

## ГОРЕНИЕ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КВАРЦА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Г. И. Ксандопуло, Н. Н. Мофа, Т. А. Кетегенов, О. В. Червякова,  
О. А. Тюменцева

Институт проблем горения, 480012 Алматы, Казахстан, icp@nursat.kz

Приведены результаты исследования горения системы  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$  стехиометрического состава после механохимической обработки в мельницах-активаторах двух типов: с преобладающим силовым воздействием на сдвиг и сдвиг + динамическое сжатие. Показано, что различие энергетического состояния материала после обработки при разных режимах силового воздействия, а также использование модифицирующих органических добавок существенно изменяют температуру воспламенения и горения смесей. Модификация поверхности частиц кварца при механохимической обработке в присутствии бутанола или полистирола и алюминия интенсифицирует процесс горения, одновременно обеспечивая более полное протекание окислительно-восстановительной реакции.

При диспергировании кварца в измельчительных аппаратах происходит глубокая перестройка его микроструктуры. В процессе измельчения не только увеличивается площадь поверхности частиц, но и изменяется состояние поверхностных слоев, накапливаются дефекты (вакансии, дислокации, дисклинации) в объеме, а по месту разрыва связей при разрушении образуются различные реакционные центры [1]. При механической обработке смесей порошков, содержащих как неорганические, так и органические соединения, в области контакта частиц разнородных материалов давление достигает  $10^9$  Па. В результате этого скорость диффузии возрастает на несколько порядков и поверхностные слои частиц насыщаются атомами другого элемента, а также образуются новые химические соединения. Результатом такого взаимодействия является модификация поверхности частиц до более активного состояния или капсулирование их в оболочки из новых соединений [2]. Направленное изменение структуры и состояния поверхности частиц порошковых материалов имеет большое значение при получении из них новых соединений в процессе технологического горения.

Известно [3], что термодинамика и кинетика окислительно-восстановительных реакций зависят от дисперсности порошков, причем максимальная скорость реакции наблюдается при определенном размере частиц реагентов. Это обусловлено тем, что реакции начинаются

на поверхности частиц, поэтому оптимальный контакт реагентов и состояние поверхностных слоев взаимодействующих частиц будут определять скорость и полноту развития процесса. В результате измельчения компонентов смеси достигаются оптимальная дисперсность материала и более реакционноспособное состояние поверхности.

В работе [4] показано, что после механической обработки кварцсодержащих смесей снижается температура самовоспламенения образцов при одновременном уменьшении количества необходимого для развития реакции восстановителя. Впервые эффективность предварительной механической активации оксидных материалов при получении из них различных соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) была показана авторами работ [5, 6].

Чтобы связать термодинамические характеристики процесса СВС с состоянием активированного материала, необходимо дать оценку степени активации вещества. Традиционно таким показателем является запасенная энергия деформированного материала, которая оценивается посредством термографического и калориметрического методов. Освобождаемая в процессе нагрева образца энергия, запасенная при механической активации, связана, прежде всего, с поверхностными и объемными дефектами частиц и является обобщенным показателем состояния материала. Однако различные

типы дефектов на поверхности частицы и в ее объеме по-разному влияют на процесс химического взаимодействия частиц.

Дилатометрический анализ является одним из наиболее чувствительных методов исследования состояния материала. Коэффициент термического расширения и другие теплофизические характеристики вещества существенно зависят от изменений фононной и электронной подсистем кристаллической решетки твердого тела. Дефекты, накопленные материалом при механическом воздействии, изменяют спектр фононных колебаний и электронную плотность в дефектных участках кристаллической решетки. Оба указанных фактора изменяют прочность связи элементов структуры, что отражается на интенсивности теплового расширения образца. Сопоставляя результаты дилатометрических измерений (изменение размеров образца с температурой:  $\Delta L/L = f(T)$ ) до и после механической активации исследуемого материала, можно оценить степень активации порошковой смеси. В настоящей работе дилатометрический анализ проводился на автоматическом самопишущем дилатометре с программным управлением фирмы «ORTON».

Процесс горения предварительно активированных материалов изучался на образцах  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$  стехиометрического состава. Кварц и его смеси с алюминием подвергали механической активации в мельницах двух типов: центробежной и планетарно-центробежной — при одинаковом соотношении масс порошка и мелющих шаров. В центробежной мельнице смещение мелющих шаров ограничено и силовое воздействие на обрабатываемый порошок сводилось в основном к истиранию, т. е. материал подвергался сдвиговой деформации. В планетарно-центробежной мельнице со свободным движением шаров под действием центробежной силы измельчаемый порошок подвергался действию удара и трения, т. е. деформациям на сжатие и сдвиг. Из-за различия схем силового воздействия структурные изменения в частицах, измельчаемых в той и другой мельнице, должны быть разными. Анализ дилатометрических кривых показал, что активированное состояние материала, обработанного в центробежной и планетарно-центробежной мельницах, существенно различается даже при одинаковом значении запасенной энергии, измеренной термографическим методом.

Дилатометрические кривые кварца имеют

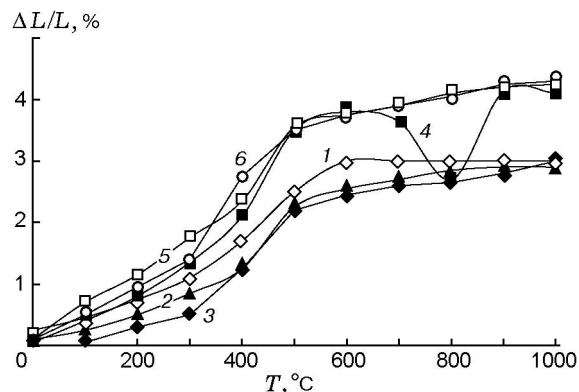


Рис. 1. Дилатометрические кривые кварца в исходном состоянии (1) и активированного в центробежной мельнице в течение 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30 мин (6)

специфический вид и состоят из трех участков с различными коэффициентами линейного термического разложения. Нагрев проводился до температуры  $1000^\circ\text{C}$ . Первый участок кривой описывает расширение  $\alpha$ -кварца, третий —  $\beta$ -кварца, а второй участок кривой с коэффициентом линейного термического расширения, значительно превышающим два других, соответствует состоянию подготовки перехода  $\alpha \rightarrow \beta$ , для которого характерно ослабление связей, что предопределяет перестройку тригональной решетки в гексагональную. На рис. 1 представлены дилатометрические кривые кварца в исходном и активированном состояниях при разном времени активации в центробежной мельнице. При времени измельчения до 12 мин степень расширения кварца, особенно в третьем температурном периоде (выше  $500^\circ\text{C}$ ), снижается и, наоборот, повышается для кварца, активированного в течение 20 и более минут, по сравнению с образцами в исходном состоянии. Особый интерес представляют результаты, полученные после механической обработки в течение  $13 \div 18$  мин. При  $T > 500^\circ\text{C}$  наблюдается периодичность смены состояний «расширение  $\leftrightarrow$  сжатие». При повторном нагреве этого образца кривая теплового расширения становится плавной и занимает промежуточное положение между минимумами и максимумами дилатометрической кривой активированного (15 мин) кварца. Таким образом, при обработке кварца в центробежной мельнице в течение  $13 \div 18$  мин, по-видимому, формируется дефектная структура, свойственная материалу,

Таблица 1

## Фазовый состав продуктов синтеза

Состав шихты	Температура печи, °С	SiO <sub>2</sub> , %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2SiO <sub>2</sub> , %	РАФ, %	Si, %
Неактивированный SiO <sub>2</sub> + 37,5 % Al	670	37	12	7	31	13
Активированный в центробежной мельнице SiO <sub>2</sub> + 37,5 % Al	630	33	12	5	35	15
	850	19	27	15	20	19
Активированный в планетарной мельнице SiO <sub>2</sub> + 37,5 % Al	570	33	18	19	13	17
	850	10	16	22	28	24
	1000	5	19	11	30	35
Активированный в планетарной мельнице SiO <sub>2</sub> + 30 % Al + 20 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	15	25	19	24	17

Примечание. РАФ — рентгеноаморфная фаза.

активированному в течение меньшего и большего времени. Поэтому ход кривой  $\Delta L/L = f(T)$  колеблется между этими двумя состояниями. После измельчения кварца в планетарно-центробежной мельнице, как было показано в [4], происходит только снижение интенсивности и степени теплового расширения. При этом наиболее сильное изменение хода кривой наблюдается после 20 мин активации.

Итак, в центробежной мельнице интенсивнее идут процессы измельчения и аморфизации поверхностных слоев частиц SiO<sub>2</sub>, а в планетарно-центробежной более значительны объемные изменения в структуре частиц. Следует ожидать, что указанные различия внесут свои особенности в развитие процесса СВС при использовании активированного кварца в качестве исходного реагента.

Рассмотренные закономерности свойственны именно кварцу. Для оксидов железа и алюминия, активированных обоими способами, наблюдается только повышение коэффициента линейного термического расширения со временем активации. Известно [1], что для этих материалов обработка в центробежной и планетарно-центробежной мельницах происходит с интенсивным уменьшением размера частиц, без существенной аморфизации их поверхности.

Эксперименты проводили с предварительно активированным кварцем и его смесью с алюминием стехиометрического состава. Определяли влияние времени активации на темпе-

ратуру самовоспламенения и горения, а также полноту реакции по фазовому составу продуктов синтеза при различных температурах в печи (табл. 1). После активации SiO<sub>2</sub> в центробежной и планетарно-центробежной мельницах температура печи, обеспечивающая самовоспламенение образцов, снижалась с 670 °С соответственно до 630 и 570 °С. В результате перемещения фронта горения вдоль образца из предварительно активированного материала увеличивалось содержание восстановленного кремния по сравнению с неактивированным кварцем. С повышением температуры подогрева печи до 850 °С доля восстановленного кремния в составе продуктов достигала 24 %. При дальнейшем увеличении температуры печи наблюдалось взрывное горение. Реакция начиналась в центре образца и интенсивно самоускорялась одновременно во все стороны к его поверхности. Это согласуется с результатами экспериментов [7], проводившихся также с системой SiO<sub>2</sub>+Al с предварительно активированным кварцем. Как и в работе [7], для стабилизации горения образца мы вводили в него до 20 % балласта (корунда). Температура самовоспламенения смеси повысилась до 700 °С. Количество кварца, не вступившего в реакцию, понизилось до 15 %, при этом было обнаружено 17 % восстановленного кремния, т. е. столько же, как и при горении смеси без балласта при температуре подогрева печи 570 °С (см. табл. 1). Температура горения образца с балластом (корундом) составила 1215 °С, а без

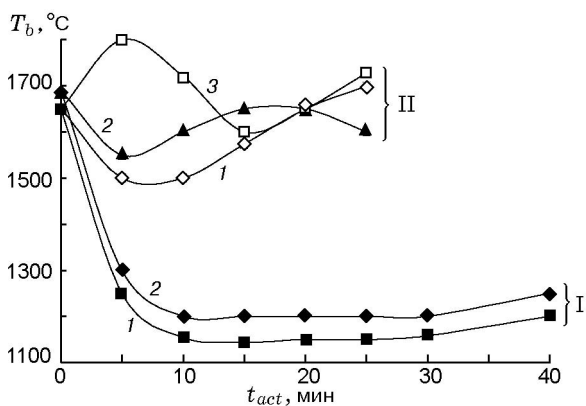


Рис. 2. Влияние времени активации  $\text{SiO}_2$  (1, 2) и смеси  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$  (3) в центробежной (I) и планетарно-центробежной (II) мельницах на температуру горения смеси  $\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al}$  при температуре печи 850 (1, 3) и 900 °C (2)

балласта — 1420 °C. Температуру горения ( $T_b$ ) определяли пирометром.

Результаты экспериментов с активированной смесью кварца с алюминием показали (рис. 2), что зависимости  $T_b(t_{act})$  для порошков, обработанных в центробежной и планетарно-центробежной мельницах, принципиально различаются. Синтез проводили при температурах печи 850 и 900 °C. Температура горения кварца после обработки его в центробежной мельнице ниже, чем для неактивированного кварца, а после обработки в планетарной мельнице — выше. С ростом времени активации в первом случае температура понижается, а во втором — повышается. Поэтому следует ожидать, что после обработки в планетарной мельнице восстановление кремния из кварца будет более полным (см. табл. 1). После совместной обработки кварца и алюминия в планетарной мельнице в течение 5 ÷ 10 мин температура горения смеси возрастает еще больше, но при более продолжительной активации температура горения снижается до уровня, соответствующего смеси только с активированным кварцем.

При введении спиртов в активируемый порошок состояние материала существенно меняется, что отражается и на развитии последующего горения кварца с алюминием. В случае, когда кварц обработан в центробежной мельнице в присутствии этилового спирта, температура горения смеси  $\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al}$  в печи, нагретой до 850 °C, выше, чем для материала, измельченного всухую. Максимальная

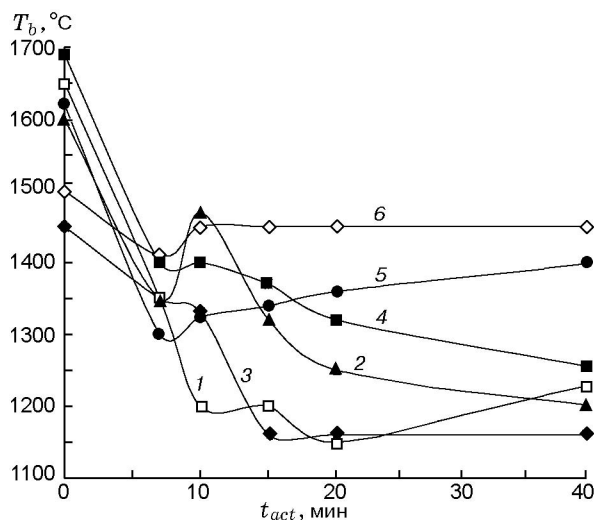


Рис. 3. Влияние времени активации кварца с модифицирующими добавками в центробежной мельнице на температуру горения смеси  $\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al}$ :

температура подогрева печи: 1–3 — 850 °C, 4–6 — 900 °C; 1–4 — активация при сухом помоле, 2, 5 — с использованием этанола, 3, 6 — бутанола

температура горения зафиксирована в опытах с кварцем, прошедшим 10-минутную механическую обработку. С увеличением времени активации температура горения снижается практически по экспоненте (рис. 3). Аналогичная зависимость наблюдается и для кварца, активированного в присутствии бутилового спирта, но в этом случае температура горения значительно ниже. При подогреве печи до 900 °C температура горения всех образцов повышается. Для кварца сухого помола закономерности ее изменения остаются прежними: температура горения уменьшается с увеличением времени помола. После активации в присутствии спиртов, наоборот, температура горения повышается с ростом времени обработки. В опытах с кварцем, активированным в бутиловом спирте, при температуре печи 900 °C зафиксирована наиболее высокая температура горения.

Как было показано выше, состояние кварца, активированного в планетарной мельнице, обеспечивает значительное повышение температуры горения. Обработка в присутствии спиртов в мельнице ударного действия, как и в центробежной мельнице, работающей на истирание, изменяет состояние частиц таким образом, что при температуре печи 850 °C температура горения алюминия с кварцем, активированным в этиловом спирте, повышается, а

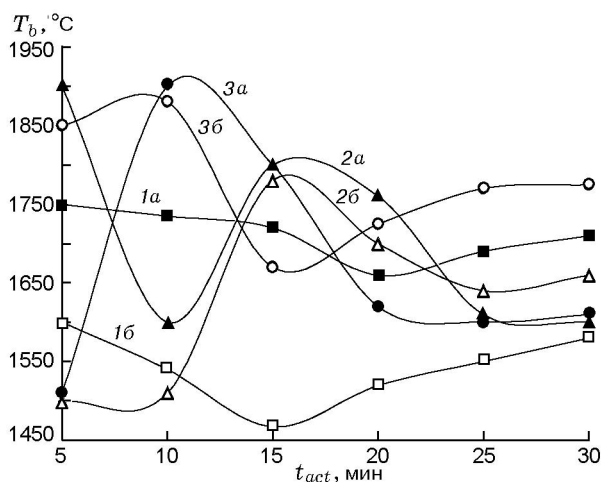


Рис. 4. Зависимость температуры горения от времени активации  $\text{SiO}_2$  и смеси  $\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$  в планетарно-центробежной мельнице в присутствии этанола (1a–3a) и бутанола (1б–3б) при температуре подогрева печи 850 (1, 3) и 900 °C (2)

в бутиловом, наоборот, понижается по сравнению с  $\text{SiO}_2$ , размолотым всухую (см. рис. 2). При температуре печи 900 °C интенсифицируется процесс горения кварца, активированного в бутиловом спирте. Зависимость температуры горения от времени обработки в планетарно-центробежной мельнице более сложная, чем на рис. 3. Предварительная механическая обработка кварца со спиртами в планетарной мельнице в течение 10 ÷ 15 мин, судя по температуре горения, вносит существенные изменения в процесс твердофазного синтеза (рис. 4). Более продолжительное время воздействия снижает температуру горения системы  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ . Совместный помол кварца с алюминием в присутствии этилового спирта в течение 5 ÷ 10 мин существенно повышает температуру горения по сравнению с кварцем сухого помола. Однако, чем продолжительнее обработка, тем ниже энергетические характеристики процесса. Использование бутилового спирта при размолке кварца с алюминием повышает температуру горения активированной смеси на 200 ÷ 250 °C.

Таким образом, спиртовые добавки при помолке кварца и кварца с алюминием не только выполняют роль поверхностно-активных веществ, способствующих диспергированию частиц, но и приводят к более значительным изменениям структуры и энергетического состояния материала, что проявляется в последую-

щем развитии процесса взаимодействия оксида кремния с алюминием.

Известно [1, 8], что кварц сильно аморфизуется при помолке. Кроме того, на поверхности частицы в аморфизированном слое образуются активные парамагнитные центры  $\bullet\text{Si} \equiv$  и  $\bullet\text{SiO} \equiv$ , которые, взаимодействуя с газовой средой, переходят в долгоживущие радикалы. Реакционные образования  $\bullet\text{SiO} \equiv$ , называемые  $E'$ -центрами, особенно активно взаимодействуют с углеводородами. Кроме свободных радикалов на поверхности измельченного кварца образуется множество парамагнитных центров хемосорбции. В результате взаимодействия этих центров с атмосферным газом, а также углеводородами на поверхности частиц в зависимости от среды обработки могут образовываться различные соединения. К примеру, известно [8], что измельчение в бутаноле приводит к формированию полимерных слоев. Как следует из результатов проведенных исследований, после обработки в планетарной мельнице (с преобладающим силовым воздействием на сжатие) влияние модификаторов на температуру и полноту окислительно-восстановительной реакции проявляется сильнее. Температура горения этих образцов превышает 1450 °C. Кроме того, наблюдается периодичность в изменении температуры горения в зависимости от времени активации (ее снижение после определенного времени обработки кварца сменяется повышением, и наоборот). Такая сложная зависимость может быть связана, согласно [9], с периодичностью накопления дефектов в объеме и на поверхности частицы кварца при его измельчении, а также с вероятным образованием металлорганических соединений с кремнием на разорванных связях  $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$ .

Полимеризация поверхности измельчаемого кварца интенсивнее идет в присутствии более сложных углеводородов, например полистирола [8]. Действительно, использование в качестве модифицирующих добавок глицерина и полистирола показало более эффективное преобразование структуры для последующего развития горения. При использовании этих углеводородов при активации кварца температура горения смеси  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$  стехиометрического состава снижается, так как часть тепла, по видимому, идет на разложение соединений, модифицирующих поверхность. Но при этом реакция протекает с более значительным восстановлением кремния (табл. 2).

Таблица 2

Температура горения и фазовый состав продуктов синтеза смеси алюминия с кварцем, активированным в течение 15 мин различными углеводородными модификаторами в планетарно-центрифужной мельнице

Углеводородная добавка	Температура горения, °С	SiO <sub>2</sub> , %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2SiO <sub>2</sub> , %	РАФ, %	Si, %
Этиловый спирт	1650	0,8	29	10	25	23
Бутиловый спирт	1400	1,5	27	2	15	26
Глицерин	1600	2,0	34	2	10	35
Полистирол	1350	4,0	32	10	17	40

Примечание. Температура печи 850 °С. РАФ — рентгеноаморфная фаза.

Основные результаты проведенных исследований можно сформулировать следующим образом.

1. Сухое измельчение кварца в мельницах-активаторах, работающих как на истирание с преобладанием сдвиговой деформации частиц, так и на удар с преобладанием деформации сжатия, значительно повышает его энергетический запас, который реализуется при последующем взаимодействии с алюминием. В результате механической активации снижается температура самовоспламенения смеси в печи и более полно идет процесс восстановления кремния.

2. Измельчение с деформацией частиц на сжатие обеспечивает более высокий запас энергии, которая реализуется в процессе горения кварца с алюминием, обеспечивая более высокую температуру волны горения. Продолжительное измельчение истиранием, наоборот, снижает температуру горения.

3. Добавки этилового и бутилового спиртов в диспергируемый кварц приводят к изменению состояния и структуры поверхностных слоев частиц. Об образовании соединений на поверхности диспергируемого в присутствии бутанола кварца свидетельствует, в частности, различный характер развития процесса горения при указанных температурах подогрева печи. При температуре печи 850 °С и ниже температура горения кварца снижается, а при 900 °С и выше — повышается. В первом случае часть тепла, возможно, уходит на разложение органических соединений с кварцем, а во втором случае продукты распада этих соединений уже сами принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях системы

SiO<sub>2</sub>+ Al, интенсифицируя этот процесс.

4. Наибольшее увеличение температуры горения активированного материала получено при механической обработке смеси SiO<sub>2</sub> + 37,5 % Al в спиртах и при оптимальном времени этой обработки. Изменение температуры горения предварительно активированной смеси связано с изменением скорости горения опытного образца с модифицированной структурой частиц.

Естественно ожидать, что органические соединения, образуемые на поверхности кварцевой частицы в процессе активации, содержат в себе алюминий. Проводимые в настоящее время исследования структуры механически обработанного кварца подтверждают это заключение. Результаты анализа структуры поверхностных слоев кварцевых частиц, модифицированных углеводородными соединениями с алюминием и без него, — предмет наших следующих сообщений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Аввакумов Е. Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
2. **Баланкин А. С., Колесников А. А.** Механическое легирование: Обзор // Новости науки и техники. Сер. Новые материалы, технология их производства и обработки. Вып. 9. М.: ВИНТИ, 1991.
3. **Мержанов А. Г., Каширенинов О. Е.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: состояние и перспективы. Аналитический обзор. М.: ВНИИцентр, 1987.
4. **Mofa N. N., Ketegenov T. A., Metaksa G. P.** Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic materials from mechanically activated

- materials // Chem. Phys. Rep. 1997. V. 16, N 5. P. 903–910.
5. **Александров В. В., Косова Н. В., Аввакумов Е. Г.** Исследование мехактивации на процесс СВС в системе  $PbO_2 + WO_2$  // Тезисы докл. на Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Кемерово, 1981. С. 102–103.
  6. **Косова Н. В., Александров В. В., Аввакумов Е. Г.** Способ получения молибдатов или титанатов стронция или свинца: А.с. № 927753. БИ. 1982. № 15.
  7. **Hida G. T., Liu I. J.** Elementary process in  $SiO_2-Al$  termite-type reaction activated and induced by mechanochemical treatment // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1988. V. 67, N 9. P. 1508.
  8. **Хайнике Т.** Трибохимия. М.: Мир, 1987.
  9. **Панин В. Е., Лихачев В. А., Гринев Ю. В.** Структурные уровни деформации твердых тел. Новосибирск: Наука, 1985.

*Поступила в редакцию 11/IX 2000 г.*

---