

CHEMICAL FACULTY OF KAZNU: YESTERDAY, TODAY, TOMORROW

M.M. Burkitbaev, Ye.K. Ongarbayev

The brief history of becoming of chemical faculty is considered and a modern condition and ways of the further development are shown.

УДК 666.68 + 666.76

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ**

Р.Г. Абдулкаримова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz

Исследована возможность получения многокомпонентных огнеупорных композиционных материалов на основе кварцсодержащего сырья методом СВС. Показано, что комплексное использование предварительной механохимической активации (МА) и модифицирования углеродсодержащими добавками шихтовой смеси способствует формированию карбидных и нитридных фаз в продуктах СВ-синтеза.

Введение

Углеродсодержащие огнеупорные материалы благодаря сочетанию уникальных свойств как стойкость к воздействию агрессивных сред и абразивному воздействию, высокая твердость и теплопроводность и др. широко используются в различных областях техники и промышленности. В настоящее время СВ - синтез позволил получить широкий спектр таких материалов [1-5].

Одной из проблем в производстве углеродсодержащих композиционных систем является использование различных углеродных добавок, способных заменить дорогостоящий углерод. Так, в качестве углеродного компонента при получении материалов по технологии СВС зачастую используют сажу различного вида, графитовый порошок [2-4]. Поиск новых перспективных заменителей углерода для получения карбидсодержащих композиционных материалов остается актуальным. Активная форма углеродной добавки и ее равномерное распределение по объему шихтовой СВС – смеси получены в результате предварительного термического зауглероживания кварцевых частиц, составляющих шихтовую смесь компонентов. Термическое зауглероживание обеспечивает возможность создания наноразмерных волокнистых форм углерода на поверхности механоактивированного кварца, что способствует улучшению физико-механических показателей при СВ-синтезе углеродсодержащих огнеупоров [5,6]. В последние годы использование дешевого сырья для получения кремнийсодержащих материалов вызывает большой интерес. Высокое содержание кремнезема в рисовой шелухе делает отходы рисового производства уникальным источником получения кремнийсодержащих материалов разного назначения. В работах [7,8] показано, что термическая обработка рисовой шелухи при определенных условиях в атмосфере азота, аргона или гелия приводит к образованию нитрида и карбида кремния.

Немаловажную роль при получении материалов в СВС - режиме играет предварительная механохимическая активация (МА), которая позволяет достичь высокой степени дисперсности частиц, изменить структуру, энергоемкость и, следовательно, обеспечить высокую реакционную способность материала [9,10]. В работе [11] влияние МА на СВС объясняют уменьшением кажущейся энергии активации гетерогенной реакции Е на величину запасенной энергии деформации ф. Основной вклад в значение ф вносят неравновесные вакансии. Механическая активация может оказывать влияние как на скорость и условия распространения фронта горения (макрокинетический эффект), так и на форму и размеры кристаллитов и пористость структуры (структурный эффект) [12]. Механическое диспергирование диоксида кремния, которое приводит к образованию неравновесной, с высокой концентрацией разорванных связей свежей поверхности – один из ярких примеров механической активации [13].

В настоящей работе на примере кварцсодержащих систем показаны перспективы комплексного использования предварительной механохимической активации (МА) и

модифицирования углеродсодержащими добавками при решении задачи по созданию новых углеродсодержащих композиционных СВС-материалов.

Экспериментальная часть

В качестве оксидной составляющей шихтовой смеси использовался кварц чистотой 99,8%. Восстановителем в процессах СВС являлся алюминиевый порошок марки ПА-4. При проведении механохимической обработки кварца применялись модифицирующие добавки: карбонизованная рисовая шелуха (КРШ), шунгит, графит (бой графитовых электродов).

Механохимическая обработка исследуемых смесей проводилась в планетарно-центробежной мельнице динамического действия со скоростью вращения платформы 700 оборотов в минуту и скоростью вращения размольных сосудов – 1200 оборотов в минуту. Величина ускорения при обработке в центробежной планетарной мельнице достигала 20g. При свободном движении шаров под действием центробежных сил измельчаемый порошок подвергается действию удара и трения, т.е. деформации на сжатие и сдвиг.

Процесс карбонизации рисовой шелухи проводили в изотермических условиях во вращающемся реакторе в инертной среде при температуре 300-900 °С; скорости подачи аргона 50 см³/мин, времени контакта 30-60 минут. [14,15].

Образцы формовали на лабораторном прессе марки «Carver» при усилии 5 т размерами: диаметр (d) =20 мм, высота (h) =30 мм. СВ-синтез проводили в режиме самовозгорания в интервале температур от 700 до 900°С. Температура горения измерялась пирометрическим термометром Iacon Ultrimax Plus UX10P, который используется для измерения температуры от 600 до 3000 °С. Погрешность измерения температуры до 1500 °С составляет ±0,5 % от измеряемой величины, а в интервале 1500 ÷ 2000 °С – ±1%. Полнота реакции определялась фазовым составом продуктов синтеза. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового K_α-излучения в интервале 2θ = 10°-70°. Электронно-микроскопический анализ проводили на электронном просвечивающем микроскопе Jem -100CX; U-100kv.

Результаты и обсуждение

Исследованы модифицирующие углеродные добавки в системе SiO₂-Al-C, обеспечивающие целенаправленное создание структурных и фазовых составляющих композиционной системы, определяющих необходимый уровень ее свойств. В качестве заменителей углерода использованы доступные углеродсодержащие добавки: карбонизованная рисовая шелуха (КРШ), шунгит, графит. Так, утилизация рисовой шелухи на сегодняшний день - актуальная задача, наиболее распространенным способом решения, которой является термическая переработка. Выбор рисовой шелухи в качестве модифицирующей добавки обусловлен тем, что содержит в своем составе, как углерод, так и кремний. Содержание углерода в исходном образце рисовой шелухи после сушки составляет 35,4% масс. Установлено, что максимальное содержание углерода для образцов карбонизованной РШ наблюдается при 800 °С и достигает значения 51,1% масс. Электронно-микроскопическое исследование (рисунок 1) показало, что с ростом температуры карбонизации происходит постепенное структурирование поверхности рисовой шелухи и возникновение наноразмерных морфологических образований различного типа [14,15].

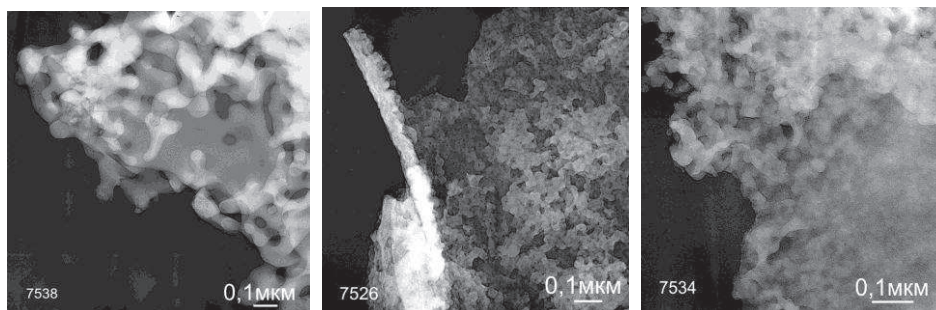


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические снимки образца КРШ, полученного при 800°С [15]

Шунгитовый углерод обладает высокой активностью в окислительно-восстановительных реакциях [16]. Вследствие исключительно развитого контакта между активным углеродом и силикатами, при нагреве шунгитовой породы активно протекают реакции восстановления кремнезема до кремния и карбида кремния. В качестве углеродных модифицирующих добавок в настоящей работе исследован шунгит месторождения «Большевик» Восточно-Казахстанской

области, содержащий до 66,7% углерода и 70,5% диоксида кремния, а также отходы графитовых электродов.

Из смеси порошков активированных и неактивированных диоксида кремния и карбонизированной рисовой шелухи с алюминием в стехиометрическом соотношении компонентов (62,5% SiO_2 + 37,5% Al) и 2-20 масс.% углеродсодержащей добавки формовали цилиндрические образцы и проводили СВ-синтез в муфельной печи при температуре 900°C. СВ-синтез образцов во всех случаях проходил с газовыделением, связанным с выгоранием углерода. На рисунке 2 приведены термограммы для системы на основе кварца с 10масс.% карбонизированной рисовой шелухой. Из рисунка 2 видно, что предварительная МА шихты перед СВС приводит к снижению периода индукции и повышается скорость горения, что можно объяснить снижением энергии активации последующего химического превращения [11].

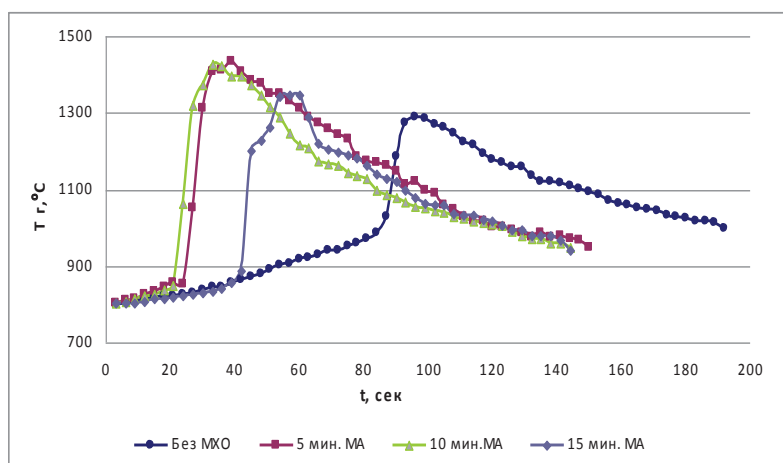


Рисунок 2 -Температурные профили для системы SiO_2 -Al-10%КРШ

Кроме того, предварительная механохимическая активация и модифицирование углеродом повышает максимальную температуру горения. Аналогичные результаты дали исследования с использованием графита и шунгита в качестве модифицирующей добавки [16]. Предполагается, что в результате МА происходит образование свежей поверхности, создание новых реакционных центров и накопление различного рода дефектов как на поверхности, так и в объеме, что активизирует твердофазные реакции и создает условия также для газофазных и гетерофазных реакций [16]. Конечным результатом СВС механоактивированных и модифицирующих систем из-за особенностей развития синтеза является различный фазовый состав продуктов горения (таблица1).

Таблица 1 - Результаты РФА продуктов СВС модифицированных систем SiO_2 - Al – C

№	Время актив. минут	Содержание, %								
		Al_2O_3 -Corundum	Si	SiO_2 -Cristobalite	Al	SiO_2 -Quartz	AlN	SiC	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ Mullite	FeSi_2
1	-	47,3	15,0	16,8	11,4	8,0				
2	-	39,4	13,8	18,2	10,2	16,2	-	2,2	-	-
3	-	37,1	10,8	17,8	10,8	21,0	-	-	-	2,4
4	-	40,0	12,3	32,2	4,6	4,1	-	6,8	-	-
5	5	66,7	22,0	3,4	0,6	1,0	2,7	3,5	-	-
6	5	56,8	12,6	3,9	2,0	0,8	2,0	7,7	9,9	2,4
7	10	57,9	12,1	3,3	3,2	0,8	1,8	11,9	5,5	3,5
8	15	46,0	8,0	3,2	7,9	4,6	-	15,2	11,2	2,3
9	-	47,4	13,7	13,4	7,9	13,4	4,4	-	-	-

10	10	43,9	10,5	3,9	7,0	10,2	11,3	6,3	5,6	1,3
11	-	49,8	18,4	10,2	6,6	8,5	2,4	2,0	-	-
12	15	52,3	12,0	7,3	6,6	1,1	1,4	17,7	-	1,6

1- $\text{SiO}_2 + \text{Al}$; 2 - $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 10$ масс.% некарб.ПШ; 3- $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 10$ масс.% карб.ПШ; 4- 5 – $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 20$ масс.% карб.ПШ; ($\text{SiO}_2 + 5$ масс.% карб.ПШ)_{акт.} + Al; 6 - ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% карб.ПШ)_{акт.} + Al; 7 - ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% карб.ПШ)_{акт.} + Al; 8- ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% карб.ПШ)_{акт.} + Al; 9 -2- $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 10$ масс.% шунгит; 10 - ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% шунгит)_{акт.} + Al; 11- $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 10$ масс.% графит; 12 - ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% графит)_{акт.} + Al

Как видно из таблицы 1, в продуктах СВС наблюдается образование нитрида алюминия, карбида кремния, муллита, при этом содержание их возрастает при использовании предварительной МА шихты, связанное, очевидно, с полнотой реакций при СВС. Образование нитрида алюминия, в большей степени после МА, возможно, связано с тем, что ультрадисперсный порошок алюминия может вступать в реакцию с азотом воздуха при горении[17]. В небольших количествах в продуктах присутствует силицид железа, что можно объяснить «натиром» железа с поверхности стальных сосудов и шаров используемой планетарно-центробежной мельницы[5-6].

Следует отметить, что использование МА и модифицирования углеродсодержащими добавками в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}$ обеспечивает повышение прочности синтезированного материала до 35-45МПа.

Заключение

Таким образом, основные результаты проведенных исследований показали, что:

- получены СВС-композиционные материалы на основе механоактивированного и модифицированного доступными углеродсодержащими добавками диоксида кремния;
- для получения СВС- углеродсодержащих композиционных материалов возможно использование дешевого сырья: карбонизованной рисовой шелухи, шунгита и отходов графитовых электродов;
- установлены закономерности влияния предварительной механохимической активации и модифицирования углеродсодержащими добавками на развитие СВС-процесса и конечные продукты синтеза.

Литература

1. Шкиро В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Исследование реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбида титана методом СВС// Порошковая металлургия.-1979 -№10. – С.6-9.
2. Mansurov Z.A., Dilmukhambetov E.E., Ismailov M.B, Fomenko S.M and Vongai I.M. New Refractory Materials on the SHS technology. //La Chimica el' Industria, Italy.- 2001.- V.83.- P. 1-5
- 3.Хина Б.Б., Дятлов Е.М., Саранцев В.В., Подболотов К.Б., Повстаной А.Ю. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения огнеупорных материалов и изделий на основе Si C и Al_2O_3 // Огнеупоры и техническая керамика. - 2006.- №10. – С.2-13.
4. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Прокудина В.К. Роль углерода в процессах СВС// Вестник КазНУ.Серия химическая.-2007.-№3(47).- С.22-31.
5. Mansurov Z.A., Abdulkarimova R.G.,Mofa N.N., Umarova N.K. and Shabanova T.A.SHS of Composite Ceramics from Mechanochemically Treated and thermally Carbonized SiO_2 Powders // International journal of self – Propagating high-Temperature Synthesis/ - 2007.- Vol.16, №4.- P. 213-217.
- 6 .Mansurov Z.A, Mofa N.N., Shabanova T.A. Synthesis of powderlike materials with particles encapsulated in nanostructured carbon containing films // Proc. Inter. Symp «Carbon 2004».-С.38
7. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А., Пайзуллаханов, Мухсимов С, Нодирматов Э. Исследование карбидкремниевых материалов, полученных с использованием рисовой шелухи // Письма в ЖТФ.- 2003.- Т.29. вып. 6. -С. 7- 13.
- 8.Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи //Ж.Рос.хим.об-ва им. Д.И. Менделеева.-2004.-Т.4.-№3.-С.116-124
- 9.Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых тел //Успехи химии.-2006.-Т.75.-№3.-С.203-216.
- 10.Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н. Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях // Физика твердого тела.-2005.-Т.47.-№5.-С.830-836
- 11.Смоляков В.К. Горение механоактивированных гетерогенных систем// Физика горения и взрыва.-2005.-Т.41.- №3.-С.90-97.
- 12.Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73.- № 2. – С. 157 – 17

13. Радциг В.А. Образование свободных радикалов при взаимодействии группировок с материалами ($-\text{Si}-\text{O}-$) $_{2\text{Si}}$ - O_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 // Химическая физика. – 1995. – Т. 14, № 2. – С. 416 – 427.
14. Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. – Алматы, XXI век. – 2001. – 180 С.
15. Мансуров З.А., Емуранов М.М., Бийсенбаев М.А., Сабитов А.Н., Басыгараев Ж.М., Ибрагимова С.А., Гильманов М.К. Новый углерод-минеральный сорбент для очистки биологически активных веществ // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2006. – №1 (45). – С. 296-300.
16. Умарова Н.К., Вонгай И.М., Абдулкаримова Р.Г., Исанбекова А., Дильмухамбетов Е.Е. Макрокинетика СВС в алюмосиликатах в присутствии шунгита. // Материалы II Международного симпозиума «Горение и плазмохимия». – Алматы, сентябрь 2003, С.- 254-258.
17. Богинский Л.С., Дятлова Е.М., Саранцев В.В. Применение СВС для получения огнеупорных материалов на основе SiC и Al_2O_3 // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 7. – С.17-23.

ЖАНУ РЕЖИМІНДЕ КӨМІРТЕҚҚҰРАМДЫ КОМПОЗИТТІК МАТЕРИАЛДАР СИНТЕЗІ

Р.Г. Абдулкаримова

ӨЖС әдісімен кварц шикізаты негізінде көпқұрамды отқатөзімді композиттік материалдарды алуға болатыны зерттелген. Шихтаны алдын ала кеуенді механикалық өңдеу немесе құрамына көміртеққұрамды қоспаларды қосқанда ӨЖ-синтезі өнімдері, яғни, карбидті нитридті фазалардың түзілуі көрсетілген.

SYNTHESIS CARBON CONTAINING COMPOSITE MATERIALS IN A BURNING MODE

R.G. Abdulkarimova

The possibility of obtaining multicomponent refractory composition materials on the basis of quarts containing raw material by SHS method was studied. It is shown that a complex use of preliminary mechanochemical activation (MA) and modification of the charge mixture with carbon containing additives contributes to formation of carbide and nitride phases in synthesis products.

УДК 541.183: 661.68

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАЗЛИЧНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Р.Г. Абдулкаримова, А.С. Сулейменова, М.Т. Досжанова, У.С. Капизов

КазНУ им аль-Фараби, Институт проблем горения, г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz

Исследованы закономерности алюмотермического горения для кристаллических и аморфных модификаций диоксида кремния. Показано, что структура диоксида кремния влияет на начало и развитие СВ-синтеза системы SiO_2-Al , а также на фазовый состав и свойства синтезированных материалов.

Необходимость разработки эффективных и доступных методов получения новых огнеупорных материалов с использованием местного сырья остается актуальной, отражая в себе как экономические, так и экологические аспекты. В число таких методов входит самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и механохимический синтез (МХС). В последнее время с помощью процесса СВС разрабатываются новые подходы в создании различных высокотемпературных неорганических материалов [1]. Качество и стабильность свойств синтезированного материала зависит от того, насколько управляем процесс его получения. Для решения задачи управления процессом синтеза привлекаются различные физические методы воздействия на термокинетические характеристики реакций, среди которых методу механической активации уделяется особое внимание вследствие относительной простоты и эффективности воздействия [2]. К механохимической активации относят изменения атомной (молекулярной, надмолекулярной) структуры реагентов, вызванные механическими воздействиями и сохраняющиеся длительное время [3]. Измененное состояние материала может быть реализовано при его последующей термической обработке в системах, предназначенных для синтеза неорганических соединений с заданными свойствами. При получении керамических материалов диоксид кремния является одним из наиболее часто используемых компонентов шихтовых смесей.