

УДК 541.183

ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИЕ КОМПОЗИЦИИ И СВ-СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**Н.Н. Мофа, Б.С. Садыков, А. Ерболулы, З.А. Мансуров**Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Республика Казахстан
E-mail: Zmansurov@kaznu.kz**Аннотация**

В статье представлены результаты по механохимической обработке (МХО) шихтовых смесей на основе кварца и алюминия для получения в режиме СВ-синтеза керамических композитов. Предварительная механохимическая обработка компонентов шихты проводилась в присутствии модификатора – углерода. Показана трансформация структуры и модификация частиц шихтовой смеси в результате МХО. Установлено повышение энергоемкости системы после МХО и изменение кинетических параметров СВ-синтеза, более полная конверсия компонентов шихты и формирование фазового состава, обеспечивающего высокие показатели прочности синтезированного материала.

Ключевые слова: СВС-композиты, механохимическая обработка, модифицирование, кварц, алюминий, продукты синтеза

Введение

Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в технологических процессах создания новых материалов обеспечило неограниченные возможности при разработке универсальных приемов получения различных видов композиционных систем с заданным комплексом свойств [1]. Для получения материала необходимого качества разрабатываются различные приемы воздействия на кинетику и термодинамику процесса синтеза [2, 3]. Огромные ресурсы управления процессами создания новых соединений заложены в использовании предварительной механохимической обработки (МХО) материала [4]. Эффективность такого «союза» СВС и МХО обусловлена общностью ряда явлений, имеющих место, как в процессе горения, 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 деформации. Тепловые эффекты, сопровождающие эти процессы, также характеризуют их физическое родство. Как при горении, так и деформации вещество находится в экстремальных ситуациях, результатом которых является переход его в новое качество.

Использование механического воздействия на развитие химических реакций [5-7], определяющих и процесс горения, 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, ускоряют диффузионные процессы и протекание химических реакций, изменяют скорость горения и в конечном итоге формируют состав и структуру продуктов синтеза. Все это имеет большое значение для СВС-технологии и создания новых видов материалов.

Работами [8-10] было показано, что предварительная механическая активация кварца изменяет температуру горения, стационарность и полноту протекания реакции в смеси ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$). А использование органических модификаторов при механической обработке кварца проявляется не только в высокой реакционной способности материала, но и в стадийности развития процесса горения системы алюминия с модифицированным кварцем. При этом не рассматривалось горения системы с предварительно активированным при МХО алюминием или всей смеси (кварц + алюминий) в целом. Имеются все предпосылки, что различные вариации предварительной механической обработки компонентов реакционной смеси внесут существенные изменения в процесс ее горения, отразятся на термодинамических характеристиках и продуктах синтеза.

Материалы и методы исследования

В настоящей работе рассмотрена зависимость окислительно-восстановительного процесса системы (SiO₂+Al) стехиометрического состава от условий предварительной механохимической подготовки составляющих компонентов, обеспечивающей высокую реакционную способность системы.

Работа проводилась на кварце чистотой 99,7%. В качестве восстановителя использовался алюминий марки ПА4. МХО проводилась с углеродным модификатором, который вводился в количестве 5% к обрабатываемому порошку. Предварительной механической обработке подвергался отдельно кварц, алюминий и их смесь с модифицирующей углеродной добавкой.

Механохимическую обработку (МХО) порошков проводили в центробежно-планетарной мельнице ЦПМ "Пульверизетте 5" производитель – FRITSCH с объемом рабочей камеры 500 мм³, скорость вращения платформы 400 об/мин, ускорение движения размольных шаров 40 g, потребляемая мощность энергии 1,5 кВт/ч. При МХО варьировалось время измельчения. В качестве модифицирующей добавки использовался активированный уголь.

Выбор углеродного модификатора для МХО компонентов шихты был обусловлен тем, что углерод является активным ПАВ при измельчении различных минералов и эффективным восстановителем, в частности кремния из его оксидов. Как показано ранее [9, 11], при МХО кварца с углеродным модификатором поверхность измельчаемых частиц насыщается углеродом, обеспечивая им высокую активность в процессе технологического горения.

После МХО смеси порошков с восстановителем 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 от 570 до 900 °С. Температура образца измерялась во время СВ-синтеза пирометрическим термометром марки «Raytek Raunger 3i» и строились термограммы горения образцов.

Для полученных в результате СВС образцов исследовался фазовый состав и прочность продуктов синтеза.

Результаты и обсуждение

Самовоспламенение исследуемой смеси (SiO₂+Al) стехиометрического состава по различным литературным данным и результатам собственных исследований изменяется от 670 до 720 °С.

Проведение синтеза алюминия с неактивированным кварцем при температуре самовоспламенения 670 °С обеспечило только частичное восстановление кремния (до 13%). После активации SiO₂ без модификатора температура печи, обеспечивающая самовоспламенение образца снижается до 570 °С [12], при этом количество восстановленного кремния составило 17%.

Повышение температуры подогрева печи до 800-900 °С способствует увеличению количества восстановленного кремния, соответственно, до 24-35% [8,13]. Однако при этом нарушается стационарность горения. Имеет место объемное воспламенение и процесс протекает по типу теплового взрыва, что согласуется с результатами работ [9, 10], проводившихся на системе (SiO₂+Al) с предварительно активированным кварцем.

С изменением реакционного состояния после механической обработки кварца меняется не только температура начала самовоспламенения, но и индукционный период зажигания, скорость и температура горения системы.

На рис. 1 показано изменение максимальной температуры горения образцов стехиометрической смеси кварца с алюминием в зависимости от условий предварительной активации компонентов смеси. Температура печи составляла 900 °С.

При времени предварительной механической обработки кварца 5-10 мин температура горения повышается до 1620 °С, с увеличением времени МХО до 20 мин и более наблюдается снижение максимальной температуры горения до 1250 °С. Использование углеродного модификатора при механической обработке кварца способствует повышению температуры горения и чем продолжительнее обработка, тем интенсивнее процесс и выше температура горения.

Энергоемкость системы повышается после механохимической обработке алюминия с углеродом как самостоятельно, так и совместно с кварцем.

Температура горения системы в таком случае возрастает до 1700 °С после МХО в течение 20 мин и более.

Изменение кинетики и температуры горения от МХО компонентов шихты наглядно

следует из термограмм горения системы ($\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al}$), представленных на рисунке 2.

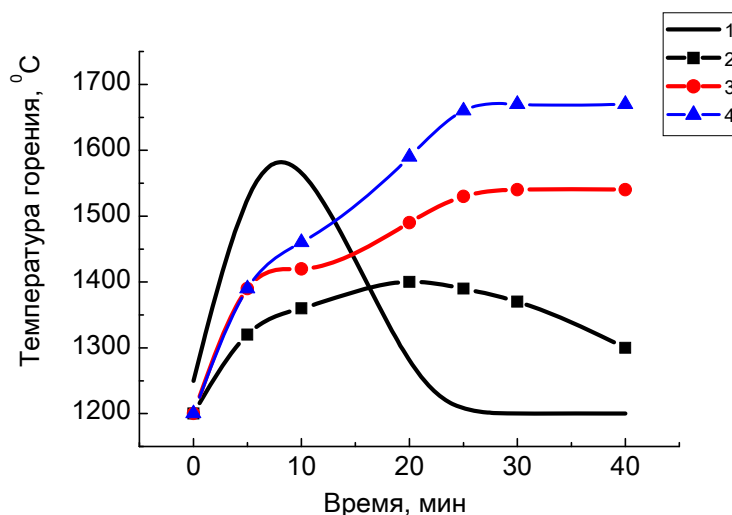


Рис. 1 – Изменение максимальной температуры горения системы ($\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al}$) от времени механической обработки кварца (1), кварца с 5 % С (2), алюминия с 5 % С (3) и смеси (SiO_2+Al) с 5 % С (4)

После 20 мин МХО кварца снижается индукционный период зажигания, повышается скорость и температура горения по сравнению с неактивированной системой. МХО в присутствии углеродного модификатора в значительной степени повышает энергоемкость системы и интенсифицирует процесс горения. Предварительная МХО алюминия с углеродом обес-

печивает быстрое зажигание системы, а совместная МХО алюминия с кварцем в присутствии углеродного модификатора обеспечивает не только высокую температуру процесса, но и более продолжительное, и развернутое по стадиям горение системы.

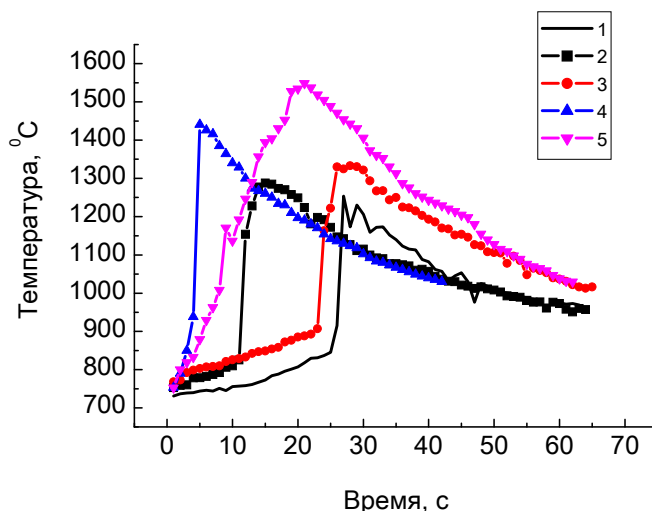


Рис. 2 – Термограммы горения системы ($\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al}$) в исходном состоянии компонентов (1), после механической обработки кварца (2), кварца с 5 % С (3), алюминия с 5 % С (4) и смеси (SiO_2+Al) с 5 % С (5).
Время МХО 20 минут

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. 3б), что и отражается на процессе горения. Особенности горения модифицированных частиц кварца обусловлены спецификой структуры поверхностного слоя частиц, а именно наличием де-структурированного активированного углерода

на поверхности кварца (рис. 3в). После обработки с углеродом поверхность кварцевых частиц становится рыхлой – аморфизированной. Прослеживаются участки с полимеризованной углеродистой структурой по краям частиц. Зауглероженность поверхности подтверждается результатами электронной микродифракции с поверхности частиц (рис. 3в).

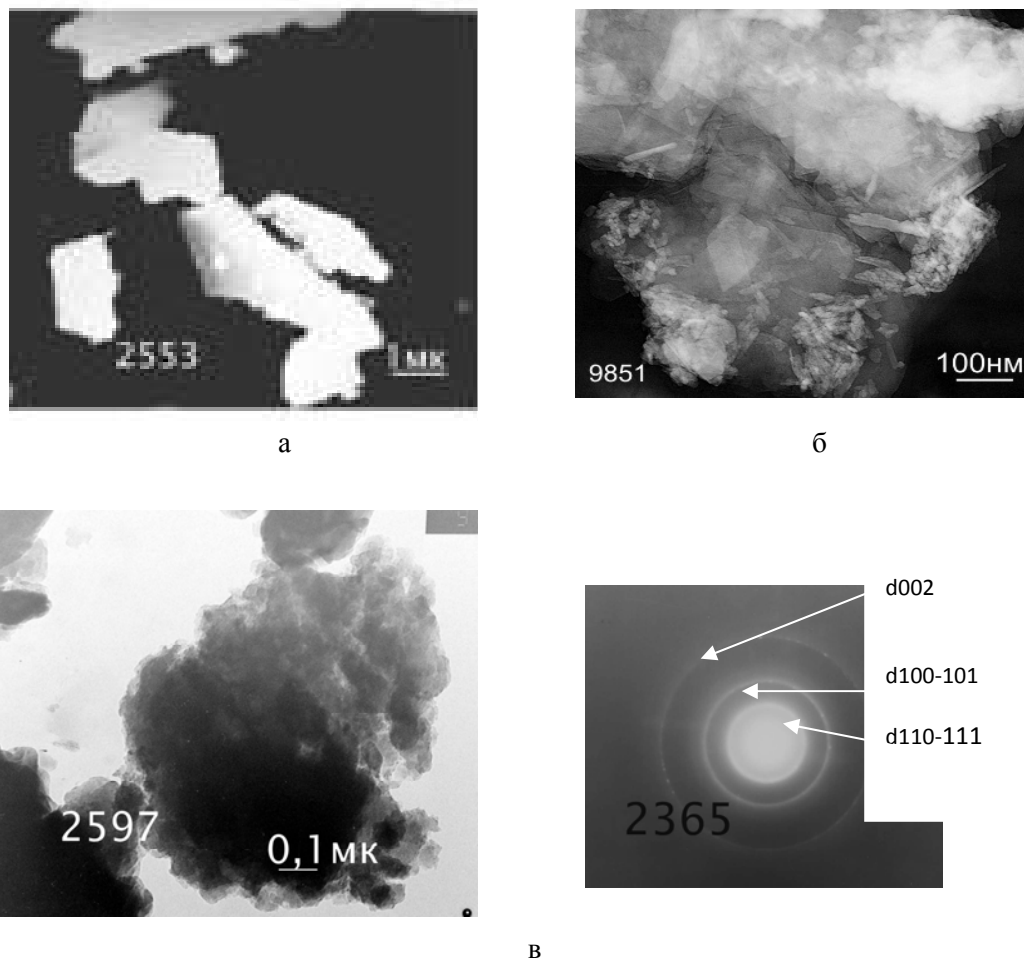


Рис. 3 – Электронно-микроскопические снимки и электронная дифракция кварца в исходном состоянии (а), после МХО без модификатора (б) и в присутствии 5 масс.% углерода (в)

В результате МХО алюминия с углеродом происходит измельчение частиц и, согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), частицы находятся в деформированном состоянии, содержат значительное количество дефектов в структуре, что отражается в уменьшении размера кристаллитов от 600 до 300 Å. Кроме того, наблюдается увеличение параметра решетки алюминия от 4,041 до 4,056 Å. Это свидетельствует о внедрении атомов углерода в решетку алюминия, т.е. об образовании

твердого раствора. 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 результате это обеспечивает и повышение активности алюминиевых частиц в процессе горения.

Активность измельченного и модифицированного углеродом в механическом реакторе

алюминия оценивали волюмометрическим методом по выделению водорода при взаимодействии алюминия с водой. Реакция механохимически активированного алюминия (в составе с углеродом) с водой протекает квазиизотермически при температурах 50-90 °С. Твердым продуктом реакции является псевдобемит $AlOОН$. Максимальная доза превращения (до 0,8), а, следовательно, максимальная реакционная способность была установлена для образцов, активированных в течение 20 минут. Увеличение времени обработки до 40 мин приводит к уплотнению структуры, химическому взаимодействию алюминия с углеродом и снижению реакционной способности композита Al/C.

Изменение реакционной способности системы в результате МХО отражается не только на термокинетических характеристиках процесса горения, но и на составе конечного продукта синтеза. В таблице 1 приведены данные

по фазовому составу продуктов СВ – синтеза системы ($SiO_2+37,5\% Al$) в зависимости от состояния компонентов шихты после 20 мин МХО. Присутствие углерода в модифицированном при МХО поверхностном слое кварцевой частицы приводит к образованию карбида кремния в процессе последующего СВ-синтеза. Железо, натираемое со стенок размольных сосудов и поверхности шаров в процессе измельчения кварца, и внедряемое в аморфизированную поверхность кварцевых частиц, также вступает во взаимодействие кварцем с образованием дисилицидов железа. Модификация поверхности частиц измельчаемого кварца, углеродом, железом, алюминием обеспечивает не только полноту протекания реакции горения, но и стационарность процесса, поэтому при 900 °С наблюдается зажигание не объемное, как при тепловом взрыве, а поверхностное.

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов синтеза в режиме СВС в зависимости от активации при МХО компонентов шихтовой смеси

Состав шихты	Фазовый состав продуктов синтеза, %								
	SiO_2	Al	Si	Al_2O_3	$3 Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$FeSi_2$	SiC	AlN	РАФ
I	14,7	12,8	18,9	54,6	-	-	-	-	-
II	5,2	6,6	22,8	42,5	13,5	9,4	-	-	-
III	3,4	1,0	19,6	57,3	10,2	8,5	12,0	-	-
IV	-	-	20	53,5	6,4	-	7,0	7,5	5,6
V	-	-	30,0	37,0	-	3,0	10,0	18,0	2,0

I - ($SiO_2+37,5\% Al$); II - [SiO_2]_{МХО} + 3 7,5 % Al; III - [$SiO_2 + 5\% C$]_{МХО} + 37,5 % Al;
IV - [$SiO_2 + 37,5\% Al + 5\% C$]_{МХО}; V - [$SiO_2 + 37,5\% Al + 5\% C$]_{МХО}

Стабилизация горения модификацией поверхности активированной кварцевой частицы отражается в изменении кинетических характеристик процесса, обеспечивающих полноту реакции. 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 результате чего и происходит взаимодействие алюминия с азотом воздуха. Реакции как карбидо-, так и нитридообразования являются экзотермическими, что и обеспечивает повышение температуры горения. Присутствие в структуре синтезированного композита высокодисперсного карбида кремния и нитрида алюминия приводит к повышению

прочности синтезированного материала до 40 - 50 МПа.

Прочность образцов, не содержащих карбида кремния и нитрида алюминия составляет 26-30 МПа. Повышение прочностных характеристик материала обусловлено как фазовым составом, так и особенностью структурных элементов синтезированного материала (рис. 4).

Полученный материал отличается пористостью, но при этом обладает прочной каркасной структурой. Поверхность некоторых пор имеет оплавленные края.

По объему образца наблюдается равномерное распределение игольчатой фазы, которая является карбидным или нитридным соединением, обеспечивающим высокую прочность материала.

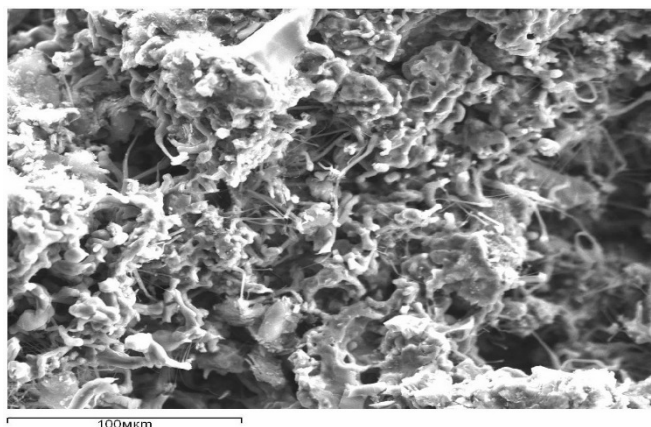


Рис. 4 – Электронно-микроскопический снимок поверхности образца, синтезированного при 900 °С на основе шихты $[\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al} + 5\% \text{C}]_{\text{МХО}}$

Таким образом процесс горения изучаемой системы представляет собой сложный набор химических реакций: твердое-жидкое, твердое-твердое, твердое-газ. Конкретный набор и последовательность протекания этих реакций в активированной и модифицированной при МХО системе определяет ход развития синтеза, что отражается на кинетике, температуре горения и конечных продуктах реакции. Предварительная механохимическая обработка (МХО) позволяет достичь высокой степени дисперсности частиц, изменить структуру, энергоёмкость и, следовательно, реакционную способность материала.

Заключение

Результаты проведенных исследований показали эффективность использования предварительной механохимической обработки (МХО) компонентов с углеродсодержащими модифицирующими добавками при получении композиционных систем методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Трансформация структуры и модификация частиц шихтовой смеси в результате МХО обеспечивает повышение энергоёмкости системы и изменение кинетических параметров СВ-синтеза. Конечным результатом является более полная конверсия компонентов шихты и формирование фазового состава, обеспечивающего высокие показатели прочности синтезированного материала.

Полученные результаты наглядно свидетельствуют о том, что механическая активация и модифицирующая механохимическая обработка могут служить эффективным инструментом управления энергоёмкостью системы,

которая реализуется в технологическом горении и получении материала необходимого состава, а, следовательно, и свойств.

Литература

1. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтеза материалов. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1998. – 317 с.
2. Юхвид В.И. Структурная динамика систем окисел металла – алюминий – углерод в процессе горения и химического превращения. / Препринт ОИХФ АН СССР, ИСМАН, Черноголовка, 1989. – 42 с.
3. Волперт В.А., Борзыкина Р.А. Теория волн горения в СВС-системах / Препринт ОИХФ АН СССР, ИСМАН, Черноголовка, 1988. – 49 с.
4. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир. – 1987. – 584 с.
5. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т.63(12), С. 1031-1043.
6. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Боханов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Твердофазные режимы горения в механически активированных СВС-системах (1) // Физика горения и взрыва, 2003, Т. 39, №1, С. 51-59.
7. Hida G.T., Lin I.J. Elementary process in $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ termit-type reaction activated and induced by mechanochemical treatment // Amer. Ceram. Soc. Bul. 1988. V. 67, №9, С. 1508.
8. Ксандопуло Г.И., Мофа Н.Н., Кетегенов Т.А., Червякова О.В., Тюменцева О.А. Горение оксидных систем на основе кварца, модифицированных органическими соединениями при

механической обработке //Физика горения и взрыва. 2002, т.38, №1, С. 51-59.

9. Мофа Н.Н. Механохимическая обработка – прогрессивный технологический процесс создания новых композиционных материалов // Химия и химическая технология. Современные проблемы: Ежегодник обзорных статей ученых-химиков / Под ред. проф. З.А. Мансурова. – Алматы: Казак университеті, 2004, С. 189-232.

10. 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 века 2011. – Том 4. – С. 144-149.

11. 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.

12. 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) Vol. 2 (3), 2013. – P. 106-112.

13. 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.

HIGH ENERGY-INTENSITY OF COMPOSITIONS AND SH-SYNTHESIS OF CERAMIC SYSTEM

N.N.Mofa, B.S.Sadykov, A.Yerboluly, Z.A.Mansurov

The Institute of Combustion Problems, 050012, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

Abstract

In the article presents the results of mechanochemical treatment (MCT) charge mixtures based on quartz and aluminum to production in the regime SH-synthesis of ceramic composites. Preliminary mechanochemical treatment components of the charge held in the presence of a modification - carbon. It is shown that the transformation of the structure and modification of the particles of the charge mixture as a result MCT. It was found an increase in energy consumption of the system after MCT and the change of kinetic parameters of SH-synthesis, a complete conversion of the mixture components and the formation of the phase composition, which provides high strength of the synthesized material.

Keywords: SHS-composites, mechanochemical processing, modification, quartz, aluminium, products of synthesis

ЖОҒАРЫ ЭНЕРГОСЫЙЫМДЫЛЫҚТЫ КОМПОЗИТТЕР ЖӘНЕ КЕРАМИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ӨЖ-СИНТЕЗІ

Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Ерболулы А., Мансуров З.А.

Жану проблемалары институты, 050012, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

Аннотация

Мақалада керамикалық композиттерді ӨЖ-синтезінде алуға арналған, кварц және алюминий негізіндегі шихталық қоспаларды механохимиялық өңдеу (МХӨ) бойынша нәтижелер келтірілген. шихта компоненттерін алдын ала механохимиялық өңдеу модификатордың-көміртегінің қатысында жүргізілді. МХӨ нәтижесінде шихталық қоспа құрылымының трансформациясы мен қоспа бөлшектерінің модфикациясы қарастырылған. МХӨ-ден кейін жүйенің энергосыйымдылығын арттыру және ӨЖ-синтезінің кинетикалық параметрлерін өзгерту арқылы шихта компоненттерінің толығырақ конверсиясын және синтезделінген материалдың беріктілігін жоғары көрсеткішпен қамтамасыз ететін фазалық құрамның түзілетіндігі анықталды.

Түйінді сөздер: СВС-композиттер, механохимикалық өңдеу, түрлендіру, кварц, алюминий, өнімдеру синтез