

## Features of Combustion in the Activated System SiO<sub>2</sub>–Al

T. A. KETEGENOV, O. A. TYUMENTSEVA, O. S. BAYRAKOVA and F. KH. URAKAEV

УДК 541.18.053:53.096 + 536.25

### Особенности горения механически активированной системы SiO<sub>2</sub>–Al

Т. А. КЕТЕГЕНОВ<sup>1</sup>, О. А. ТЮМЕНЦЕВА<sup>1</sup>, О. С. БАЙРАКОВА<sup>1</sup>, Ф. Х. УРАКАЕВ<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения Казахского национального университета им. Аль-Фараби, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы 480012 (Казахстан)

E-mail: icp@nursat.kz

<sup>2</sup>Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

#### Аннотация

Изучено влияние механической активации кварца (раздельной и совместной с алюминием) и абразивно-реакционного износа материала мелющих тел на индукционный период и температуру термитного процесса получения спеченных материалов на основе кварца.

#### ВВЕДЕНИЕ

Наметившийся рост промышленного и гражданского строительства требует создания не только новых материалов с широким комплексом физико-химических свойств, но и высокоэффективных технологий их производства. В первую очередь это относится к синтезу керамических изделий, традиционная технология получения которых характеризуется особыми требованиями к исходным сырьевым ресурсам и высокими энергозатратами на единицу продукции. В связи с этим решение проблем интенсификации отдельных технологических процессов и производства в целом и, в особенности, операций массоподготовки и термохимических процессов с участием твердой фазы приобретает актуальное значение.

Один из перспективных путей решения данной проблемы – это синтезирование материалов в режиме твердофазного горения, или самораспространяющийся высокотемпе-

ратурный синтез (СВС) [1, 2], ставший реальным технологическим приемом при получении целых классов неорганических соединений. В отличие от традиционных процессов спекания процессы СВС проходят за сравнительно малые промежутки времени, требуют существенно меньших затрат энергии, отличаются практически полным отсутствием отходов производства. В техническом плане синтез новых материалов в режиме СВС не требует сложных инженерных решений. С практической точки зрения при получении разнообразных продуктов строительного назначения особое предпочтение получают смесевые СВС-системы, содержащие в своем составе диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>), поскольку этот материал составляет основу большинства природных минералов и отходов строительной индустрии.

Ранее нами показана принципиальная возможность применения метода СВС в технологии получения керамических плиток многофункционального назначения, позволившая значительно сократить время термообработ-

ки с одновременным снижением температуры [3–5]. Там же рассмотрены закономерности формирования высокопрочных структур в системах на основе диоксида кремния. Однако проведенные расчеты не показали достаточной экономической эффективности предлагаемых технических решений из-за относительно высокой концентрации энергоносителя в исходной смеси реагентов и его цены на внутреннем и внешнем рынках. С целью повышения экономической привлекательности применения СВС необходимо проводить поиск рациональных путей дальнейшего совершенствования технологических операций подготовки сырьевых компонентов и процессов обжига.

Одним из факторов, влияющих на процессы твердофазного спекания и горения, является изменение реакционной способности тел под действием механической активации (МА), которой посвящена обширная группа исследовательских работ. Для практических целей представляет интерес получение на предварительном этапе подготовки материалов с повышенной реакционной способностью за счет запасенной механической энергии и ее дальнейшая реализация в последующих технологических операциях.

В данной работе рассмотрены особенности поведения диоксида кремния под действием МА в мельницах различного типа со стальной

фурнитурой мелющих тел в процессах спекания и алюминотермического горения. Такой выбор объекта исследования обусловлен как высокой абразивной способностью кварцевых частиц, так и известными данными о возможности участия материала мелющих тел в механохимических реакциях [6, 7].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах кварца (горный хрусталь, чистота по  $\text{SiO}_2$  99.8 %). Для МА использовали шаровую (ШМ) и трехбарabanную планетарно-центробежную (ПЦМ) мельницы, описанные в [8]. Степень измельчения образцов определяли методом тепловой десорбции аргона с дополнительным проведением дезагрегации [9]. Для определения возможных форм присутствия железа в частицах кварца активированный материал подвергали кислотному травлению по методике, описанной в [10], затем образцы исследовали традиционными методами анализа (электронная микроскопия, РФА, ЯГРС, ИК-спектроскопия). Препарирование образцов для исследования процессов горения проводили по методике, описанной в [11]. Температуру в профиле волны горения регистрировали шлейфовым осциллографом посредством вольфрам-ренийевой термопары, отличающейся высокой чувствительностью в исследуемом температурном интервале.

ТАБЛИЦА 1

Удельная поверхность и массовая доля железа в образцах кварца в зависимости от времени МА  $\tau$

| Тип мельницы | Время МА $\tau$ , мин | Удельная поверхность $S(\tau)$ , м <sup>2</sup> /г | Массовая доля железа, % |                 |           |
|--------------|-----------------------|--|-------------------------|-----------------|-----------|
|              |                       |  | Весовой метод           | После травления |           |
|              |                       |  |                         | Спектрография   | Микрозонд |
| ПЦМ          | 0                     | (~ 0.01)   | (0.06)                  | –               | –         |
|              | 5                     | 1.1/1*   | 1.43                    | 0.10            | –         |
|              | 10                    | 4.6/5.3*   | 2.68                    | 0.18            | 0.16      |
|              | 15                    | 2.7/6.8*   | 3.74                    | 0.24            | 0.23      |
|              | 30                    | 2.7/7.2*   | 3.90                    | 0.41            | 0.35      |
|              | 60                    | 2.7/7.2*   | 4.50                    | 0.52            | –         |
|              | 90                    | 2.7/7.2*   | 5.14                    | 0.64            | 0.40      |
| ШМ           | 120                   | 0.2/ –   | –                       | –               | –         |
|              | 180                   | 0.5/ –   | –                       | –               | –         |
|              | 300                   | 1.01/ –  | –                       | –               | –         |

\* Удельная поверхность после дезагрегации.

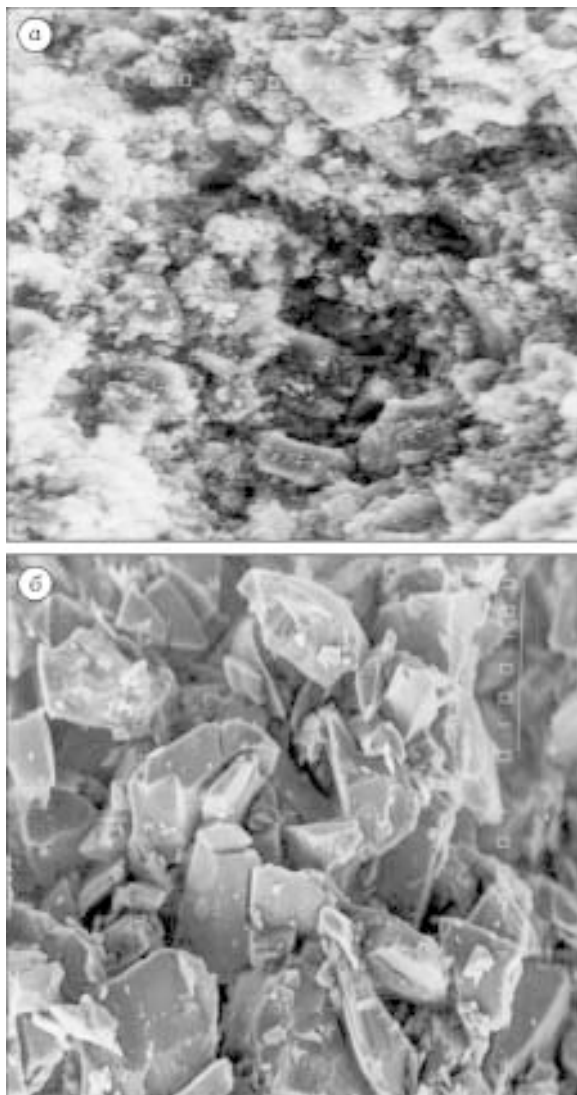


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки спеченных образцов после МА кварца в планетарно-центробежной (а) и шаровой (б) мельницах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные по изменению удельной поверхности и массовой доли же-

леза абразивного износа стального материала мелющих тел в зависимости от времени МА т.

Известно, что активность кварца в физических и химических процессах зависит не только от дисперсности материала, но и от его структурного и энергетического состояний [12]. Подтверждением вышесказанного могут служить данные по спеканию отмытых от железа образцов кварца с одинаковой удельной поверхностью, но подвергнутых МА в мельницах различного типа (рис. 1, см. табл. 1). На электронно-микроскопических фотографиях отчетливо видна разница в поведении материала после термической обработки. У механически активированных в ПЦМ образцов кварца частицы оплавлены и соединены между собой аморфной фазой. Структура образцов, подвергнутых МА в ШМ, представлена разрозненными осколочными фрагментами. Аналогичную зависимость можно наблюдать и по количеству кварца, перешедшего при температуре обжига ( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ) в тридимит-кристобалитную фазу (табл. 2). Такое поведение материала, согласно [12, 13], объясняется только ростом дефектности структуры и изменением энергетического состояния поверхностных слоев кварца, механически активированного в ПЦМ.

В то же время, исходя из размеров частиц железа абразивного износа стальных мелющих тел ПЦМ, нами теоретически и экспериментально доказано [8, 9, 14] образование силикатов железа на поверхности кварцевых частиц в процессе МА.

Данные о форме содержания железа получены методами ЯГРС и ИКС (рис. 2). Из данных ЯГРС следует, что в спектрах образцов (см. рис. 2, а), подвергнутых МА в ПЦМ,

ТАБЛИЦА 2

Степень полиморфных превращений кварца, механически активированного в шаровой и планетарно-центробежной мельницах

| Тип мельницы | Время МА, Время обжига, |     | Фазовый состав, % (по массе) |                        |
|--------------|-------------------------|-----|------------------------------|------------------------|
|              | мин                     | ч   | Кварц                        | Тридимит + кристобалит |
| ПЦМ          | 15                      | 60  | 48                           | 52                     |
| »            | 15                      | 120 | 35                           | 65                     |
| »            | 15                      | 180 | 30                           | 70                     |
| ШМ           | 100                     | 60  | 85                           | 15                     |
| »            | 100                     | 120 | 67                           | 33                     |
| »            | 100                     | 180 | 55                           | 45                     |

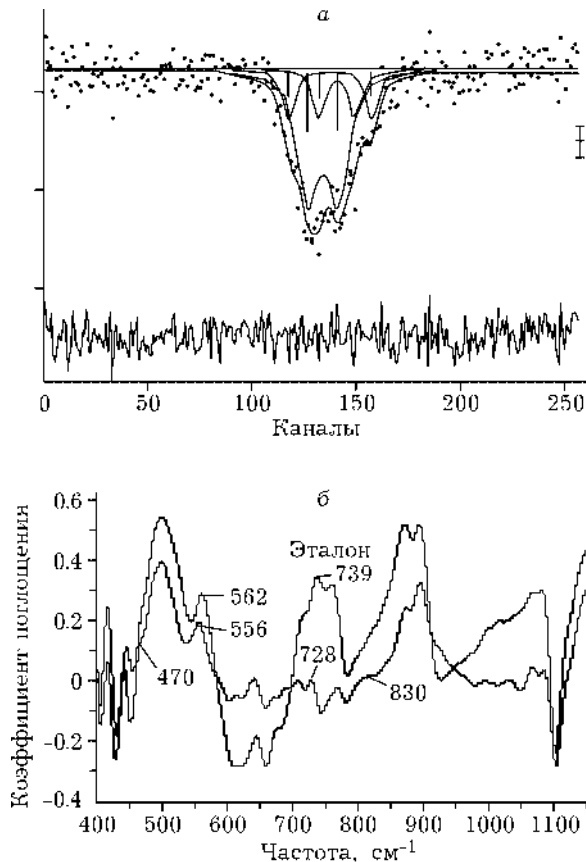


Рис. 2. Спектроскопия МА кварца: а – ядерная гамма-резонансная, время МА 90 мин; б – инфракрасная, время МА 10 мин.

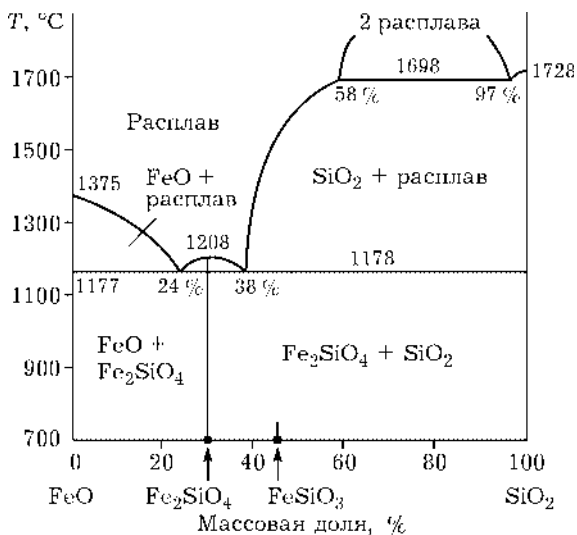


Рис. 3. Диаграмма состояния системы FeO-SiO<sub>2</sub> [21].

обнаруживаются дополнительные линии, свидетельствующие об изменении характера связи атомов железа с окружением. Внутренняя часть спектра описывается квадрупольным дублетом, параметры сверхтонких взаимодей-

ствий которого указывают на то, что железо занимает две неэквивалентные позиции в решетке кварца. Согласно [15, 16], такое свойство ионов железа на поверхности кварца можно объяснить только образованием силикатов железа. Косвенным образом подтверждают образование силикатов железа и данные ИКС исходных и механически активированных образцов кварца (см. рис. 2, б). Отличий по полосам связей Si-O-Si и O-Si-O для сравниваемых образцов не обнаружено. Однако в активированном образце появляется полоса  $\sim 833 \text{ см}^{-1}$ , которую приписывают связи Si-O-Fe [17], и исчезает полоса поглощения, отвечающая связи Si-OH ( $\sim 881 \text{ см}^{-1}$ ).

При получении динасовых огнеупоров для снижения температуры ( $1470 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и времени фазового перехода SiO<sub>2</sub> (кварц)  $\rightarrow$  SiO<sub>2</sub> (кristобалит) используют добавки минерализаторов [18–20]. В этом случае силикаты железа, сформированные на поверхности кварцевых частиц при МА, также могут выступать в качестве минерализаторов, поскольку их температура плавления значительно ниже ( $\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (рис. 3) [21]. В процессе обжига механически активированного кварца силикаты железа, выступая в роли легкоплавкой примеси, увеличивают количество жидкой фазы, вязкость которой с ростом температуры падает [20]. Это способствует более полному спеканию подвергнутых МА образцов и повышению степени полиморфных превращений в системах на основе диоксида кремния [13].

Явления, наблюдаемые при МА диоксида кремния в ПЦМ, влияют не только на процессы спекания, но и на кинетические параметры, механизм реакции, состав и структуру конечных изделий в реакциях типа СВС. Исследования процессов горения механически активированных смесей компонентов в системе SiO<sub>2</sub>-Al приведены в работах [11, 22], где отмечаются снижение стартовой температуры синтеза и рост кинетических параметров горения у механически активированных образцов по сравнению с неактивированными образцами. Авторы работ связывают это как с ростом дефектности кристаллической структуры, так и с иницированием взаимодействия реагентов еще до начала экзотермической реакции. В то же время в работах [11, 22] не учитывается роль примесей, вносимых в результате абра-

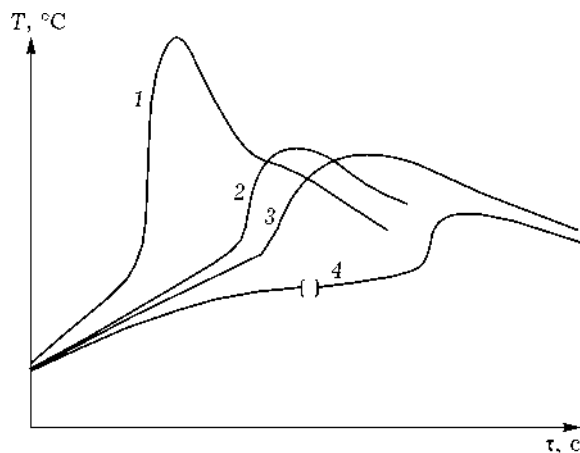


Рис. 4. Зависимость профиля волны горения от времени предварительной МА: 1 – ШМ, 1400 °С; 2 – ПЦМ, 1200 °С, 20 мин; 3 – ПЦМ, 30 мин; 4 – ПЦМ, 1070 °С, 90 мин.

живно-реакционного износа стальной фурнитуры мелющих тел. Исследование влияния данного фактора на процесс технологического горения подвергнутого МА смесей кварца и алюминия представляет определенный научный и практический интерес.

Из экспериментальных зависимостей температурных профилей волны горения следует (рис. 4), что с ростом времени МА температура фронта волны горения понижается. Отмечается уширение зоны реакции у механически активированных образцов кварца, что, согласно концепции “широких зон реакции”

[23], соответствует сильному торможению взаимодействия компонентов. Такое поведение механически активированных в ПЦМ образцов оксида кремния в алуминотермических процессах может быть связано также и с ростом количества силикатов железа (см. табл. 1), так как они, модифицируя поверхность кварцевых частиц, могут служить диффузионным барьером [24], препятствующим проникновению алюминия к поверхности кварца.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что интенсивность МА влияет и на другие макрокинетические характеристики, такие как время задержки начала синтеза, максимальная температура и скорость горения (табл. 3). С помощью рентгенофазового анализа продуктов горения установлено, что наибольшее восстановление кремния в алуминотермической реакции кварца наблюдается для образцов, активированных в ШМ, и для образцов с наименьшим временем активации в ПЦМ (табл. 4).

Процесс горения механически активированного диоксида кремния с алюминием проводили в соответствии с методикой [11] в печи, нагретой до 800 °С в обычных атмосферных условиях. При этой температуре происходит плавление металлического алюминия [25], но не осуществляется плавление силикатов же-

ТАБЛИЦА 3

Макрокинетические характеристики процесса горения системы SiO<sub>2</sub> (63 %) + Al (37 %)

| Тип мельницы | Время МА, мин | Индукционный период зажигания, с | Температура возгорания, °С | Время горения, с | Максимальная температура горения, °С | Массовая скорость горения, г/с |
|--------------|---------------|----------------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| ШМ           | 300           | 3.30                             | 900                        | 20               | 1520                                 | 05                             |
| ПЦМ          | 10            | 5.30                             | 900                        | 20               | 1220                                 | 05                             |
| »            | 30            | 6.20                             | 950                        | 40               | 1200                                 | 025                            |
| »            | 90            | 15.8                             | 950                        | 80               | 1000                                 | 012                            |

ТАБЛИЦА 4

Состав продуктов горения системы SiO<sub>2</sub> (63 %) + Al (37%), %

| Тип мельницы | Время МА, мин | SiO <sub>2</sub> | Al   | Si   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> | Аморфная фаза |
|--------------|---------------|------------------|------|------|--------------------------------|--|---------------|
| ШМ           | 300           | 7.7              | 8.0  | 24.4 | 31.3                           | 13.9   | 147           |
| ПЦМ          | 10            | 22.2             | 9.6  | 18.3 | 27.5                           | 12.1   | 103           |
| »            | 30            | 31.3             | 13.4 | 11.8 | 30.8                           | 8.6  | 41            |
| »            | 90            | 40.5             | 15.4 | 7.0  | 33.9                           | 2.2  | 32            |

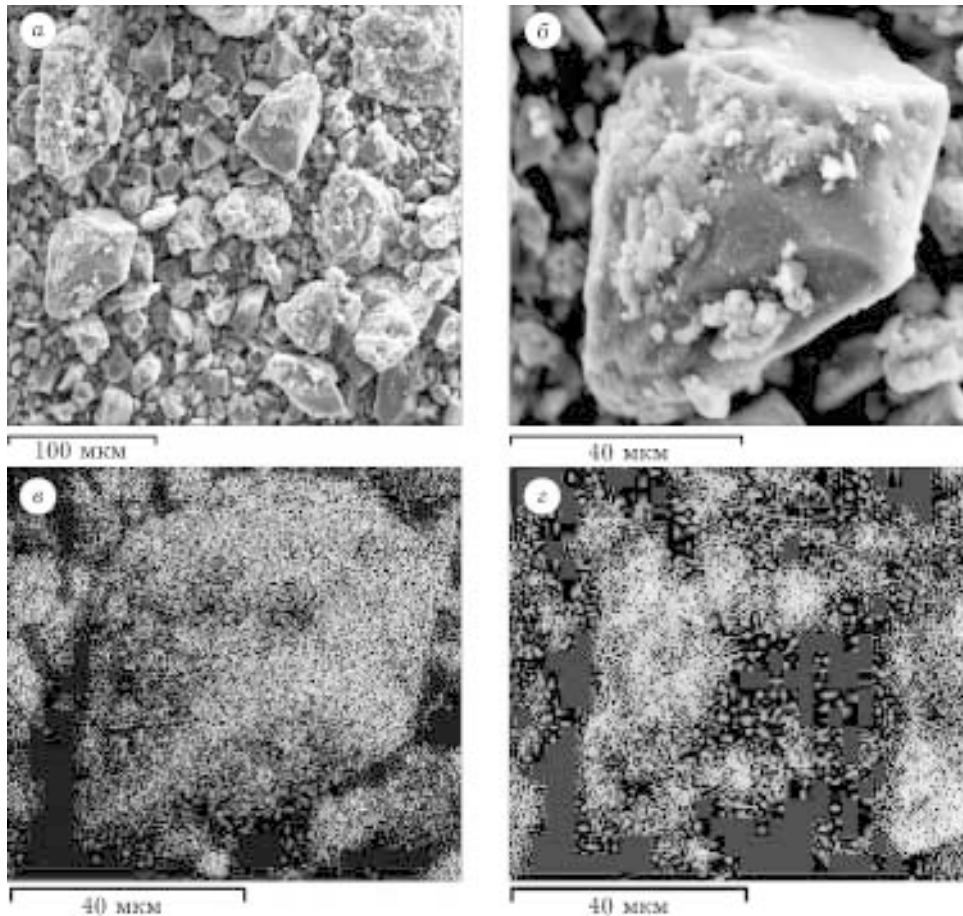


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки смеси  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$  после МА: а – общий вид смеси; б – агломерат, состоящий из частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}$ ; в, г – вид агломерата в излучении кремния и алюминия соответственно.

леза на поверхности кварцевых частиц. В этом случае диффузия жидкого алюминия к поверхности кварцевых частиц осуществляется через слой силикатов железа, которые и могут выступать в роли диффузионных барьеров.

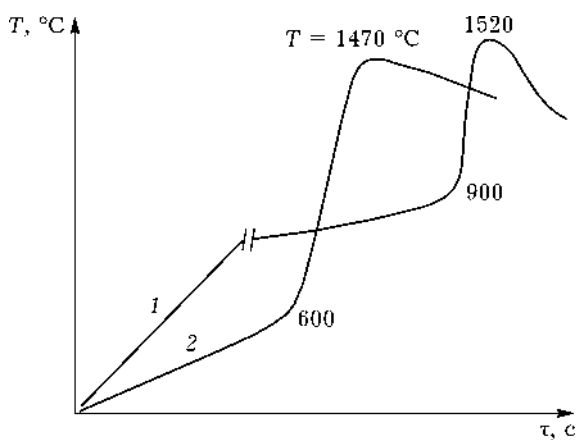


Рис. 6. Влияние совместной МА  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}$  на горение смеси: 1 – ШМ, 2 – ПЦМ.

ров, увеличивая период индукции реакции и приводя к частичной потере алюминия за счет окисления. Рассматривая механизм горения в указанной системе, мы остановились только на концепции “широких зон реакции” и вполне допускаем наличие механизмов, связанных также со всевозможными изменениями динамики тепловыделения в механически активированной термитной шихте [11, 22].

Для предотвращения образования силикатов железа на этапе МА кварца проведены эксперименты по МА термитной смеси кварца с алюминием. Алюминий как более пластичный материал футерует поверхность стального материала мелющих тел, препятствуя их износу и тем самым предотвращая абразивно-реакционное модифицирование поверхности кварцевых частиц (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что уже через 10 мин МА острые грани кварцевых частиц прини-

мают округлую форму, а на их поверхности отмечено налипание частичек алюминия. Микрондовый анализ агломератов показал отсутствие в реакционной смеси элементарного железа.

Механоактивация системы SiO<sub>2</sub> + Al приводит к изменению характера алюминиотермического горения смеси (рис. 6). Согласно полученным профилям волны горения, период индукции у совместно механически активированных в ПЦМ образцов значительно меньше по сравнению с МА в ШМ, а температура начала экзотермической реакции смещается в область более низких значений, что связано со снятием диффузионных барьеров за счет образования связи Al-O-Si [22].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что МА диоксида кремния в различных мельницах влияет на поведение обрабатываемого материала в дальнейших термохимических и металлургических процессах. Образцы кварца после МА в планетарно-центробежной мельнице подвержены более интенсивному процессу спекания по сравнению с образцами, механически активированными в шаровой мельнице. Такое поведение материала связано не только с изменением дефектности кристаллической структуры, но и с абразивно-реакционным модифицированием поверхности кварцевых частиц силикатами железа.

В металлургических процессах слои силикатов железа могут выступать в роли диффузионных барьеров, препятствующих прямому контакту между компонентами реакционных систем. Совместная механическая активация кварца и алюминия предотвращает износ стального материала мелющих тел и, как следствие, образование силикатов железа на поверхности механически активированных частиц кварца.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-32271).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская, Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, БИНОМ, Москва, 1999.
- 2 Е. А. Левашов, Разработка технологических процессов получения новых керамических и керамико-металлических материалов методом СВС: Дис... д-ра техн. наук, МИСиС, Москва, 1995.
- 3 Пат. 1813265 СССР, 1991.
- 4 Пат. 1847 РК, 1993.
- 5 Пат. 4483 РК, 1993.
- 6 С. Suryanarayana, *Progr. Mater. Sci.*, 46 (2001) 1.
- 7 Б. Н. Омаров, Н. С. Бектурганов, Т. С. Юсупов, В. А. Антонов, *ФТПРПИ*, 4 (1994) 95.
- 8 Т. А. Кетегенов, О. А. Тюменцева, Ф. Х. Уракаев и др., *Докл. НАН РК*, 1 (2003) 67.
- 9 Т. А. Кетегенов, Ф. Х. Уракаев, О. А. Тюменцева и др., *Там же*, 2 (2003) 66.
- 10 А. П. Крешков, Основы аналитической химии, Химия, Москва, 1970.
- 11 Н. Н. Мофа, *Горение и плазмохимия*, 1 (2003) 89.
- 12 Г. С. Ходаков, *Успехи химии*, 32 (1963) 560.
- 13 У. Штайнике, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 8(3) (1985) 40.
- 14 Ф. Х. Уракаев, Т. А. Кетегенов, Е. И. Петрушин и др., *ФТПРПИ*, 3 (2003) 110.
- 15 С. В. Koch, J. Z. Jiang, S. Mørup, *Nanostruct. Materials*, 12 (1999) 233.
- 16 М. Ф. Верещак, А. К. Жетбаев, Д. К. Каипов, К. К. Сатпаев, *ФТТ*, 14 (1972) 3082.
- 17 Химические применения Мессбауэровской спектроскопии, Под ред. В. И. Гольданского, Мир, Москва, 1970.
- 18 П. П. Будников, Технология керамики и огнеупоров, Стройиздат, Москва, 1962.
- 19 К. К. Стрелов, Структура и свойства огнеупоров, Металлургия, Москва, 1982.
- 20 В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров, Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений, Высш. шк., Москва, 1988.
- 21 Н. А. Торопов, Диаграммы состояния силикатных систем, Наука, Ленинград, 1970.
- 22 G. T. Hida, I. J. Lin, in Z. A. Munir, J. V. Holt (Eds.), *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, VCH Publishers, Inc., New York, 1990, pp. 245-260.
- 23 А. Г. Мержанов, *Успехи химии*, 72 (2003) 324.
- 24 Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов, Мир, Москва, 1969; [F.A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1964].
- 25 Л. Ф. Мондольфо, Структура и свойства алюминиевых сплавов, Металлургия, Москва, 1979.