НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА им. А. В. ЛЫКОВА
Журнал основан в январе 1958 г.

ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

JOURNAL OF ENGINEERING PHYSICS AND THERMOPHYSICS

Отдельный оттиск
Offprint

Том 89, № 1

Vol. 89, No. 1

ЯНВАРЬ–ФЕВРАЛЬ

JANUARY–FEBRUARY

2016

ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в январе 1958 г.

2016. ТОМ 89, № 1 (ЯНВАРЬ–ФЕВРАЛЬ)

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС В ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Пицуха Е. А., Теплицкий Ю. С., Бородуля В. А., Рослик А. Р. О трансформации гидродинамического состояния зернистого слоя при неизотермической фильтрации 3

Ряжских А. В., Богер А. А., Слюсарев М. И., Ряжских В. И. Конвективно-диффузионная модель переноса седиментирующей малоконцентрированной полидисперсной взвеси стоксовских частиц в плоском канале. Часть I. 10

Ряжских А. В., Богер А. А., Слюсарев М. И., Ряжских В. И. Конвективно-диффузионная модель переноса седиментирующей малоконцентрированной полидисперсной взвеси стоксовских частиц в плоском канале. Часть II 19

Зиновьев В. Н., Казанин И. В., Пак А. Ю., Верещагин А. С., Лебига В. А., Фомин В. М. Проницаемость полых микросферических мембран по отношению к гелию 24

Ольшанский А. И. Регулярный тепловой режим и влияние критериев подобия тепломассообмена на процесс конвективной сушки пористой керамики 37

Саломатов Вл. В., Пащенко С. Э., Сладков С. О., Саломатов Вас. В. Применение СВЧ-излучения для получения измельченного твердого топлива 49

Малышев В. Л. Импульсный метод интенсификации массопереноса в эластичных каналах 63

ГИДРОГАЗОДИНАМИКА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Исаев С. А., Баранов П. А., Жукова Ю. В., Калинин Е. И., Мяу Дж. Дж. Верификация модели переноса сдвиговых напряжений и ее модификаций на примере расчета турбулентного обтекания полукругового профиля под нулевым углом атаки 70

Суров В. С. Моделирование взаимодействия подводной ударной волны с препятствием при наличии пузырькового экрана 86

Антонов Д. В., Волков Р. С., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Экспериментальное исследование последствий столкновения капель воды в потоке высокотемпературных газов 94

Кочурова Н. Н., Коротких О. П., Абдулин Н. Г., Айрапетова Е. Р., Караев Р. Р., Petzold G. Влияние поверхностных явлений на испарение и конденсацию водных систем 104

Utpal Jyoti Das. Mixed Convective Flow of an Elastico-Viscous Fluid Past a Vertical Plate in the Presence of Thermal Radiation and Chemical Reaction with an Induced Magnetic Field 109

Матвиенко О. В., Бубенчиков А. М. Математическое моделирование теплообмена и химического реагирования закрученного потока диссоциирующего газа 118

Тукмаков А. Л., Мубаракшин Б. Р., Тонконог В. Г. Моделирование процесса одоризации природного газа 127

ТЕПЛОПЕРЕНОС ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Высокоморная О. В., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Испарение капель воды в высокотемпературной газовой среде 133

Власов В. А., Волокитин О. Г., Волокитин Г. Г., Скрипникова Н. К., Шеховцов В. В. Расчет процесса плавления частицы кварца в условиях низкотемпературной плазмы 143

Добрего К. В., Давыденко В. Ф., Козначеев И. А. Использование ориентированных брызгальных сопел для придания вращения паровоздушному потоку в надоросительном пространстве башенной испарительной градирни 148

Кологривов М. М., Бузовский В. П. Численное моделирование тепло- и массообмена в эжекционном аппарате 158

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ТЕПЛООБМЕН В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Алифанов О. М., Палешкин А. В., Терентьев В. В., Фирсюк С. О. Математическое моделирование теплового состояния изотермического элемента с учетом лучистого теплообмена между частями космического аппарата 170
Симанков Д. С. Задача кратковременного взаимодействия жидкого и аморфного тел 177
Кот В. А. Метод взвешенной температурной функции 183

ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ

Матвиенко О. В. Математическое моделирование теплообмена и условий воспламенения турбулентного потока реагирующего газа 203
Бачев Н. Л., Бетинская О. А., Бульбович Р. В. Численное моделирование рабочего процесса в камере сгорания для утилизации попутного нефтяного газа 212
Мансуров З. А., Мофа Н. Н., Садыков Б. С., Сабаев Ж. Ж., Баккара А. Е. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. 4. Получение СВС-керамики на основе механоактивированных материалов 221

НАНОСТРУКТУРЫ

Футько С. И., Чорный А. Д., Шулицкий Б. Г., Лабунов В. А. Моделирование двумерных газодинамических, температурных и концентрационных полей в инжекционном реакторе химического парофазного осаждения для синтеза массивов углеродных нанотрубок 229

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фокин Л. Р., Калашников А. Н. Транспортные свойства смеси разреженных газов CH_4–N_2 240

РАЗНОЕ

Гусев Е. Л., Бакулин В. Н. Оптимальное проектирование структурно-неоднородных материалов и конструкций с требуемыми свойствами 250
Алиев Е. Т., Дабынов Б. М., Бодыков Д. У., Мусабеков У. С., Мансуров З. А. Разработка и применение модифицированной установки импульсного электроспиннинга для получения волокон короткой длины 256
Алексеев В. В., Орлова Е. А., Козлов Ф. А., Варсеев Е. В. Эволюция двухслойного оксидного покрытия на поверхности стали первого контура в ходе эксплуатации ядерной энергетической установки 262
Manoj K. Mondal and B. Mukhopadhyay. Rheological Consequence of the Behavior of Thermoviscoelastic Substances in the Presence of an Instantaneous Point Heat Source 269

ЛЮДИ НАУКИ

Сталий Андреевич Лосев 278
Геннадий Степанович Романов 279

ИНФОРМАЦИОННАЯ ЛИНИЯ

О веб-конференции "Первые международные Лыковские научные чтения, посвященные 105-летию академика А. В. Лыкова" 280

Подготовка оригинал-макета и сопровождение компьютерной системы
в Internet осуществляется в редакции "Инженерно-физического журнала",
Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
Национальной академии наук Беларуси
220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15

Ответственный за выпуск: Л. Н. Шемет

Подписано в печать 04.01.2016. Формат 60×84⅛. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 32,67. Уч.-изд. л. 29,41. Тираж 108 экз. Заказ 2.

Отпечатано в Республиканском унитарном предприятии «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий №1/18 от 02.08.2013.
ЛП № 02330/455 от 30.12.2013.

Ул. Ф. Скорины, 40. 220141, г. Минск.

© "Инженерно-физический журнал", 2015

УДК 546.07+541.17+621.762

З. А. Мансуров, Н. Н. Мофа, Б. С. Садыков, Ж. Ж. Сабаев, А. Е. Баккара

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СВС-СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

4. ПОЛУЧЕНИЕ СВС-КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассматривается влияние механохимической обработки минералов (кварца SiO_2, кальцита $CaCO_3$ и волластонита $CaSiO_3$), используемых в качестве компонентов шихтовой смеси для СВ-синтеза керамики с высоким уровнем прочностных и теплофизических свойств. Установлен положительный эффект использования различных модификаторов при механохимической обработке минералов, активирующих процесс горения. Подбор модификаторов обеспечивает повышение прочности синтезированных СВС-композитов в результате образования в продуктах синтеза волластонита, геленита, анортита и нитрида алюминия, а снижение теплопроводности связано с формированием ультрапористой структуры образцов. Показано, как при вариациях состава шихты из используемых природных минералов, условий ее механохимической обработки с модификаторами, а также размеров синтезируемого образца в режиме СВС может быть получен объект с высокими прочностными и теплофизическими свойствами.

Ключевые слова: *механохимия, кварц, кальцит, волластонит, модифицирование, СВ-синтез, керамика.*

Введение. На сегодняшний день разработан большой ассортимент керамических композиционных материалов широкого спектра назначения, полученных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1, 2]. В частности, синтезированы теплозащитные и огнеупорные материалы в диапазоне плотностей 0.2–1.2 г/см^3 [3, 4]. Они используются на различных объектах металлургического и машиностроительного комплексов, а также в тепловых агрегатах теплоэнергетики.

При получении высокотемпературных теплоизоляторов расширяется диапазон используемых исходных минеральных соединений. Система $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ для синтеза в режиме СВС представляет особый интерес, так как позволяет получать композиты, содержащие волластонит, анортит и геленит, которые обеспечивают повышение прочности и термической стойкости материала при его достаточно высокой пористости, и следовательно, низкой теплопроводности. Исходными компонентами служит, прежде всего, природное сырье: кварц и кальцит (карбонат кальция). Кроме теплопроводности и огнеупорности, важным показателем для огнеупорных теплоизоляторов является прочность, которая при низкой плотности (т. е. высокой пористости) существенно понижается. Прочность теплоизоляционных материалов зависит от структуры, прочности остова (твердой составляющей) и пористости материала. Если материал обладает структурой с крупными неравномерными порами, то он менее прочен, чем материал с мелкими порами. Повышению прочности способствует изменение фазового состава материала, например, введение карбида кремния [5]. Заметное повышение прочности у теплоизоляционных материалов отмечено при использовании волластонита $CaSiO_3$ для получения теплоизоляторов [6, 7]. Керамические материалы, в состав которых входит волластонит, обладают низкой теплопроводностью при достаточной механической прочности. Они отличаются также низкой усадкой при обжиге. Волластонит — соединение системы $SiO_2–CaO$, которая в сочетании с Al_2O_3 является базовой для получения различных керамических материалов промышленного назначения.

Ранее было показано [8–10], что предварительной механохимической обработкой (МХО) компонентов порошков шихтовой смеси можно обеспечить их высокую активность в последующих процессах технологического горения и синтеза СВС-композиционных материалов. Активация и модифицирование поверхности частиц шихтовой смеси обеспечивают изменение кинетических параметров технологического горения, направленных на формирование структуры СВС-композитов с высоким уровнем физико-механических свойств. Регулируя пара-

Институт проблем горения. Республика Казахстан, 050012, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172; э-почта: Zmansurov@kaznu.kz. Поступила 08.04.2015.

метры МХО и состояние активированных реагентов, можно управлять реакционными путями при последующем СВС, целенаправленно меняя тепловой эффект реакций и получая продукты с заданными морфологией и размерами структурных составляющих [11]. Такой подход комплексного использования механохимической обработки и СВ-синтеза позволяет расширить возможности получения материалов с варьируемым комплексом свойств.

Материалы и методы исследования. Исследования проводились с использованием природных минералов: кварца, кальцита (карбоната кальция) и волластонита. Основным сырьевым материалом был кварцевый песок Кускудукского месторождения с содержанием кварца SiO_2 — 81.3% и микроклина $K(Si_3Al)O_8$ — 18.7%. Вторым базовым компонентом был карбонат кальция, а именно, мрамор с содержанием $CaCO_3$ — 95.7% и кварца — 4.3%. Третий природный минерал — волластонит $CaSiO_3$. Это белый порошок, состоящий из волластонита 1А с триклинной сингонией и примесей кварца в количестве ~5%. В работе использовался волластонит марки FW200. В качестве восстановителя при СВС использовался алюминий марки ПА4.

Модифицирующими добавками при МХО минералов служили: нашатырный спирт NH_4OH, поливиниловый спирт $(C_2H_3OH)n$ и янтарная кислота $H_2C_4H_4O_4$. МХО порошков проводили в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ "Пульверизетте 5", производитель — FRITSCH) с объемом рабочей камеры 500 см^3, скоростью вращения платформы 400 оборотов/мин, ускорением движения размольных шаров 40*g*, потребляемой мощностью 1.5 кВт/ч. МХО порошков проводилась при соотношении массы порошка к массе шаров 1:2 и времени измельчения 20 мин с различными модифицирующими добавками, которые вводились в количестве 5%.

Активированные и модифицированные порошки прессовались в цилиндрические образцы при введении 5% связующего. Образцы формовались на лабораторном прессе марки "Carver" при усилии 10 т.

Последующее технологическое горение проводилось в муфельной печи с заданной температурой 900 ^oC. Температура горения измерялась пирометрическим термометром марки "Raytek Raynger 3i". По результатам измерений строились термограммы горения образцов. Для синтезированных образцов определялись плотность, прочность на сжатие, теплопроводность и фазовый состав.

Результаты и обсуждение. В предыдущей статье [9] нами было показано, как предварительная механохимическая обработка и модифицирование кварца и волластонита изменяют термокинетические характеристики процесса горения систем, в состав шихты которых входят эти природные материалы. МХО порошков способствует более полному развитию окислительно-восстановительных процессов с образованием основной фазы — корунда и восстановленного кремния при СВ-синтезе керамического композита. Определены специфические особенности влияния различных модифицирующих добавок на процесс горения. Результаты проведенных исследований определили выбор модификаторов, содержащих связанную воду, азот и углерод, обеспечивающих возможность регулировать процесс горения и формировать необходимый состав продуктов синтеза.

На данном этапе рассматривается более сложная система, содержащая кроме кварца SiO_2 также кальцит $CaCO_3$, включая алюминий в стехиометрическом соотношении как по отношению к кварцу, так и кальциту. Термограммы показали, что развитие процесса синтеза систем, содержащих кальцит, изменяется существенным образом. На рис. 1 приведены термограммы горения систем, содержащих SiO_2:$CaCO_3$ = 70:30 и 50:50 в сравнении с чистым кварцем. Присутствие кальцита приводит к увеличению индукционного периода зажигания системы, снижению скорости горения и, чем больше кальцита в системе, тем ниже температура горения. Термограммы горения системы, содержащей как кварц, так и кальцит, отражают тот факт, что как на стадии зажигания смеси, так и на стадии завершения процесса (за максимумом температуры) горения в образце протекает множество процессов фазообразования экзотермического и эндотермического характера. Прежде всего, при нагреве происходит разложение карбоната кальция с образованием оксида кальция, оксида или диоксида углерода. Газовая составляющая может исполнять роль восстановителя для оксидов или, по крайней мере, быть средой, препятствующей окислению алюминия.

При введении в систему ($SiO_2 + CaCO_3$) волластонита температура горения снижается (рис. 2). При содержании в смеси 30% кальцита роль волластонита в изменении термокинетических характеристик горения проявляется более наглядно. При содержании его в шихте от 5 до 10% изменяется как скорость, так и температура горения. Чем больше волластонита, тем меньше температура горения. При увеличении содержания кальцита в смеси до 50% максимальная температура горения снижается до 1100 ^oC независимо от количества вводимого волластонита (см. кривые *2* и *3* на рис. 2, *б*).

Изменение термокинетических характеристик горения при СВ-синтезе композиционных материалов с участием волластонита связано с несколькими факторами: его частички выполняют роль инертной добавки, не

участвующей непосредственно в окислительно-восстановительном процессе и отбирающей на себя часть тепла экзотермической реакции между основными компонентами, т. е. алюминием, кварцем и кальцитом, возможны также фазовые изменения — переход волластонита, содержащегося в порошке, в псевдоволластонит, что является эндотермической реакцией.

Для проведения экспериментов по влиянию МХО на процесс горения были выбраны системы с 5% волластонита. Если для неактивированных смесей скорость горения изменялась в пределах 2–5 град/мин в зависимости от состава образцов, то после МХО смесей (SiO_2 + $CaCO_3$), содержащих 5% волластонита, скорость горения возрастает до 7–10 и 5–7 град/мин в зависимости от содержания кальцита — 30 и 50% соответственно. После 10 минут МХО смесей повышается температура горения образцов (рис. 3). Увеличение продолжительности обработки приводит к стабилизации состояния системы, что выражается и в стабилизации максимальной температуры горения — ~1220 °С. Это имеет место для систем, содержащих как 30, так и 50% кальцита.

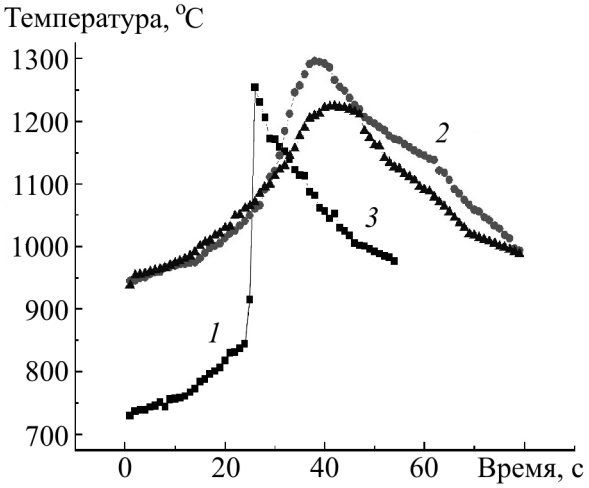


Рис. 1. Термограммы горения систем: [SiO_2 + + Al] (*1*) и [SiO_2 + $CaCO_3$ + Al] (*2*, *3*) при соотношении (SiO_2:$CaCO_3$) в образце 70:30 (*2*) и 50:50% (*3*)

Таким образом, полученные результаты показали, что наиболее эффективна МХО для систем на основе минерального сырья (кварц, карбонат кальция, волластонит) в течение 20 минут, в результате чего усиливается роль газофазных реакций в процессе горения активированных смесей. К газофазным реакциям исследуемых систем относятся: разложение карбоната кальция с образованием окиси углерода и окиси кальция, а также отщепление связанной воды от янтарной кислоты вследствие взаимодействия янтарной кислоты и поливинилового или нашатырного спирта [9], реакции янтарной кислоты и алюминия с образованием водорода и оксида алюминия. В результате в объеме образца образуется смесь окиси углерода и водорода, т. е. синтез-газ, взаимодействие которого с кислородом и обеспечивает повышение температуры горения образца в целом. В подтверждение предлагаемой концепции выступает тот факт, что с увеличением содержания кальцита в шихте наблюдаемый эффект проявляется сильнее. На основании полученных результатов в последующих экспериментах было выбрано оптимальное время обработки 20 минут.

На следующем этапе проводимых исследований по отработке состава шихтовой смеси для СВС-керамики и выбора модификатора при МХО систем был принят во внимание один важный технологический фактор. Развитие процесса синтеза и конечные показатели свойств получаемых систем в значительной степени зависят от их размеров, т. е. масштабного фактора (МФ). Ранее при исследовании кварцевых систем нами было показано [12],

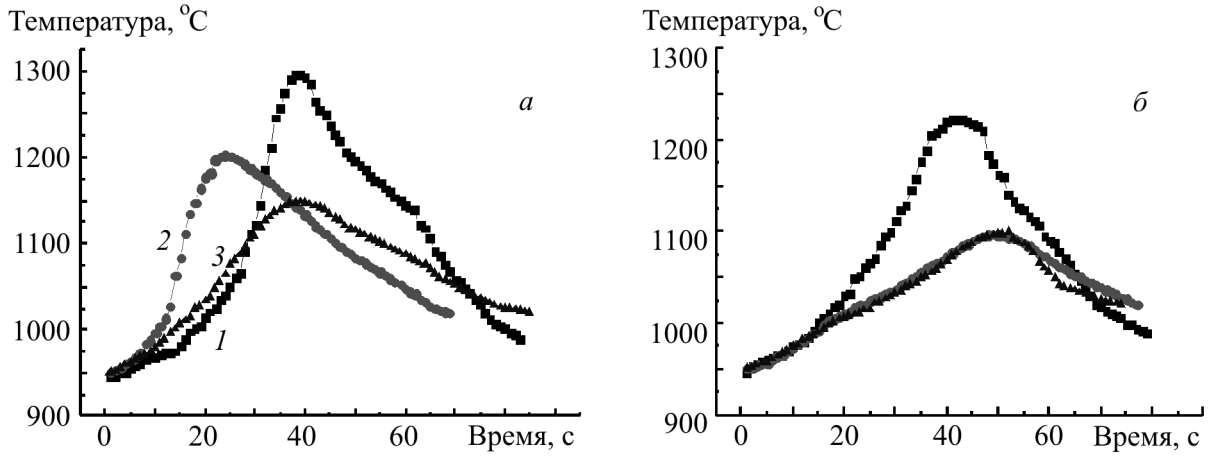


Рис. 2. Термограммы горения систем: [SiO_2 + $CaCO_3$ + Al] (*1*) и [(SiO_2 + $CaCO_3$ + + Al) + $CaSiO_3$] (*2*, *3*), содержащей 5 (*2*) и 10% (*3*) волластонита, при соотношении (SiO_2:$CaCO_3$) в образце: *а* — 70:30 и *б* — 50:50%

что увеличение масштаба образца: диаметра (20, 30 и 50 мм) и объема (6.3, 21.1, 49 и 91 см^3) сказывается на продолжительности прогрева его до воспламенения, на максимальной температуре горения и продолжительности завершающего этапа горения (постпроцессы). Из анализа результатов этих исследований [12] следует, что изменение термокинетических характеристик процесса горения связано с тем, что при вариации размеров синтезируемого образца (изделия), т. е. соотношения объема реакционной смеси и площади поверхности, приводящей к теплопотерям, изменяются условия теплоотвода и кинетика развития реакций, а в конечном итоге — температура в волне горения. Этот размерный (масштабный) фактор должен в еще большей степени усилиться при наличии газофазных продуктов реакции в СВС-системах. Подбор оптимальных режимов МХО порошковых смесей должен проводиться с учетом МФ образцов, поскольку увеличение объема активированного материала с меньшей продолжительностью МХО, прежде всего, эквивалентно объему деформированной структуры при более продолжительной обработке кварца. Поэтому необходимо в совокупности рассматривать предварительную подготовку материала (активация и модифицирование) и объем (масштаб) синтезируемых образцов.

Для кварцевых образцов было установлено, что 20 минут активации являются оптимальным временем предварительной обработки при МХО, обеспечивающим высокоактивное состояние материала образца. Экстремум при 20 минутах в зависимости T_{max} от времени МХО проявляется и для модифицированных систем (кварц + волластонит) [9]. Поэтому были построены зависимости максимальной температуры горения от объема образцов модифицированных смесей (кварц + волластонит) после 20 минут МХО (рис. 4).

Горение модифицированных поливиниловым спиртом систем с кварцем и волластонитом с увеличением размера образцов до 49 см^3 протекает с ростом максимальной температуры. Для системы с кварцем и волластонитом, модифицированной янтарной кислотой, масштабная зависимость в указанном диапазоне выражена слабо. При дальнейшем увеличении объема образца до 91 см^3 (т. е. d/h = 50/50 мм) наблюдается существенное понижение температуры горения независимо от условий МХО. Следует отметить, что наибольшая температура горения зафиксирована на образцах (кварц + волластонит) всех размеров после модифицирования шихты янтарной кислотой с нашатырным спиртом.

Таким образом, добавки волластонита в шихтовую смесь усиливают проявление масштабного фактора горения смеси кварца с волластонитом, активированной и модифицированной поливиниловым спиртом. Для системы, модифицированной янтарной кислотой, добавки волластонита стабилизируют протекание процесса горения, и образцы показывают температуру более высокую, чем в двух предыдущих случаях. Наиболее высокую температуру горения показали образцы, модифицированные смесью янтарной кислоты и нашатырного спирта. Экстремум на кривой зависимости температуры горения от масштабного фактора приходится на объем синтезируемого образца в 49 см^3.

С переходом к более сложной многокомпонентной системе, содержащей кроме кварца и волластонита еще и кальцит в количестве 30%, роль масштабного фактора в процессе горения активированной и модифициро-

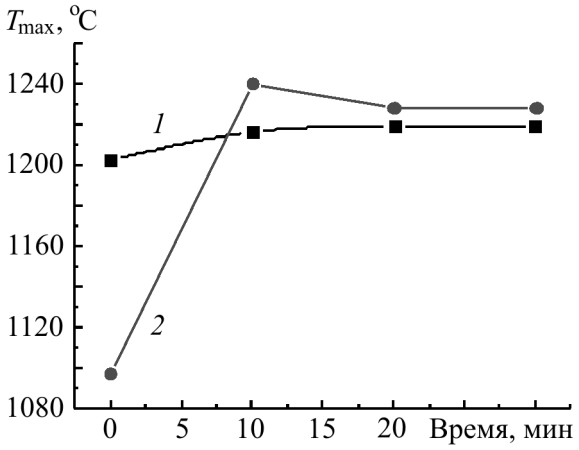


Рис. 3. Максимальная температура горения систем на основе: *1* — [(70%SiO_2 + 30%$CaCO_3$) + + 5%$CaSiO_3$] и *2* — [(50%SiO_2 + 50%$CaCO_3$) + + 5%$CaSiO_3$] в зависимости от времени активации

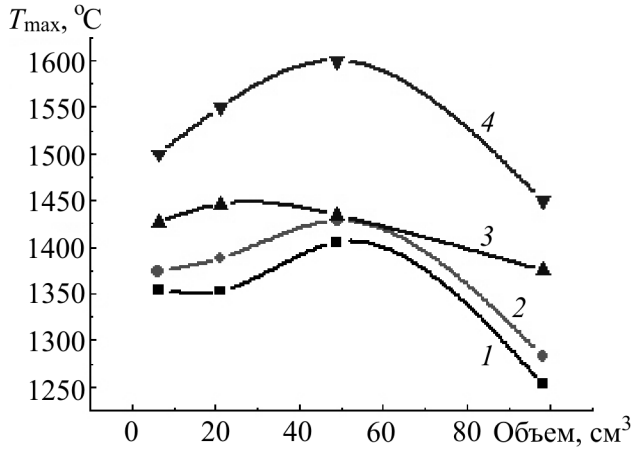


Рис. 4. Изменение максимальной температуры горения системы (SiO_2 + 37.5%Al) с 5% волластонита от объема синтезируемых образцов после активации шихты (*1*) и МХО с $(C_2H_3OH)n$ (*2*), $C_4H_6O_4$ (*3*) и ($C_4H_6O_4$ + NH_4OH) (*4*)

ванной шихты проявляется еще значительнее. Наличие в системе кальцита (карбоната кальция) прежде всего повышает индукционный период, поскольку в процессе нагрева системы идет разложение кальцита с выделением газа CO, который выполняет роль восстановительной или инертной среды в объеме образца, предотвращая преждевременное окисление алюминия. Увеличение размера образцов данного состава от 6.3 до 21.1 и 49 см^3 привело к снижению температуры горения (рис. 5). Кроме того, увеличилась и продолжительность процесса синтеза, что может быть связано с более полной реализацией исходных компонентов в реакциях синтеза и с формированием новых соединений.

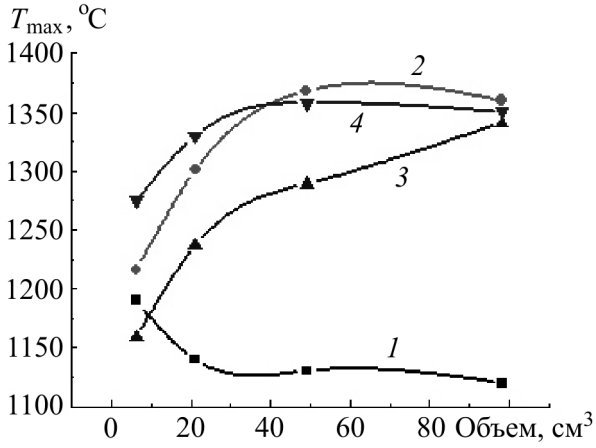


Рис. 5. Зависимость максимальной температуры горения от объема образцов на основе системы [(30%$CaCO_3$ + 70%SiO_2) + 5%$CaSiO_3$] после активации шихты (*1*) и МХО с $(C_2H_3OH)n$ (*2*), $C_4H_6O_4$ (*3*) и ($C_4H_6O_4$+ NH_4OH) (*4*)

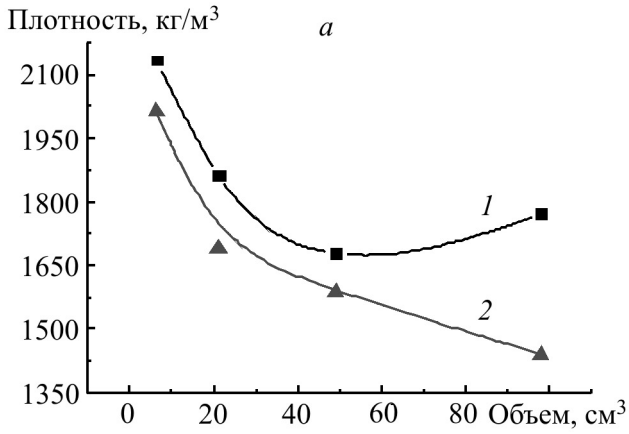
Из рис. 5 следует, что с увеличением размера образца из шихты, модифицированной поливиниловым спиртом или янтарной кислотой, повышается температура горения. Эффект при модифицировании поливиниловым спиртом более значительный. Дополнительное введение в шихту, модифицированную янтарной кислотой, нашатырного спирта дает зависимость максимальной температуры от размера образца, аналогичную случаю модифицирования поливиниловым спиртом. Из представленных данных следует, что оптимальным размером образца, обеспечивающим горение стабильно с достаточно высокой температурой, является объем в 49 см^3.

Образование в процессе нагрева образцов, содержащих карбонат кальция, синтез-газа, который активно участвует в процессе горения, изменяя его термокинетические характеристики, должен проявиться и в изменении плотности образцов. Плотность образцов снижается с увеличением объема и с содержанием кальцита в шихте. Значения ее падают до 1440 кг/м^3 для образцов объемом 91 см^3 при содержании в шихте 50% кальцита (рис. 6). Полученные результаты являются следствием высокой пористости внутренней части образцов, что является положительным фактом при получении материала с низкой теплопроводностью.

Согласно полученным данным, для отработки технологических режимов синтеза лабораторные исследования следует проводить на образцах объемом 49 см^3.

Изменение температуры и скорости горения синтезируемого образца разного объема на основе модифицированной при МХО шихты приводит и к изменению фазового состава продуктов реакции. В табл. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа СВС-образцов размером 49 см^3, синтезированных с использованием модифицированной шихты.

В продуктах синтеза системы, состоящей из кварца и кальцита, кроме корунда и восстановленного кремния, содержатся соединения $Ca(Al_2Si_2O_8)$ — анортита и $Ca_2Al(AlSiO_7)$ — геленита. При введении в шихту



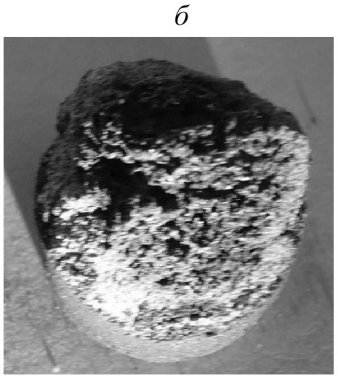


Рис. 6. Изменение плотности в зависимости от объема СВС-образцов на основе системы [(SiO_2 + $CaCO_3$) + 5% волластонит + 5%$C_4H_6O_4$] при содержании кальцита 30 (*1*) и 50% (*2*); время МХО смеси 20 мин (*а*). Внешний вид излома образца (*б*)

Таблица 1. **Фазовый состав продуктов горения системы SiO_2 + $CaCO_3$ + Al с волластонитом в зависимости от вида модификаторов при 20 мин МХО**

Фазы	Содержание фаз, %							
	Образцы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Al_2O_3	42.7	32.8	37.5	25.8	30.6	18.5	25.5	10.4
Si	24.0	12.1	11.8	30.2	15.9	9.6	8.5	8.7
Al	7.8	5.7	3.5	1.4	1.2	4.4	2.2	3.4
SiO_2	9.2	1.9	1.1	2.2	2.4			
$Ca(Al_2Si_2O_8)$	5.8	43.9	30.8	14.9	16. 0	18.2	17.2	13.2
$Ca_2Al(AlSiO_7)$	10.5	3.6	5.8	3.6	13.7	34.8	23.3	24.0
$CaAl_4O_7$			7.2	18.2	12.2			22.9
$Ca_3Si_3O_9$			2.3		8.0	8.9	11.7	17.4
AlN				3.7			2.6	
$CaSiO_3$						3.6	6.0	
$Ca_2(SiO_4)$						2.0	3.0	

Состав образцов: 1 — [(70%SiO_2 + 30%$CaCO_3$)мхо + Al]; 2 — [(70%SiO_2 + 30%$CaCO_3$) + 5%В*]мхо + Al; 3 — [(70%SiO_2 + 30%$CaCO_3$) + 5%В + 5%ЯК**]мхо + Al; 4 — [(70%SiO_2 + 30%$CaCO_3$) + 5%В + 5%ЯК + 5%НС***]мхо + + Al; 5 — [(70%SiO_2 + 30%$CaCO_3$) + 5%В + 5%ПВС****]мхо + Al; 6 — [(50%SiO_2 + 50%$CaCO_3$) + 5%В + + 5%ЯК]мхо + Al; 7 — [(50%SiO_2 + 50%$CaCO_3$) + 5%В + 5%ЯК + 5%НС]мхо + Al; 8 — [(50%SiO_2 + 50%$CaCO_3$) + + 5%В + 5%ПВС]мхо + Al.

*В — волластонит, **ЯК — янтарная кислота, ***НС — нашатырный спирт, ****ПВС — поливиниловый спирт.

волластонита происходит более полный расход исходных компонент шихты и увеличение количества в образце анортита. Модифицирование шихтовой смеси также способствует более полной конверсии исходных компонентов шихты. Соотношение в образовании корунда, кремния, геленита и анортита изменяется в зависимости от используемого модификатора. Кроме того, образуется $CaAl_4O_7$ и псевдоволластонит $Ca_3Si_3O_9$. Присутствие нашатырного спирта в модификаторе приводит к образованию нитрида алюминия. Оксид алюминия, получаемый в окислительно-восстановительных реакциях, идет на образование анортита, геленита и соединения $CaAl_4O_7$. Наиболее полная завершенность процессов фазообразования в этих случаях обусловлена высокой температурой горения, которая, возможно, обусловлена образованием в образце при его нагреве синтез-газа в результате разложения карбоната кальция с образованием CO и водорода при взаимодействии воды в модифицирующих добавках и алюминия. Этот эффект усиливается при увеличении в шихте кальцита до 50%. В таких образцах образуется максимальное количество волластонита, а в образцах, модифицированных янтарной кислотой и нашатырным спиртом, обнаружен α-волластонит $CaSiO_3$ и нитрид алюминия.

Изменение фазового состава продуктов синтеза при вариациях состава шихты и условий ее подготовки для синтезируемых образцов должно найти свое отражение и в изменении их свойств, в частности, прочности и теплопроводности, которые связаны также и с пористостью образцов, наличие которой вносит изменения в значения плотности. Общую пористость синтезированного материала можно оценить расчетным методом [13] по формуле:

$$\varepsilon = (1 - \rho_{rel}) \cdot 100\% ,$$

где ρ_{rel} — относительная плотность, которая определяется как отношение измеренной плотности к расчетной для беспористого материала, т. е. $\rho_{rel} = \rho/\rho_{theor}$.

В табл. 2 приведены результаты исследований по влиянию условий модифицирования и состава шихты как в изменении плотности, общей пористости, так и теплопроводности и прочности СВС-образцов.

Добавки нашатырного спирта, увеличивая пористость, снижают теплопроводность СВС-образцов. Для системы, содержащей 50% $CaCO_3$ и модифицированной янтарной кислотой с нашатырным спиртом, а также поливиниловым спиртом, образцы показали снижение теплопроводности до 0.113–0.091 Вт/(м·К). При этом, если прочность СВС-образцов, полученных на активированной шихте без модификаторов составляет не более 16 МПа, то присутствие модификаторов при МХО шихты в различных вариантах обеспечило повышение проч-

Таблица 2. **Результаты измерения плотности (ρ), пористости (ε), теплопроводности (λ) и прочности на сжатие (σ) СВС-образцов размером 49 см^3, синтезированных на основе модифицированной при МХО в течение 20 мин шихтовой смеси (кварц + кальцит + волластонит)**

№ системы	Система	ρ, кг/м^3	ε, %	λ, Вт/(м · К)	σ, МПа
1	$[(70\%SiO_2 + 30\%CaCO_3) + 5\%B^{*} + 5\%ЯК^{**}]_{мхо}$	1863	41.5	0.189	30
2	$[(70\%SiO_2 + 30\%CaCO_3) + 5\%B + 5\%ЯК + 5\%НС^{***}]_{мхо}$	1702	43.1	0.133	55
3	$[(70\%SiO_2 + 30\%CaCO_3) + 5\%B + 5\%ПВС]_{мхо}$	1781	42.7	0.200	38
4	$[(50\%SiO_2 + 50\%CaCO_3) + 5\%B + 5\%Я.К]_{мхо}$	1440	55.3	0.129	27
5	$[(50\%SiO_2 + 50\%CaCO_3) + 5\%B + 5\%ЯК + 5\%НС]_{мхо}$	1240	50.6	0.091	47
6	$[(50\%SiO_2 + 50\%CaCO_3) + 5\%B + 5\%ПВС]_{мхо}$	1502	48.8	0.113	35

*В — волластонит, **ЯК — янтарная кислота, ***НС — нашатырный спирт, ****ПВС — поливиниловый спирт.

ности синтезированных образцов от 27 до 55 МПа. С увеличением карбоната кальция в шихте до 50% эффект поризации усиливается, соответственно снижается и прочность образца.

Таким образом, изменяя состав шихты из природных минералов, (кварц, кальцит, волластонит) и условия ее механохимической обработки с модификаторами, с учетом размеров синтезируемого изделия в режиме СВС можно получить объект с высокими теплофизическими свойствами при достаточно высоких показателях прочности (до 55 МПа). Прочность образцов обусловлена как фазовым составом, так и структурными особенностями, в частности, пористостью синтезируемого композиционного материала.

Заключение. Результаты проведенных исследований показали, что для многокомпонентных шихтовых систем, содержащих модифицированные SiO_2, $CaCO_3$ и $CaSiO_3$, продолжительность процесса синтеза увеличивается. Это связано с более полной конверсией исходных компонент в реакциях синтеза и с формированием соединений $CaAl_2Si_2O_8$, $Ca_2Al_2SiO_7$, $CaAl_4O_7$ и $CaAl_{12}O_9$. Использование спиртов в качестве модифицирующей добавки при МХО шихты и увеличение содержания в смеси карбоната кальция до 50% усиливает роль газофазных реакций при горении активированной системы, обусловленных образованием синтез-газа, который активно участвует в горении системы, изменяя ее термокинетические характеристики и повышая пористость образцов. Получено, что МХО шихты способствует повышению прочности СВС-образцов. Повышение прочности образцов коррелирует с увеличением в продуктах синтеза геленита и с образованием нитрида алюминия.

Показано, что с увеличением объема опытных образцов (до 49 см^3) возрастает температура горения и полное время синтеза. Модифицирование системы (кварц + кальцит + волластонит) органическими соединениями стабилизирует протекание процесса синтеза объемных образцов при более высокой температуре горения, что отражается на показателях свойств образцов. Изменение прочности образцов связано как с фазовым составом, так и с плотностью, поскольку для систем, содержащих кальцит, при нагревании которых идет разложение карбоната кальция с образованием CO, в результате снижаются плотность и теплопроводность образцов с увеличением их объема и с содержанием кальцита в шихте. В зависимости от количества $CaCO_3$ в шихте, условий модифицирования и масштабного фактора теплопроводность СВС-образцов изменяется в пределах от 0.20 до 0.091 Вт/(м · К). В результате получены пористые керамические СВС-теплоизоляционные системы с высокими показателями прочности.

Литература

1. **Мержанов А. Г.** *Твердопламенное горение.* Черноголовка: ИСМАН, 2000.

2. **Oniashvili G. Sh., Aslamazashvili Z. G., Zakharov G. V., Tavadze G. F., Chikhradze M. N., Dzigrashvili T. A., Berner A.** SHS of fine-grained ceramics containing carbides, nitrides, and borides. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013. Vol. 22, No. 4. Pp. 185–188.

3. **Владимиров В. С., Карпухин И. А., Мойзис С. Е.** Новое поколение теплозащитных и огнеупорных материалов. *Новые огнеупоры.* 2002. № 1. С. 81–88.

4. **Кирдяшкин А. И., Юсупов Р. А., Максимов Ю. М., Китлер В. Д.** Закономерности технологического горения порошковых систем на минеральной основе при получении пористых композиционных материалов. *Физика горения и взрыва.* 2002. Т. 38, № 5. С. 85–89.

5. **Луханин М. В., Аввакумов Г. Г., Павленко С. И.** Роль механохимической активации в получении огнеупорной керамики на основе муллита и карбида из вторичных минеральных ресурсов. *Огнеупоры и техническая керамика.* 2004. № 1. С. 32–34.

6. **Skinner L. B., Benmore C. J., Weber J. K. R., Tumber S., Lazareva L., Neuefeind J., Santodonato L., Du J., Parise J. B.** Structure of molten $CaSiO_3$: neutron diffraction isotope substitution with aerodynamic levitation and molecular dynamics study. *J. Phys. Chem.* 2012. Vol. 116 (45). Pp. 13439–13447.

7. **Тюльнин В. А., Ткач В. Р., Эйрих В. И., Стародубцев Н. П.** *Волластонит (уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения)*. Москва: Изд. дом "Руда и металлы", 2003.

8. **Mansurov Z. A., Mofa N. N.** Mechanochemical activation and reactivity of SHS-systems on the basis of quartz. *Eurasion Chem.-Technol. J.* 2011. Vol. 13, Nos. 3–4. Pp. 125–136.

9. **Мансуров З. А., Мофа Н. Н., Садыков Б. С., Антонюк В. И.** Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. 3. Влияние механохимической обработки и модифицирования оксидных материалов на технологическое горение. *Инженерно-физический журнал.* 2014. Т. 87, № 5. С. 1051–1059.

10. **Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф.** *Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе.* Новосибирск: Параллель, 2008.

11. **Zhang Q., Satio F.** An investigation on mechanochemical activation of solid and its application to material processing. *Materials of VII Int. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOM 2011*. Herceg Novi, August 31 – September 3.

12. **Мофа Н. Н., Мансуров З. А.** Проявление масштабного фактора в СВС-системах с механически активированным кварцем. *Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая.* 2004. № 4, вып. 36. С. 137–142.

13. **Фомина О. Н., Суворова С. Н., Турецкий Я. М.** *Порошковая металлургия. Энциклопедия международных стандартов.* Москва: ИПК Издательство стандартов, 1999.