

УДК 541.053: 546.669

Р.Г.АБДУЛКАРИМОВА

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Исследована возможность получения многокомпонентных огнеупорных композиционных материалов на основе кварцсодержащего сырья методом фильтрационного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в токе азота. Изучено влияние предварительной механохимической обработки (МХО) и углерод-, азотсодержащих добавок к исходной шихтовой смеси на параметры СВС. Установлено образование наноразмерных частиц на поверхности модифицированного при МХО кварца. Показано, что комплексное использование МХО и углерод-, азотсодержащих модификаторов эффективно для синтеза карбид-, нитридсодержащих композитов в режиме фильтрационного горения при невысоких давлениях.

Под фильтрационным горением понимают распространение волны экзотермического превращения в пористой среде при фильтрации газа. Фильтрационное горение в системах твердое - газ является одним из основных вариантов получения композиций и материалов с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1,2]. Синтез осуществляется, как правило, в проточной атмосфере с направленным истечением (фильтрацией) газа через реагирующую порошковую смесь различной плотности. Подготовка материала, плотность заготовки и режимы фильтрации существенно влияют на параметры горения и конечные продукты синтеза [3]. Наиболее значительная роль фильтрационного горения отводится при получении нитридной керамики или композиционных систем с высокодисперсной (наноразмерной) составляющей нитридных и карбидных соединений в целевом продукте, обеспечивающих направленное формирование функциональных свойств изделия [4].

При невысоких давлениях фильтрация газа-реагента из окружающей атмосферы к фронту горения происходит по порам вещества из-за разности давлений, возникающей между окружающей атмосферой и зоной горения, где имеет место поглощение газа-реагента. В таком случае фильтрационное горение действует как химический насос, закачивающий газ в зону горения. Эффект усиливается, если синтез проводить на образцах с закрытой (бронированной) боковой поверхностью. При этом особое внимание уделяется созданию условий горения в сверхдиабатическом режиме, обеспечивающем эффектив-

ное повышение температуры в зоне горения и оптимальную реализацию исходных компонентов [3].

Один из способов, позволяющий воздействовать на макрокинетические параметры процесса горения и регулировать массоперенос в химических гетерогенных реакциях, протекающих при фильтрационном горении в режимах со сверхдиабатическим разогревом – это предварительная механохимическая обработка (МХО) порошковых смесей [5]. Насыщение поверхности частиц при МХО различными элементами, в частности, азотом и углеродом, увеличит объем нитридных и карбидных соединений наноразмерного масштаба в синтезируемом материале.

Задача настоящей работы состояла в том, чтобы, приняв во внимание всевозможные факторы, показать эффективность синтезаnanoструктурированных систем в режиме фильтрационного горения в условиях невысокого давления газа-реагента. Исследование проводилось на предварительно активированном кварце в присутствии модифицирующих добавок углерода (графит), углерод-, азотсодержащего компонента (ацетамид). МХО проводилась в планетарно-центрробежной мельнице при вариации модификаторов и времени воздействия. Синтез проводился в кварцевом реакторе, в атмосфере воздуха и в токе азота на формованных образцах, в помещенных в кварцевую трубку, открытую с обеих сторон, т.е. с бронированной поверхностью. Определяли изменения плотности и объема, а также фазовый состав синтезированного материала в зависимости от времени МХО.

Результаты изменения плотности и объема для образцов стехиометрического состава

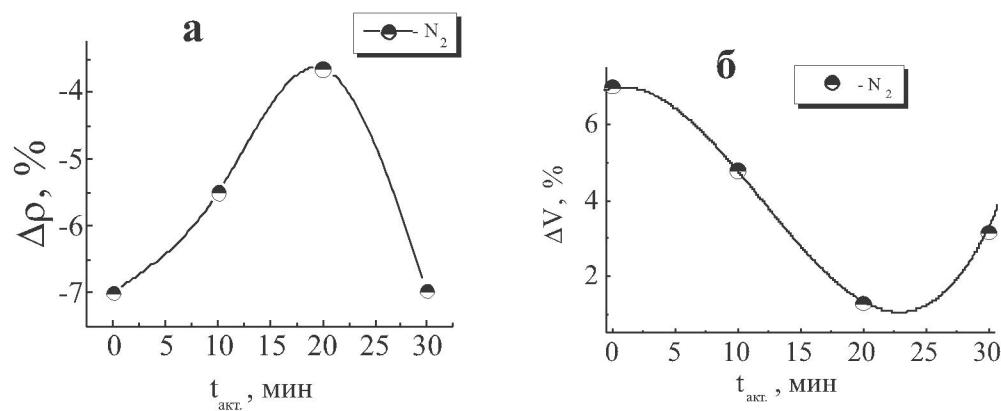


Рис. 1. Изменение плотности и объемный эффект СВС образцов ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) с бронированной поверхностью от времени предварительной активации кварца

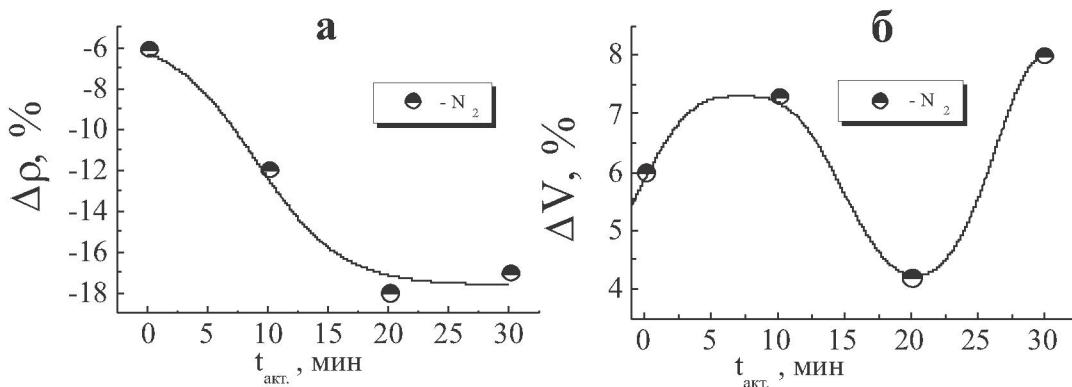


Рис. 2. Изменение плотности и объемный эффект СВС-образцов с бронированной поверхностью от времени предварительной активации смеси ($\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{CH}_3\text{CONH}_2$)

$\text{SiO}_2 + \text{Al}$, запрессованных в кварцевую трубку, представлены на рисунках 1 и 2. СВ-синтез образцов с бронированной боковой поверхностью проводился в атмосфере азота. Результаты исследований анализировались в зависимости от времени активации и наличия модифицирующих добавок, т.е. углерода и ацетамида. Кривая изменения плотности проходит через максимум, а кривая изменения объема (объемный эффект) – через минимум в точке, соответствующей времени активации 20 минут.

По данным весового анализа установлено, что с увеличением времени активации до 20 минут наблюдается возрастание массы образца после прохождения СВ-процесса, при этом его объем меняется незначительно. Обработка в планетарно-центрробежной мельнице образца того же состава в течение 30 минут приводит к снижению плотности и незначительному возрастанию объемного эффекта. Эти данные отражают

различную степень вовлечения азота среды в процесс синтеза.

Изменение плотности и объема для исходных и модифицированных образцов на основе кварца в результате механической обработки в присутствии углерода и ацетамида показаны на рисунке 2. Из представленных данных следует, что после СВС в зависимости от времени предварительной обработки плотность синтезированного образца уменьшается, а объемный эффект увеличивается за исключением образцов с 20-минутной активацией. После 20 минут активации изменение объема синтезируемых образцов составляет не более 4%.

Особенности наблюдавшихся изменений обусловлены спецификой состояния и структуры активированных и модифицированных частиц кварца, что наглядно следует из результатов электронно-микроскопического анализа (рисунок 3). После МХО кварца в присутствии ацетамида в

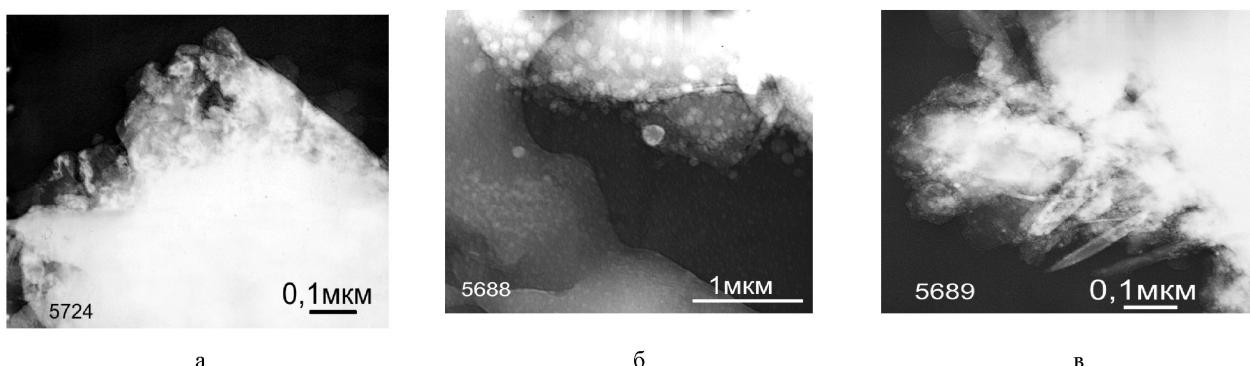


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки кварцевых частиц после МХО в течение 5 (а) и 10 (б, в) минут в присутствии 10 % CH_3CONH_2

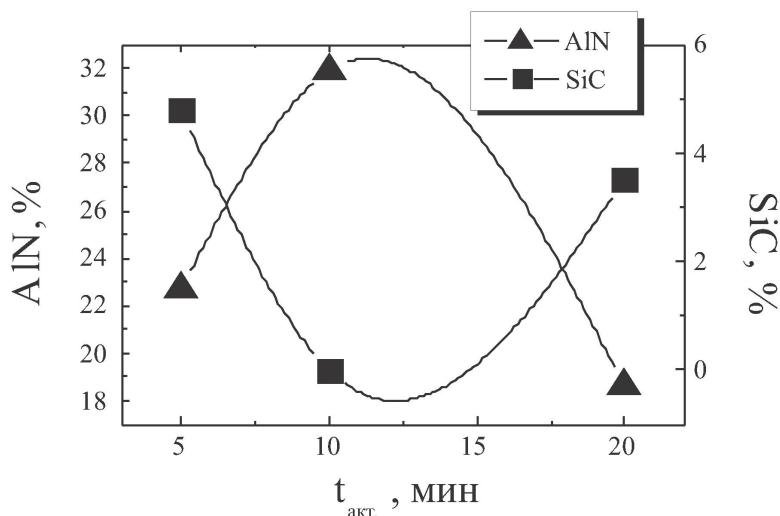


Рис. 4. Зависимости образования AlN и SiC от времени активации

образце многое изменяющихся под пучком электронов образований, вуалевых структур и «активных» частиц. С увеличением продолжительности обработки кварца с ацетамидом частицы становятся крупнее и плотнее и более чувствительны к воздействию электронного пучка. Это свидетельствует о состоянии высокой активности модифицированного кварца. На поверхности также формируются «игольчатые» образования.

Наноразмерные структурные изменения на поверхности модифицированных при МХО частиц кварца играют существенную роль при последующем СВС в режиме фильтрационного горения в атмосфере азота.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что кроме корунда и восстановленного кремния в продуктах синтеза присутствуют нитрид алюминия и карбид кремния, количество которых зависит от времени МХО. Установлено, что концентрация нитрида алюминия в продук-

тах СВС практически прямо пропорционально количеству азота, введенного при механохимическом модифицировании кварца. Образование карбида кремния обусловлено наличием в исследуемых системах углерода, который вносился в виде графита и в результате деструкции ацетамида при предварительной МХО. Содержание карбида кремния уменьшается с увеличением содержания вводимого ацетамида, тогда как содержание нитрида алюминия увеличивается. Это можно рассматривать как следствие того, что реакции образования нитрида и карбидообразования являются конкурирующими. Такое предположение подтверждается результатами, представленными на рисунке 4.

Установлено, что максимальное содержание нитрида алюминия (32%) и минимальное содержание карбида кремния приходится на время активации шихты, равное 10 минутам. МХО в течение 20 минут приводит к снижению концент-

рации нитрида алюминия в 1,7 раз, а содержание карбida кремния при этом возросло в продуктах реакции до 3,5%.

Таким образом, показана эффективность использования углеродных и азотсодержащих модификаторов для синтеза нитрид-, карбидсодержащих композитов в режиме фильтрационного горения при низких давлениях. Определены наиболее оптимальные режимы предварительной механохимической обработки шихтовой смеси на основе кварца, обеспечивающие полноту прохождения реакции при последующем фильтрационном горении в атмосфере азота. Установлено время предварительной активации способствующего образованию максимального количества нитридов и карбидов в продуктах СВС. Определены зависимости изменения плотности и объема синтезированных образцов в зависимости от подготовки и условий проведения синтеза, что является основополагающим при разработке технологических режимов получения композиционных материалов с заданной структурой и свойствами

ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А.П., Мержанов А.Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований. Новосибирск.: Наука. 1988.

2. Мукасъян А.С., Мартыненко А.Р., Боровинская И.П., Блинов М.Ю. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте //Физика горения и взрыва,1986. Т.22. №5. С.43-49

3. Амосов А.Н., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов // Под научной редакцией Е.Н. Анцифирова. М.: Машиностроение. 2007. 567 с.

4. Смирнов К.Л., Боровинская И.П. Особенности формирования структуры сиалоновой керамики, синтезируемой при фильтрационном горении в газообразном азоте // Известия ВУЗов, Цветная металлургия. 2002. №4. С.56-60.

5. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов // Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. 1986. 304 с.

Резюме

Азот тогында фильтрациялы өздігінен таралатын жогары температуралық синтез (ӨЖС) әдісімен кварц-курамды шикізат негізінде көпкомпонентті отқа төзімді композициялық материалдар алу мүмкіндігі зерттелінді. Бастапқы шихталық қоспаның ӨЖС параметрлеріне алдын ала механохимиялық өндеудің және көміртек пен азот қурамды қоспалардың өсері карастырылды. МХӘ түрлендірілген кварцтың бетіндегі наноөлшемді бөлшектердің түзілуі анықталынды. МХӘ және көміртек пен азот қурамды түрлендіргіштердің кешенді қолдану тәмен қысымда фильтрациялық жану тәртібінде карбид пен нитрид құрамды композиттердің синтезі үшін тиімділігі көрсетілді.