

УДК 621.315

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

Н.Н. Мофа<sup>1,2</sup>, Б.С. Садыков<sup>1,2</sup>, Л. Галфетти<sup>3</sup><sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан<sup>2</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан<sup>3</sup>Миланский политехнический университет, г. Милан, Италия

Nina.Mofa@kaznu.kz

**Аннотация**

В статье представлены результаты технологического горения модифицированных механохимической обработкой (МХО) конденсированных систем на основе диоксида кремния и алюминия. Предварительная обработка реагентов проводилась в присутствии органических модификаторов: графит и поливиниловый спирт ( $C_2H_5OH$ )<sub>n</sub>. Результаты проведенных исследований по МХО диоксида кремния и алюминия в присутствии графита и поливинилового спирта в механическом реакторе показали, что полученные композиции характеризуется высокой активностью, что наглядно проявляется в развитии процесса горения системы ( $SiO_2 + 37,5\%Al$ ) с активированными и модифицированными компонентами шихтовой смеси. Установлены оптимальные условия МХО для получения максимальной активности алюминия (96,9 %). Использование поливинилового спирта в качестве модификатора как при МХО диоксида кремния (кварца), так и алюминия способствует стабилизации процесса горения системы.

**Ключевые слова:** технологические горение, модифицирование, механохимическая обработка, активность, алюминий, диоксид кремния

**Введение**

Использование технологического горения, а именно самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения новых материалов обеспечило уникальные возможности в разработке универсальных приемов получения различных видов композиционных систем с различными свойствами [1]. Для получения материала конкретного функционального назначения разрабатываются различные приемы воздействия на кинетику и термодинамику процесса горения [2, 3]. Огромные ресурсы управления процессами синтеза новых соединений при создании композитов определенного назначения заложены в использовании предварительной механохимической обработки (МХО) материала, входящего в состав шихтовой смеси для СВС [4].

Эффективность такого “союза” МХО и СВС обусловлена общностью ряда явлений, имеющих место как при горении, так и деформации с разрушением твердых тел. Это, прежде всего, изменение и разрыв связей, возникновение и перемещение большого количества дефектов, обеспечивающих массоперенос вещества, а также изменение электронной плотности как в очаге горения, так и в очаге де-

формации. Тепловые эффекты, сопровождающие эти процессы, также характеризуют их физическое родство. Как при горении, так и деформации с разрушением вещества находится в экстремальных ситуациях, результатом которых является переход его в новое качество.

Использование механического воздействия на состояние вещества и как следствие на развитие последующих химических реакций в процессе горения [5], явилось естественным подходом расширить возможности технологического горения. Внешними механическими воздействиями, обеспечивающими внутреннюю неустойчивость системы как до, так и во время химического взаимодействия, можно изменить кинетику и направление процесса горения. Структурные дефекты, возникающие при механическом воздействии, облегчают протекание химических реакций, изменяют их скорость и в конечном итоге формируют состав и структуру продуктов горения. Все это имеет большое значение для СВС-технологии и создания новых видов материалов.

Известно [6], что после предварительной механической обработки, как правило, снижается температура начала химических

реакций, т.е. индукционный период. Для некоторых систем показана возможность перехода к твелофазному горению, т.е. без оплавления одного из компонентов СВС смеси. Процесс горения протекает в несколько стадий, что обусловлено особенностями структуры активированной порошков шихтовой смеси: высокая концентрация неравновесных дефектов; модификация поверхности частиц при измельчении реагентов; образование композиционных структур в обработанной порошковой смеси [7].

Работами [8, 9] показано, как предварительная механическая активация кварца изменяет температуру горения, стационарность и полноту протекания реакции смеси ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ ). Важное значение при этом имеет использование органических модифицирующих добавок, которые вводятся в обрабатываемый порошок. Как правило, МХО подвергаются реагенты, выполняющие роль окислителя в шихтовых смесях при технологическом горении. Однако в последнее время особое внимание стало уделяться МХО горючей составляющей шихтовой смеси, в частности алюминию [10]. Проведение МХО алюминия имеет свою специфику, которая заключается в необходимости использования углеродной модифицирующей добавки, обеспечивающей как диспергацию частиц пластичного металла, так и предотвращение окисления его в процессе МХО.

В настоящей работе рассматривается как в результате предварительной МХО окислителя в виде диоксида кремния, так и горючего – алюминия, по отдельности и при совместной обработке в присутствии различных углеродных модификаторов можно изменить термодинамические характеристики процесса горения. Имеются все предпосылки, что вариации режимов механической обработки составляющих реакционной смеси внесут существенные изменения в процесс горения и состав продуктов реакции.

### Экспериментальная часть

Работа проводилась с использованием кварцевого песка Кускудукского месторождения с содержанием кварца – 81,3%, кроме того в нем присутствует до 18,7% микроклина  $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ , а также различные элементы, насыщающие поверхность и растворенные в объеме частицы. Согласно результатам спектрального анализа, он содержит от 0,1 до 1,0% железа, магния, кальция, натрия, которые мо-

гут выступать активными центрами в процессе механохимического модифицирования поверхности. В качестве горючего при СВС использовался алюминий марки ПА4.

Механохимическую обработку (МХО) порошков проводили в центробежно-планетарной мельнице ЦПМ “Пульверизетте 5” производитель – FRITTSCH с объемом рабочей камеры 500 мм<sup>3</sup>, скорость вращения платформы 400 об/мин, ускорение движения размольных шаров 40 г, потребляемая мощность энергии 1,5 кВт/ч. При МХО варьировалось время измельчения и модифицирующие добавки, в качестве которых использовался графит и поливиниловый спирт  $-(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ .

После МХО смеси порошков кварца с алюминием в стехиометрическом соотношении компонентов ( $\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al}$ ) прессовались в цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 20-25 мм при введении связующего в количестве 5%. Образцы формовались на лабораторном прессе марки «Carver» при усилии 10 т. СВ-синтез образцов проводился в муфельной печи с заданной температурой ~ 900 °С.

Температура горения измерялась пирометрическим термометром Ircan Ultrimax Plus UX10P, который используется для измерения температуры от 600 до 3000 °С. Погрешность измерения температуры до 1500 °С составляет ± 0,5 % от измеряемой величины, а в интервале 1500 ÷ 2000 °С – ± 1%. Интервал времени опроса прибора составляет 0,5 с. Измерялись: температура, время до возгорания образца и протекания самой реакции, а также оценивалась скорость развития реакции до максимальной температуры.

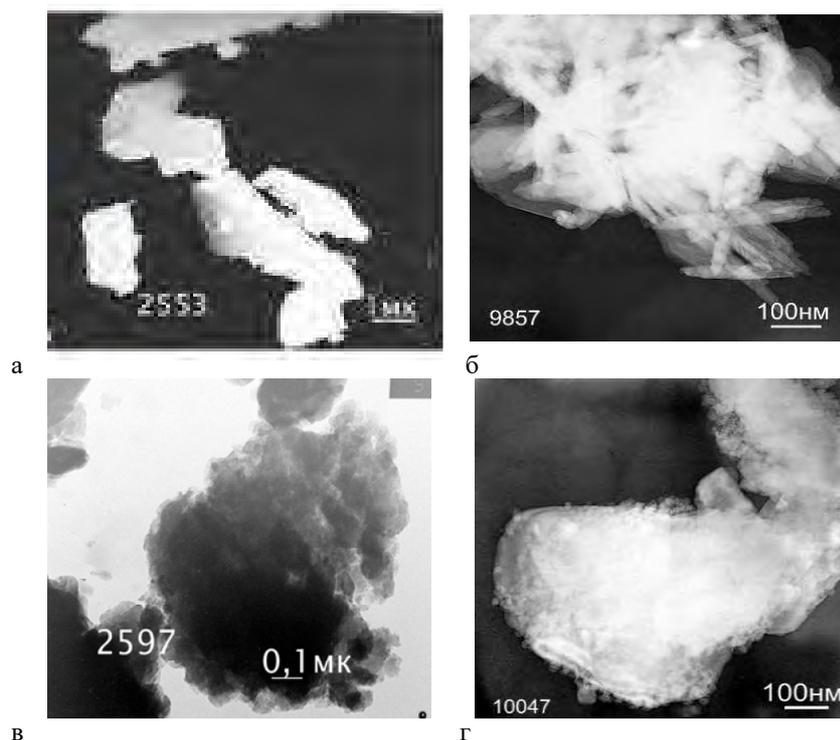
Полнота реакции определялась фазовым составом продуктов синтеза. Морфология частиц кварцевого порошка и алюминия, модифицированных различными добавками, исследовалась на электронном просвечивающем микроскопе Jem -100 CX; U-100 kv и на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200i Dualsystem, FEI. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза проводился на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового и медного  $\text{K}_\alpha$  – излучения в интервале  $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ . Для определения содержания фаз проводился полуколичественный анализ с использованием метода корундовых чисел и интегральной интенсивности линий дифракции определяемых соединений.

## Результаты и обсуждение

На первом этапе исследований проводилось измельчение кварцевого песка в планетарно-центрифужной мельнице в течение от 10 до 30 минут при соотношении массы порошка (Мп) и массы шаров (Мш)  $Mп/Mш = 1/4$ . В результате такого измельчения насыпная плотность порошка изменяется от  $1,25 \text{ г/см}^3$  до  $1,00 \text{ г/см}^3$ . Использование модифицирующей добавки при МХО кварца способствует усилению диспергации частиц, что отражается в снижении значений насыпной плотности порошка. В наибольшей степени изменения этого показателя (до  $0,88 \text{ г/см}^3$ ) наблюдаются после 20 мин обработки кварца с углеродом. Это связано как с повышением дисперсности порошка, так и с наличием углеродной составляющей в порошковой смеси. Использование поливинилового спирта при МХО кварца несколько повышает плотность упаковки получаемой порошковой смеси (до  $15 \text{ г/см}^3$ ).

Определение дисперсности оптическим методом (микроскоп “Полам Р-211”) при увеличении 250 показало, что после измельчения образцы кварцевого порошка представлены в основном частицами размером от 1 до 10 мкм. С увеличением времени измельчения от 5 до 30 мин количество частиц указанной дисперсности возрастает от 92,6 до 99,5%, что обеспечивает и повышение активности порошка.

Активность модифицированных порошков также зависит от морфологических особенностей механохимически обработанных частиц. Электронно-микроскопические исследования морфологии частиц в зависимости от режимов МХО и используемых модификаторов показали, что в результате МХО происходит не только измельчение кварца, но и глубокое разрушение поверхностного слоя частиц кварцевого песка с образованием наноразмерных структурных элементов игольчатой формы (рис. 1 а, б).



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки кварца до (а) и после МХО в течение 20 мин без модификаторов (б) и в присутствии 5% графита (в) и 5% поливинилового спирта (г).

МХО кварца в присутствии углерода приводит к зауглероженности поверхностного слоя частиц. Поверхность кварцевых частиц становится рыхлой – аморфизированной (рис. 1 в). При обработке кварца с поливиниловым спиртом, вокруг частицы формируются пле-

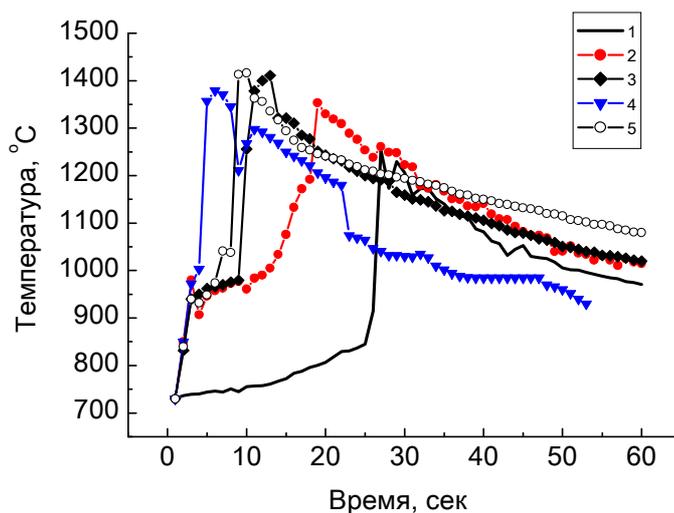
точные образования, которые обычно имеют включения (рис. 1 г).

Проводились рентгеноструктурные исследования по определению размера кристаллитов, т.е. внутренней структуры частиц кварца после МХО. Размер кристаллитов в объеме

измельчаемых частиц уменьшается со временем обработки, но нелинейно. При обработке кварца без модификатора в течение 10 мин он составляет 2900 Å, а после 20 мин фиксируется наименьший размер кристаллитов (1300 Å). Дальнейшее увеличение времени обработки (30 мин) приводит к увеличению размера кристаллитов до 1940 Å. Размер кристаллитов отражает процесс накопления дефектов, перераспределение их в объеме кристалла, накопление и аннигиляцию, в результате чего следует вновь рост кристаллических блоков. При использовании модифицирующих добавок размер кристаллитов в среднем выше, в меньшей степени снижается со временем обработки и нет четко выраженной экстремальной зависимости. После 20 мин обработки кварца с графитом размер кристаллитов составляет 1680 Å, а при использовании в качестве модификатора поливинилового спирта он составля-

ет 2180 Å. Эти показатели отражают также активное состояние и реакционную способность материала, что проявляется в развитии процесса горения.

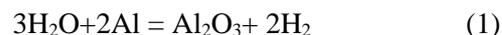
Термограммы горения, полученные с помощью пирометра, показали, что модифицирующие при МХО кварца добавки оказывают существенное влияние на все параметры горения: индукционный период, скорость горения, максимальную температуру горения и изменение теплового режима на стадии догорания (постпроцессов). На рис. 2 представлены термограммы горения системы ( $\text{SiO}_2+37,3\% \text{Al}$ ) с кварцем в исходном состоянии, активированном и модифицированном углеродными добавками. Присутствие модификаторов оказывает существенное влияние на развитие процесса горения, снижая индукционный период и повышая температуру горения.



**Рис. 2.** Термограммы горения системы ( $\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al}$ ) с кварцем в исходном состоянии (1), после активации (2) и модифицирования графитом 5% (3) и поливиниловым спиртом 5% (4) и 10% (5). Время МХО 20 мин.

Таким образом, в результате активации и модифицирования кварца кинетика процесса горения резко повышается: индукционный период снижается, скорость зажигания растет, в результате чего повышается температура горения. Наибольший эффект получен в присутствии поливинилового спирта, т.е. соединения, содержащего кроме углерода еще и связанную воду, которая при нагреве (выше 200-400 °С) отделяется, взаимодействует с алюминием, в результате происходит смещение начала зажигания смеси и повышение температуры горения.

Таким образом, напрашивается вывод о положительной роли связанной воды, присутствующей в компонентах смеси, на процесс горения. Наличие воды приводит к взаимодействию ее с алюминием, образованию водорода и оксида алюминия.



Реакция протекает с выделением большого количества тепла, а образующийся водород, являясь сильным восстановителем, вступает в реакцию взаимодействия с оксидом кремния и восстанавливает кремний, согласно уравнению



В таблице 1 приведены результаты измерения индукционного периода воспламенения, скорости горения и максимальной температуры процесса в зависимости от условий МХО кварца. Результатам по роли связанной воды,

присутствующей в модифицирующих добавках, следует уделить особое внимание. С увеличением ее количества, а именно с увеличением содержания  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ , интенсифицируется процесс горения, как следствие окисление алюминия и образование при этом атомарного водорода, который выступает как активный восстановитель диоксида кремния.

**Таблица 1.** Зависимость термокинетических характеристик процесса горения системы  $(\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al})$  от условий МХО кварца

№	Условия МХО	Термокинетические характеристики процесса технологического горения		
		Индукционный период, $\tau_{\text{инд}}$ , сек	$V_{\text{гор}}$ (до $T_{\text{max}}$ ), град/сек	$T_{\text{max}}$ , °C
1	-	25	16	1254
2	Без модификатора	11	32,5	1353
3	5% графита	7	60	1425
4	5% $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$	5	100	1400
5	10% $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$	5	130	1465

Таким образом, механохимической активацией и модифицированием поверхностных слоев диспергируемой частицы кварца можно целенаправленно воздействовать на развитие процесса горения, его термокинетические характеристики, что в

конечном итоге должно реализоваться в фазовом составе синтезируемого материала. В таблице 2 приведены результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов на основе кварца в исходном состоянии, после МХО и модифицирования.

**Таблица 2.** Фазовый состав в продуктах горения образцов  $\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al}$  в зависимости от условий МХО кварца в течение 20 мин

№	Состояния кварца	Фазовый состав, %					
		Фазы					
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	Si	AlN	$\text{FeAl}_3\text{Si}_2$	$\text{SiO}_2$	Al
1	исходное	48,4	12,9	-	1,8	24,7	12,2
2	МХО	59,9	15,4	4,1	1,4	10,7	9,5
3	МХО $[\text{SiO}_2+5\% \text{C}]$	62,2	20,5	6,2	1,8	7,0	2,3
4	МХО $[\text{SiO}_2+5\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n]$	58,0	24,5	7,8	1,3	6,7	3,0
5	МХО $[\text{SiO}_2+10\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n]$	60,2	24,3	9,5	1,6	1,9	2,5

Из представленных данных следует, что модифицирование при МХО кварца углеродными добавками способствует более полному развитию окислительно-восстановительных процессов с образованием основной фазы-корунда, восстановленного кремния и формированием нитрида алюминия. Наиболее полная реализация исходного алюминия и восстановление кремния имеют место при содержании в шихте модифицированного кварца. Нитрид алюминия в процессе горения образуется при взаимодействии алюминия с азотом воздуха.

Количество нитрида алюминия в продуктах реакции увеличивается с повышением температуры горения. Присутствие в достаточном количестве связанной воды в модифицирующих добавках положительно отражается на увеличении количества матричной фазы (корунда) и нитрида алюминия. С увеличением ее количества повышается выход в продуктах синтеза корунда, что должно сказаться в совокупности с наличием нитрида алюминия на повышении качества материала в отношении его прочности и теплостойкости.

Кроме МХО кварца проводилась МХО алюминия также в присутствии графита и по-

ливинилового спирта. Механическое измельчение алюминия затруднено из-за его пластичности. Для облегчения процесса диспергирования пластичного алюминия, как правило, добавляют поверхностно-активные вещества, например, стеариновую кислоту или жидкие углеводороды [11]. Обнаружено также [12], что механическая обработка алюминия с добавками графита в энергонапряженных мельницах приводит к появлению у него исключительно высокой химической активности, проявляющейся в ускорении реакций окисления алюминия водой или кислородом. Низкокоординированные и химически активные атомы алюминия, образующиеся при механической обработке смеси Al/C, могут реагировать либо с углеродом, находящимся в смеси и образова-

нием карбида алюминия, либо с молекулами окружающей среды, например, кислорода или воды [13]. Изменение энергоемкости обрабатываемых систем зависит от дозы механической энергии, поглощенной реакционной смесью, которая определяется энергонапряженностью мельницы и временем обработки [14, 15].

В настоящей работе после МХО алюминия с графитом практически имеем композит, состоящий из углеродной матрицы, насыщенной ультрадисперсными частицами алюминия. На рисунке 3 представлены результаты сканирующего электронного микроскопа Al после МХО с добавлением 3% углеродного модификатора в виде графита и поливинилового спирта.

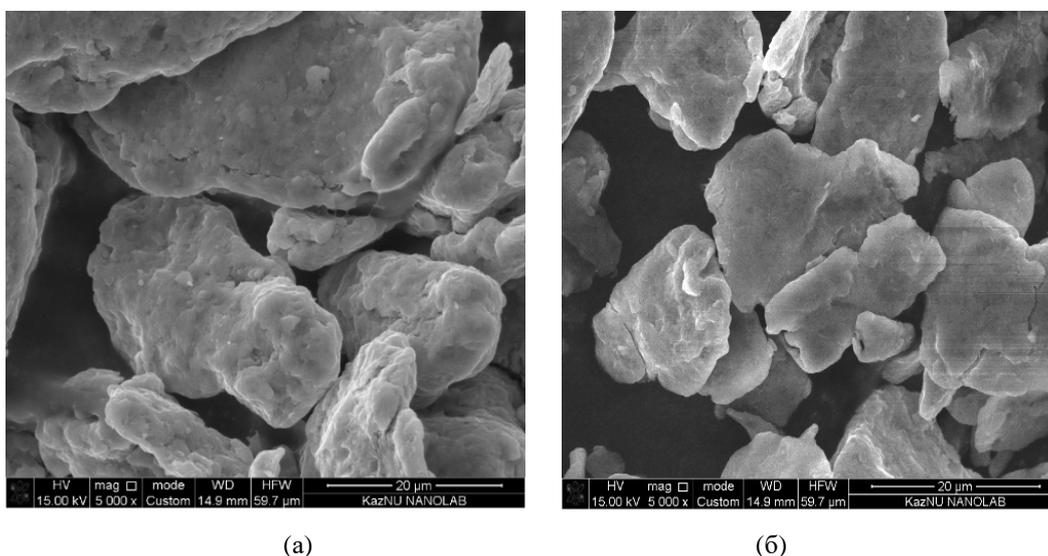


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки структуры композита Al/C (а) и Al/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> (б) после МХО.

На снимках видны крупные частицы, кристаллические обломки и агрегаты частиц. Более высокая степень дисперсности наблюдается после МХО алюминия с поливиниловым спиртом.

В таблице 3 приведены результаты рентгенофазового анализа (РФА) алюминиевого порошка после механической активации совместно с графитом при вариации количества графита в обрабатываемой смеси и времени МХО. При содержании в смеси от 20% и выше углерода и времени обработки от 40 мин, и

более активированная смесь воспламеняется на воздухе с образованием карбида и нитрида алюминия. Кроме того, было зафиксировано в небольших количествах (следы) соединение Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>, что обусловлено присутствием примесей в обрабатываемой системе. Специально введенный кремнезем в активируемую смесь алюминия и углерода не обеспечил увеличение содержания этого соединения. Наличие его способствовало увеличению количества нитрида алюминия в результате воспламенения активированной смеси при том же содержании углерода (20%).

**Таблица 3.** Состав механохимически активированной композиции Al/C

Состав смеси	Время МХО	Al, %	C, %	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	AlN	SiO <sub>2</sub>
Al+10%С	20	99,2	0,8			
Al+20%С	20	94,2	5,8			
Al+10%С	40	99,9	0,1			
Al+20%С	40	48,6	5,5	45,3	2,6	
Al+30%С	40	40,2	4,0	34,9	20,9	
Al+20%С+10%SiO <sub>2</sub>	40	65,8	2,1	13,7	11,0	7,4
Al+10%С	60	99,9	0,1			
Al+20%С	60	48,9	0,1	44,6	6,4	

Чтобы предотвратить окисление частиц алюминия кислородом воздуха после МХО и оценить изменения, действительно связанные с механическим воздействием, образцы диспергированной смеси (Al+C) пассивировались гексаном. Результаты РФА (таблица 4) показали, что в процессе измельчения количество графита, т.е. кристаллического углерода существенно уменьшается. Основная его часть аморфизуется. Изменение параметра решетки алюминия от 4,041 Å в исходном состоянии до 4,054-4,056 Å после МХО свидетельствует о внедрении углерода в решетку алюминия, т.е. об образовании твердого раствора. Увеличение количества графита в смеси с алюминием до 30% способствует повышению размера кристаллитов частиц алюминия после МХО, что может быть связано с дополнительным разогревом измельчаемой углеродной составляющей смеси. Наиболее значительное уменьшение размера кристаллитов происходит в при-

сутствии в обрабатываемой смеси, еще и диоксида кремния. МХО алюминия с ПВС показывает, что увеличение его количества от 3 до 20% уменьшает размер кристаллитов до 450 Å с небольшим увеличением параметра решетки. Присутствие в обрабатываемой смеси диоксида кремния, как и при обработке с графитом, способствует уменьшению размера кристаллитов в результате МХО.

Как уменьшение размеров кристаллитов, так и изменение параметра кристаллической решетки в результате внедрения углерода отражают повышение дефектности активированного алюминия, а, следовательно, его энергонасыщенность и усиление химической активности. В конечном итоге это и вызывает воспламенение активированного порошка на воздухе. Однако, активированная в течение 20 мин смесь алюминия с 20% углерода и 20% (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>, имея высокую активность, еще не самовоспламеняется на воздухе.

**Таблица 4.** Состав механохимически активированной композиции Al/C и Al/(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>, пассивированной гексаном

Состав смеси	Время МХО	Al, %	C, %	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	L, Å Al	a, Å Al
Al+20%С	40	98,5	0,7	0,8		480	4,054
Al+30%С	40	97,7	2,3			600	4,055
Al+20%С+10%SiO <sub>2</sub>	40	92,1	2,1		5,8	348	4,056
Al +3%(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH) <sub>n</sub>	20	99,9		0,1		530	4,047
Al+5%(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH) <sub>n</sub>	20	99,7		0,3		530	4,048
Al+20%(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH) <sub>n</sub>	20	99,5		0,5		450	4,049
Al+20%(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH) <sub>n</sub> +10%SiO <sub>2</sub>	20	92,5		0,3	7,2	350	4,049

Активность измельченного и модифицированного углеродными добавками в механическом реакторе алюминия оценивали волюмометрическим методом по выделению водорода при взаимодействии алюминия с водой. Образец активированной смеси помещали в термостатированный сосуд с большим избытком дистиллированной воды, соединенный с

U-образным водяным манометром. Глубину превращения алюминия в реакции с водой определяли по соотношению  $\alpha = N(\text{H}_2)/N(\text{H}_2)_{\text{max}}$ , где  $N(\text{H}_2)_{\text{max}}$  – максимальное число молекул водорода, которое должно выделяться при завершении реакции, т.е. глубину превращения относили к количеству металлического алюминия в смеси. Реакция механо-

химически активированного алюминия (в составе с углеродным модификатором) с водой протекает квази изотермически при температурах 50-90 °С. При более высокой температуре происходит тепловое самоускорение реакции с переходом во взрыв. Твердым продуктом реакции является псевдобемит  $AlOОН$ . Максимальная доза превращения (до 0,8), а, следовательно, максимальная реакционная способность была установлена для образцов, содержащих 20% С и активированных в течение 20 мин. Увеличение как содержания углеродного модификатора, так и времени обработки снижает этот показатель до 0,2. Причем после 30 мин активации происходит самовоспламенение образца на воздухе вследствие высокой активности как алюминиевой, так и углеродной составляющей. В результате высокодисперсный порошок композита  $Al/C$  и  $Al/(C_2H_5OH)_n$  превращается в мелкие спеченные гранулы. Увеличение времени обработки до 40 мин приводит к уплотнению структуры, химическому взаимодействию алюминия с углеродом и снижению реакционной способности композита.

Результат активации и модифицирования алюминиевого порошка при МХО эффективно проявляется в процессе твердофазного горения

(т.е. в режиме СВС) смеси алюминиевого порошка, как горючего, с диоксидом кремния, используемого в качестве окислителя. Диоксид кремния в данном случае используется в неактивированном состоянии. После МХО алюминия с графитом 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. 4а). 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. 4б), но несколько в меньшей степени, чем для систем, содержащих смесь  $Al/C$ . Отличительной особенностью горения таких систем является более стабильное развитие процесса, особенно на стадии постпроцессов.

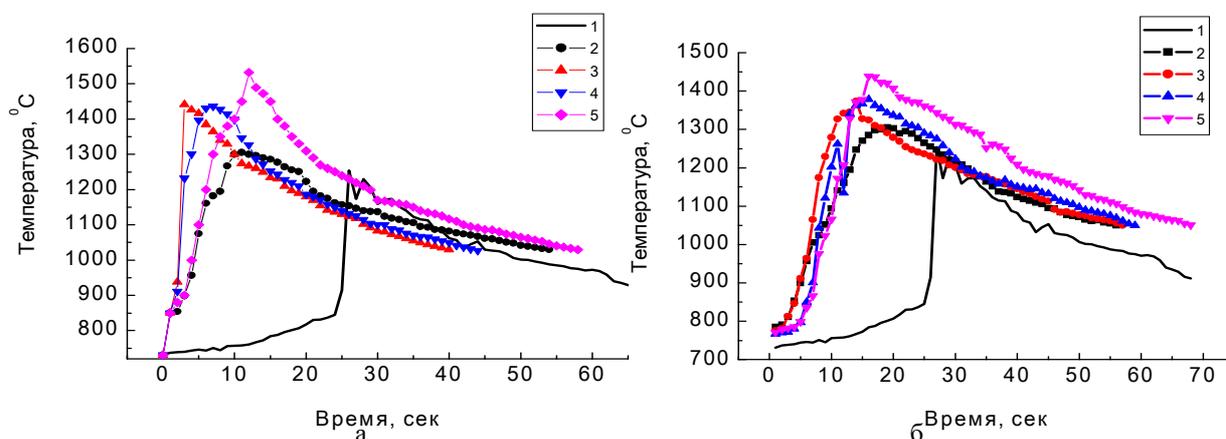
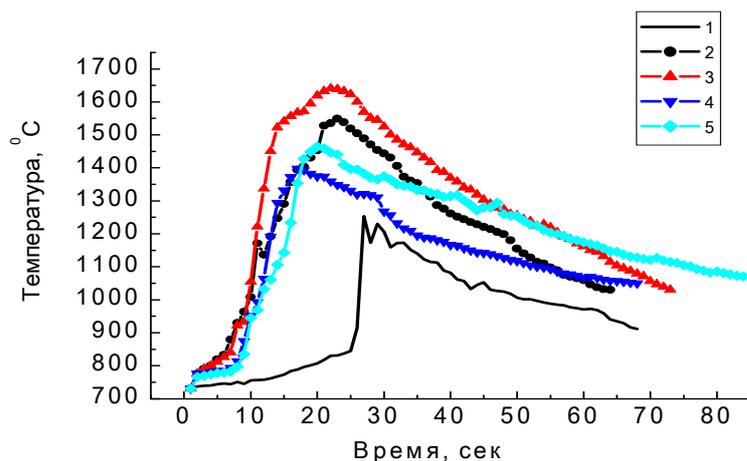


Рис. 4. Термограммы горения систем  $SiO_2 + Al_{\text{нх}}$  (1) и: (а) –  $SiO_2 + (Al/C)$ , б –  $SiO_2 + Al/(C_2H_5OH)_n$  после 20 мин МХО  $Al$  с 3 (2), 5 (3), 10 (4) и 20 % (5) графита и поливинилового спирта.

Для повышения степени дисперсности алюминия при МХО с углеродными модификаторами в обрабатываемую смесь вводился дополнительно диоксид кремния в количестве 5-20%, который выступал в роли абразивного материала по отношению к алюминию. Кроме

того, он представлял собой активированную составляющую оксидного компонента шихты. Введение таким образом активированного алюминия в шихтовую смесь обеспечило повышение термокинетических характеристик процесса горения (рис. 5).



**Рис. 5.** Термограммы горения систем  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_{\text{исх}}$  (1) и  $[\text{SiO}_2 + (\text{Al}/\text{C} + \text{SiO}_2)_{\text{МХО}}]$  (2, 3) и  $[\text{SiO}_2 + (\text{Al}/(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n + \text{SiO}_2)_{\text{МХО}}]$  (4,5) после 20 минут МХО Al с 20% С и 20%/  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ , с 5%  $\text{SiO}_2$  (2,4) и 10%  $\text{SiO}_2$  (3,5).

Оптимальное содержание  $\text{SiO}_2$  в обрабатываемой смеси алюминия с углеродным модификатором составляет 10%. Максимальная температура горения зафиксирована при МХО алюминия с графитом, а наиболее стабильное и продолжительное развитие процесса горения

отмечается при использовании в МХО алюминия поливинилового спирта и 10%  $\text{SiO}_2$ .

Изменение реакционной способности системы в результате МХО отражается не только на термокинетических характеристиках процесса горения, но и на составе конечного продукта синтеза (табл. 5).

**Таблица 5.** Результаты рентгенофазового анализа СВС-образцов в зависимости от условий механохимической обработки алюминия с модификаторами

Фазы	Содержание фаз, %				
	Образцы				
	1	2	3	4	5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	43,8	67,9	74,5	65,8	61,5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				3,1	10,5
Si	14,9	15,8	12,5	25,8	25,3
Al	10,2	2,0		1,5	
$\text{SiO}_2\text{-quartz}$	29,9	4,1	1,2	2,8	2,7
$\text{FeAl}_3\text{Si}_2$	1,2				
AlN		1,9		1,0	
$\text{FeSi}_2$		0,6	1,2		
SiC-Moissanite 3C		4,3	7,8		
SiC-Moissanite 2H			2,8		
$\text{Al}_{4,59}\text{Si}_{1,41}\text{O}_{9,7}$		3,4			
1 – $(\text{SiO}_2 + \text{Al})$ ; 2 – $[\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 5\% \text{C})_{\text{МХО}}]$ ; 3 – $[\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 20\% \text{C})_{\text{МХО}}]$ ; 4 – $[\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 3\% (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n)_{\text{МХО}}]$ ; 5 – $[\text{SiO}_2 + (\text{Al} + 20\% (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n)_{\text{МХО}}]$					

Присутствие углерода в модифицированном при МХО поверхностном слое кварцевой частицы приводит к образованию карбида кремния в процессе последующего СВ-синтеза. Натирание со стенок размольных сосудов и поверхности шаров железом в процессе измельчения алюминия, также вступает

во взаимодействие кварцем с образованием дисилицидов железа. Кроме того, активация алюминия способствует образованию в процессе горения нитрида алюминия. При этом определенную роль играет углерод-модификатор, окисление (горение) которого в процессе синтеза создает инертную атмосферу, в ре-

зультате чего и происходит взаимодействие алюминия с азотом воздуха. Реакции как карбидо-, так и нитридообразования являются экзотермическими, что и обеспечивает повышение температуры горения.

### Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований по механохимической обработке (МХО) кварца и алюминия в присутствии графита и поливинилового спирта в механическом реакторе показали, что полученные композиции характеризуется высокой активностью, что наглядно проявляется в развитии процесса горения системы ( $\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$ ) с активированными и модифицированными компонентами шихтовой смеси. Установлены оптимальные условия МХО для получения максимальной активности алюминия (96,9 %). Показано, что металлические частицы в композите Al/C представляют собой твердый раствор углерода в алюминии и имеют минимальный размер кристаллитов, что в комплексе и определяет их высокий уровень реакционной способности при использовании в составе горючих конденсированных систем. Использование поливинилового спирта в качестве модификатора как при МХО кварца, так и алюминия способствует стабилизации процесса горения системы. Активность измельченного и модифицированного углеродом в механическом реакторе алюминия оценивали волюмометрическим методом и по термокинетическим характеристикам горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Присутствие модификатора приводит к уменьшению индукционного периода зажигания системы и увеличению скорости горения.

### Литература

1. Мержанов А.Г., Мукасян А.С., Твердопламенное горение, Москва: ТорусПресс. – 2007. – 336 с.
2. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, М.: Бином. – 1999. – 176 с
3. Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем. Физика горения и взрыва, – 1983. – №3. – С. 30-32.
4. Соломенцев С. Ю. Исследование влияния механоактивации компонентов шихты на процесс получения пористых материалов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе Ni-Al-добавки // Ползуновский вестник. – 2005. – №4 (ч.1). – С. 175-181.
5. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель. – 2008. – 168 с.
6. Khina V.B., Formanek B. On the physico-chemical mechanism of the influence of preliminary mechanical activation on self-propagating high temperature synthesis // Solid state phenomena. – 2008. – V. 138. – P. 159-164.
7. Смоляков В.К., Лапшин О.В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза: Монография. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2011. – 192 с.
8. Mansurov, Zulkhair A., Mofa, Nina N., Sadykov, Bakhtiyar S., Shabanova, Tatyana A. Activation of the Technological Combustion Process of Oxide Systems by Different Modifying Additives // Advances in Ceramic Science and Engineering (ACSE)– 2013. – Vol. 2. – Is. 3. – P.106-112.
9. Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Антонюк В.И. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Часть 3: Влияние механохимической обработки и модифицирования оксидных материалов на технологическое горение // Инженерно-физический Журнал. – 2014. – Т. 87, №5. – С. 1051-1059.
10. Селютин А. Г., Шмаков А. Н., Кузнецов В. Л., Мосеенков С. И., Дудина Д. В., Ломовский О.И. Диагностика алюмоуглеродных композитов, получаемых механохимической активацией алюминия и углеродных нанотрубок // Известия РАН. серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 2. – С. 184-187.
11. Порошки цветных металлов. Справочник / под ред. Набойченко С.С. М.: Металлургия. – 1997.
12. Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова И.В., Леонов А.В., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 1. Совместное измельчение алюминия и графита // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66, № 6. – С. 811-818.

13. Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Борунова И.В., Ломаева С.Ф., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 4. Кинетика механохимического синтеза карбида алюминия // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68, № 4. – С.513-524.

14. Мофа Н.Н., Шабанова Т.А., Антонюк В.И. Мансуров З.А. Механохимическое регулирование процесса технологического горения

– создание композиционных систем различного структурного уровня // Космический вызов XXI век – 2011. – Т. 4. – С. 144-149.

15. Mansurov Z.A. Mofa N.N. Carbon is an effective modifier of silicon dioxide and a reagent when obtaining nanostructured SHS-composites // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2012. – V. 14, №1. – P.31-36.

## REGULARITIES OF TECHNOLOGICAL OF CONDENSED SYSTEM COMBUSTION MODIFIED BY MECHANOCHEMICAL TREATMENT

Mofa N.N.<sup>1,2</sup>, Sadykov B.S.<sup>1,2</sup>, Galfetti L.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University,

<sup>2</sup>Institute of combustion problems, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Politecnico di Milano, Milan, Italy

### Abstract

In this paper, presents the results of the process of combustion modified by mechanochemical treatment (MCT) condensed systems based on silicon dioxide and aluminium. Preliminary treatment of the reagents were carried out in the presence of organic modifiers graphite and polyvinyl alcohol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>. The results of investigations on MCT of silicon dioxide and alumina in the presence of graphite and polyvinyl alcohol in mechanical reactor showed that the obtained composition has a high activity, which is evident in the development of combustion systems (SiO<sub>2</sub> + 37,5% Al) with the activated and modified components feedstock mixture. Optimum conditions of MCT for obtaining maximum activity of aluminum (96.9%) was established. The use polyvinyl alcohol as a modifier as in MCT silicon dioxide (silica) and aluminum contributes to the stabilization of the combustion process system.

**Key words:** technological combustion, modification, mechanochemical treatment, activity, aluminum, silicon dioxide

## МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ АРҚЫЛЫ МОДИФИЦИРЛЕНГЕН КОНДЕНСИРЛЕНГЕН ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖАНУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

Мофа Н.Н.<sup>1,2</sup>, Садыков Б.С.<sup>1,2</sup>, Галфетти Л.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

<sup>2</sup>Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Милан политехникалық университеті, Милан, Италия

### Аңдатпа

Бұл мақалада механохимиялық өңдеумен (МХӨ) модифицирленген алюминий мен кремний диоксиді негізіндегі конденсирленген жүйелердің технологиялық жану нәтижелері көрсетілген. Реагенттерді алдын ала өңдеу графит және поливинил спирті (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> органикалық модификаторлар қатысуымен жүргізілді. Алюминий мен кремний диоксидінің графит және поливинил спирті қатысында механикалық реактордағы МХӨ бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері алынған композициялар жоғары белсенділігімен сипатталатыны (SiO<sub>2</sub> + 37,5% Al) жүйесінің жану процесінің дамуы көрсетеді. Алюминийдің максималды белсенділігін алу үшін МХӨ тиімді шарттары анықталды (96,9 %). Поливинил спиртін модификатор ретінде кремний диоксиді үшін де және алюминий үшін де қолдану жүйедегі жану процесінің тұрақтануына алып келеді.

**Кілтті сөздер:** технологиялық жану, модифицирлеу, механохимиялық өңдеу, белсенділік, алюминий, кремний диоксиді