

УДК 621.546.762

**СВС-КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМ****Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А.**

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

**Аннотация**

В работе рассмотрены особенности получения СВС-керамических композиций, полученных на основе механоактивированных материалов. Показано, что после механохимической обработки в центробежно-планетарной мельнице изменяется структура и состояние обрабатываемого материала, повышается реакционная способность. Использование модифицирующих дозавок приводит к повышению максимальной температуры горения, увеличению продолжительности процесса СВ-синтеза, а также изменению фазового состава продуктов синтеза. Из проведенных исследований следует, что проводя модифицирование и активирование компонентов шихты можно целенаправленно получать высокопрочные керамические изделия.

**Ключевые слова:** механохимия, СВ-синтез, керамические изделия, диоксид кремния, кальцит, волластонит

**Введение**

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 [1-3].

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

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 [5, 6]. 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. Все эти факты имеют важное значение при постановке работы по изучению влияния условий механической обработки в мельницах-активаторах различных минералов в присутствии органических соединений с целью установления законно-мерностей изменения реакционной способности измельчаемых веществ и

возможности стабилизации их активности во времени.

В работе представлены результаты исследования структурных изменений ряда природных минералов (кварц, кальцит, волластонит) при механохимической обработке (МХО) и последующее их использование при СВ-синтезе композиционных систем.

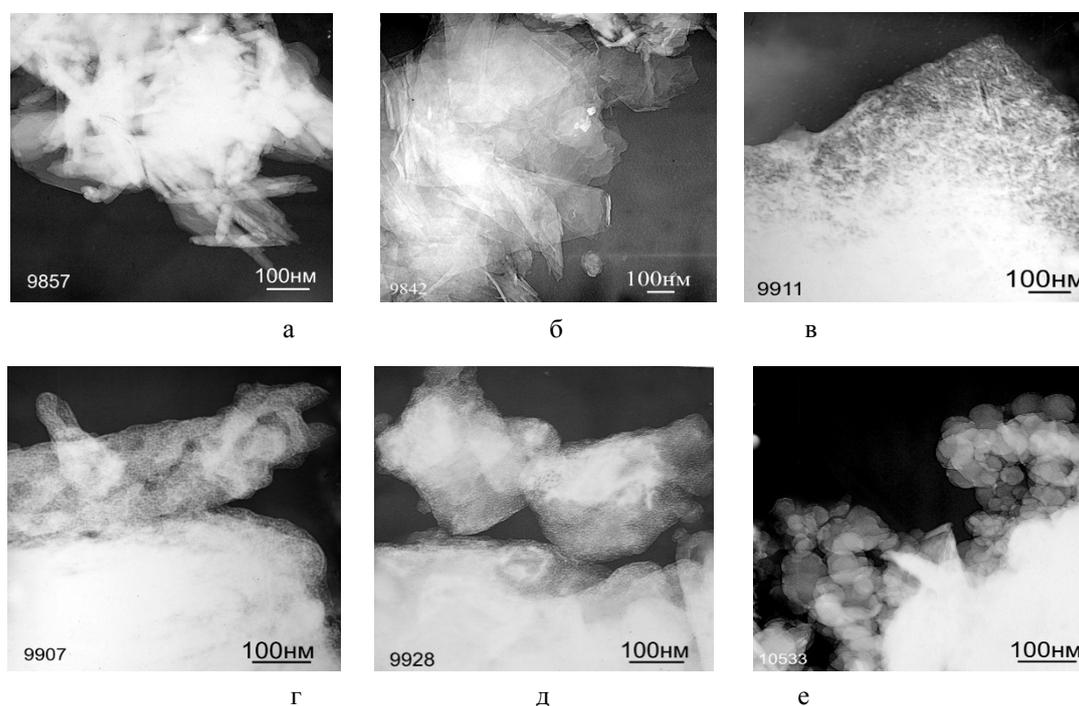
### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ранее проводимые исследования по механохимической обработке, активации и модифицированию кварца показали [7-9], 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 кварците, а также выбором модификатора и режимами 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 ( $C_2H_3OH$ )<sub>n</sub>, янтарная кислота ( $C_4H_4O_6$ ), мочевины  $CO(NH_2)_2$  и водосодержащая кремневая кислота  $H_2SiO_3 \cdot n(H_2O)$ .

МХО кварцевого материала показала высокую способность его к измельчению. После 10 минут обработки уже 96% порошка составляли частицы размером до 12 мкм. После измельчения в присутствии модификаторов дисперсность порошка существенно снизилась, появилась доля более крупных частиц, количество и размер которых зависят от временно-силовых условий обработки и вида модификатора.

Изменение структуры и состояния поверхностного слоя частицы в процессе механического воздействия наглядно демонстрируют электронно-микроскопические снимки (рис. 1).



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки кварца после ручного истирания (а) и после МХО в течение 20 минут без (б) и в присутствии модификаторов: в –  $(C_2H_3OH)_n$ ; г –  $(NH_2)_2CO$ ; д –  $NH_4OH$ ; е –  $(C_4H_4O_6)$ .

Уже при ручном истирании происходит разрушение поверхностного слоя частиц (рис. 1а). При интенсивном измельчении кварцевых частиц в мельнице разрушение поверхностно-

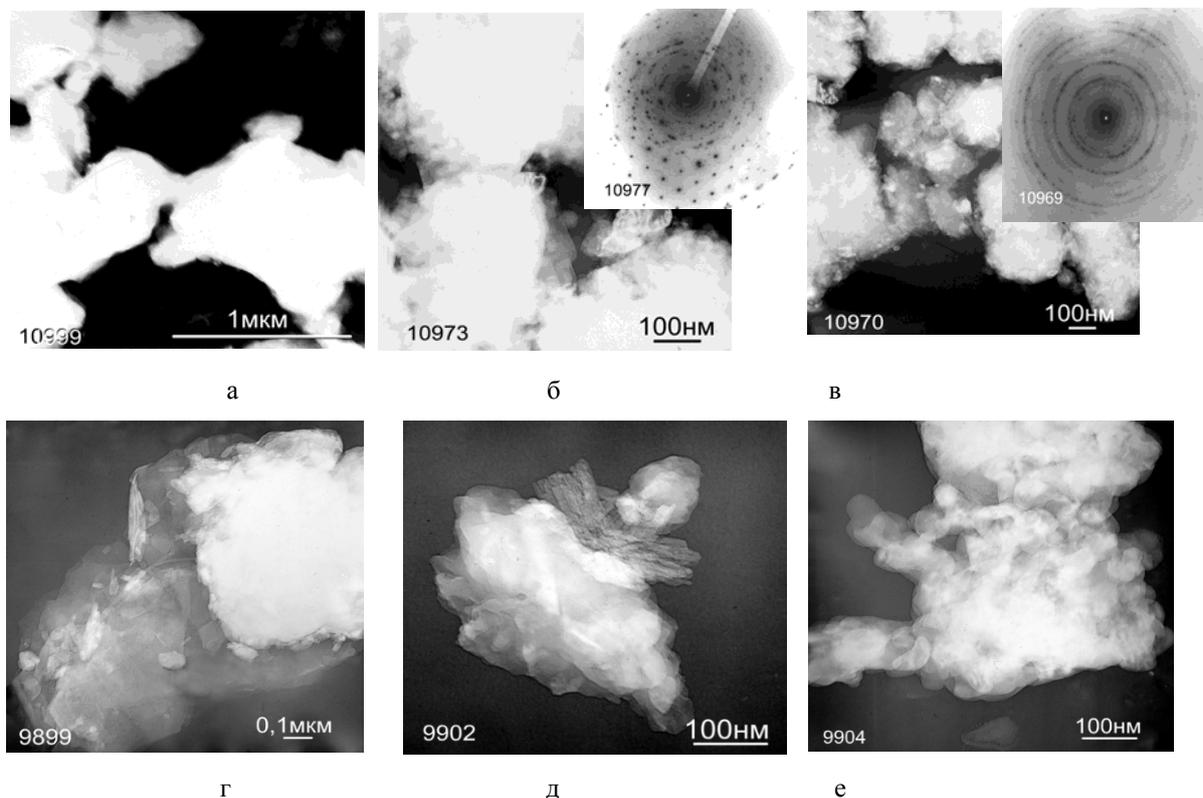
го слоя более глубокое и структура его становится рыхлой (рис. 1б). Обработка кварцевых частиц в присутствии поливинилового спирта приводит к формированию на поверхности

частицы достаточно плотной полимерной пленки (рис. 1в). При модифицировании мочевиной на поверхности частицы образуется рыхлый полимерный слой (рис. 1г). Полимеризация поверхности частиц кварца происходит и при МХО с водным раствором аммиака (рис. 1д), 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.

Морфологической особенностью частиц кварца, полученных при МХО в присутствии янтарной кислоты, является формирование в поверхностном слое наноструктурированных образований (рис. 1е), которые также характеризуются высокой чувствительностью к электронному пучку. Модифицированная частица

является композиционным образованием: кристаллическая основа-кварц с различным уровнем дефектности, и структурно видоизмененный поверхностный слой частицы с полимерными пленками различной конфигурации [10].

При МХО карбоната кальция (кальцита) с содержанием  $\text{CaCO}_3$  – 95,7 % и кварца – 4,3 % частицы кальцита, модифицированные янтарной кислотой, отличаются плотным поверхностным слоем (рис. 2а). При модифицировании водным раствором аммиака (нашатырный спирт) 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.



**Рис. 2.** Микроструктура и микродифракция частиц диспергированного кальцита в присутствии янтарной кислоты (а), нашатырного спирта (б), смеси янтарной кислоты с нашатырным спиртом (в), с поливиниловым спиртом (г) и мочевиной (д, е) в течение 20 (а-д) и 30 минут (е).

Электронно-микроскопические снимки кальцита после МХО в смеси янтарной кислоты и нашатырного спирта отражают сложность структурных взаимодействий, как между этими модификаторами, так и их продуктов (вода, аммиачная группа и янтарный ангидрид) с ча-

стицами минерала. При достаточно продолжительной обработке минерала наблюдается образование большого количества мелких монокристаллических образований (рис. 2в).

При измельчении кальцита с поливиниловым спиртом и мочевиной происходит образо-

вание полимерных пленок различной толщины, обволакивающих частицы, и образование конгломератов из таких частиц. Чем продолжительнее обработка, тем более сложные формируются композиции с высокой дисперсностью составляющих их частей (рис. 2е).

Таким образом, результаты электронно-микроскопических исследований показали, что при МХО кварца и кальцита происходит не только измельчение частиц, но и трансформация внутренней структуры и поверхностного слоя частиц. Модифицирующие азот- и углеродсодержащие добавки разрушают в процессе МХО и активно взаимодействуют с поверхностью измельчаемых частиц. В результате такого взаимодействия происходит формирование пленочных 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:  $\text{CaO} - 48,3\%$ ;  $\text{SiO}_2 - 51,7\%$  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 [11, 12].

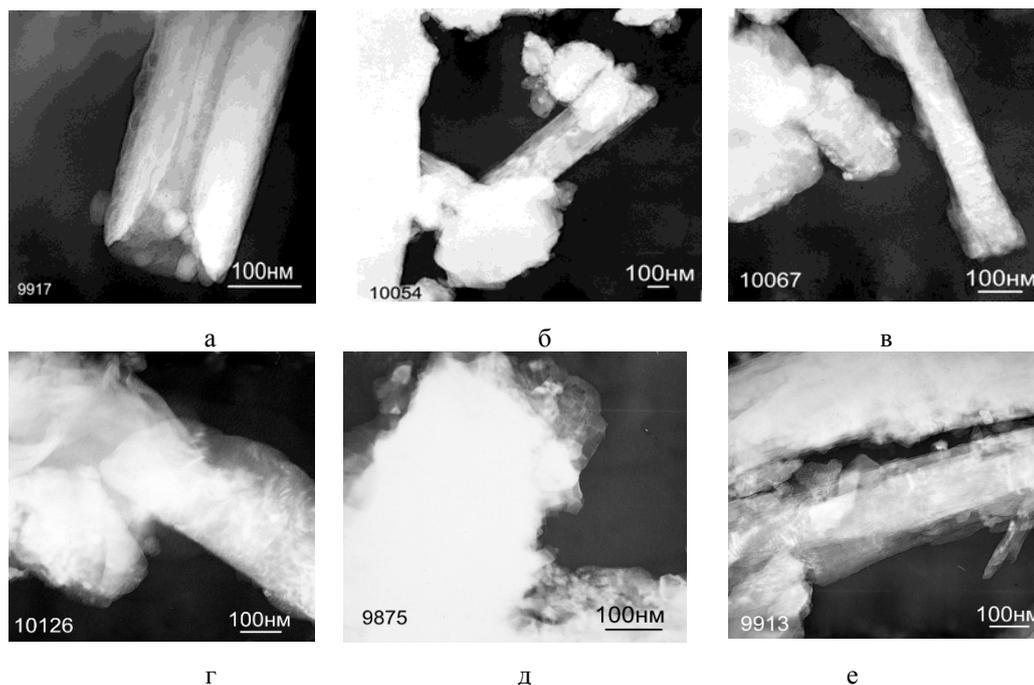
Волластонит используется в качестве наполнителя в различных композиционных системах. Для высокой прочности “сшивания” неорганического наполнителя и основы (матрицы) требуется формировать на поверхности частиц структурные элементы наномасштабного уровня, обеспечивающие их прочный контакт с материалом матрицы. Модифицирование частиц порошка непосредственно в процессе измельчения – одно из направлений механохимической обработки неорганических материалов [13]. Задача состоит в выборе модификатора, который бы обеспечил направленное изменение структуры и свойств материала.

В настоящей работе представлены материалы по модифицированию при механохимической обработке (МХО) волластонита марки FW100. Это белый порошок, состоящий из волластонита 1А с триклинной сингонией, и примесей кварца в количестве ~5%. Частицы имеют игольчатую форму с отношением длины к диаметру  $l:d = 3:1 \div 20:1$ . Механохимиче-

ская обработка (МХО) проводилась в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ) в присутствии водной кремневой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ , а также с азот- и углеродсодержащими органическими соединениями: мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , 10%-ный водный раствор аммиака  $(\text{NH}_4\text{OH})$ , поливиниловый спирт  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$  и янтарная кислота  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ .

В результате МХО с увеличением времени обработки доля высокодисперсной фракции повышается (до 92%). Одновременно происходит агломерация частиц и в порошке наблюдаются образования удлиненной формы размером до 116 мкм. Водный раствор аммиака является эффективным ПАВ, способствующим измельчению частиц. При использовании в качестве модификаторов поливинилового спирта, янтарной кислоты и мочевины в процессе МХО наряду с измельчением твердых частиц неорганического порошка и разрушением органических модификаторов идет процесс полимеризации и формирования композиционных образований из высокодисперсных частиц волластонитового порошка и органических полимеров. Эти образования представлены в порошке более крупной фракцией. При использовании янтарной и кремневой кислоты эффект укрупнения частиц волластонита проявляется наиболее значительно. Эти результаты наглядно отражают процесс модифицирования волластонита в процессе МХО и формирования сложных композиций с полимерной пленкой на поверхности неорганических частиц, что следует из результатов электронно-микроскопического анализа (рис. 3).

При МХО волластонита без модификаторов происходит измельчение и раскол частиц с сохранением их игольчатой формы. Примеси диоксида кремния диспергируются до аморфного состояния и обволакивают частицы волластонита. При МХО волластонитового порошка в присутствии аммиака разрушение частиц усиливается, увеличивается количество мелких частиц, закапсулированных в структурированную оболочку (рис. 3в). При МХО волластонитового порошка в присутствии поливинилового спирта на поверхности удлиненных частиц формируется полимерная пленка (рис. 3 г). При обработке волластонита в присутствии мочевины и янтарной кислоты процесс модифицирования частиц проявляется наиболее ярко в трансформации структуры поверхностного слоя частиц (рис. 3д,е).



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

При МХО происходит не только разрушение и модифицирование поверхности частиц, но и накопление, и перераспределение дефектов в объеме частицы. Изменение дефектности частиц можно оценить по размеру кристаллитов. С увеличением времени обработки идет накопление дефектов и уменьшение размера кристаллитов в частицах волластонита. Рентгеноструктурный анализ образцов волластонитового порошка показал, что если в исходном

состоянии размер кристаллитов составляет 1087 Å, то после МХО он уменьшается до 775 Å. Однако в присутствии угле- и азотсодержащих модификаторов в процессе МХО наблюдается значительное увеличение размера кристаллитов, особенно за первые 10 минут. При более продолжительной обработке, возможно, их уменьшение. Наибольший размер кристаллитов имеют частицы, модифицированные аммиаком (таблица 1).

**Таблица 1.** Изменение размера кристаллитов частиц порошка волластонита в результате МХО с различными модификаторами

Модификатор	Размер кристаллитов, L, Å		
	Время МХО ( $t_{\text{МХО}}$ ), мин		
	10	20	30
	905	840	775
CNH <sub>4</sub> OH	2350	2420	2390
(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH) <sub>n</sub>	1980	1550	1160
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	1500	1710	1890
(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	1110	973	895
H <sub>2</sub> SiO <sub>3n</sub> (H <sub>2</sub> O)	910	754	740

При обработке с мочевиной увеличение времени МХО приводит к росту размера кристаллитов, но в меньшей степени, чем при аммиаке, а при использовании поливинилового спирта наблюдается обратная зависимость,

причем резко выраженная. Рост кристаллитов связан со стоком дефектов на поверхность, где начинают протекать химические процессы взаимодействия поверхностных слоев с добав-

ками-модификаторами, вызывающие диффузию дислокаций и вакансий в зону реакции.

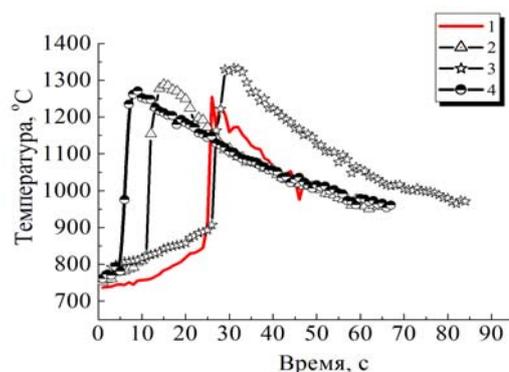
С увеличением времени МХО интенсивность накопления дефектов преобладает над их реализацией в преобразовании поверхности, поскольку наращивание новых полимерных слоев происходит на уже модифицированном поверхностном слое. Из всех рассмотренных модификаторов исключение составляет кремневая кислота. В ее присутствии происходит уменьшение размера кристаллитов при МХО волластонита, что отражает другой характер взаимодействия модификатора и диспергируемого порошка.

Таким образом, при МХО волластонит показал себя достаточно активным материалом в изменении дисперсности и преобразовании внутренней (объемной) структуры и морфологии поверхностного слоя частиц. Результаты проведенных исследований [14] свидетельствуют, 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 результате МХО 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.

Полученные в процессе МХО частицы с модифицированной поверхностью органическими соединениями, содержащими связанную воду, а также углерод и аммиачную группу, могут 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 подогрева печи составляла 900 °С. Температура горения измерялась пирометрическим термометром IrconUltrimaxPlus UX10P.

Термограммы горения, полученные с помощью пирометра, показали, что после МХО кварца изменяются максимальная температура горения, индукционный период зажигания, уровень и скорость изменения температуры на стадии пост процессов, когда фактически и формируется фазовый состав синтезируемого материала (рис. 4).



**Рис. 4.** Термограммы горения для системы ( $\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al}$ ) с не активированным кварцем (1) и после МХО в течение 10 (2), 20 (3) и 30 (4) минут.

Как индукционный период самовоспламенения системы, так и максимальная температура горения изменяются от времени МХО кварца не линейно. С увеличением времени обработки до 20 минут отмечается повышение температуры горения. После более продолжительной МХО кварца температура горения системы ( $\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al}$ ) несколько снижается, что связано с агломерацией частиц. Согласно

полученным данным оптимальным временем обработки является 15-20 минут. Последующие эксперименты с различными модифицирующими добавками проводились в основном при указанном временном режиме обработки. Присутствие азотсодержащих соединений при МХО кварца оказывает существенное влияние на развитие процесса горения, снижая индукционный период и повышая температуру горе-

ния (рис. 5). Наиболее сильный эффект при использовании азотсодержащих добавок показало присутствие в образце водного раствора аммиака (рис. 5а).

При использовании в качестве модифицирующих добавок кислот и спиртов было получено, что кинетика процесса также существенно повышается: индукционный период снижается, скорость зажигания растет и повышается температура горения (рис. 5б). Наибольший эффект получен в присутствии водной кремневой кислоты и поливинилового спирта, т.е. соединений, содержащих в большом количестве связанную воду, которая при нагреве (выше 200-400 °С) отделяется. Если при нагревании янтарной кислоты отделяется одна мо-

лекула воды и образуется ангидрид янтарной кислоты (в виде пятичленного кольца), то при нагреве поливинилового спирта и водной кремневой кислоты отделяется  $n$ -количество воды. Соответственно идет ускорение начала зажигания смеси и повышение температуры горения.

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 реализуется в фазовом составе синтезируемого материала.

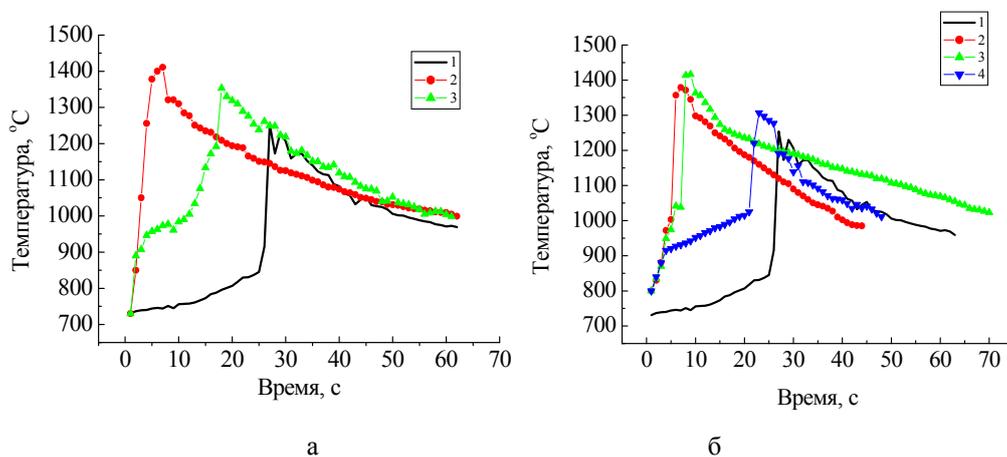


Рис. 5. Термограммы горения системы ( $\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$ ) с кварцем в исходном состоянии (1) и после МХО в присутствии 5%: а –  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2) и  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (3); б –  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  (2),  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$  (3) и  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  (4).

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  $\text{FeSi}_2$  и  $\text{FeAl}_3\text{Si}_2$  является следствием присутствия железа в шихте в результате натирания его с поверхности размольных стальных шаров в процессе измельчения квар-

ца в мельнице [15]. Синтезированный в данном случае материал относится к огнеупорам, основой которого является корунд, а дополнительными фазами, обеспечивающими высокий уровень огнеупорности, являются муллит и нитрид алюминия [16]. Роль предварительной МХО для более сложных систем проявляется еще значительнее. Так после МХО смеси кварца и кальцита индукционный период существенно уменьшается и чем продолжительнее обработка смеси, тем быстрее воспламеняется образец, но при этом существенно снижается температура горения на протяжении всего процесса синтеза (рис. 6).

**Таблица 2.** Фазовый состав СВС образцов на основе кварца, активированного и модифицированного при МХО в течение 20 минут

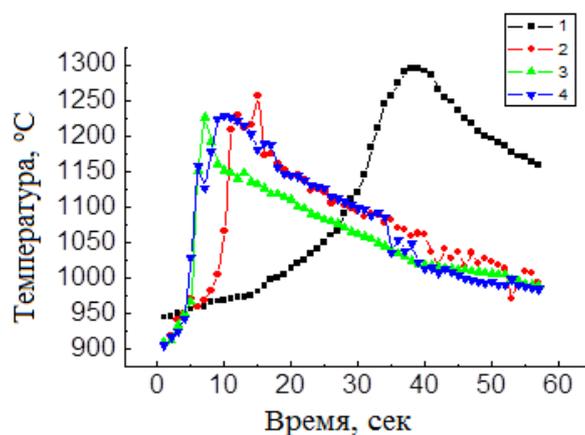
Фазы	Содержание фаз, %							
	Образцы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48,4	59,0	67,1	67,4	64,0	56,9	58,2	61,7
Si	12,9	21,9	15,2	20,0	20,7	18,9	14,3	22,3
Al	12,2	4,2	3,5	2,5	2,6	2,1	2,0	0,3
SiO <sub>2</sub>	24,7	2,6	0,7	1,2	0,9	2,8	4,1	1,6
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> Муллит		7,9	7,1	7,1	4,8	7,8	9,0	5,7
FeAl <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	1,8	3,4	3,7		5,4	2,5	4,3	3,0
AlN						7,5	5,8	4,0
FeSi <sub>2</sub>		1,0	2,7	1,8	1,6	1,5	2,3	1,2

1 – (SiO<sub>2</sub> + Al);  
 2 – [(SiO<sub>2</sub>)<sub>МХО</sub> + Al];  
 3 – [(SiO<sub>2</sub> + 5% H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·n(H<sub>2</sub>O))<sub>МХО</sub> + Al];  
 4 – [(SiO<sub>2</sub> + 5% H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>МХО</sub> + Al];  
 5 – [(SiO<sub>2</sub> + 5%(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>)<sub>МХО</sub> + Al];  
 6 – [(SiO<sub>2</sub> + 5% NH<sub>4</sub>OH)<sub>МХО</sub> + Al];  
 7 – [(SiO<sub>2</sub> + 5%(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO)<sub>МХО</sub> + Al];  
 8 – [(SiO<sub>2</sub> + 5% H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + 5%NH<sub>4</sub>OH)<sub>МХО</sub> + Al]

Сложный ход температурных кривых горения, а именно скачки в изменении температуры на различных стадиях процесса свидетельствуют о многостадийности фазообразования как на пике процесса, так и в период снижения температуры на стадии пост процессов. Вариации в изменении времени МХО позволяют в значительной мере повлиять на развитие горения,

причем как в плане снижения индукционного периода, так и повышения температуры горения.

Введение в шихтовую смесь (SiO<sub>2</sub>+37,5%Al) волластонитового порошка, прежде всего, повышает индукционный период и снижает скорость горения, а также максимальную температуру процесса (рис. 7).

**Рис. 6.** Термограммы горения смеси кварца с кальцитом при соотношении компонент 70:30 системы: 1 – не активированная смесь и после МХО в течение 2 – 10, 3 – 20 и 4 – 30 минут.

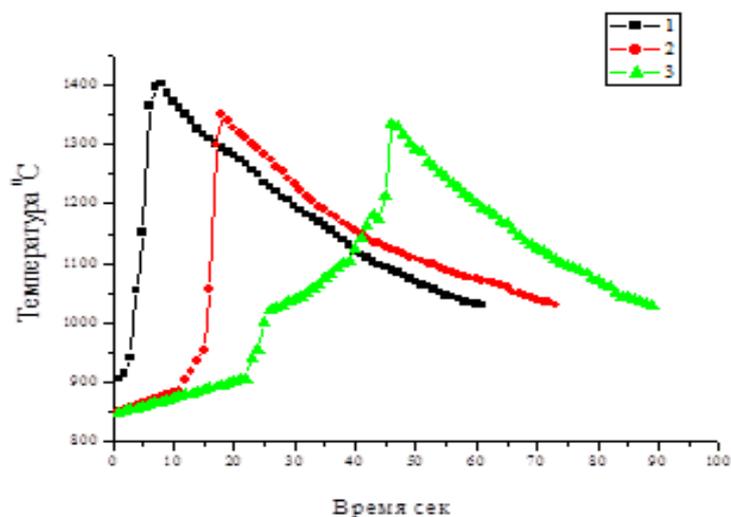


Рис. 7. Термограммы горения системы  $[(\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al})]$  без (1) и с добавками волластонита в количестве 5(2) и 10% (3).

Волластонит играет роль балласта, на который уходит часть тепла экзотермической реакции между кварцем и алюминием, в результате чего замедляется процесс горения (от 50 град/сек до 10 град/сек) и несколько снижается максимальная температура горения. Чем больше содержание в шихтовой смеси волластонита, тем ниже эти характеристики.

Затем в смесь  $(\text{SiO}_2 + \text{Al})$  вводился волластонит, обработанный в мельнице с модификаторами, такими как кремневая кислота, поливиниловый спирт и янтарная кислота.

Использование модификаторов дает возможность качественно изменять структуру и состав поверхностного слоя частиц волластонита в результате частичного разложения органической добавки и взаимодействия ее с активной поверхностью частиц волластонита.

Из рисунка 8 следует, что уже после 10 мин МХО волластонита с модификаторами, введение его в количестве 5% в шихту приводит к снижению индукционного периода и повышению скорости горения.

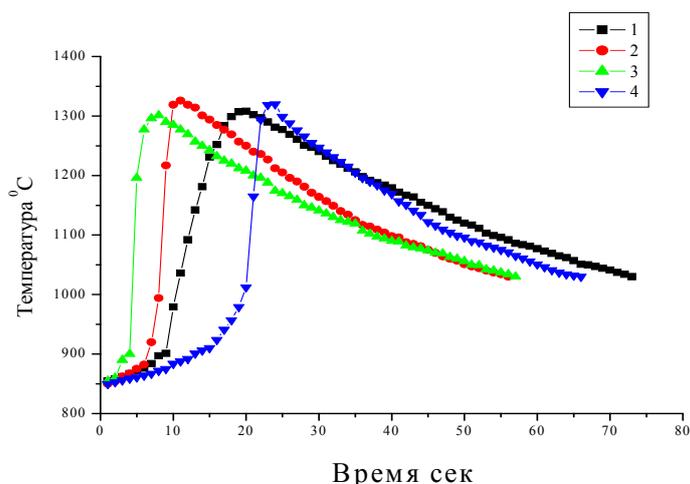


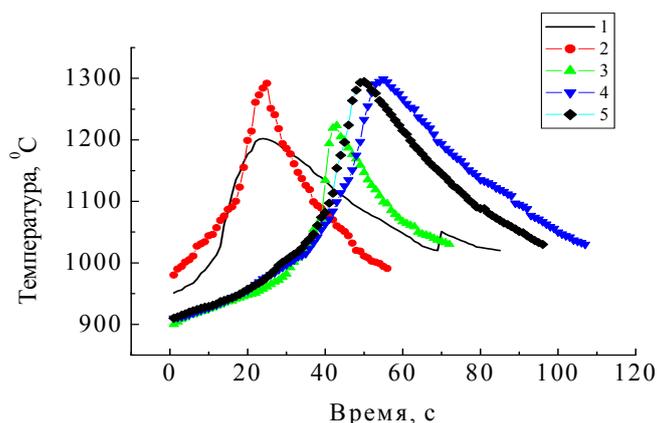
Рис. 8. Термограммы горения системы  $[(\text{SiO}_2 + 37,3\% \text{Al})]$  с 5% волластонита FW100, активированного в течение 10 минут с кремневой (1) и янтарной кислотой (2), с поливиниловым спиртом (3) и без модификатора (4).

В наибольшей степени эти показатели изменяются при использовании углеродсодержащих модификаторов. Чем больше углерода в модификаторе, тем раньше воспламеняется образец и интенсивнее идет процесс горения. Однако максимальная температура горения (1326 °С) была зафиксирована при использовании волластонита, обработанного с янтарной кислотой.

Зависимость макрокинетических параметров горения от времени обработки для каждого из используемых модификаторов различна. В смеси ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ ) с волластонитом, модифицированным водосодержащей кремневой кислотой, можно увидеть, что после 20 минут обработки процесс горения ускоряется, но максимальная температура снижается от 1308 °С до 1225 °С. Основное влияние кремневой кислоты связано с присутствием в ее составе связанной воды, которая при нагреве

(выше 200-400 °С) отщепляется и взаимодействует с алюминием. Реакция протекает с выделением большого количества тепла, а образующийся водород, являясь сильным восстановителем, вступает в реакцию взаимодействия с оксидом кремния и восстанавливает кремний. Следующим этапом уже идет основная реакция восстановления диоксида кремния алюминием. Итак, в результате присутствия в шихте модифицированного волластонита ускоряется начало взаимодействия реагентов и скорость реакции.

Для тройной системы, включающей кроме кварца и волластонита еще карбонат кальция в виде мрамора, предварительная активация и модифицирование компонентов приводят к существенному повышению термокинетических характеристик процесса горения (рис. 9).



**Рис. 9.** Термограммы горения системы  $[(30\% \text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2) + 5\% \text{волластонита}]$  в исходном состоянии (1), после МХО (2) и модифицирования соединениями  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  (3), смесью 5%  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 5\% \text{NH}_4\text{OH}$  (4) и  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$  (5). Время МХО 20 минут.

Таким образом, МХО с использованием модифицирующих добавок, в частности смеси янтарной кислоты с нашатырным спиртом и поливинилового спирта, как для кварца с волластонитом [17], так и для систем (кварц + кальцит + волластонит) приводит к изменению кинетики процесса и температуры горения. Используемые модификаторы и наличие в шихте карбида кальция после МХО усиливают роль газофазных реакций в процессе горения активированной системы. Эти результаты определяют оптимальные режимы модифицирования многокомпонентной шихтовой смеси. 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. После модифицирования волластонита янтарной кислотой и активации смеси кварца и мрамора происходит более полная реализация диоксида кремния в

реакциях горения, волластонит распадается в процессе синтеза, а продукты распада участвуют в образовании анортита, геленита и  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ . Результаты РФА синтезированных керамических СВС-образцов с использованием активированного кварца, активированной смеси его с карбонатом кальция и при введении в шихту модифицированного при МХО на планетарно-центробежной мельнице волластонита показали, что последний компонент играет исключительную роль в формировании фазового состава получаемого материала. Синтезируется металлокерамический композит, основу которого составляет оксид алюминия (корунд), кремний и многокомпонентные соединения типа анортита, геленита и пр. Повышение прочности такого композита обусловлено как фазовым составом, так и структурными особенностями полученного материала.

Модифицированный волластонит является центром очагового синтеза, что ускоряет процесс горения. Он выполняет роль шаблона, вокруг которого происходят направленно структурные изменения, и обеспечивающего получение упорядоченной структуры в синтезируемом образце, что определяет повышение прочности материала. Одновременно модификатор является носителем необходимых для синтеза компонент и источником газовой фазы в продуктах синтеза, обеспечивающих формирование пористой структуры различного 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.

**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
$\text{Al}_2\text{O}_3$	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
$\text{SiO}_2$	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
$\text{CaAl}_4\text{O}_7$		13,7			16,2		
$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$							5,7
$\text{FeAl}_3\text{Si}_2$		5,7		6,7	3,5	7,2	5,3
$\text{FeSi}_2$				1,5		2,3	
1 – $(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2) + \text{Al}$ ; 2 – $(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10 \text{ мин}} + \text{Al}$ ; 3 – $30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2+5\%\text{В}^*]_{\text{МХО } 10 \text{ мин}} + \text{Al}$ ; 4 – $[(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10 \text{ мин}} + (5\%\text{В}+5\%\text{Я.К.}^{**})_{\text{МХО } 20 \text{ мин}}] + \text{Al}$ ; 5 – $[(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10 \text{ мин}} + (5\%\text{В}+5\%\text{Я.К.}+5\%\text{НС}^{***})_{\text{МХО } 20 \text{ мин}}] + \text{Al}$ ; 6 – $[(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10 \text{ мин}} + (5\%\text{В}+5\%\text{ПВС}^{****})_{\text{МХО } 20 \text{ мин}}] + \text{Al}$ ; 7 – $30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10 \text{ мин}} + (10\%\text{В}+5\%\text{ПВС}^{****})_{\text{МХО } 20 \text{ мин}}] + \text{Al}$ ; *В – волластонит, **ЯК – янтарная кислота, ***НС – нашатырный спирт, ****ПВС – поливиниловый спирт							

Таким образом, показано, что МХО природных минералов, используемых в качестве компонентов шихтовой смеси для СВ-синтеза композиционных систем, способствует изменению кинетических характеристик процесса горения: снижению индукционного периода зажигания и

повышению скорости горения. Изменение температуры горения носит сложный характер, что обусловлено активацией как экзотермических реакций (окислительно-восстановительные), так и эндотермических (разложение карбоната и гидратных соедине-

ний, образование сложных соединений типа анортита, геленита, волластонита и пр.).

МХО кварца, кальцита и волластонита в присутствии различных углерод- и азотсодержащих модифицирующих добавок обеспечивает снижение индукционного периода, повышение скорости и температуры горения при последующем СВС за счет участия углерода и азота в реакциях и способствует максимально-му 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, принимающим активное участие в последующем процессе СВС. Изменение прочностных характеристик, синтезированных СВС-композиций от режимов МХО исходных компонент шихты коррелирует с образованием в продуктах синтеза различных форм волластонита, анортита, геленита, нитрида алюминия и карбида кремния.

### Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований наглядно показывают, 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. Из представленных данных следует, что проводя модифицирование компонентов шихты можно целенаправленно воздействовать на процесс горения и формирование структуры необходимого фазового состава, обеспечивающего упрочнение материала.

### Литература

- 1 Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Лепакова О.К. Особенности высокотемпературного синтеза интерметаллических соединений в механически активированных системах // Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». – М., 2002. – С. 287 – 290.
- 2 Мофа Н.Н. Композиционные материалы, полученные СВ-синтезом предварительно активированного и модифицированного кварцсодержащего материала // Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». – М., 2002. – С. 278 – 282.
- 3 Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на структурообразование при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. – Новосибирск: Параллель, 2008 – 168 с.
- 4 Концепция развития горения и взрыва как области научно-технического прогресса / Под ред. А.Г. Мержанова. – Черноголовка: Территория, 2001. – С. 78 – 93.
- 5 Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
- 6 Полухин Л.М. Хрусталеv Ю.А. Электрические явления при механическом воздействии на смеси полимеров // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67, №4. – С. 795 – 797.
- 7 Мофа Н.Н. Механохимическая обработка – прогрессивный технологический процесс создания новых композиционных материалов. (Обзор) / Сб. Химия и химическая технология. Современные проблемы. – Алматы: Казак университеті, 2004. – С. 163 – 198.
- 8 Мофа Н.Н., Шабанова Т.А., Мансуров З.А. Механохимический синтез композиционных порошковых материалов на основе кварца // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2005. – № 3(39). – С. 27 – 36.
- 9 Мансуров З.А., Мофа Н.Н. Механохимический синтез композиционных материалов – Алматы: Казак университеті, 2016. – 376 с.
- 10 Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Шабанова Т.А. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Часть 1: Механохимический синтез высокодисперсных наноструктурированных систем на основе кварца // Инженерно-физический Журнал. – 2013. – Том.86, №4. – С. 793-800.
- 11 Yun Lei, Quanxiang Yan, Shupeng Liu, Jizu Yuan. Papermaking of mineral fiber composites // Journal of Scientific & Industrial Research. Vol. 69. March 2010. P. 215-220.

12 Kozlov G., Zaikov G. Fractal and local order in polymeric materials. New York: Nova Science publishers, 2001.

13 Хайнике Г. Трибохимия. – М: Мир, 1987. – 584 с.

14 Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Шабанова Т.А., Садыков Б.С. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Часть 2: Механохимический синтез высокодисперсных наноструктурированных систем на основе wollastonita // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Том. 87, №3. – С. 669-676.

15 Кетегенов Т.А., Уракаев Ф.Х., Тюменцева О.А., Мофа Н.Н., Мансуров З.А. Синтез силикатов железа на поверхности кварцевых частиц в процессе их механической обработки

// Доклады национальной академии наук РК. – 2003. – №2. – С. 66–72.

16 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) Volume 2, Issue 3, 2013. – P.106-112.

17 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. – Том. 87, №5. – С.1000-1008.

### SHS-CERAMIC COMPOSITIONS OBTAINED ON THE BASIS OF MECHANOACTIVED SYSTEMS

**Mofa N.N., Sadykov B.S., Bakkara A.E., Mansurov Z.A.**

Institute of combustion problems,  
Bogenbaybatyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

#### **Abstract**

In the paper, the features of obtaining SHS-ceramic compositions obtained on the basis of mechanically activated materials are considered. It is shown that, after mechanochemical treatment in a centrifugal planetary mill, the structure and state of the material being processed change, and the reactivity increases. The use of modifying dosing leads to an increase in the maximum combustion temperature, an increase in the duration of the SH-synthesis process, and a change in the phase composition of the synthesis products. From the studies carried out, it follows that by modifying and activating the components of the charge, it is possible to purposefully obtain high-strength ceramic products.

**Keywords:** mechanochemistry, SH-synthesis, ceramic products, silicon dioxide, calcite, wollastonite

### МЕХАНОБЕЛСЕНДЕНДІРІЛГЕН ЖҮЙЕЛЕР НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН ӨЖС-КЕРАМИКАЛЫҚ КОМПОЗИЦИЯЛАР

**Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А.**

Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

#### **Аннотация**

Жұмыста механобелсендендірілген жүйелер негізінде алынған ӨЖС-керамикалық композициялар алу ерешеліктері қарастырылған. Ортадан тепкіш диірменде механохимиялық өңделгеннен кейін, өңделетін материалдың құрылымы мен күйі өзгертіндігі, реакциялық қабілеттілігі артатындығы көрсетілді. Модифицирленген қоспаларды қолдану максималды жану температураларын жоғарылауына, ӨЖ-жүйелер үдерісінің ұзақтылығының артуына, сонымен қатар синтез өнімінің фазалық құрамының өзгеруіне алып келеді. Жасалынған зерттеулер нәтижесінде, шихта компоненттеріне модифицирлеу және белсендендіру арқылы беріктілігі жоғары керамикалық бұйымдар алуға болатындығы анықталды.

**Кілтті сөздер:** механохимия, ӨЖ-синтез, керамикалық бұйымдар, кремний диоксиді, кальцит, wollastonit