

К. Б. Подболотов, аспирант; Е. М. Дятлова, доцент

## ВЛИЯНИЕ ВИДА КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА И НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Al – SiO<sub>2</sub> – C

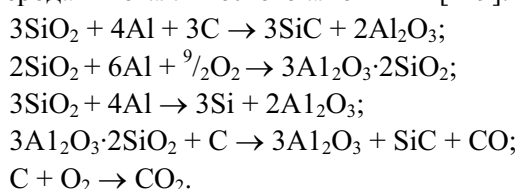
In this article researches of influence of a kind and dispersion silica contained a component, and also additives bentonite, kaolin and technical alumina on process of self-propagating high-temperature synthesis of ceramic refractory materials in system Al – SiO<sub>2</sub> – C are resulted. As a findings of investigation possibility of a speed control of combustion, by structure and properties of products of self-propagating high-temperature synthesis in system Al – SiO<sub>2</sub> – C by change of the sizes of particles silica contained a reagent and inclusion of additives bentonite, kaolin and technical alumina has been shown.

**Введение.** Понятие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) подразумевает процесс реализации экзотермической реакции в смесях химических элементов и соединений, в результате которого образуются ценные конденсированные продукты [1–3]. Характерной особенностью является то, что в ходе процесса практически отсутствует газовыделение и образуются конденсированные продукты.

Как технологический подход метод СВС по комплексу показателей превосходит традиционные методы синтеза с использованием высокотемпературных печей и имеет большие перспективы в промышленности современных огнеупорных и тугоплавких материалов и композитов. Поэтому комплексный научный подход позволит разработать теоретические и практические предпосылки промышленного производства огнеупорных и тугоплавких керамических материалов с использованием СВС.

В настоящее время в промышленности широко применяются огнеупорные материалы на основе муллита, корунда и карбида кремния. Использование процессов СВС при получении этих материалов позволяет существенно расширить сырьевую базу и снизить энергозатраты при их синтезе.

Получение композиции муллита и корунда с фазой карбида кремния возможно при прохождении СВС-процессов в смесях оксида кремния, углерода и металлического алюминия [4–9]:



С практической точки зрения с целью получения разнообразных огнеупорных продуктов различного назначения (футеровочные тепло- и огнезащитные материалы, огнеупоры) особое предпочтение получают смесевые СВС системы, содержащие в своем составе кремнезем (SiO<sub>2</sub>), поскольку этот материал составляет

основу большинства природных материалов и отходов стройиндустрии [10, 11].

Применяемый кремнезем может иметь различный гранулометрический состав, что оказывает заметное влияние на скорость протекания химических реакций. Особенно сильно это сказывается на скорости твердофазных реакций, к которым относится и самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Лимитирующим фактором скорости твердофазного химического взаимодействия является площадь и количество контактов частиц, которые тем выше, чем меньше размер частиц и больше удельная поверхность порошков реагентов. В то же время, количество контактов находится в обратной зависимости от количества инертной добавки, которая не участвует в реакции.

**Методы исследования.** В качестве кремнеземсодержащего компонента различного гранулометрического состава применялись кремнегель ( $S_{уд} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ), аморфный кремнезем ( $S_{уд} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$ ), кварцевый песок фракций: 0,63–0,50; 0,50–0,25; 0,25–0,10 и 0,10–0,0 мм.

Добавки для оценки влияния на параметры СВС и свойства получаемого материала, выбирались из ряда: бентонит, каолин, технический глинозем, – и вводились в количестве 5 и 10 %.

Компоненты тщательно перемешивались. Опытные образцы готовились методом полусухого прессования при давлении 40 МПа, в качестве связки применялся раствор ПВС. Для иницирования СВС-процесса образцы устанавливались в нагретую до 900°C печь. После прогрева образца наблюдалось прохождение фронта горения, сопровождающегося ярким свечением. При этом фиксировалось время, за которое фронт горения перемещается на определенное расстояние, на основании этих данных и производился расчет скорости горения.

Продукты синтеза изучались с помощью рентгенофазового, электронно-микроскопического и элементного анализа. Электронно-микроскопический и химический анализ производились на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического

анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе ДРОН-3, расшифровка дифрактограмм выполнена с использованием картотеки JCPDS. Физико-химические свойства образцов (пористость, кажущаяся плотность, водопоглощение и др.) определялись по стандартным методикам.

**Результаты и обсуждение.** Выполненные измерения скорости распространения фронта горения по образцу после инициирования процесса синтеза показали, что при уменьшении размера частиц кремнеземсодержащего компонента возрастает интенсивность реакционного взаимодействия. Это выражается в увеличении скорости реакции в системе и яркости свечения образца при прохождении СВС. Аморфный кремнезем дает скорости горения порядка 5–10 мм/с. При использовании кремнегеля реакция приобретает характер взрыва, из-за высоких (около 20–30 мм/с) скоростей горения происходит полное разрушение образца. При использовании разных фракций кварцевого песка скорость распространения горения замедляется при увеличении размеров частиц фракции, что видно на гистограмме, приведенной на рис. 1.

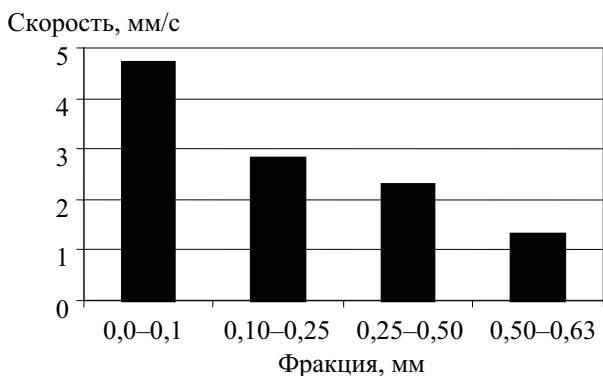


Рис. 1. Зависимость скорости горения от фракционного состава кварцевого песка

Это объясняется тем, что при реакции синтеза в данной системе образуется расплав алюминия, в котором растворяются зерна кремнезема с последующим восстановлением последнего и образованием кремния и оксида алюминия. В соответствии с этим, чем меньше размер частиц кремнезема, тем быстрее происходит растворение его в расплаве, кроме того, на поверхности больших частиц кремнезема образуется оболочка из оксида алюминия и карбида кремния, которая препятствует проникновению расплава алюминия к кремнезему и реакция тормозится. Данные положения подтверждаются исследованиями микроструктуры материалов, проведенными на сканирующем электронном микроскопе (рис. 2).

Как видно на снимках, при больших размерах частиц (фракция 0,50–0,63) наблюдается структура, состоящая из оплавленных зерен

кварца с заполнением промежутков аморфной массой, которая состоит в основном из оксида алюминия и твердого раствора на основе кремния и алюминия, а также некоторого количества кремнезема и углерода в виде растекшихся капель застывшего расплава. На поверхности капель заметно образование мелкокристаллической структуры, что позволяет сделать вывод о том, что реакции идут посредством растворения компонентов в расплаве и последующим протеканием экзотермических реакций синтеза. При небольших размерах частиц кварца (фракция 0,0–0,1) образуется более однородная пористая структура. В этом случае кремнезем полностью подвергается преобразованию в ходе химических процессов.

Структура образцов, полученных при использовании аморфного кремнезема и кремнегеля, представлена на рис. 3, в общем сходна со структурой, образующейся при малых размерах частиц кварца, однако имеются и отличия. В частности, в структурах, полученных с использованием аморфного кремнезема, отмечается наличие волокнистых образований карбида кремния и корунда, а структура, получаемая при использовании кремнегеля, характеризуется весьма развитой пористостью и малыми размерами пор.

Таким образом, при использовании кремнеземсодержащих компонентов с различными размерами частиц наблюдаются изменения не только скорости горения смесей, но и структуры образцов, полученных после завершения процессов СВС.

Управление скоростью СВС-процесса необходимо для предотвращения разрушения образцов. Замедление СВС и создание условий для релаксации возникающих напряжений составляет одну из главных задач получения изделий прямым синтезом. С этой целью проводились исследования влияния ряда добавок: бентонита, каолина, технического глинозема. Добавки вводились в количестве 5 и 10%, а для смесей, содержащих кремнегель, до 50%.

При введении бентонита, каолина и технического глинозема происходит уменьшение числа контактов, эффективной контактной площади и концентрации реакционноспособных частиц в системе, за счет этого интенсивность химического взаимодействия между компонентами и, соответственно, скорость процесса снижаются. Добавки каолина и бентонита при прохождении СВС-процесса образуют жидкую фазу, которая дает возможность перемещения кристаллических блоков в структуре, что способствует релаксации напряжений. Одновременно расплав заполняет поры, благодаря чему снижается пористость материала. Технический глинозем действует как инертный разбавитель, не образующий жидкую фазу.

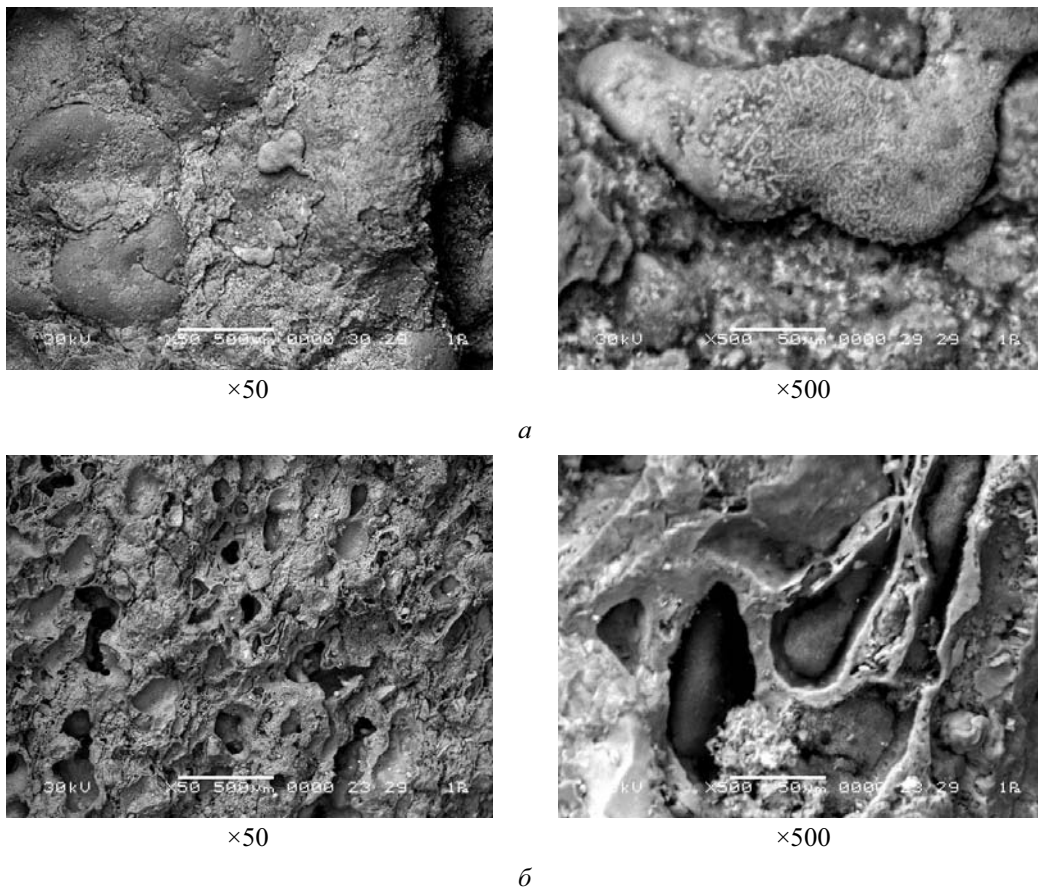


Рис. 2. Электронная микроскопия образцов при различных размерах частиц кварцевого песка:  
*а* – фракция 0,50–0,63; *б* – фракция 0,0–0,1

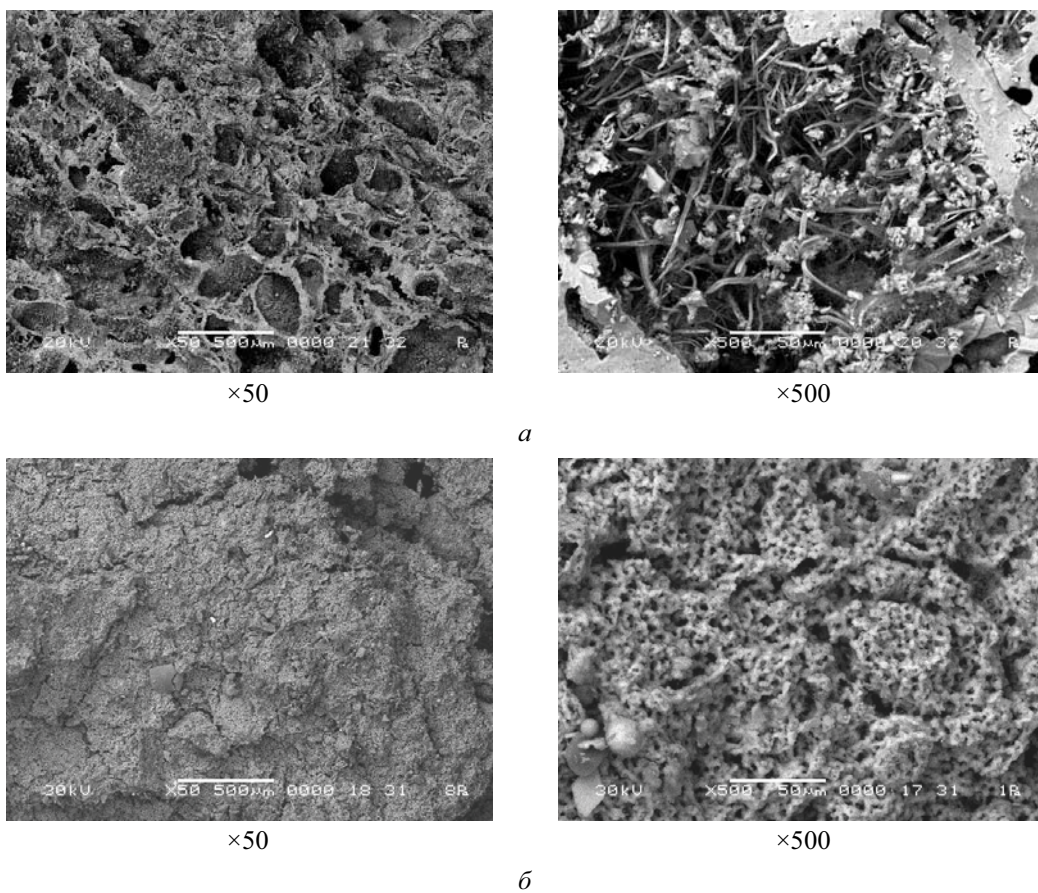


Рис. 3. Электронная микроскопия образцов: *а* – аморфный кремнезем; *б* – кремнегель



Актуальность регулирования скорости СВС с применением в качестве кремнеземсодержащего компонента молотого кварцевого песка ( $S_{уд} = 500 \text{ см}^2/\text{г}$ ) обусловлена прежде всего тем, что при прохождении волны экзотермических реакций в образце без добавок из-за довольно высокой скорости процесса горения (4–6 мм/с) происходит растрескивание образцов, что объясняется возникающими при быстром нагревании напряжениями, а также резким увеличением давления газов, образующихся при сгорании некоторого количества сажи и испарения легкоплавких примесей. Кроме того, кварц подвержен полиморфным превращениям с изменением объема, что также способствует возникновению трещин.

Исследования показали, что при введении бентонита, каолина и технического глинозема возможно получение образцов материала практически без трещин. Важным показателем эффективности добавок в данном случае может служить скорость движения волны синтеза, которая тем меньше, чем эффективнее действие инертной добавки.

Проведенные измерения скорости горения смесей с использованием добавок показали ее снижение по сравнению с образцами без добавок, при этом количественные показатели зависят не только от количества, но и от вида добавки. Данные измерения скорости приведены на рис. 4. Как видно из графической зависимости, при введении в смесь бентонита в количестве 10% скорость горения замедляется в 1,4 раза, а добавка технического глинозема позволяет уменьшить скорость в 2,6 раза.

Во время исследований также установлено, что с увеличением содержания добавки кажущаяся плотность возрастает (рис. 5), а пористость полученных материалов снижается (рис. 6), при этом, как и в случае измерения скорости, наиболее сильное снижение пористости наблюдается при введении технического глинозема, наименьшее – бентонита.

Таким образом, по возрастанию степени влияния на скорость горения пористость и кажущуюся плотность добавки можно расположить в ряд: бентонит – каолин – технический глинозем.

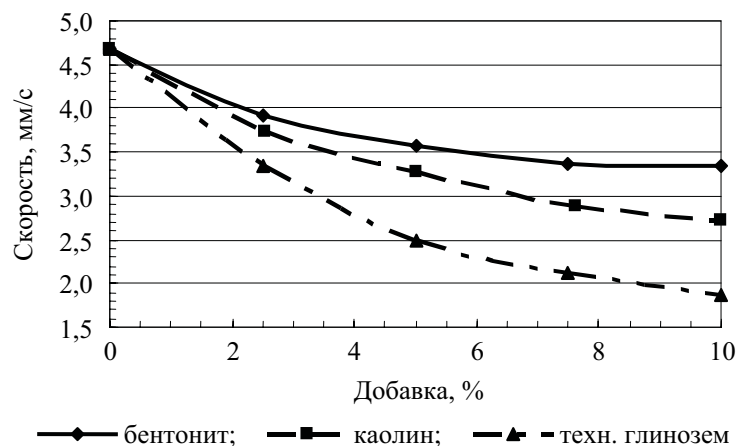


Рис. 4. Зависимость скорости горения от вида и количества добавки

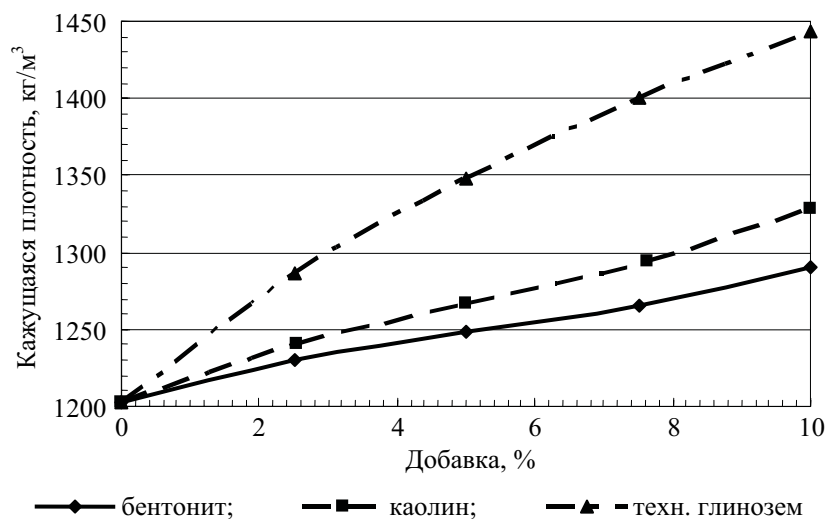


Рис. 5. Зависимость кажущейся плотности образцов от вида и количества добавки

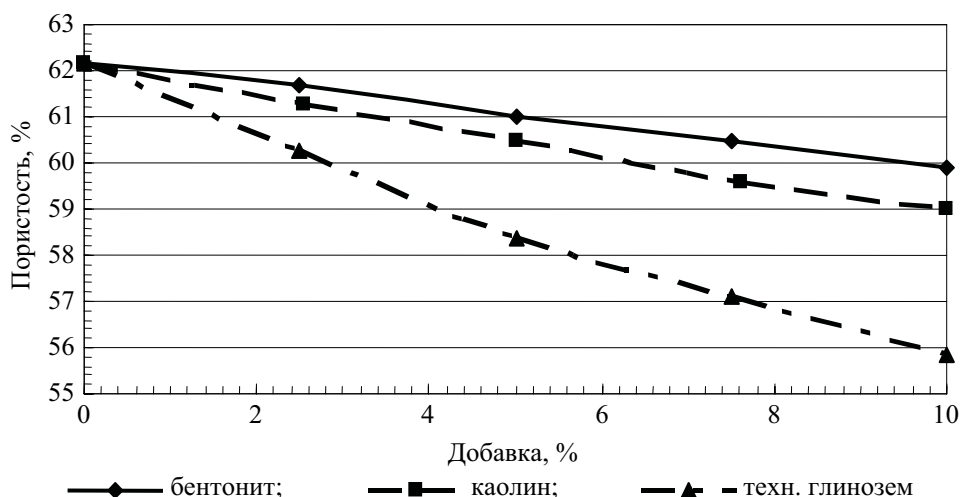


Рис. 6. Зависимость пористости образцов от вида и количества добавки

Этот факт, возможно, связан с декомпозицией глинистой составляющей (каолинита и монтмориллонита) в волне СВЧ на  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  с последующим экзотермическим взаимодействием  $SiO_2$  с алюминием и образованием  $Al_2O_3$  и  $Si$ . Можно заключить, что при использовании глинистых минералов они участвуют в процессах синтеза, несколько снижая эффект от разбавления исходных реагентов. Добавка глинозема, вероятно, не принимает участия в процессах синтеза, и наиболее эффективно снижает скорость горения. Изменения пористости и плотности материалов можно объяснить тем, что в случае глинистых добавок результирующий объем продуктов меньше, чем реагентов, и это приводит к образованию дополнительной пористости.

При проведении СВЧ с использованием кремнегеля без добавок, как отмечалось выше, образцы разрушаются из-за высоких термомеханических напряжений, связанных с очень резким подъемом температуры (примерно  $2000\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ ) в результате реакционного взаимодействия – и измерение пористости и плотности затруднено. Введение добавок бентонита, каолина и технического глинозема в количестве 5 и 10% не привело к положительному результату. Поэтому была предпринята попытка введения до 50% технического глинозема с шагом 10%. При 40%-ном содержании глинозема интенсивность процесса падает настолько, что образцы разрушаются лишь частично, а положительный результат был получен только при 50%-ном содержании глинозема, образцы не разрушались и обладали достаточной механической прочностью. Однако введение такого количества глинозема экономически нецелесообразно, поэтому использование кремнегеля оправдано только в случае необходимости получения порошков, так как малая прочность образующегося СВЧ-материала снижает затраты на его дезинтеграцию. Кроме того, из-за вы-

соких скоростей нагрева компонентов и охлаждения продуктов синтеза процессы агрегации и спекания частиц СВЧ-материала не успевают пройти, поэтому становится возможным образование наноразмерных структур при определенных условиях.

Использование аморфного химически чистого кремнезема ( $S_{уд} = 1\text{ м}^2/\text{г}$ ) в качестве кремнеземсодержащего компонента при СВЧ в исследуемой системе позволило получить образцы без видимых трещин, однако их пористость довольно высока. Для снижения пористости образцов в исходный состав вводилась добавка бентонита. Проведенные измерения свойств образцов выявили, что введение в состав 5% бентонита снижает пористость образцов на 8%, а плотность увеличивается на 28%.

Таким образом, исследования показали, что управление процессом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза возможно не только путем изменения дисперсности кремнеземсодержащего компонента, но и введением в исходную сырьевую композицию добавок.

**Заключение.** В результате проведенных исследований была показана возможность управления скоростью горения, структурой и свойствами продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе  $Al - SiO_2 - C$  путем изменения размеров частиц кремнеземсодержащего реагента и введения добавок бентонита, каолина и технического глинозема. Установлена зависимость структуры от вида кремнеземсодержащего компонента и фракционного состава кварцевого песка, а также рассмотрены особенности формирования структуры СВЧ-продукта. Изучение физико-химических свойств продуктов горения в зависимости от вида и количества добавки показало, что по возрастанию степени влияния на скорость горения пористость и кажущуюся плотность добавки можно расположить в ряд: бентонит – каолин – технический глинозем.

## Литература

1. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов [и др.]; под общ. ред. Е. А. Левашова. – М.: Бинум, 1999. – 176 с.
2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / А. Е. Сычев [и др.]; под общ. ред. А. Е. Сычева. – Черноголовка: Территория, 2001. – 432 с.
3. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 224 с.
4. Активированное горение системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al} - \text{C}$  и синтез композиционных порошков  $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$  / Л. Г. Абовян [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2000. – № 2. – С. 51–55.
5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов для защиты фурм доменных печей / М. Д. Нерсисян [и др.]. – Черноголовка, 1985. – 26 с.
6. Горение оксидных систем на основе кварца, модифицированного органическими соединениями при механохимической обработке / Г. И. Ксандопуло [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2002. – № 1. – С. 61–67.
7. Yamada, Osamu. Self-propagating high-temperature synthesis of SiC / Osamu Yamada // J. Mater. Res. – 1996 – Vol. 1, № 2. – P. 275.
8. Синтез муллитового покрытия при локальном нагреве / Л. Б. Первухин [и др.] // Новые огнеупоры. – 2007. – № 1. – С. 45–47.
9. Characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$  composite powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis process and its sintering behavior / J. H. Lee [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2000. – Vol. 35. – P. 945–954.
10. Новые огнеупорные и теплоизоляционные материалы и технологии их производства / В. С. Владимиров [и др.] // Новые огнеупоры. – 2002. – № 1. – С. 81–89.
11. Огнеупорные изделия, материалы и сырье: справ. изд. / А. К. Карклит [и др.]; под общ. ред. А. К. Карклита. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgia, 1990. – 416 с.