

УДК: 544.2

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СИНТЕЗ,
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВС-ТЕПЛОИЗОЛЯТОРОВ
СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CAO}$** **Н.Н. Мофа, Б.С. Садыков, С.Х. Акназаров**Институт проблем горения, Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан
Nina.Mofa@kaznu.kz**Аннотация**

В работе рассматривается влияние различных параметров механохимической обработки минералов (кварц- SiO_2 , кальцит- CaCO_3 и волластонит - CaSiO_3), используемых в качестве компонентов шихтовой смеси для СВ-синтеза композиционных систем с высоким уровнем прочностных и теплофизических свойств. Показано, что после механохимической обработки минералов изменяются кинетические характеристики процесса горения, обеспечивающие направленное формирование фазового состава, структуры и свойств СВС - композита. Установлен положительный эффект использования различных модификаторов при МХО минералов, активирующих процесс горения. Подбор модификаторов обеспечивает повышение прочности синтезированных СВС-композитов в результате образования в продуктах синтеза волластонита, геленита, анортита, нитрида алюминия и карбида кремния в нанодисперсном состоянии, а снижение теплопроводности до 0,12 Вт/мК связано с формированием ультрапористой структуры образцов.

Ключевые слова: механохимия, волластонит, кальцит, кварц, синтез

Введение

Качество и функциональные особенности любого материала, в том числе и композиционных систем, определяется их фазовым составом и структурными характеристиками. Фазообразование, а также однородность структуры, наличие пор и распределение их по объему, формирование высокодисперсных фаз, обеспечивающих упрочнение системы, – во многом определяются термокинетическими характеристиками процесса синтеза. Одним из эффективных способов воздействия и регулирования уровня активности системы является механохимическая обработка (МХО) порошковых систем, позволяющая изменять их степень дисперсности, дефектность и формировать высокоактивные образования на поверхности частиц [1]. Роль поверхностных структур исключительно важна при создании порошковых модифицированных материалов с заданным комплексом свойств. Чтобы достаточно эффективно управлять структуро-, фазо- и порообразованием при синтезе СВС-композиционных материалов необходимо установить взаимосвязь структурных изменений при МХО порошковых материалов с термокинетическими характеристиками последующего процесса горения.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или иными словами –

технологическое горение является важной и эффективно развивающейся областью научно-технического прогресса, начало которому было положено в 1967 году работами А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской и В.И. Шкиро [2]. В настоящее время методом СВС получено большое разнообразие различных соединений и композиционных систем. В частности, разработан широкий ассортимент СВС-теплозащитных и огнеупорных материалов, превосходящих по своей эффективности существующие аналоги. Теплозащитные пористые материалы, полученные в режиме СВС, в диапазоне плотностей 0,2-1,2 г/см³ не имеют аналогов в мировой практике огнеупоров [3]. Они используются на различных объектах металлургического и машиностроительного комплекса и, более всего, на различных тепловых агрегатах в теплоэнергетике.

Среди широкого спектра высокотемпературных теплозащитных систем большое внимание уделяется алюмосиликатным огнеупорным и теплоизоляционным СВС-материалам (АС-материалы), основными компонентами которых являются алюминий и диоксид кремния, представляющий значительный интерес своей дешевизной и широкой распространенностью [4].

В настоящее время уже разработаны и применяются в машиностроении и металлургии подобные материалы и изделия на их основе.

В работе [5] показана взаимосвязь механизмов очагового режима горения и образования анизотропной макроструктуры продуктов взаимодействия при получении сплава на основе Al_2O_3 . Системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ для синтеза в режиме СВС также представляют большой интерес, т.к. позволяют получать композиты, содержащие волластонит, анортит и геленит. Эти структурные элементы обеспечивают повышение прочности и термической стойкости материала.

Материалы, полученные на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, которые характеризуются широким спектром структурных модификаций, являются интересным и многообещающим объектом при создании композиционных материалов с использованием предварительной механохимической обработки направленной на формирование различных фазовых структур. Регулируя параметры МХО и состояние активированных реагентов можно управлять реакционными путями при последующем СВС, целенаправленно меняя тепловой эффект реакций и получая продукты с заданными морфологией и размерами структурных составляющих. Наряду с хорошо известными методами [6], такой подход комплексного использования механохимической обработки и СВ-синтеза позволит расширить возможности получения материалов с варьируемым комплексом свойств.

Результаты эксперимента и обсуждение

В настоящей работе исследования проводились с использованием природных минеральных соединений. Основным сырьевым материалом был кварцевый песок 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 могут выступать активными центрами в процессе механохимического модифицирования поверхности.

Вторым базовым компонентом был карбонат кальция, а именно мрамор, с содержанием CaCO_3 – 95,7 % и кварца – 4,3 %. Третий компонент – волластонит- CaSiO_3 чистотой

95,5%, в качестве примеси содержащий кварц- SiO_2 и кальцит- CaCO_3 .

Углерод - и азотсодержащими модифицирующими добавками при механохимической обработке (МХО) кварца, кальцита и волластонита служили 10% водный раствор аммиака (NH_4OH), поливиниловый спирт $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ и янтарная кислота ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$). В качестве восстановителя использовался алюминий марки АПВ. Связующим служил природный кремнегель из гидровулкана (Карагандинская область).

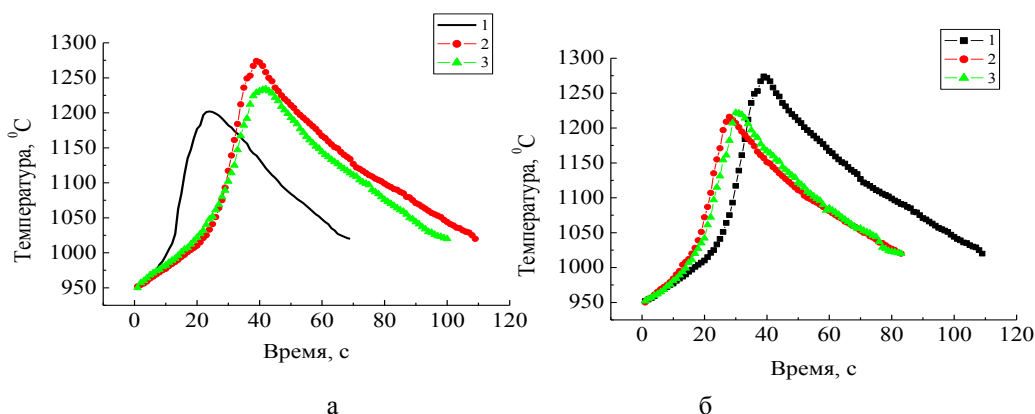
Механохимическую обработку (МХО) порошков проводили в центробежно-планетарных мельницах (ЦПМ). Величина ускорения при обработке в ЦПМ составляла 20g и 40g. При измельчении варьировалось время измельчения, соотношение массы материала и массы мелющих тел (Мп/Мш) и количество вводимых модифицирующих добавок.

Активированные порошки прессовались в цилиндрические образцы с различным диаметром 20-50мм и высотой 20-50мм. Образцы формовались на лабораторном прессе марки «Carver» при при усилии 8т. Последующее технологическое горение было проведено в муфельной печи с заданной температурой около 900 °С. Температура горения измерялась пирометрическим термометром марки «Raytek Raynger 3i». Измерялась температура образца во время СВ-синтеза. После СВС для синтезированных материалов определялся фазовый состав, измерялась плотность, прочность и теплопроводность образцов.

Предварительная активация многокомпонентной шихтовой смеси, содержащей кварц, кальцит, волластонит и алюминий в стехиометрическом соотношении к оксидным составляющим, в отличие от системы только с оксидом кремния снижает скорость горения (от 13 град./сек до 8 град./сек) с одновременным повышением температуры горения (рисунок 1а).

Причем от времени активации ход термограмм горения изменяется незначительно, в большей степени влияет количество мелющих шаров. С увеличением их по отношению к массе порошка скорость горения увеличивается до 11град./сек (рисунок 1б), но температура на максимуме и на стадии догорания (пост-процессы) снижается.

Это свидетельствует о развитии эндотермических реакций и множественном фазообразовании в процессе горения образца.

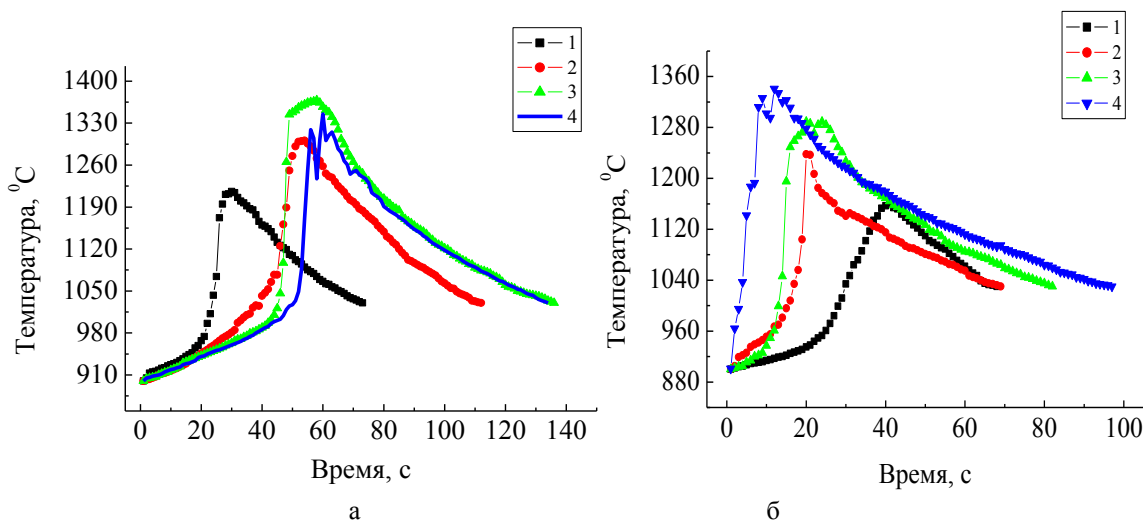


а - в исходном состоянии (1) и после активации в течение 10 (2) и 20 минут (3) при $M_p/M_{ш}=1/2$;
б - после активации в течение 10 минут при $M_p/M_{ш}=1/2$ (1), $1/3$ (2) и $1/4$ (3)

Рис. 1 - Термограммы горения системы $[(30\%CaCO_3+70\%SiO_2)+5\%CaSiO_3]$

Из ранее проведенных экспериментов следует [7, 8], что при механохимической обработке кварца и кальцита с модификаторами наиболее эффективно по влиянию на процесс горения использование янтарной кислоты, нашатырного и поливинилового спирта. Поэтому для исследуемой трехфазной системы были

выбраны наиболее эффективные условия модифицирования органическими добавками и дополнительное введение в шихту не активированного волластонита. Одновременно проводилось выяснение роли размера образцов (т.е. масштабного фактора) на термокинетические характеристики горения (рисунок 2).



а - $(CaCO_3+SiO_2+5\% CaSiO_3+5\% C_4H_6O_4)_{акт.} + 5\% CaSiO_3$ и
б - $(CaCO_3+SiO_2+5\% CaSiO_3+5\% C_4H_6O_4)_{акт.} + 5\% CaSiO_3 + NH_4OH$.
Образцы размером 6,1 (1), 21,1(2), 49 (3) и $91cm^3$ (4).
Время активации 20 минут при $M_p/M_{ш}=1/2$

Рис. 2 - Термограммы горения систем

Из рисунка 2а следует, что с увеличением размера образца из шихты, модифицированной янтарной кислотой, повышается продолжительность индукционного периода и

температура горения. При дополнительном введении в модифицированную шихту кроме волластонита еще и нашатырного спирта зна-

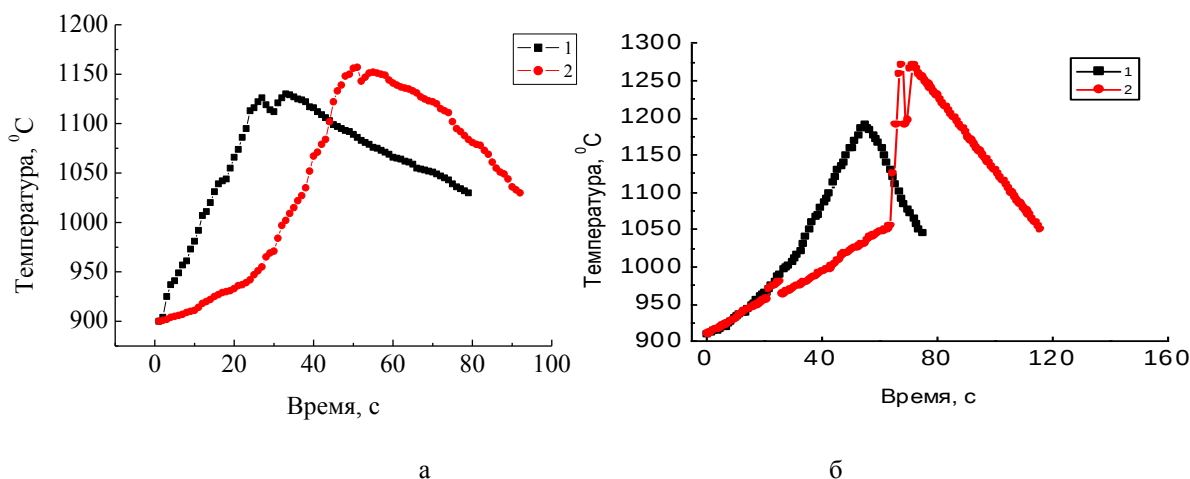
чительно изменяется кинетика горения для образцов большого объема (рисунок 2 б).

На первый взгляд неожиданным, но вполне объяснимым является результат по усилению термокинетических характеристик горения исследуемой системы с 50% карбоната кальция при использовании в качестве модификатора поливинилового спирта. В сравнении с системой, содержащей 30% карбоната кальция, модифицирование шихты поливиниловым спиртом, содержащей 50% CaCO_3 , увеличив индукционный период заметно повысило и температуру горения (рисунок 3), особенно для образцов объемом 49см^3 (до 1330°C).

Такие изменения характеристик горения являются отражением глубины структурно-фазовых превращений в системе с участием

как окиси углерода в кальците, так и связанной воды в поливиниловом спирте.

В схему процесса включаются поэтапно следующие реакции по мере повышения температуры: разложение карбоната кальция с образованием окиси углерода и окиси кальция, отщепление связанной воды от поливинилового спирта и взаимодействие ее с алюминием с образованием водорода и оксида алюминия. В результате в объеме образца образуется смесь окиси углерода и водорода, т.е. синтез газ, взаимодействие которого с кислородом и обеспечивает повышение температуры горения образца в целом. В подтверждение предлагаемой концепции выступает тот факт, что с увеличением содержания кальцита в шихте и размера образца наблюдаемый эффект проявляется сильнее.



а- $[(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)+5\%\text{CaSiO}_3+5\%(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{акт.}}+5\%\text{CaSiO}_3]$ и
б- $[(50\%\text{CaCO}_3+50\%\text{SiO}_2)+5\%\text{CaSiO}_3+5\%(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{акт.}}+5\%\text{CaSiO}_3]$.

Образцы размером 21,1(1) и 49см^3 (2).

Время активации 20 минут при $\text{Мп/Мш}=1/2$

Рис. 3 - Термограммы горения систем

Таким образом, использование в качестве модификатора нашатырного и поливинилового спирта, присутствие которых в шихте изменяет кинетику процесса и температуру горения; увеличение содержания в шихте карбида кальция и проведение активации в течение не более 20 минут, усиливает роль газ-фазных реакций в процессе горения активированной системы и изменяет термокинетические характеристики процесса горения. 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. Изменения объема синтезируемого образца позволяют наиболее ярко проявиться этому эффекту.

Механохимическая обработка и присутствие в шихте волластонита, а также модифицирование шихты янтарной кислотой, изменяя параметры горения приводят и к изменениям в фазовом составе продуктов синтеза (таблица 1). Из представленных ре-

зультатов следует, что активация шихты способствует образованию в процессе горения анортита и геленита. После модифицирования смеси кварца и мрамора янтарной кислотой происходит более полная реализация диоксида кремния в реакциях горения, волластонит рас-

падает в процессе синтеза, а продукты распада участвуют в образовании анортита, геленита и CaAl_4O_7 . Присутствие волластонита в продуктах синтеза наблюдается только при равноценном соотношении в шихте кварца и мрамора.

Таблица 1 - Фазовый состав продуктов горения образцов $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}$ в зависимости от присутствия волластонита, модификатора и условий МХО

Фазы	Содержание фаз, %						
	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	42,7	20,8	32,8	30,7	32,8	37,3	30,4
Si	20,3	10,3	12,1	13,2	17,7	11,8	10,5
Al	7,8	11,1	5,7	11,6	8,2	3,5	9,6
SiO_2	9,2	3,4	1,9	1,5	10,6	1,1	4,5
$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$		26,1	43,9	28,2		30,9	18,4
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	10,5	8,8	3,5	6,5	11,0	5,8	14,4
CaO	5,8						1,0
CaAl_4O_7		13,7			16,2		
$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$							5,7
FeAl_3Si_2		5,7		6,7	3,5	7,2	5,3
FeSi_2				1,5		2,3	
1 - $(30\%\text{CaCO}_3 + 70\%\text{SiO}_2) + \text{Al}$; 2 - $(30\%\text{CaCO}_3 + 70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 20\text{мин}} + \text{Al}$; 3 - $[(30\%\text{CaCO}_3 + 70\%\text{SiO}_2) + 5\%\text{В}^*]_{\text{МХО } 20\text{мин}} + \text{Al}$; 4 - $(30\%\text{CaCO}_3 + 70\%\text{SiO}_2) + 5\%\text{Я.К.}^{**}]_{\text{МХО } 20\text{мин}} + \text{Al}$; 5 - $[(30\%\text{CaCO}_3 + 70\%\text{SiO}_2) + 5\%\text{В} + 5\%\text{Я.К.}]_{\text{МХО } 20\text{мин}} + \text{Al}$; 6 - $[(30\%\text{CaCO}_3 + 70\%\text{SiO}_2) + 5\%\text{ЯК}]_{\text{МХО } 20\text{мин}} + 5\%\text{В} + \text{Al}$; 7 - $[(50\%\text{CaCO}_3 + 50\%\text{SiO}_2) + 5\%\text{Я.К.}]_{\text{МХО } 20\text{мин}} + \text{Al}$; *В-волластонит, **ЯК-янтарная кислота							

Выше было показано, что в развитии процесса горения значительную роль играет NH_4OH . Результатами рентгенофазового анализа показано (таблица 2), как изменяется фазовый состав продуктов горения рассмотренных выше образцов. При введении NH_4OH в уже активированную шихту происходит более полное восстановление кремния, увеличение количества корунда и геленита в продуктах синтеза. Введение водного раствора аммиака непосредственно в активируемую смесь способствует образованию в результате горения анортита. При содержании в шихте водного раствора аммиака в двух состояниях: исходном и активированном – фазовый состав усредняется по всем составляющим соединениям.

Такой образец характеризуется высокой пористостью, что наглядно демонстрирует фо-

тография излома его поперечного сечения (рисунки 4). Наблюдаемая структура может быть получена только в результате интенсивного газообразования в процессе СВ-синтеза.

Одним из наиболее чувствительных показателей свойств, связанным со структурой и фазовым составом материала, является прочность. При введении в модифицированную шихту волластонита в исходном состоянии прочность синтезированного образца повышается в 2 и более раз в зависимости от условий активации, а именно от времени обработки и соотношения Мп/Мш. По результатам, представленным на рисунке 5, оптимальными условиями предварительной МХО является время 10-20 минут при соотношении Мп/Мш=1/2 или 1/4 для повышения прочности образцов введением волластонита в исходном состоянии дополнительно к активированной шихте.

Таблица 2 - Фазовый состав продуктов горения образцов $(70\%SiO_2+30\%CaCO_3)+\text{волластонит}+Al$ в зависимости от условий модифицирования шихты

Фазы	Содержание фаз, %					
	Образцы					
	1	2	3	4	5	6
Al_2O_3	25,9	27,1	40,3	35,8	35,7	30,5
Si	12,6	10,7	17,8	18,0	15,0	15,9
Al	15,1	9,3	10,5	8,8	13,8	11,4
SiO_2	16,5	6,8	5,3	10,9	11,7	8,4
$Ca(Al_2Si_2O_8)$	11,4	35,6	5,9	8,6	3,0	16,0
$Ca_2Al(AlSiO_7)$	8,6	6,1	14,8	13,2	14,2	9,7
AlN	3,7				1,4	
$FeAl_3Si_2$	5,4	3,7	5,4	4,8	5,2	
$FeSi_2$	0,7	0,6				
1- $[(SiO_2+CaCO_3)+5\%B+5\%ЯК^{**}+5\%NH_4OH]$, МХО 10мин; 2- $[(SiO_2+CaCO_3)+5\%B+5\%ЯК+5\%NH_4OH]$, МХО 30мин; 3- $[(SiO_2+CaCO_3)+5\%B+5\%ЯК]+5\%NH_4OH_{исх.}$, МХО 10мин; 4- $[(SiO_2+CaCO_3)+5\%B+5\%ЯК]+5\%NH_4OH_{исх.}$, МХО 20мин; 5- $[(SiO_2+CaCO_3)+5\%B+5\%ЯК+5\%NH_4OH]+5\%NH_4OH_{исх.}$, МХО 10мин; 6- $[(SiO_2+CaCO_3)+5\%B+5\%ЯК+5\%NH_4OH]+5\%NH_4OH_{исх.}$, МХО 30мин. *B - волластонит, **ЯК- янтарная кислота						

Рис. 4 – Внешний вид излома образца, синтезированного на основе шихтовой смеси $(SiO_2+CaCO_3+CaSiO_3)$, модифицированной янтарной кислотой и нашатырным спиртом

Таким образом, из представленных данных следует, что проводя модифицирование шихты в два этапа: сначала механохимической обработкой кварца совместно с волластонитом и органическими соединениями, а затем вводя в активированную смесь волластонит и органику в исходном состоянии, можно активно и целенаправленно воздействовать на процесс горения и формирование плотной либо пористой структуры с ультрадисперсными фазами, обеспечивающими упрочнение материала (синтезируемого СВС-образца).

Получено, что волластонит в исходном состоянии повышает прочность синтезиру-

емого образца, а модифицированный волластонит является центром очагового синтеза, что в зависимости от вида модификатора приводит к образованию высокодисперсных (наноразмерных частиц) алюмосиликатных соединений либо микро- и мезопор, равномерно распределенных по объему образца. Сочетание этих двух факторов должно быть эффективно при получении высокопористого прочного материала. При введении дополнительно нашатырного спирта в состав предварительно активированной шихты повышается пористость образцов и снижается их прочность (рисунок 6).

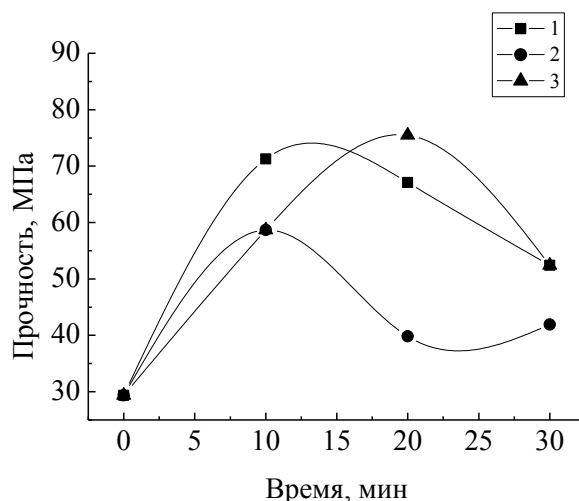


Рис. 5 – Изменение прочности СВС-образцов $[\text{SiO}_2 + \text{Al} + 5\% \text{CaSiO}_3]$ с добавками исходного волластонита (5%) от времени предварительной активации смеси $(\text{SiO}_2 + 5\% \text{CaSiO}_3)$ при соотношении Мп/Мш, равном 1/2 (1), 1/3 (2), 1/4 (3)

Резкое падение прочности отмечается на образцах предварительно активированных 20 минут и более. Однако при одновременном введении в модифицированную в течение 20-

30 минут шихтовую смесь нашатырного спирта с волластонитом в исходном состоянии прочность образцов значительно повышается, изменяясь в пределах 42-57 МПа.

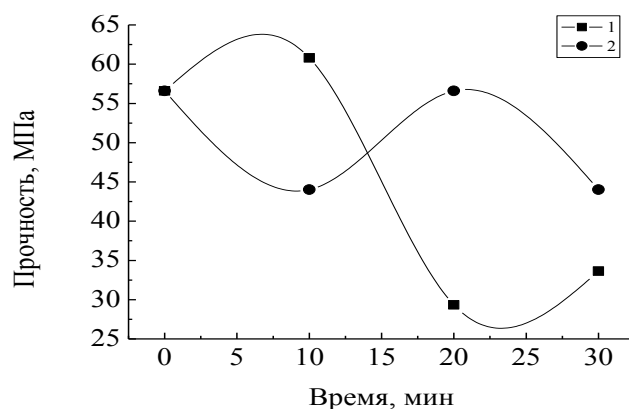


Рис. 6 – Изменение прочности СВС-образцов от времени МХО смеси $[\text{SiO}_2 + 5\% \text{CaSiO}_3 + 5\% \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 5\% \text{NH}_4\text{OH}]$ с добавками исходного 2% NH_4OH (1) и смеси 2% $\text{NH}_4\text{OH} + 5\% \text{CaSiO}_3$ (2)

При рассмотрении систем, содержащих в шихте кальцит (мрамор), прочность образца, полученного из не активированной смеси не превышает 13 МПа. После МХО шихты прочность СВС-образца увеличилась до 16 МПа, а присутствие волластонита, янтарной кислоты и МХО в различных вариантах повысили прочность синтезированных образцов от 20 МПа до 38 МПа. Снижение прочности

образцов, полученных на основе смеси кварца с мрамором, по сравнению с образцами, синтезированными только на основе кварца, связано, прежде всего, с порообразованием в результате разложения карбоната кальция в процессе нагрева на CaO и CO . С увеличением доли карбоната кальция в шихте до 50% эффект поризации усиливается и прочность образца снижается.

Использование нашатырного спирта в составе модификатора способствует повышению температуры горения системы и продолжительности всего процесса синтеза. Результатом этих изменений в процессе горения является повышение прочности синтезируемых образцов по сравнению с модифицированными только янтарной кислотой. Вариацией условий МХО получены образцы прочностью от 25 до 33 МПа (рисунок 7). Оптимальное время МХО - 10 и

20 минут при соотношении Мп/Мш=1/2и 1/4 и 30 минут при Мп/Мш=1/3.

При ведении водного раствора аммиака в предварительно активированную янтарной кислотой смесь ($\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + 5\%$ волластонит) прочность синтезированных СВС-образцов (рисунок 8) выше, чем полученных на шихте, активированной с участием NH_4OH (рисунок 7).

В зависимости от условий МХО значения прочности изменяются в пределах 30-50 МПа.

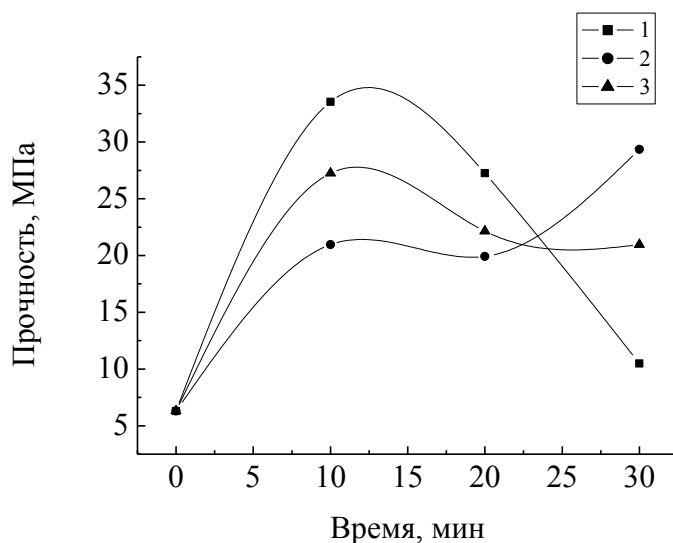


Рис. 7 – Изменение прочности СВС-образцов от времени МХО смеси $[(\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3) + 5\% \text{CaSiO}_3 + 5\% \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 5\% \text{NH}_4\text{OH}]$ при соотношении Мп/Мш, равном 1/2 (1), 1/3(2) и 1/4 (3)

При увеличении количества вводимого NH_4OH от 2 до 5% отмечается общая тенденция к повышению прочности. Время МХО 10 минут можно выделить как оптимальное для повышения прочности синтезируемого материала.

Для определения теплопроводности синтезируемых образцов использовалась эмпирическая формула, полученная [9] для расчета толщины теплоизоляции горячих поверхностей, согласно нормам проектирования тепловой изоляции для трубопроводов и оборудования электростанций. Значения теплопроводности СВС-образцов объемом 21,1 и 49 см³, полученные на основе активированного и модифицированного кварца, представлены на рисунке 9.

Для более сложных систем, содержащих кварц и кальцит, зависимость от условий модифицирования и масштабного фактора проявляется сильнее как в изменении плотности, так и теплопроводности СВС-образцов (таблица 3). Значения теплопроводности изменяются в пределах от 0,31 до 0,091 Вт/мК.

Зависимость λ от масштаба (размера) образцов не линейная. Минимальные значения теплопроводности показали образцы объемом 21,1 и 49 см³, в зависимости от условий модифицирования. Добавки нашатырного спирта, увеличивая пористость, снижают теплопроводность СВС-образцов. Эффективность в снижении теплопроводности показала обработка шихты на мельнице с более высоким значением ускорения (40g).

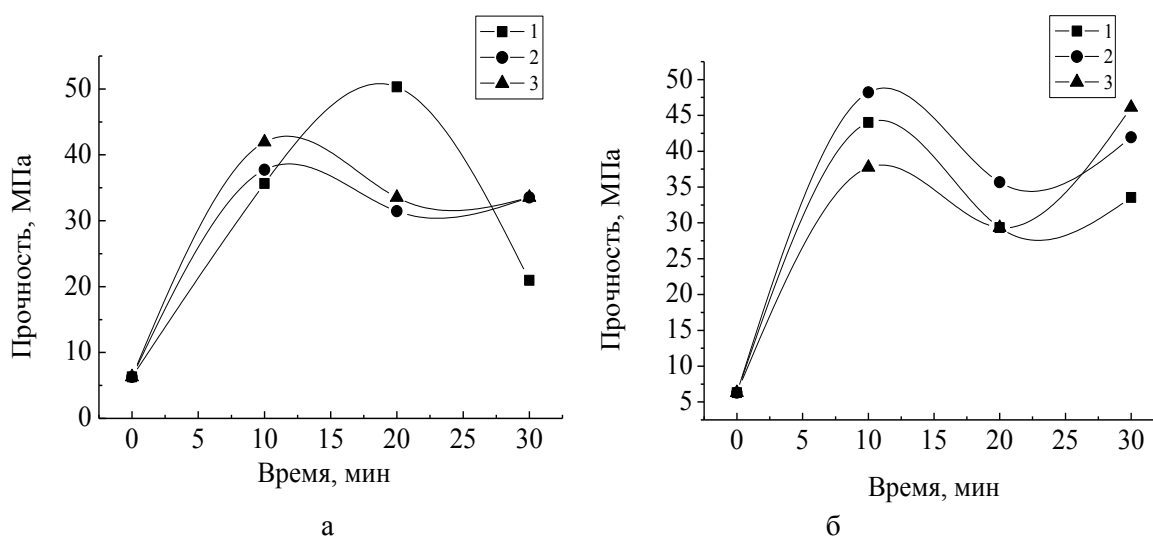
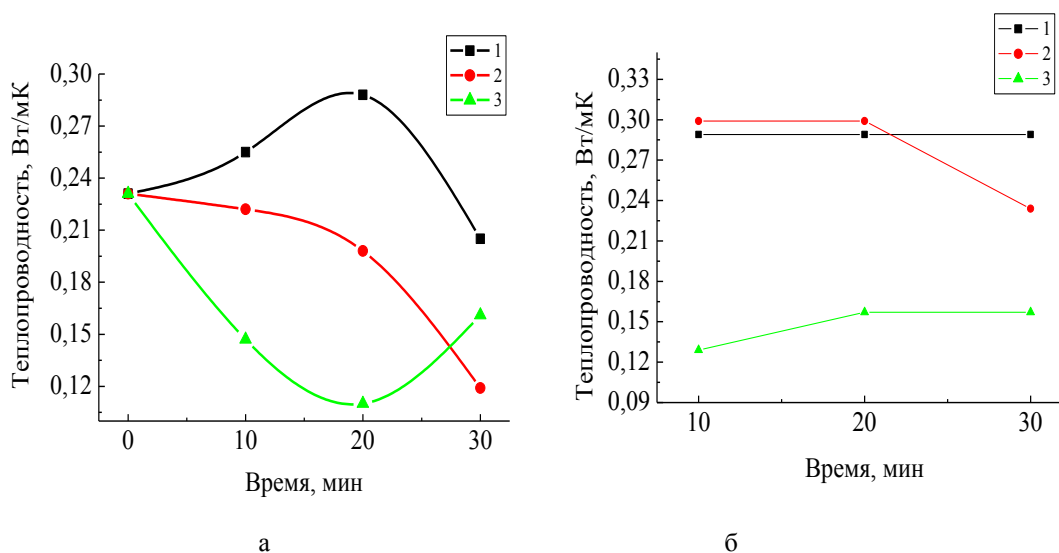


Рис. 8 – Изменение прочности СВС-образцов при содержании NH_4OH в шихте 2(а) и 5% (б) от времени МХО смеси $[(\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3) + 5\% \text{CaSiO}_3 + 5\% \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4]$ при соотношении Мп/Мш, равном 1/2 (1), 1/3(2) и 1/4 (3)



а $[\text{SiO}_2 + 5\% \text{CaSiO}_3]$ (1),
 б $[(\text{SiO}_2 + 5\% \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + 5\% \text{CaSiO}_{3\text{исх}}]$ (2),
 $[(\text{SiO}_2 + 5\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n + 5\% \text{CaSiO}_{3\text{исх}})]$ (3)

Рис. 9 – Изменение теплопроводности СВС-образцов объемом 21,1 (а) и 49 см^3 (б) от времени МХО шихты, полученные на основе систем

Для системы, содержащей 50% CaCO_3 , волластонит в активированном и исходном состоянии, а также модифицированной янтарной кислотой, образцы показали снижение теплопроводности до 0,06 Вт/мК.

Таким образом, вариацией состава шихты, условий ее механохимической обработки, подбором модификаторов и размеров синтезируемого изделия можно в

режиме СВС получить объект с высокими теплофизическими свойствами. Так, проводя синтез покрытия на металлической подложке из шихтового материала состава №6, согласно таблице 3, разной толщины и со связующим железосодержащим слоем толщиной 1-2 мм, были получены образцы с хорошими теплоизоляционными свойствами (рисунок 10).

Таблица 3 - Результаты измерения плотности (ρ) и теплопроводности (λ) СВС-образцов различного размера, синтезированных на основе модифицированной в течение 20 минут шихтовой смеси (кварц+кальцит+волластонит) в планетарно-центробежных мельницах с различным g

№ Обр	Система	g, см/сек ²	d/h,мм/мм (V _{см³})	ρ,кг/м ³	λ, Вт/мК
1	[(70%SiO ₂ +30%CaCO ₃)+5%B*+ 5%Я.К**] _{МХО} +5%B _{ИСХ} .	20	20/20(6,3)	2134	0,198
			30/30(21,1)	1863	0,189
			50/25(49)	1679	0,140
			50/50 (91)	1771	0,16
2	[(70%SiO ₂ +30%CaCO ₃)+5%B+ 5%Я.К] _{МХО} +5%B _{ИСХ} .+5%Н.С***	20	20/20 (6,3)	2143	0,309
			30/30(21,1)	1881	0,275
			50/25(49)	1702	0,200
			50/50 (91)	1600	0,281
3	[(50%SiO ₂ +50%CaCO ₃)+5%B+ 5%Я.К] _{МХО} +5%B _{ИСХ}	20	20/20(6,3)	2012	0,180
			30/30(21,1)	1667	0,155
			50/25(49)	1598	0,197
			50/50(91)	1440	0,129
4	[(50%SiO ₂ +50%CaCO ₃)+5%B.+ 5%Я.К] _{МХО} +5%B _{ИСХ} +5%Н.С _{ИСХ}	20	30/30(21,1)	1633	0,091
			50/50(91)	1625	0,192
5	[(70%SiO ₂ +30%CaCO ₃)+5%B+ 5%Я.К] _{МХО} +5%B _{ИСХ}	40	30/30(21,1)	2311	0,152
			50/25(49)	1781	0,133
6	[(50%SiO ₂ +50%CaCO ₃)+5%B+ 5%Я.К] _{МХО} +5%B _{ИСХ}	40	30/30(21,1)	1727	0,097
			50/25(49)	1699	0,060
7	[(70%SiO ₂ +30%CaCO ₃)+5%B+ 5%ПВС] _{МХО} +5%B _{ИСХ}	40	30/30(21,1)	1582	0,113
			50/25(49)	1464	0,153
8	[(50%SiO ₂ +50%CaCO ₃)+5%B+ 5%ПВС****] _{МХО} +5%B _{ИСХ}	40	30/30(21,1)	1521	0,141
			50/25(49)	1394	0,186
*В – волластонит, **ЯК-янтарная кислота, ***НС-нашатырный спирт, ****ПВС-поливиниловый спирт					

Синтезированное покрытие показало, что с увеличением высоты слоя теплопроводность его снизилась почти на порядок (до 0,028Вт/мК). Полученные значения характеризуют синтезированный материал, как хороший теплоизолятор и уже при толщине в 20

мм он обеспечивает малые потери тепла от нагретой поверхности, сопоставимые с показателями при использовании в качестве теплоизолятора вспученного перлита.

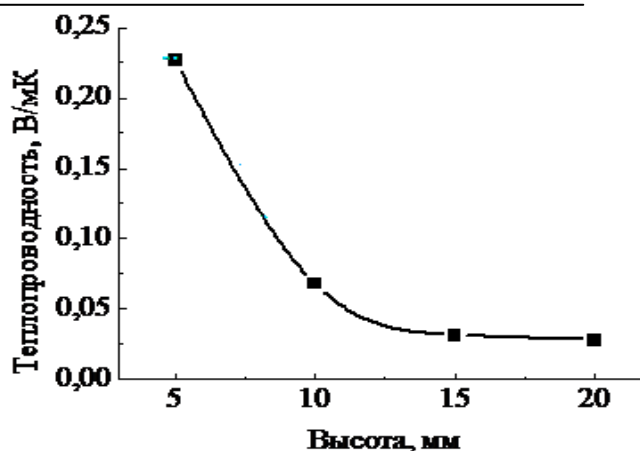


Рис. 10 – Изменение теплопроводности изоляционных покрытий на металлической подложке от высоты слоя

Выводы

На основании результатов проведенных исследований показано, что:

1. Механохимическая обработка минералов (кварц- SiO_2 , кальцит- CaCO_3 и волластонит- CaSiO_3), используемых в качестве компонентов шихтовой смеси для СВ-синтеза композиционных систем, способствует, прежде всего, 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 (образование сложных соединений типа анортита, геленита, волластонита и пр.).

2. Получено, что присутствие в шихтовой смеси карбоната кальция приводит к снижению скорости горения и температуры на стадии постпроцессов, что обусловлено разложением карбоната кальция с образованием оксида кальция, оксида или диоксида углерода, которые также вступают в реакции фазообразования. Предварительная МХО активизирует процесс распада карбоната кальция, в результате повышается скорость и температура горения. Вариации условий МХО позволяют изменять кинетику процесса и обеспечить практически полную реализацию исходных компонентов шихты.

3. Установлен положительный эффект различных модификаторов при МХО минералов, активирующих процесс горения. Присутствие в достаточном количестве связанной воды и аммиачной группы в добавках-активаторах способствует повышению температуры горения, увеличению количества матричной фазы (корунда) и нитрида алюминия в продуктах синтеза.

4. Повышение прочности синтезированных СВС-композитов коррелирует с образованием в продуктах синтеза различных форм волластонита, геленита, анортита, нитрида алюминия и карбида кремния в нанодисперсном состоянии. Установлено, что образцы, полученные на основе предварительно активированной и модифицированной шихты, имеют более однородную структуру.

5. Установлено, что значения теплопроводности для всех исследованных систем составляет 0,2-0,31 Вт/мК. При модифициро-

вании шихты поливиниловым спиртом значения теплопроводности СВС-образца снижаются до 0,12 Вт/мК. Для систем, содержащих кальцит, в зависимости от количества CaCO_3 , условий модифицирования и масштабного фактора теплопроводность СВС-образцов изменяется в пределах от 0,31 до 0,06 Вт/мК.

6. На основе разработанных шихтовых смесей синтезированы покрытия на металлической поверхности с теплопроводностью до 0,028 Вт/мК. Полученные значения характеризуют синтезированный материал, как хороший теплоизолятор, который уже при толщине в 20 мм обеспечивает малые потери тепла от нагретой металлической поверхности.

Литература

- [1] Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов.- Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 1986. – 300с.
- [2] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. // ДАН СССР. Т. 204. № 2. 1973. - С. 366 - 370.
- [3] Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. -224с.
- [4] Капустин Р. Д. Алюмосиликатные СВС-материалы для защиты тепловых агрегатов от воздействия высоких температур: автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидат технических наук 05.02.01 - Барнаул.: АПУ, 2009. -16с.
- [5] Кирдяшкин А.И., Юсупов Р.А., Максимов Ю.М., Китлер В.Д. Закономерности технологического горения порошковых систем на минеральной основе при получении пористых композиционных материалов // Физика горения и взрыва.- 2002, №5.- С. 85-89.
- [6] Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В., Левашев Е.А., Гринчук П.С., Рабинович О.С., Сачкова Н.В., Бернар В. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. I. Высоко-скоростная микровидиосъемка состава Ni-Al // Физика горения и взрыва. - 2006.- Т.42, №4. – С.61-70
- [7] Мофа Н.Н. Технологическое горение механоактивированных смесей // V международный симпозиум «Горение и плазмохимия», Алматы. Казахстан, 16-18 сентября, 2009г. – С. 58 – 60.

[8] Мофа Н.Н., Антонюк В.И., Шабанова Т.А., Садыков Б.С., Мансуров З.А., Акназаров С.Х. Механохимическое модифицирование - эффективный способ создания нанослоевых структур на поверхности частиц. 2. Модифицирование карбоната кальция и вол-

ластонита //Горение и плазмохимия 2010.- Том 8, № 3. – С.207-216.

[9] Хижняков С.В. Практические расчеты тепловой изоляции (для промышленного оборудования и трубопроводов).-М.: Энергия, 1976.- 200с.

EFFECT OF MECHANOCHEMICAL TREATMENT ON THE SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF SHS-HEAT INSULATOR OF THE SYSTEM $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

N.N. Mofa, B.S. Sadykov, S.Kh. Aknazarov

Combustion problem Institute, Bogenbay Batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan, Nina.Mofa@kaznu.kz

Abstract

In this paper the influence of various parameters mechano-chemical treatment of minerals (quartz- SiO_2 , calcite CaCO_3 and wollastonite- CaSiO_3) used as a component of feedstock mix for SH synthesis of composite systems with high strength and thermal properties. It is shown that after mechano-chemical treatment of minerals change the kinetic characteristics of the combustion process that provide the direction of formation of the phase composition, structure and properties of SHS - composite. Set with positive value effect of using different modifiers at MCT minerals that activate the process of burning. Selection modifiers provides increase of strength of the synthesized SHS-composites a result of formation the synthesis products wollastonite, gehlenite, anorthite, aluminum nitride and silicon carbide in nanodispersed condition and the reduction of thermal conductivity to 0.12 W/mK related to the formation ultraporous structure of the samples.

Синтездеу механохимиялық емдеу әсері,

ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ ӨЖС ЖЫЛУ ОҚШАУЛАҒЫШ ҚАСИЕТТЕРІ SYSTEM $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Н.Н. Мофа, Б.С. Садықов, С.Х. Акназаров

Жану мәселелері, батыр Бөгенбай 172, Алматы, Қазақстан институты

Nina.Mofa@kaznu.kz

Аннотация

Бұл қағаз беріктігі және жылу қасиеттері жоғары деңгейімен композициялық жүйелерден синтездеу үшін шикізат қоспасын компоненттері ретінде пайдаланылатын пайдалы қазбалар механохимиялық емдеу (кварц- SiO_2 , кальцит және волластонит- CaCO_3 - CaSiO_3), әр түрлі параметрлерін әсер қарастырады. Ол минералдардың mechano-химиялық өңдеуден кейін фазалық құрамы, құрылымы және қасиеттерін қалыптастыру бағытында қамтамасыз ету, жану процесінің кинетикалық сипаттамаларын өзгертуге деп көрсетілген. жану процесін белсендіру МХ минералдар түрлі Модификаторлардың пайдалана оң әсері. Іріктеу модификаторлар нанодисперсного күйінде волластонит галенита, анортита, алюминий нитрид және кремний карбиді синтездеу өнімдерін қалыптастыру синтезделген өсті беріктігі композициялық қамтамасыз етеді және үлгілерін қалыптастыру ultraporous құрылымына байланысты 0,12 Вт / мК жылу азайту.