

УДК: 544.2

РОЛЬ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ МИНЕРАЛОВ SiO_2 , CaCO_3 И CaSiO_3 И МАСШТАБНОГО ФАКТОРА НА ПРОЦЕСС СВ-СИНТЕЗА ТЕПЛОИЗОЛЯТОРОВ, СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ**Н.Н. Мофа, Т.В. Черноглазова, Б.С. Садыков,
Ж.Ж. Сабаев, В.И. Антонюк, З.А. Мансуров**

Институт проблем горения, г. Алматы, Республика Казахстан

Аннотация

На примере многокомпонентных шихтовых систем, содержащих SiO_2 , CaCO_3 и CaSiO_3 после механохимической обработки и модифицирования порошковых смесей, показана роль масштабного фактора в развитии процесса горения, формировании фазового состава продуктов СВ-синтеза и свойств получаемых композиционных материалов. Показано, что с увеличением объема опытных образцов повышается температура горения и полное время синтеза. Присутствие волластонита в шихтовой смеси усиливает проявление масштабного фактора горения кварца. Модифицирование шихтовой смеси органическими соединениями стабилизирует протекание процесса синтеза образцов большого объема при более высокой температуре горения. МХО шихты способствует повышению прочности СВС-образцов. Повышение прочности образцов коррелирует с увеличением в продуктах синтеза геленита, с образованием нитрида алюминия и FeAl_3Si_2 . С увеличением размера синтезируемых образцов стабилизируются значения теплопроводности для исследованных систем. В зависимости от соотношения компонентов шихтовой смеси (кварц+кальцит+волластонит), условий модифицирования при МХО и масштабного фактора теплопроводность СВС-образцов изменяется в пределах от 0,31 до 0,06 Вт/мК. Показано, что при вариации состава шихты из используемых природных минералов, условий ее механохимической обработки с модификаторами, а также размеров синтезируемого изделия можно в режиме СВС получить объект с высокими теплофизическими свойствами.

Ключевые слова: модификаторы, синтез, активация, структурно-фазовые превращения

Введение

На сегодняшний день разработан широкий ассортимент теплозащитных пористых и огнеупорных материалов, полученных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в диапазоне плотностей 0,2-1,2 г/см³ [1]. Они используются на различных объектах металлургического и машиностроительного комплекса и, более всего, на различных тепловых агрегатах в теплоэнергетике. Потребность в таких материалах исключительно высока, поэтому разработке новых составов с высокотехнологичными приемами их получения постоянно уделяется большое внимание. Реализация в практике СВС-технологий – это эффективный подход замены используемых в настоящее время стандартных композиций футеровок, мертелей, огнеупоров, тепло- и огнезащитных материалов на аналоги адекватного назначения, но с более высокими эксплуатационными характеристиками.

При получения высокотемпературных теплоизоляторов расширяется диапазон используемых исходных минеральных соединений. Система $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ для синтеза в режиме СВС представляет особый интерес, т.к. позволяет получать композиты, содержащие волластонит, анортит и геленит, которые обеспечивают повышение прочности и термической стойкости материала при его достаточно высокой пористости, а, следовательно, низкой теплопроводности. Исходными компонентами служит, прежде всего, природное сырье: кварц и кальцит (карбонат кальция). Кроме теплопроводности и огнеупорности, важным показателем для огнеупорных теплоизоляторов является прочность, которая при низкой плотности (т.е. высокой пористости) существенно понижается. Прочность теплоизоляционных материалов зависит от структуры, прочности остова (твердой составляющей) и пористости материала. Если материал обладает структурой с крупными неравномерными порами, то он менее прочен, чем материал с мелкими порами. Повышению прочности способствует вариация фазового состава материала, например введение карбида кремния [2].

Заметное повышение прочности у теплоизоляционных материалов отмечено при использовании для получения теплоизоляторов волластонита CaSiO_3 . Керамические материалы, в состав которых входит волластонит, обладают низкой теплопроводностью при достаточной механической прочности. Они отличаются также низкой усадкой при обжиге. Волластонит – соединение системы $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, которая в сочетании с Al_2O_3 является базовой для получения различных керамических материалов промышленного назначения.

Ранее было показано [3], что предварительной механохимической обработкой (МХО) компонентов порошков шихтовой смеси можно обеспечить их высокую активность в последующих процессах технологического горения и синтеза СВС-композиционных материалов. Активация и модифицирование поверхности частиц шихтовой смеси обеспечивают изменение кинетических параметров технологического горения, направленных на формирование структуры СВС-композитов, обеспечивающей высокий уровень прочностных и тепловых свойств.

Материалы и методика экспериментов

В настоящей работе представлены результаты исследований, которые проводились с использованием природных минералов: кварца, кальцита (карбонат кальция) и волластонита. Основным сырьевым материалом был кварцевый песок Кускудукского месторождения с содержанием кварца – 81,3%, и 18,7% микроклина $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$. Вторым базовым компонентом был карбонат кальция, а именно мрамор, с содержанием CaCO_3 - 95,7% и кварца - 4,3%. Третий природный минерал – волластонит. Это белый порошок, состоящий из волластонита 1А с триклинной сингонией, и примесей кварца в количестве ~5%. В работе использовался волластонит марки FW200. В качестве восстановителя при СВС использовался алюминий марки ПА4. Связующим служил природный кремнегель из гидровулкана (Карагандинская область).

Модифицирующими добавками при МХО минералов служили: нашатырный спирт (т.е. водный раствор аммиака) – NH_4OH , поливиниловый спирт - $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ и янтарная кислота – $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Механохимическую обработку (МХО) порошков проводили в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ “Пульверизетте 5” производитель – FRITSCHE) с объе-

мом рабочей камеры 500мм^3 , скорость вращения платформы 400 оборот./мин, ускорение движения размольных шаров 40g, потребляемая мощность энергии 1,5 кВт/ч. При измельчении варьировалось время измельчения и модифицирующие добавки.

Активированные и модифицированные порошки прессовались в цилиндрические образцы при введении связующего в количестве 5%. Образцы формовались на лабораторном прессе марки «Carver» при усилии 8т. Последующее технологическое горение проводилось в муфельной печи с заданной температурой $900\text{ }^\circ\text{C}$. Температура горения измерялась пирометрическим термометром марки «Raytek Raunger 3i». и строились термограммы горения образцов.

При отработке состава шихтовой смеси следует принять во внимание один важный технологический фактор. Развитие процесса синтеза и конечные показатели свойств получаемых систем в значительной степени зависят от их размеров, т.е. масштабного фактора (МФ). Ранее нами было показано [4], что увеличение масштаба образца: диаметра (20, 30 и 50 мм) и объема (6,3; 21,1; 49 и 91 см^3) сказывается на продолжительности прогрева его до воспламенения, на максимальной температуре горения и продолжительности завершающего этапа горения (пост-процессы). Подбор оптимальных режимов МХО порошковых смесей должен проводиться в совокупности с учетом МФ образцов, поскольку увеличение объема активированного материала с меньшей продолжительностью МХО, прежде всего, эквивалентно объему деформированной структуры при более продолжительной обработке кварца. Поэтому необходимо в совокупности рассматривать предварительную подготовку материала (активация и модифицирование) и объем (масштаб) синтезируемых образцов.

Результаты и обсуждение

На первом этапе исследования роли масштабного фактора и времени активации работа проводилась только для образцов с кварцем и результаты ее показали значительное изменение максимальной температуры горения от указанных факторов, что отражено в графических зависимостях на рисунке 1. Если при горении образцов диаметром и высотой 20 мм (объем 6,3 см^3) с увеличением времени МХО максимальная температура горения

снижается, то с увеличением объема образца в три раза (до 21,1 см³) температура горения повышается уже для исходного материала. Активация обеспечивает дальнейший рост температуры T_{max} . По-видимому, для такого объема образцов теплоприход от реакции горения преобладает над теплоотводом от поверхности образца. При дальнейшем повышении объема образца (до 49 см³) активация кварца способствует некоторому повышению температуры горения, но время активации практически не влияет на T_{max} . Для образцов такого размера наблюдается стабилизация термокинетических характеристик. При дальнейшем увеличении объема образца (до 91 см³) температура горения резко понижается (менее 1350 °C).

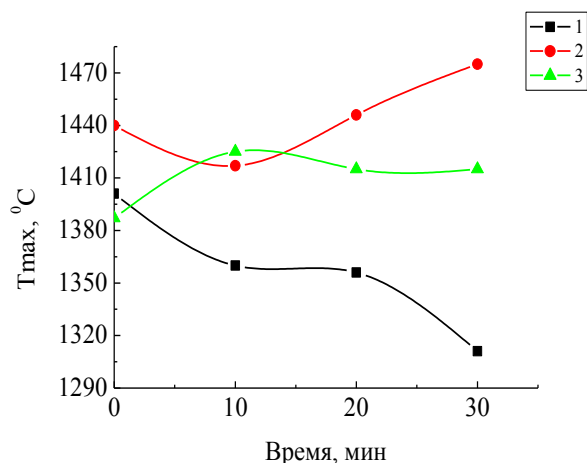


Рис. 1 – Изменение максимальной температуры горения системы ($SiO_2+37,5\% Al$) от времени предварительной активации кварца при синтезе образцов различного объема: 6,3 (1), 21,1 (2) и 49 см³ (3).

Использование различных модификаторов при МХО кварца способствует еще более ярко выраженной зависимости характеристик процесса синтеза, в том числе и температуры горения (рисунок 2). Так, после модифицирования кварца поливиниловым спиртом температура горения достигает 1500 °C и более. Причем после 20 минут МХО, как правило, тенденция в развитие процесса горения изменяется, способствуя либо росту, либо снижению температуры горения. На рисунке 2 приведены зависимости максимальной температуры горения от размеров образца, после МХО в течение 20 минут. Эта зависимость имеет точку экстремума для образцов объемом 21,1 см³ с кварцем, активированным и модифицированным янтарной кислотой. При модифицировании кварца поливиниловым спиртом температура горения повышается и мак-

симальные значения ее (выше 1500 °C) регистрируются на образцах объемом 49 см³. При введении волластонита в кварцевые образцы больших размеров (диаметром 30 и 50 мм и объемом 21,1 и 4,9 см³) с увеличением времени активации кварца наблюдается тенденция к снижению температура горения системы (рисунок 3). Следует отметить, что с увеличением размера образцов после 20 минут активации кварца на кривой $T_{max}=f(\tau_{акт})$ фиксируется торможение в снижении температуры или даже некоторое повышение ее, т.е. тем самым фиксируется особое состояние материала образца.

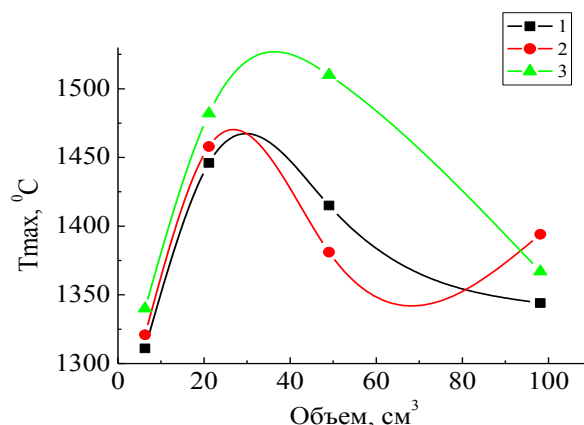


Рис. 2 – Изменение максимальной температуры горения системы ($SiO_2+37,5\% Al$) от объема синтезируемых образцов с кварцем после 20 минут активации (1) и МХО с $C_4H_6O_4$ (2) и $(C_2H_3OH)_n$ (3)

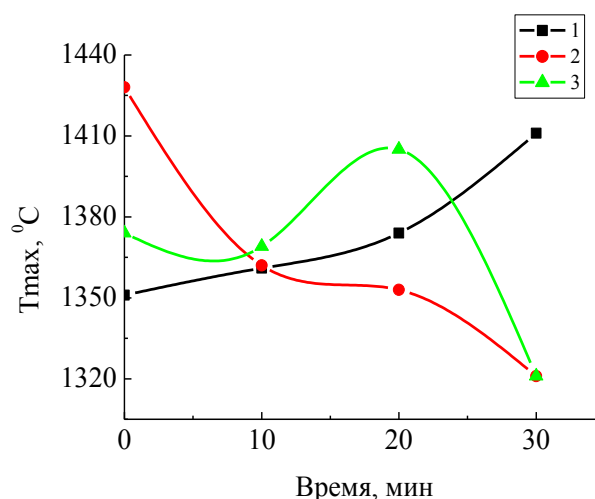


Рис. 3 – Изменение максимальной температуры горения системы ($SiO_2+37,5\% Al$) с волластонитом от времени МХО кварца при синтезе образцов различного объема: 6,3 (1), 21,1 (2) и 49 см³ (3)

Экстремум при 20 минутах в зависимости T_{max} от времени МХО проявляется и для модифицированных систем (волласто-

нит+кварц). Поэтому были построены зависимости максимальной температуры горения от объема образцов модифицированных смесей (кварц+волластонит) после 20 минут МХО (рисунок 4). Горение модифицированных поливиниловым спиртом систем с кварцем и волластонитом, с увеличением размера образцов до 49 см^3 протекает с ростом максимальной температуры. Для системы с кварцем, модифицированным янтарной кислотой, масштабная зависимость в указанном диапазоне выражена слабо. При дальнейшем увеличении объема образца до 91 см^3 (т.е. $d/h=50/50 \text{ мм}$) наблюдается существенное понижение температуры горения независимо от условий МХО. Следует отметить, что наибольшая температура зафиксирована на образцах всех размеров с кварцем, модифицированным янтарной кислотой.

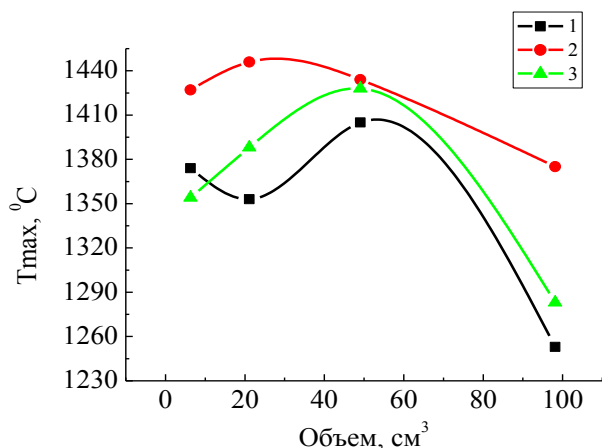


Рис. 4 – Изменение максимальной температуры горения системы ($\text{SiO}_2+37,5\% \text{ Al}$) с 5% волластонита от объема синтезируемых образцов с кварцем после 20 минут активации (1) и МХО с $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (2) и $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ (3)

Таким образом, добавки волластонита в шихтовую смесь, с одной стороны, снижают температуру горения исследуемых систем, а с другой - усиливают проявление масштабного фактора горения кварца, активированного и модифицированного поливиниловым спиртом. Для системы с кварцем, модифицированным янтарной кислотой, наоборот, добавки волластонита стабилизируют протекание процесса горения и образцы показывают температуру более высокую, чем в двух предыдущих случаях.

С переходом к более сложной многокомпонентной системе, содержащей кроме

кварца и волластонита еще и кальцит в количестве 30%, роль масштабного фактора в процессе горения активированной и модифицированной шихты проявляется еще значительнее. Наличие в системе кальцита (карбоната кальция), прежде всего, повышает индукционный период, поскольку в процессе нагрева системы идет разложение кальцита с выделением газа CO , который выполняет роль восстановительной или инертной среды в объеме образца, предотвращая преждевременное окисление алюминия. Предварительная активация такой многокомпонентной шихтовой смеси в отличие от системы только с оксидом кремния снижает скорость горения (от 13град./сек до 8град./сек) с одновременным повышением температуры горения.

Увеличение размера образцов данного состава от 6,3 до 21,1 и 49 см^3 способствовало повышению скорости горения и температуры, особенно на стадии постпроцессов для образца объемом $21,1 \text{ см}^3$. Кроме того, увеличилась и продолжительность процесса синтеза, что может быть связано с более полной реализацией исходных компонентов в реакциях синтеза и формированием новых соединений. Из рисунка 5 следует, что с увеличением размера образца из шихты, модифицированной янтарной кислотой, повышается температура горения. При дополнительном введении в модифицированную шихту кроме волластонита еще и нашатырного спирта зависимость максимальной температуры от размера образца осталась аналогичной первому случаю. Из представленных данных следует, что оптимальным размером образца, обеспечивающим горение стабильно с достаточно высокой температурой, является объем в 49 см^3 .

Таким образом, результаты данного раздела работы показали, что наиболее эффективна МХО для систем на основе минерального сырья (кварц, карбонат кальция, волластонит) в течение не более 20 минут, что усиливает роль газо-фазных реакций в процессе горения активированной системы. Эти результаты определяют оптимальные режимы и 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.

Вариации объема синтезируемого образца позволяют наиболее ярко проявиться этому

эффекту. Согласно полученным данным, для отработки технологических режимов синтеза лабораторные исследования следует проводить на образцах объемом 49 см^3 .

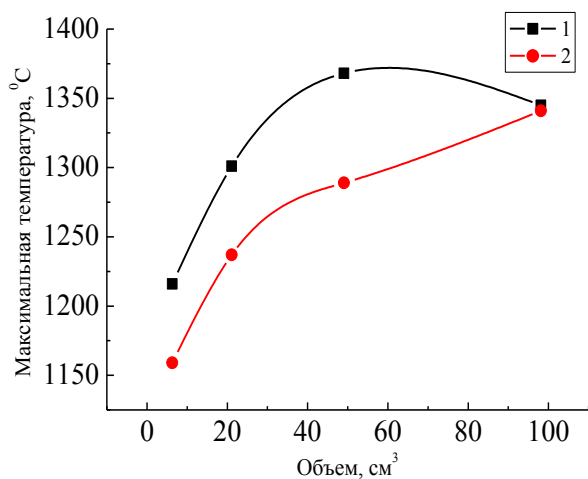


Рис. 5 – Зависимость максимальной температуры горения от размера образцов системы: 1 - $[(30\% \text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2) + 5\% \text{CaSiO}_3 + 5\% \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4]_{\text{акт.}} + 5\% \text{CaSiO}_3$ и 2 - $[(30\% \text{CaCO}_3 + 70\% \text{SiO}_2) + 5\% \text{CaSiO}_3 + 5\% \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4]_{\text{акт.}} + 5\% \text{CaSiO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$

Изменение температуры и скорости горения с увеличением масштаба синтезируемого образца приводит и к изменению фазового состава продуктов реакции.

В таблице 1 представлены результаты фазового анализа синтезированных образцов на основе кварца с учетом масштабного фактора. С увеличением объема образцов более полно реализуются исходные компоненты в реакциях горения и образуется муллит, а также FeAl_3Si_2 , FeSi_2 и AlN . Как было показано на рисунке 2, образцы объемом 21 см^3 , характеризуются значительным повышением температуры горения до 1450°C и они содержат до 7,9% муллита в продуктах реакции. При дальнейшем повышении объема образца (до 49 см^3 и $91,0 \text{ см}^3$) температура горения несколько снижается, но продолжительность процесса увеличивается, что для систем с модифицированным кварцем способствует более полному использованию алюминия и кварца в формировании новых фаз.

Таким образом, тепло окислительно-восстановительных реакций частично идет на эндотермические реакции фазообразования.

Результаты РФА синтезированных образцов различного объема, содержащих кварц с волластонитом после МХО (таблица 2), показали, что отличительной особенностью образцов объемом 49 см^3 , содержащих активированный кварц, является образование до 13% стеклофазы (РАФ).

После модифицирования шихты янтарной кислотой и поливиниловым спиртом значительные изменения в фазовом составе наблюдаются на образцах размером $21,1 \text{ см}^3$. В них присутствует муллит, в достаточно большом количестве AlN и FeAl_3Si_2 при максимальном содержании корунда. Количество муллита возрастает с увеличением размера синтезируемого образца. С переходом к более сложной системе, содержащей кальцит, увеличение размера синтезируемого образца приводит к практически полной реализации исходных компонентов, увеличению в продуктах синтеза соединений CaAl_4O_7 и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_9$ (таблица 3). До 30% увеличивается количество восстановленного кремния.

При увеличении в шихте кальцита до 50% в продуктах реакции возрастает количество геленита (до 35%), образуется волластонит и псевдоволластонит, количество которого меняется в зависимости от условий модифицирования системы и размеров синтезируемого образца. С увеличением масштаба образцов идет более полная реализация исходных компонентов в процессе СВС. Использование в качестве модификатора поливинилового спирта при синтезе образцов большого объема установлена практически полная реализация кварца, кальцита и алюминия в процессе СВС.

Оксид алюминия, получаемый в окислительно-восстановительных реакциях, идет на образование анортита, геленита и соединения CaAl_4O_7 . В синтезированном образце обнаружено максимальное количество псевдоволластонита (17,4%). Наиболее полная завершенность процессов фазообразования в этом случае обусловлена высокой температурой горения, которая возможно обусловлена образованием в образце при его нагреве синтез газа в результате разложения карбоната кальция с образованием CO и водорода при взаимодействии воды в модифицирующих добавках и алюминия.

Таблица 1 - Фазовый состав в продуктах горения системы $\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al}$ в зависимости от размера (d/h) синтезируемых образцов и вида модификаторов при 20 мин МХО

Фазы	Содержание фаз, %								
	Образцы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al_2O_3	48,4	59,0	53,9	67,4	49,4	64,0	61,7	51,2	62
Si	12,9	21,9	18,9	19,0	15,4	20,7	22,3	12,3	15,2
Al	12,2	4,2	5,1	3,5	16,7	2,6	0,3	9,0	3,5
SiO_2	24,7	2,6	2,8	8,2	3,9	0,9	1,6	18,1	0,7
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Муллит		7,9	7,8		7,5	4,8	7,8		7,1
FeAl_3Si_2	1,8	3,5	2,5	10,1	5,2	5,6	3,0	2,6	3,7
AlN			7,5					7,8	5,1
FeSi_2		1,0	1,6	1,8	1,6	1,6	3,2		2,7
$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$					0,3				
1-(SiO_2+Al), 20/20; 2-(SiO_2+Al), 30/30; 3-(SiO_2+Al), 50/25; 4-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{ЯК}^*$), 20/20; 5-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{ЯК}$), 30/30; 6-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{ЯК}$), 50/25; 7-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{ЯК}$), 50/50; 8-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{ПВС}^{**}$), 20/20; 9-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{ПВС}^{**}$), 50/25; *ЯК- янтарная кислота, **ПВС-поливиниловый спирт									

Таблица 2 - Фазовый состав в продуктах горения системы $\text{SiO}_2+37,5\% \text{Al}$ с волластонитом в зависимости от размера синтезируемых образцов и вида модификаторов при 20 мин МХО

Фазы	Содержание фаз, %								
	Образцы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al_2O_3	53,3	53,9	39,8	41,5	59,8	51,9	49,7	62	46,9
Si	17,4	18,9	9,7	12,3	14,1	16	16,4	15,2	14,6
Al	5,3	5,1	15,6	10,8	6,3	2,9	6,3	3,5	8,4
SiO_2	5,7	2,8	13,5	26,7	5,4	3,5	17,9	0,7	16,7
Al_2SiO_5 -муллит	11,1	7,8	3,5		1,5	15		7,1	
FeAl_3Si_2		2,5	2,3	4,3	5,2		4,9	3,7	10,0
AlN	5,1	7,5	2,3	3,9	6,1	5,9	2,1	5,1	3,3
FeSi_2		1,6	0,3	0,5	1,7	4,7		2,7	
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ -геленит							2,8		1,4
РАФ*			13,0						
1-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{В}^*$), d/h=20/20; 2- ($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{В}$), d/h=30/30; 3- ($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{В}$), d/h=50/25; 4-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{В}+5\% \text{ЯК}^{**}$), d/h =20/20; 5 - ($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{В}+5\% \text{ЯК}$), d/h=30/30 ; 6-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{В}+5\% \text{ЯК}$), d/h=50/50; 7- ($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{В}+5\% \text{ПВС}^{***}$), d/h=20/20; 8- ($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{В}+5\% \text{ПВС}$), d/h=30/30; 9-($\text{SiO}_2+\text{Al}+5\% \text{В}+5\% \text{ПВС}$), d/h=50/25; *В-волластонит, **ЯК- янтарная кислота, ***ПВС-поливиниловый спирт									

Таблица 3 - Фазовый состав в продуктах горения системы $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}$ с волластонитом в зависимости от размера (d/h) синтезируемых образцов и вида модификаторов при 20 мин МХО

Фазы	Содержание фаз, %						
	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	37,3	35,8	21,3	5,2	25,5	17,5	10,4
Si	11,8	18,0	16,7	30,2	8,5	9,6	8,3
Al	3,5	8,8	1,6	1,4	19,4	14,4	3,4
$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	30,9	8,6	6,0			8,2	11,2
SiO_2	1,1	10,9	2,7	2,2		1,8	2,4
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	5,8	13,2	7,2	3,6	23,3	34,8	24,0
CaAl_4O_7			36,5	21,9			22,9
$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$					11,7	8,9	17,4
FeAl_3Si_2	7,2	4,8	3,4	20,4	2,6	3,6	
FeSi_2	2,3		1,2			1,1	
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$			3,5	14,9			
CaSiO_3					6,0		
$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$					3,0		

1-[(30% CaCO_3 +70% SiO_2)+5% Я.К*] МХО 20мин+5% $\text{V}_{\text{исх}}$ **+Al, 20/20;
2-[(70% SiO_2 +30% CaCO_3)+5% В+5% Я.К.] МХО 20мин +5% $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{исх}}$ ***, 20/20;
3-[(70% SiO_2 +30% CaCO_3)+5% В+5% Я.К.] МХО 20мин+5% $\text{V}_{\text{исх}}$ +Al, 50/50;
4-[(70% SiO_2 +30% CaCO_3)+5% В+5% Я.К.] МХО 20мин+5% $\text{V}_{\text{исх}}$ +5% Н.С.+Al, 50/50;
5-[(50% SiO_2 +50% CaCO_3)+5% В+5% Я.К.] МХО 20мин+5% $\text{V}_{\text{исх}}$ +Al, 20/20;
6-[(50% SiO_2 +50% CaCO_3)+5% В+5% Я.К.] МХО 20мин+5% $\text{V}_{\text{исх}}$ +Al, 30/30;
7-[(50% SiO_2 +50% CaCO_3)+5% В+5% ПВС****] МХО 20мин+5% $\text{V}_{\text{исх}}$ +Al, 50/25;
*ЯК- янтарная кислота,
**В-волластонит,
***Н.С. – нашатырный спирт,
****ПВС-поливиниловый спирт

Изменение фазового состава от масштаба синтезированных образцов должно найти свое отражение и в изменении свойств образца, в частности его прочности. Как правило, увеличение размера образцов приводит к снижению прочности, поскольку, чем больше образец, тем выше вероятность повышения его дефектности, что приводит и к снижению показателей прочности. Эта зависимость воспроизводится и в нашем случае. С увеличением размера от 6,3 до 21,1 см³ даже для образцов, полученных на активированном кварце с волластонитом и показавших наибольшую прочность, значения ее снижаются в зависимости от условий предварительной МХО (рисунок 6).

Для модифицированных систем масштабный эффект проявляется еще сильнее при увеличении объема образцов. Изменение прочности масштабных образцов связано как с изменением их фазового состава, так и с пористостью, наличие которой вносит изменения в значения плотности. Плотность СВС-образцов с увеличением объема снижается в зависимости от условий подготовки шихты от 2000 до 1600 кг/м³.

Для более сложных систем, содержащих кальцит, и при нагревании которых идет разложение карбоната кальция с образованием CO , роль масштабного фактора усиливается. Плотность образцов снижается с увеличением объема и с содержанием кальцита в шихте. Значения ее падают до 1440 кг/м³ для образцов объемом 91 см³ при содержании в шихте 50% кальцита (рисунок 7). Полученные результаты являются следствием высокой пористости внутренней части образцов, приводящей к резкому снижению их прочности (до 5-6 МПа)

Расчетные значения плотности синтезированных образцов являются одним из показателей, по которому уже можно судить и о возможных изменениях теплопроводности материала. В таблице 4 приведены результаты по влиянию условий модифицирования и масштабного фактора как в изменении плотности, так и теплопроводности СВС-образцов. Значения теплопроводности изменяются в пределах от 0,31 до 0,091 Вт/мК.

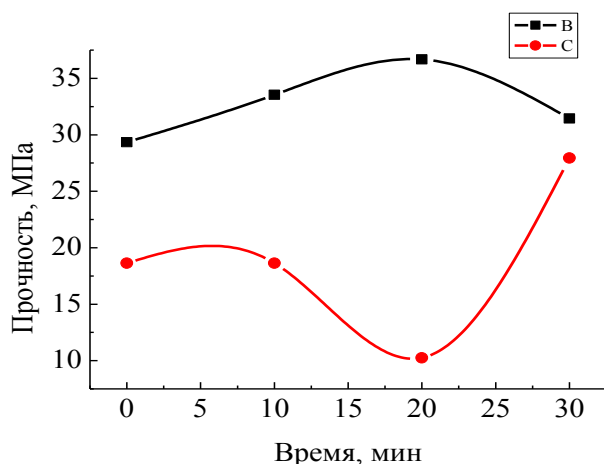


Рис. 6 – Изменение прочности СВС-образцов от времени МХО смеси ($\text{SiO}_2+5\%$ волластонит). Образцы объемом 6,3 (1) и 21,1 см^3 (2)

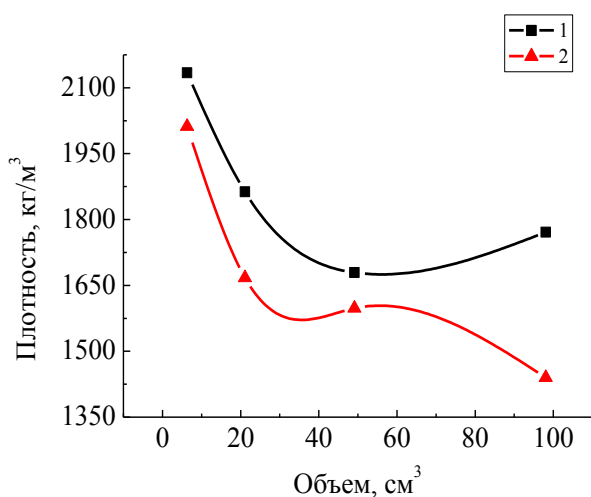


Рис. 7 – Изменение плотности от объема СВС-образцов системы $[(\text{SiO}_2+\text{CaCO}_3)+5\%$ волластонит+5% $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4]$ при содержании кальция 30 (1) и 50% (2). Время МХО смеси 20 минут. Внешний вид излома образца

Зависимость λ от масштаба (размера) образцов не линейная. Минимальные значения теплопроводности показали образцы объемом 21,1 и 49 см^3 , в зависимости от условий модифицирования.

Добавки нашатырного спирта, увеличивая пористость, снижают теплопроводность СВС-образцов. Для системы, содержащей 50% CaCO_3 и волластонит в активированном и в исходном состоянии, а также модифицированной янтарной кислотой и поливиниловым спиртом, образцы показали снижение теплопроводности до 0,091 - 0,133 Вт/мК.

Таким образом, вариация состава шихты из природных минералов (кварц, кальцит, волластонит) и условий ее механохимической обработки с модификаторами, а также с учетом размеров синтезируемого изделия можно в режиме СВС получить объект с высокими теплофизическими свойствами.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что:

1. С увеличением объема опытных образцов (до 49 см^3) возрастает индукционный период воспламенения, температура горения и полное время синтеза. Добавки волластонита в шихтовую смесь усиливают проявление масштабного фактора горения кварца. Модифицирование системы кварца с волластонитом органическими соединениями стабилизирует протекание процесса синтеза объемных образцов при более высокой температуре горения.

2. Для многокомпонентных шихтовых систем, содержащих модифицированные SiO_2 , CaCO_3 и CaSiO_3 , роль масштабного фактора в развитии процесса горения усиливается, что проявляется в повышении скорости горения и температуры, особенно на стадии пост-процессов для крупномасштабных образцов. Продолжительность процесса синтеза увеличивается, что связано с более полной реализацией исходных компонентов в реакциях синтеза и с формированием соединений $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, CaAl_4O_7 и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_9$.

3. Установлено, что использование спиртов в качестве модифицирующей добавки при МХО шихты и увеличение содержания в смеси карбида кальция до 50% усиливает роль газофазных реакций в процессе горения активированной системы, обусловленных образованием в процессе нагрева системы синтез газа, который активно участвует в горении системы, изменяя ее термокинетические характеристики и повышая пористость образцов. Получено, что МХО шихты способствует повышению прочности СВС-образцов. Повышение прочно-

сти образцов коррелирует с увеличением в продуктах синтеза геленита, с образованием нитрида алюминия и FeAl_3Si_2 .

4. Получены зависимости прочности СВС-образцов от масштабного фактора. Показано что изменение прочности образцов большого объема связано как с изменением их фазового состава, так и с плотностью, особенно для систем, содержащих кальцит, при нагревании которых идет разложение карбоната кальция с образованием СО. Плотность образцов снижается с увеличением объема и с содержанием кальцита в шихте.

5. Установлено, что с увеличением размера образца более стабильными становятся значения теплопроводности для всех исследованных систем. При модифицировании 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.

Таблица 4 - 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-центробежной мельнице

№ системы	Система	d/h, мм/мм (Vсм ³)	ρ , кг/м ³	λ , Вт/мК
1	[(70%SiO ₂ +30%CaCO ₃)+5%В*+5%Я.К**]МХО+5%В _{исх.}	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%В+5%Я.К]МХО+5%В _{исх.} +5%Н.С***	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%В+5%Я.К]МХО+5%В _{исх.}	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%В.+5%Я.К]МХО+5%В _{исх.} +5%Н.С _{исх.}	30/30(21,1)	1633	0,091
		50/50(91)	1625	0,192
5	[(70%SiO ₂ +30%CaCO ₃)+5%В+5%ПВС]МХО+5%В _{исх.}	30/30(21,1)	2311	0,152
		50/25(49)	1781	0,133

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

Литература

1. Владимиров В.С. Карпухин И.А., Мойзис С.Е. Новое поколение теплозащитных и огнеупорных материалов // Новые огнеупоры. – 2002.- №1.- С.81-88.

2. Луханин М.В., Аввакумов Г.Г., Павленко С.И. Роль механохимической активации в получении огнеупорной керамики на основе муллита и карбида из вторичных минеральных ресурсов // Огнеупоры и техническая керамика.-2004.- №1.- С.32-34.

3. Mansurov Z.A., Mofa N.N. Mechanochemical activation and reactivity of SHS-systems on the basis of quartz // Eurasian Chemico-Technological Journal 2011. -V 13, №3-4 – P. 125-136.

4. Мофа Н.Н., Мансуров З.А. Проявление масштабного фактора в СВС-системах с механически активированным кварцем // Вестник Каз.НУ им. аль-Фараби, серия химическая.- 2004. - №4(36). – С. 137-142.

THE ROLE OF PREAMPLIFICATION OF SiO_2 , CaCO_3 AND CaSiO_3 MINERALS AND A SCALE FACTOR IN THE PROCESS OF SH-SYNTHESIS OF HEAT INSULATORS, STRUCTURE-PHASE TRANSFORMATIONS AND PROPERTIES OF MATERIALS**Mofa N.N., Chernoglazova T.V., Sadykov B.S.,
Sabaev Zh.Zh., Antonyuk V.Y., Mansurov Z.A.****Abstract**

The role of a scale factor in the development of the combustion process, formation of the phase composition of SH-synthesis products and properties of the obtained composition materials is shown on the example of multi-component charge mixtures containing SiO_2 , CaCO_3 and CaSiO_3 after mechanochemical treatment and modification of powder mixtures. The combustion temperature and total time of synthesis are shown to increase with the increase in the volume of experimental samples. The presence of wollastonite in the charge mixture enhances the development of a scale factor (in the process) of quartz combustion. Modification of a charge mixture with organic compounds stabilizes synthesis of samples of a large volume at higher combustion temperature. Mechanochemical treatment of the charge contributes to the increase in the strength of SHS-products. The increase in the strength correlates with the increase in the products of helenite synthesis, with formation of aluminium nitride and FeAl_3Si_2 . The values of thermal conductivity for the studied systems get stabilized with the increase in the size of the samples being synthesized. Thermal conductivity of SHS-samples changes within 0.31-0.06 W/m·K depending on the ratio of the charge mixture components (quartz+calcite+wollastonite), conditions of modifications at MCT and a scale factor. It is shown that under the conditions of SHS it is possible to obtain a product with high thermal-physical properties by varying the composition of the charge from the natural minerals being used, conditions of its mechanochemical treatment with modifiers as well as the sizes of the product being synthesized.

МИНЕРАЛДАРДЫ (SiO_2 , CaCO_3 , CaSiO_3) ҚАЙТАДАН АКТИВАЦИЯ ЖАСАУДЫҢ РОЛІ ЖӘНЕ ӨЖ-СИНТЕЗ ПРОЦЕСТЕРІ КЕЗІНДЕГІ ЖЫЛУОҚШАУЛАҒЫШ РЕТІНДЕ ӘСЕР ЕТЕТІН ФАКТОРЛАР, ҚҰРЫЛЫМДЫ-ФАЗАЛЫҚ АУЫСЫМДАР ЖӘНЕ МАТЕРИАЛДЫҢ ҚАСИЕТІ**Н. Н. Мофа, Т.В. Черноглазова, Б. С. Садыков, Ж.Ж. Сабаев, В. И. Антонюк, З. А. Мансуров**
Жану проблемалар институт, 050012, Қазақстан, Алматы, Бөгенбай батыр көш., 172**Аннотация**

Құрамында SiO_2 , CaCO_3 , CaSiO_3 бар көпкомпонентті шихталық жүйенің механикахимиялық өңдеуден кейін ӨЖ-синтезде жану процесстеріне әсер ететін факторлар көрсетілген. Осы аталған үлгілердің көлемі артқан сайын, соғұрлым ӨЖ-синтез кезіндегі жану температурасы мен синтез жүретін уақыттың ұзарғаны тәжірбие жүзінде анықталды. Шихтаның құрамында волластониттің бар болуы кварстың жану процесі кезінде кең ауқымда әсер ететіндігі анықталды. Органикалық қоспалары бар түрлендірілген шихталар ӨЖ-синтез кезінде көп көлемде өнім алуға себебін тигізді. Геленитті шихтаға қосу кезінде өнімнің беріктігі артылды. Шихтада компоненттерің белгілі бір қатынаста өзгерту арқылы (кварц+кальцит+волластонит) механикахимиялық өңдеуден кейін жылуоқшаулағыштық қасиеттері анықталды.