность, что проявляется в изменении термокинетических характеристик процесса горения (режим СВС), конверсии используемых реагентов, фазовом составе продуктов синтеза и свойствах получаемого материала.

Литература

[1]. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия. 5-44 (1983).

[2]. Абовян Л.С., Нерсисян Г.Н., Харатян С.Л. Активированное горение системы SiO₂-Al-C и синтез композиционных порошков SiC/Al₂O₃ // Физика горения и взрыва. 36 (2), 51-55 (2000).

[3]. Reedy B.S.B., Rajasekhar K., Venu M. Dilip J.J.S., Siddhartha Das. Karabi Das. Mechanical

activation-assited solid-state combustion synthesis of in-situ aluminum matrix hybrid (Al₃Ni/Al₂O₃) nanocomposites // J. Alloys Comp. 465 (1) 97-105 (2008).

[4]. Gras C., Charlot E., Gaffet E., Bernard F., Niepce J.C. In situ synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis applied in Mo-Si system // Acta Mater. 47 (7) 2113-2123 (1999).

[5]. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C. et. al. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC // J. Mater. Sci. 39 (1) 5227-5230 (2004).

[6]. Ketegenov T.A., Urakaev F.Kh. Combustion of Mechanically Activated Quartz-Aluminum Mixtures // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 19 (2)133-140 (2010).

[7]. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на структурообразование при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Паралель. 167-168 (2008).

[8]. Мержанова А.Г. Концепция развития горения и взрыва как области научно-технического прогресса. Черноголовка: Территория. 78-93 (2001).

[9]. Heinicke G. Tribochemistry. Berlin: Akad. Verlag. 495-496 (1984).

[10]. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft Mechanochemical Synthesis: A Basics for New Chemical Technologies. Boston; Dordrecht; London: Kluwer Acad. Publ. 201-202 (2001).

[11]. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. Москва. Наука. 280-281 (1973).

[12]. Ahagon A., Gent A.N. Effect of interfacial bonding on the strength of adhesion // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 19 (10), 1619-1633 (1981).

[13]. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. Москва: Химия. 384-385 (1978).

[14]. Полухин Л. М. Хрусталеv Ю.А. Электрические явления при механическом воздействии на смеси полимеров // Журнал физической химии. 67 (47) 795-797 (1993).

[15]. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Sadykov B.S., Sabaev Zh.Zh. SHS Production of Heat-Shield Materials from Minerals and Residual Products: Influence of Preliminary Mechanochemical Treatment and Modifying Agents // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 25(3) 166-172 (2016).

[16]. Мансуров З.А., Мофа Н.Н. Механохимический синтез композиционных материалов.

- Алматы: Қазақ университеті. 376-377 (2016).
- [17]. Mofa N.N., Ketegenov T.A., Mansurov Z.A., Soh D.W. Nanocomposite magnetic powder materials using mechano-chemical synthesis // *Transactions on Electronic materials*. 5 (1) 24-33 (2004).
- [18]. Мансуров З.А., Мофа Н.Н. Механохимическая и ультразвуковая обработка минерального сырья-способ управления процессом технологического горения и получения СВС-композитов различного назначения // Коллективная монография. СВС-композиционные материалы. Алматы: «Қазақ университеті». 221-263 (2015).
- [19]. Садыков Б.С. Механохимический синтез энергоемких порошков на основе алюминия: дис. докт. философии. (PhD): 6D073400. Алматы. 120-121 (2017).
- [20]. Kozlov G., Zaikov G. Fractal and local order in polymeric materials. New York: Nova Science publishers. 55-63 (2001).
- [21]. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Shabanova T.A., Sadykov B.S. Mechanochemical Treatment. Features of the Structure. Properties. and Reactivity of SHS Systems Based on Natural Materials. Part 2. Mechanochemical Synthesis of Finely Dispersed Nanostructured Wollastonite-Based Systems // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 87 (3), 691-698 (2014).
- [22]. Phillips D.C. Fiber Reinforced Ceramics // *Handbook of Composites* / ed. by A. Kelly and S.T. Mileiko; Elsevier. New York. 373-426 (1983).
- [23]. Стрелецкий А.Н., Колбанев К.В., Трошин К.Я., Борисов А.А., Леонов А.В., Мудрецов С.Н., Артемов В.В., Долгобородов А.Ю. Структура и реакционная способность механоактивированных нанокompозитов Mg(Al)MoO₃ // *Химическая физика*. 35 (7), 79-91 (2016).
- [24]. Patent 7524. 355 B2. Nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling: US / Dreizin E.L., Schoenitz M.-Publ. 28.04.09.
- [25]. Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н., Махов М.Н., Колбанев К.В., Фортов В.Е. Взрывчатые составы на основе механоактивированных смесей металл-окисел // *Химическая физика*. 26 (12) 40-45 (2007).
- [26]. Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А. Особенности горения энергетических конденсированных систем с механоактивированными металлизированными композитами // 7-я Международная конференция SPACE «Космический вызов XXI века». – Севастополь. 61-63 (2015).
- [27]. De Luca L.T., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Bandera A., Babuk V.A., Sinditskii V.P. Microstructure effects in aluminized solid rocket propellants // *J. Propuls. Power*. 26 (4), 724-733 (2015).
- [28]. Авакумова Е.Г. Фундаментальные основы механической активации. механосинтез и механохимических технологий. Новосибирск: Наука. 342 (2009).
- [29]. М.И. Лернер, Е.А. Глазкова, А.Б. Ворожцов, Н.Г. Родкевич, С.А. Волков, А.Н. Иванов. Пассивация наноразмерного порошка алюминия для применения в высокоэнергетических материалах // *Химическая физика*. 1(1), 46-51 (2015).
- [30]. Магунов А.Н. Измерение температуры в зоне твердопламенного горения порошковых смесей методом спектральной пирометрии // *Вестник Казанского технологического университета*. 16(4) 112-114 (2013).
- [31]. Ф.Х. Уракаев, В.С. Шевченко, Ю.П. Савинцев. Изучение абразивно-реакционного взаимодействия минералов с материалом млеющих тел при их механохимической обработке // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1(13) 455-459 (2005).
- [32]. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Sadykov B.S., Antonyuk V.I., Mechanochemical treatment. structure. properties. and reactivity of SHS systems based on natural materials: 3. Influence of mechanochemical treatment and modification on technological combustion // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 87 (5), 1094-1102 (2014).
- [33]. Нассар И. Темплатный синтез и фотофизические свойства нанокompозитов на основе CdS: дис. канд. хим. наук: Казан. гос. ун-т. – Казань, 129 (2011).

Production of metal-ceramic SHS-composites based on mechanochemically treated systems

N.N. Mofa¹, B.S. Sadykov¹, A.E. Bakkara^{1,2*}, G.S. Zhuranova², Z.L. Sultanova², Z.A. Mansurov^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Abstract

A review of the results of studies on the preliminary mechanochemical treatment (MCT) of powders

of quartz, calcite, wollastonite and aluminum in a centrifugal-planetary mill using different modifiers as surfactants to increase the dispersion and reactivity of minerals and aluminum in SHS-processes upon receipt metal-ceramic products. The particles modified at MCT are composite formations and contain elements of modifying additives in the surface layer, which provide them with high activity and are an additional component that takes an active part in the subsequent SHS process. MCT powders of initial reagents in the presence of modifiers leads to a decrease in the induction period of ignition of the system, a change in the thermokinetic characteristics of combustion, and an increase in the maximum temperature of combustion. For systems with a mechanically activated mixture based on aluminum, there is a complete conversion of the reagents used and the formation of a structure with different strengths depending on the modifier used. The change in the strength characteristics of the synthesized SHS composites from the MCT modes of the initial charge components correlates with the formation of wollastonite, anorthite, gellenite, aluminum nitride and silicon carbide in the synthesis products.

Keywords: mechanochemical treatment, SHS-composites quartz, calcite, wollastonite, aluminum

Механохимиялық өңделген жүйелер негізінде металлкерамикалық ӨЖС-композиттерін алу

Н.Н. Мофа¹, Б.С. Садыков¹, А.Е. Баккара^{1,2*}, Г.С. Журанова², З.Л. Султанова², З.А. Мансуров^{1,2}

¹Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Металл керамикалық бұйымдарды алу кезіндегі ӨЖС-үдерістердегі минералдар мен алюминийдің дисперсиялығы мен реакциялық қабілетін арттыру үшін беттік-белсенді заттар ретінде түрлі модификаторларды пайдалана отырып, ортадан тепкіш-планетарлық диірменде кварц, кальцит, волластонит және алюминий ұнтақтарын алдын ала механикалық өңдеу (МХӨ) бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелеріне шолу ұсынылып отыр. МХӨ кезінде модификацияланған бөлшектер композицитті жүйе болып табылады және түзілген жүйелердің беттік қабатында, оларға жоғары белсенділікті қамтамасыз ететін және кейінгі ӨЖС үдерісіне белсенді қатысатын қосымша компонент болып табылатын, модификациялаушы қоспалардың элементтері болады. Бастапқы реагенттердің ұнтақтарын модификаторлардың қатысуымен МХӨ, жүйені тұтандырудың индукциялық кезеңінің азаюына, жанудың термокинетикалық сипаттамаларының өзгеруіне және жанудың максималды температурасының жоғарылауына алып келеді. Алюминий негізіндегі механикалық белсендірілген қоспасы бар жүйелер үшін пайдаланылатын реагенттердің толық конверсиясы және қолданылатын модификаторға байланысты беріктігі бойынша әртүрлі құрылымның қалыптасуы байқалады. Шихтаның бастапқы компоненттерінің МХӨ режимінен синтезделген ӨЖС-композиттерінің беріктік сипаттамаларының өзгеруі өнімдерде волластонит, анортит, геленит, алюминий нитрид және кремний карбиді синтездеу пайда болуымен корреляцияланады.

Түйін сөздер: механохимиялық өңдеу, ӨЖС-композиттер, кварц, кальцит, волластонит, алюминий