

УДК: 661.8;661.11

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ КВАРЦ-ТАУРИТ-АЛЮМИНИЙ****Н.Н. Мофа, Б.С. Садыков, С.М. Смагулова, С.Х. Акназаров**

КазНУ им. Аль-Фараби, Институт проблем горения

Аннотация

В работе рассматривается влияние различных параметров механохимической обработки минералов (кварц-SiO₂, таурит), 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. Предварительная МХО активизирует углерод, который принимает непосредственное участие в процессе горения, в результате повышается скорость и температура горения. Вариации условий МХО позволяют изменять кинетику процесса и обеспечить практически полную реализацию исходных компонентов шихты. В результате проведенных экспериментов установлены наиболее эффективные режимы МХО для шихтовых смесей, которые позволяют целенаправленно регулировать термокинетические характеристики процесса горения и фазообразование при получении керамических композитов с повышенной термической и механической устойчивостью. Полученные значения теплофизических показателей свойств характеризуют синтезированный материал, как хороший теплоизолятор, который обеспечивает малые потери тепла от нагретой поверхности.

Ключевые слова: механоактивация, горение, кварц, таурит, алюминий

Введение

Использованию предварительно активированного сырья для последующего технологического горения в последние годы уделяется большое внимание[1]. В процессе механоактивации твердые тела подвергаются к деформации и структурным изменениям. При деформировании и разрушении твердых тел возникают различные богатые энергией промежуточные состояния[2]. При таком высокоэнергетическом состоянии облегчается протекании химических реакций в твердофазных материалах, что имеет большое значение в технологическом горении, когда используется теплота самой реакции и не требуется подвода энергии со стороны [3].

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 [4]. 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[5]. При изучении закономерностей технологического горения большое внимание уделяется кинетическим характеристикам процесса, а именно скорости горения (распространения фронта пламени). Использование предварительной механической обработки системы позволяет в значительной степени изменять эту характеристику процесса синтеза [6].

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 распространённостью [7].

Результаты эксперимента и обсуждение

В настоящей работе проводились исследования по СВ-синтезу керамики на основе системы кварц-таурит-алюминий и влиянию

на развитие процесса СВС предварительной механоактивации. Механоактивация кварцевого песка и таурита проводилась на центробежно-планетарной мельнице, работающий по принципу гравитационного измельчения за счет взаимодействия двух центробежных сил. Скорость вращения размольных сосудов – 380 оборотов в минуту. Величина ускорения при обработке в центробежно-планетарной мельнице достигает 40g. Время обработки варьировалось от 10 до 40 минут, при соотношении массы порошка к массе размольных шаров Мп/Мш=1/4. В качестве восстановителя использовался алюминий марки АПВ в стехиометрическом соотношении как по отношению к кварцу, так и к тауриту. После МХО активированные порошки прессовались в цилиндрические образцы с диаметром 20мм и высотой 20-25мм. Образцы формовались на лабораторном прессе марки «Carver» при усилии 8т. Последующее технологическое горение было проведено в муфельной печи с заданной температурой 900⁰С. Температура го-

рения измерялась пирометрическим термометром марки «Raytek Raynger 3i». Измерения температуры образца проводились на протяжении всего процесса СВС.

В работе проводился анализ влияния предварительной МХО на последующий процесс СВ-синтеза с участием тауритовых образцов. На рисунке 1 приведены кривые изменения температуры (термограммы) в процессе горения исходного кварца (SiO₂), исходного таурита (Т), а также образцов системы кварц/таурит в соотношении 50/50 после МХО в течение 20 и 40 минут. Из представленных термограмм следует, что процесс горения образца на основе исходного таурита проходит медленно, из-за входящих в его состав слюдистых минералов и отдельных зёрен карбоната. После 40 минут МХО сложные компоненты в соединении таурита разлагаются, образуя свободные радикалы и дефекты на поверхности частиц, вследствие чего алюминий полностью вступает в реакцию, что обеспечивает максимальную температуру.

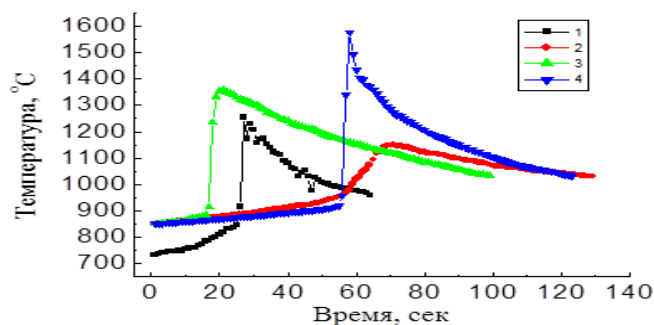


Рис. 1 – Термограммы горения исходного кварца (1), исходного таурита (2) и системы кварц/таурит в соотношении 50/50, после МХО 20 (3) и 40 минут (4)

Скорость и температура горения повышаются, особенно с увеличением продолжительности обработки. Но индукционный период зажигания системы изменяется не однозначно в зависимости от состояния материала. После 20 минут МХО индукционный период резко сокращается, а после более продолжительной обработки он возрастает, но при этом повышается и температура горения. Максимальный индукционный период воспламенения зафиксирован у системы кварц/таурит в соотношении 50/50 после 40 минут МХО. Максимальная температура горения в этом случае достигает 1580⁰С.

На рисунке 2 приведены термограммы горения исходного таурита и образцов систе-

мы кварц/таурит в соотношении 50/50 после МХО. Из представленных зависимостей наглядно следует, что дополнительное введение кварца в таурит и продолжительная механохимическая обработка смеси повышает температуру горения, тем самым улучшая его реакционную способность.

На рисунке 3 приведены термограммы горения исходного кварца и образцов системы кварца с 20% таурита после МХО от 10 до 40 минут. Из представленных данных следует, что с повышением содержания кварца в системе до 80% уменьшается индукционный период и увеличивается максимальная температура горения от 1580⁰С до 1683⁰С.

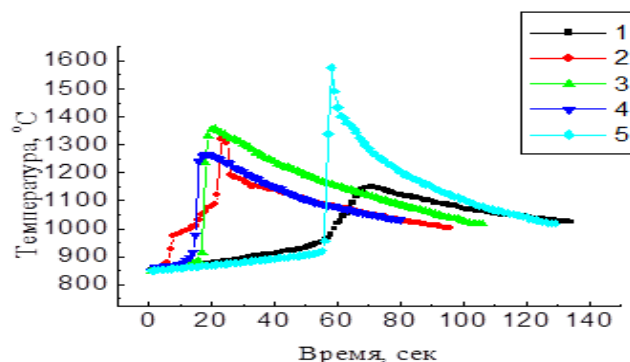


Рис. 2 – Термограммы горения исходного таурита (1) и системы кварц/таурит в соотношении 50/50 после МХО 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 минут (5)

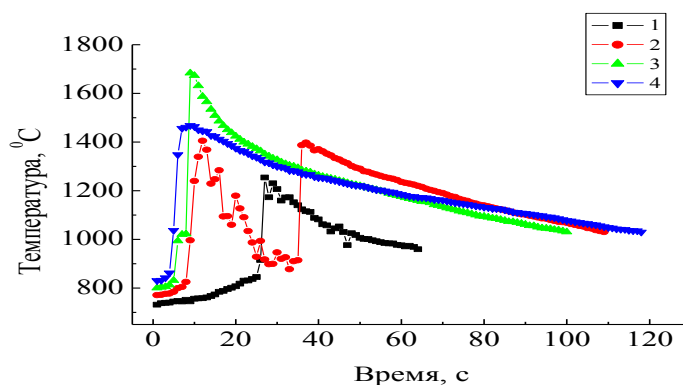


Рис. 3 – Термограммы горения исходного кварца (1) и системы кварц/таурит в соотношении 80/20 после МХО в течение 10 (2), 20 (3) и 40 минут (4)

На рисунке 4 приведены термограммы горения исходного таурита и образцов системы кварц/таурит в соотношении 20/80 после МХО от 10 до 40 минут. Если посмотреть на данный рисунок, то можно увидеть после МХО 10 минут была получена самая максимальная температура горения процесса.

На рисунке 5 приведены результаты измерения максимальной температуры горения систем кварц/таурит при соотношениях 20/80, 50/50 и 80/20 после МХО от 10 до 40 минут. Как видно из этого рисунка, образцы системы кварц/таурит в соотношении 80/20 имеют максимальную температуру горения по сравнению с другими соотношениями. Она равна 1683 °С. Из этого следует, что при большом количестве ввода кварца в систему таурита, увеличивается температура горения до максимума, а также при уменьшении его – снижается. Данная максимальная температура горения была получена после МХО образцов в течение 20 минут. Самую минимальную температуру горения име-

ют образцы системы кварц/таурит при соотношении 20/80, которая достигает 1518 °С.

На рисунке 6 приведены кривые зависимости прочности образцов исходного таурита и систем кварц/таурит при соотношениях 20/80, 50/50 и 80/20 после МХО от 10 до 40 минут. После СВС самую высокую прочность 62,7 МПа имеют образцы системы кварц/таурит при соотношении 20/80 после МХО в течение 40 минут.

Из этого следует, что прочность образцов после СВС повышается за счет большего количества кварца в системе таурита, а также за счет длительного времени МХО обработки. Самую минимальную прочность 12,54 МПа имеют образцы систем кварц/таурит в соотношениях 20/80 и 80/20 после МХО в течение 10 минут. Отсюда следует, что при меньшем времени МХО мы получаем образцы с малой прочностью.

Прочность материала напрямую связана с его фазовым составом, поэтому был проведен рентгенофазовый анализ СВС-образцов.

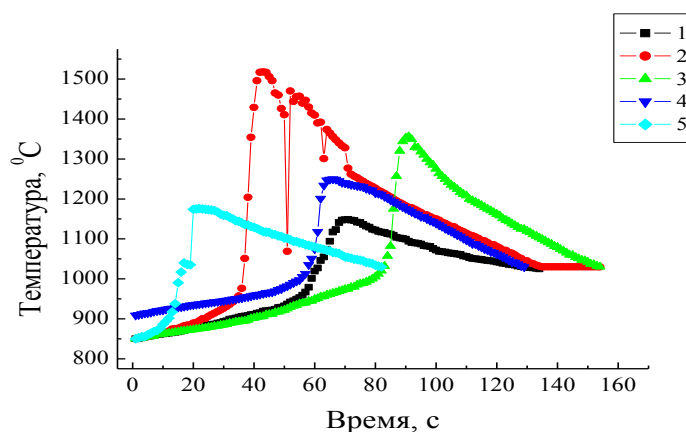


Рис. 4 – Термограммы горения исходного таурита (1) и систем кварц/таурит в соотношении 20/80 после МХО в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 минут (5)

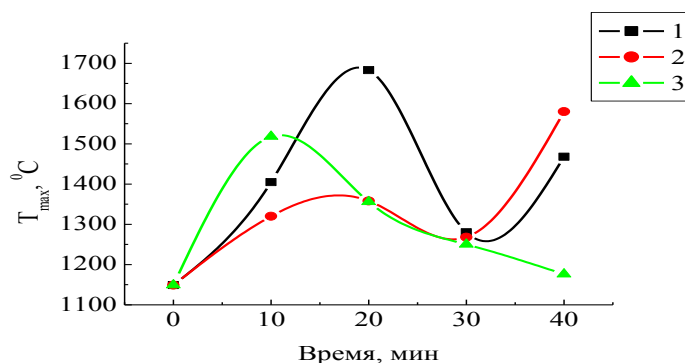


Рис. 5 – Зависимость максимальной температуры горения образцов систем кварц/таурит при соотношениях 20/80 (1), 50/50 (2) и 80/20 (3) после МХО от 10 до 40 минут

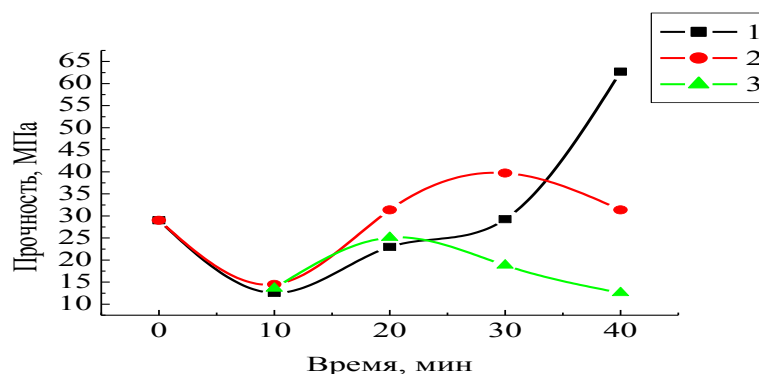


Рис. 6– Зависимость прочности образцов систем кварца с тауритом при соотношениях 20/80 (1), 50/50 (2) и 80/20 (3) после МХО от 10 до 40 минут

В таблице 1 представлены результаты рентгено-фазового анализа синтезированных образцов в зависимости от содержания в шихте кварца и таурита.

Рентгенофазовый анализ образца, полученного при взаимодействии основных компонент шихты (($\text{SiO}_2 + \text{T}$) + 37,5% Al) показал, что идет частичное восстановление кремния, образование оксида алюминия и карбида кремния.

Из таблицы следует, что чем больше в шихте (образцы 4, 5) таурита, тем больше образуется в продуктах СВ-синтеза различных сложных соединений, таких как $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$, $\text{Ca}_{0.55}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.05}$ и др. Этот процесс – эндотермический, в связи с чем часть теплоты реакций горения уходит на формирование такой системы. Формирование в синтезируемом образце нитрида алюминия и карбида кремния приводит к упрочнению материала.

Таблица 1 - Фазовый состав продуктов горения образцов $\text{SiO}_2 + \text{T} + \text{Al}$ в зависимости от условий МХО

Фазы	Содержание фаз, %					
	Образцы					
	1	2	3	4	5	6
Al_2O_3	61,5	71,5	62,3	38,0	56,8	69,9
Si	10,6	14,1	12,2	-	4,3	12,8
Al	11,1	4,9	10,7	0,5	8,1	7,2
SiO_2 -Quartz	8,0	0,5	0,8	-	-	-
AlN	4,5	4,7	7,9	-	-	5,8
$\text{Al}_{2,144}\text{O}_{3,2}$	-	3,4	2,6	-	-	-
SiC	1,9	0,8	1,8	-	-	3,9
SiO_2 -Cristobalite	1,3	-	-	-	-	-
CaCO_3	0,8	-	-	-	-	-
SiO_2 -Tridymite	0,4	-	0,7	-	-	-
FeSi_2	-	-	0,9	-	-	0,2
$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	-	-	-	27,0	5,0	-
SiC куб	-	-	-	19,4	-	-
$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	-	-	-	7,9	4,5	-
SiC gex	-	-	-	7,2	-	-
$\text{Ca}_{0,55}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,05}$	-	-	-	-	11,3	-
AlN куб	-	-	-	-	10,1	-
1 – $\text{T}^* + \text{Al}$; 2 – $(\text{T}^* + \text{SiO}_2) 50/50 + \text{Al}$ МХО 10 мин; 3 – $(\text{T} + \text{SiO}_2) 50/50 + \text{Al}$ МХО 40 мин; 4 – $(\text{T} + \text{SiO}_2) 80/20 + \text{Al}$ МХО 10 мин; 5 – $(\text{T} + \text{SiO}_2) 80/20 + \text{Al}$ МХО 40 мин; 6 – $(\text{T} + \text{SiO}_2) 20/80 + \text{Al}$ МХО 40 мин. *T – таурит						

Таким образом результаты проведенных исследований показали, что механохимическая обработка минералов (кварц- SiO_2 , таурит), 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, связанных с образованием сложных соединений типа $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$, $\text{Ca}_{0,55}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,05}$ и пр.

Выводы

На основании результатов проведенных исследований показано, что:

1. Получено, что присутствие в шихтовой смеси таурита приводит к снижению скорости горения и температуры на стадии пост-процессов, что обусловлено разложением мусковита 2M1, парагонита 2M1, каолинита, содержащихся в таурите. Кварц и углерод, присутствующие в таурите участвуют в процессе горения с образованием кремния, карбоната

кремния, диоксида углерода и др. Предварительная МХО активизирует углерод, который принимает непосредственное участие в процессе горения, в результате повышается скорость и температура горения. Вариации условий МХО позволяют изменять кинетику процесса и обеспечить практически полную реализацию исходных компонентов шихты.

2. Получено, что СВС-образцы системы кварц/таурит отличаются мелкопористой структурой. Это является следствием образования газовой фазы в продуктах синтеза. Мелкопористая структура, наличие карбида кремния и нитрида алюминия обеспечивают синтезированным композиционным материалам достаточно высокие показатели прочности.

3. В результате исследований полученных образцов на основе системы кварц/таурит с помощью методов электронной и оптической микроскопий, рентгенофазового анализа, определения прочности на сжатие и теплопроводности были получены теплоизоляторы с заданными свойствами.

Литература

[1] Gusev A. I., Rempel A. A. Nanocrystalline Materials. — М.: Cambridge:

Cambridge International Science Publishing, 2004. — 351 с.

[2] Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Металлургия. 1983. – С. 232.

[3] Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: - М.: «издательство Бином». 1999. – 176с.

[4] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. // ДАН СССР. Т. 204. № 2. 1973. - С. 366 - 370.

[5] Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. -224с.

[6] Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 168с.

[7] Капустин Р. Д. Алюмосиликатные СВС-материалы для защиты тепловых агрегатов от воздействия высоких температур: автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук 05.02.01 - Барнаул.: АПУ, 2009. -16с.

INFLUENCE ON THE DEVELOPMENT PROCESS MECHANOACTIVATION BURNING SYSTEM QUARTZ-TAURIT-ALUMINUM

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

Al-Farabi KazNU, Institute of Combustion Problems

Abstract

In this paper the influence of various parameters mechanochemical processing minerals (quartz-SiO₂, taurit) used as components of the feedstock mix for SH-synthesis of composite systems with a high level of strength and thermal properties. It is shown that after mechanochemical processing minerals change the kinetic characteristics of the combustion process to ensure the direction of formation of the phase composition, structure and properties of SHS - composite. Preliminary IChO activates carbon which is directly involved in the combustion process, resulting in increased speed and combustion temperature. Variations IChO conditions allow you to change the kinetics of the process and provide a virtually complete implementation of the original components of the charge. The experiments established the most effective options for the batch IChO mixtures that allow purposefully adjust termokinetics characteristics of combustion and phase formation in the preparation of ceramic composites with high thermal and mechanical stability. The obtained values of thermal parameters characterize the synthesized material properties as a good thermal insulator, which provides a small heat loss from the heated surface.

ДАМУЫНА ЫҚПАЛ МЕХАНОАКТИВТЕУ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕСІ КВАРЦ-ТАУРИТ-АЛЮМИНИЙ ЖАҒУ

Н.Н. Мофа, Б.С. Садыков, С.М. Смагулова, С.Х. Акназаров

КазНУ им. Аль-Фараби, Институт проблем горения

Аннотация

Жұмыста беріктілік және жылуфизикалық қасиеттері деңгейі жоғары композициялық жүйелердің ӨЖ-синтезі үшін шихталық қоспа ретінде қолданылатын минералдарды (кварц-SiO₂, таурит) механохимиялық өңдеудің әртүрлі параметрлердің ықпалы қарастырылады. Минералдарды механохимиялық өңдеуден кейін жану процессінің кинетикалық қасиеттері фазалық құрамының құрылуы, ӨЖС - композиттерінің қасиеттері мен құрылысы, өзгеретіндігі көрсетілген. Алдын алатын МХО жану процессіне тікелей байланысты көміртекті белсендендіріп, нәтижесінде жанудың температурасы мен жылдамдығын арттырады. МХО шарттарының түрлілігі процесстің кинетикасының өзгеруіне мүмкіндік беріп және шихтаның бастапқы компоненттерінің толық жұмсалуды қамтамасыз етеді. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде, жоғары термиялық және механикалық берік керамикалық композиттерді алудағы жану процессінің және фаза құрылудың термокинетикалық қасиеттерін мақсатты реттеу мүмкіндігі орнатылды. Алынған жылу физикалық қасиет көрсеткіштерінің мәндері синтезделген материалды, бетті қыздыруда жылудың аз шығындарын қамтамасыз ететін жақсы жылу оқшаулағыш ретінде сипаттайды.