

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-композиций 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/см³ [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 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, 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-композиций с высоким уровнем физико-механических свойств. Регулируя пара-

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 $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ — 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 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ и янтарная кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. МХО порошков проводили в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ "Пульверизетте 5", производитель — FRITTSCH) с объемом рабочей камеры 500 см^3 , скоростью вращения платформы 400 оборотов/мин, ускорением движения размольных шаров 40g, 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 усилении 10 т.

Последующее технологическое горение проводилось в муфельной печи с заданной температурой $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура горения измерялась пирометрическим термометром марки "Raytek Raynger 31". 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 $\text{SiO}_2:\text{CaCO}_3 = 70:30$ 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 ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$) 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 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$), 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 — $\sim 1220^\circ\text{C}$. Это имеет место для систем, содержащих как 30, так и 50% кальцита.

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],

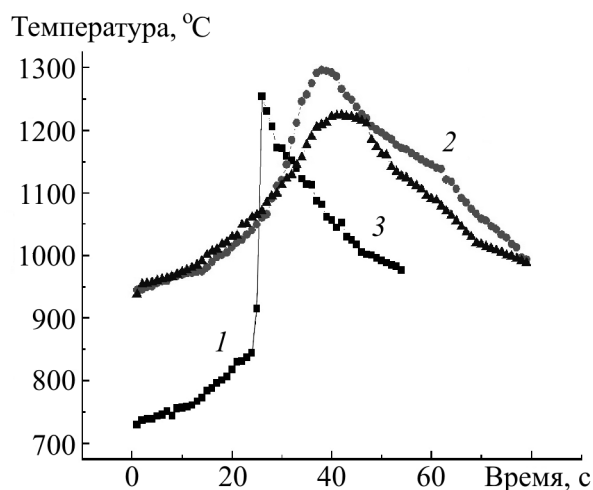


Рис. 1. Термограммы горения систем: $[\text{SiO}_2 + \text{Al}]$ (1) и $[\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}]$ (2, 3) при соотношении $(\text{SiO}_2:\text{CaCO}_3)$ в образце 70:30 (2) и 50:50% (3)

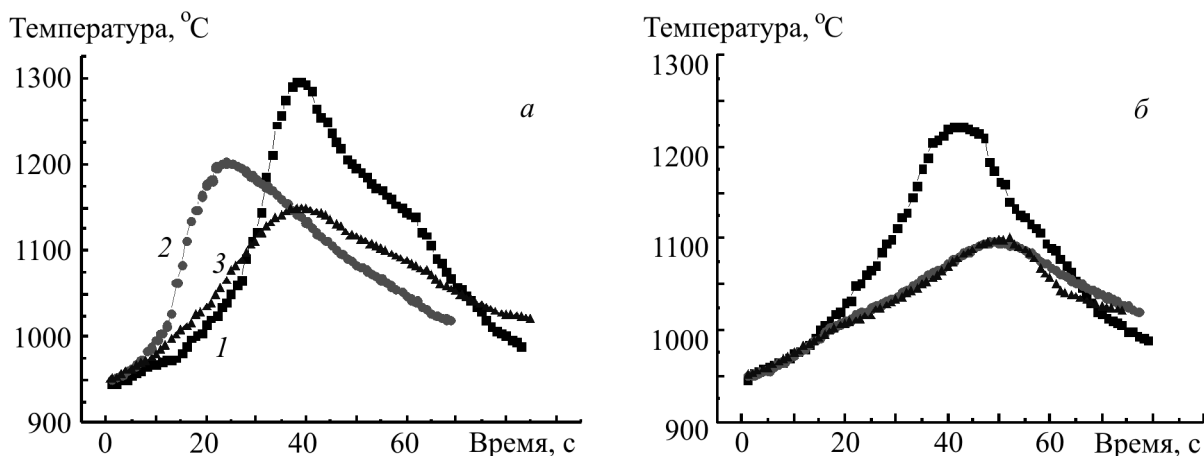


Рис. 2. Термограммы горения систем: $[\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}]$ (1) и $[(\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}) + \text{CaSiO}_3]$ (2, 3), содержащей 5 (2) и 10% (3) волластонита, при соотношении $(\text{SiO}_2:\text{CaCO}_3)$ в образце: а — 70:30 и б — 50:50%

что увеличение масштаба образца: диаметра (20, 30 и 50 мм) и объема (6.3, 21.1, 49 и 91 см³) 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 см³ 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 см³ (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 см³.

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-

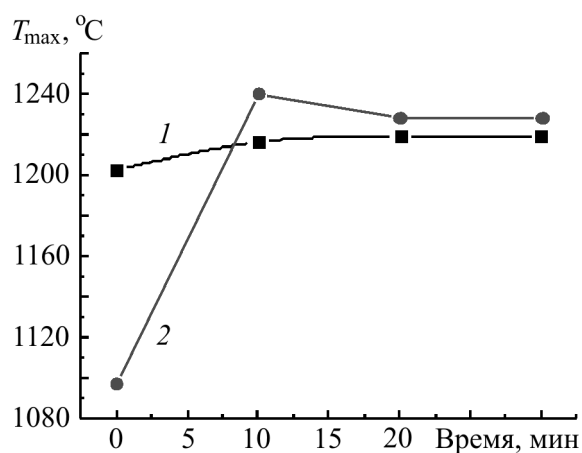


Рис. 3. Максимальная температура горения систем на основе: 1 — [(70%SiO₂ + 30%CaCO₃) + 5%CaSiO₃] и 2 — [(50%SiO₂ + 50%CaCO₃) + 5%CaSiO₃] в зависимости от времени активации

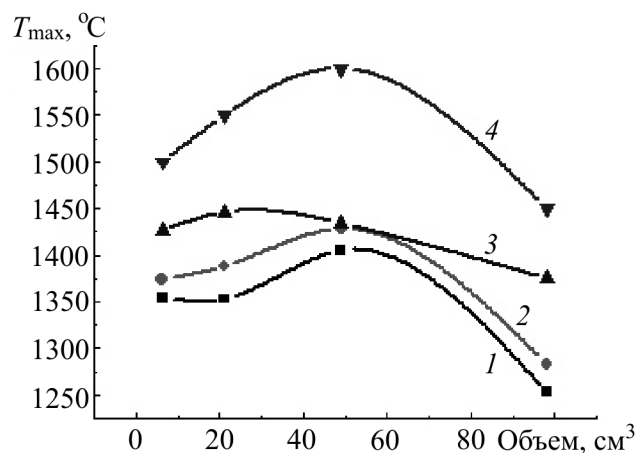


Рис. 4. Изменение максимальной температуры горения системы (SiO₂ + 37.5%Al) с 5% волластонита от объема синтезируемых образцов после активации шихты (1) и МХО с (C₂H₅OH)_n (2), C₄H₆O₄ (3) и (C₄H₆O₄ + NH₄OH) (4)

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.

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 $\text{кг}/\text{м}^3$ 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 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 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ — анортита и $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ — геленита. При введении в шихту

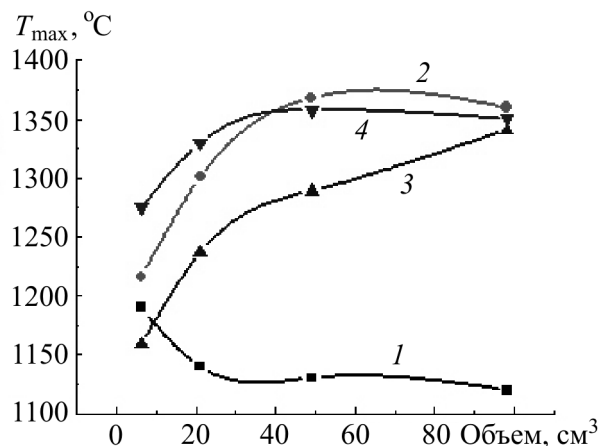


Рис. 5. Зависимость максимальной температуры горения от объема образцов на основе системы $[(30\%\text{CaCO}_3 + 70\%\text{SiO}_2) + 5\%\text{CaSiO}_3]$ после активации шихты (1) и МХО с $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ (2), $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (3) и $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{OH})$ (4)

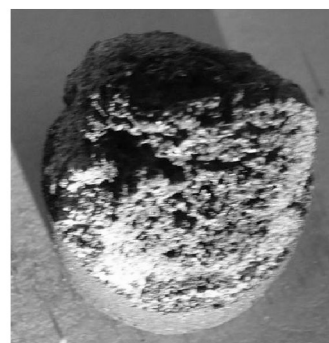
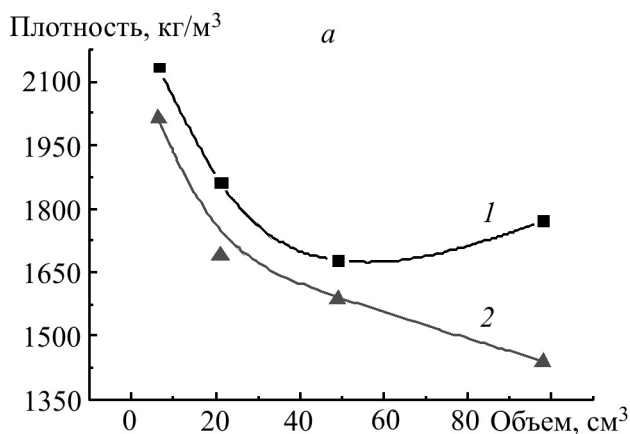


Рис. 6. Изменение плотности в зависимости от объема СВС-образцов на основе системы $[(\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3) + 5\% \text{волластонит} + 5\%\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4]$ при содержании кальцита 30 (1) и 50% (2); время МХО смеси 20 минут (а). Внешний вид излома образца (б)

Таблица 1. Фазовый состав продуктов горения системы $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}$ 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			
$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	5.8	43.9	30.8	14.9	16.0	18.2	17.2	13.2
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	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
$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$			2.3		8.0	8.9	11.7	17.4
AlN				3.7			2.6	
CaSiO_3						3.6	6.0	
$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$						2.0	3.0	

Состав образцов: 1 — $[(70\%\text{SiO}_2 + 30\%\text{CaCO}_3)\text{мхо} + \text{Al}]$; 2 — $[(70\%\text{SiO}_2 + 30\%\text{CaCO}_3) + 5\%\text{B}^*]\text{мхо} + \text{Al}$; 3 — $[(70\%\text{SiO}_2 + 30\%\text{CaCO}_3) + 5\%\text{B} + 5\%\text{ЯК}^{**}]\text{мхо} + \text{Al}$; 4 — $[(70\%\text{SiO}_2 + 30\%\text{CaCO}_3) + 5\%\text{B} + 5\%\text{ЯК} + 5\%\text{НС}^{***}]\text{мхо} + \text{Al}$; 5 — $[(70\%\text{SiO}_2 + 30\%\text{CaCO}_3) + 5\%\text{B} + 5\%\text{ПВС}^{****}]\text{мхо} + \text{Al}$; 6 — $[(50\%\text{SiO}_2 + 50\%\text{CaCO}_3) + 5\%\text{B} + 5\%\text{ЯК}]\text{мхо} + \text{Al}$; 7 — $[(50\%\text{SiO}_2 + 50\%\text{CaCO}_3) + 5\%\text{B} + 5\%\text{ЯК} + 5\%\text{НС}]\text{мхо} + \text{Al}$; 8 — $[(50\%\text{SiO}_2 + 50\%\text{CaCO}_3) + 5\%\text{B} + 5\%\text{ПВС}]\text{мхо} + \text{Al}$;

*B — 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 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$. 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:

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

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

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 минут шихтовой смеси (кварц + кальцит + волластонит)

№ системы	Система	ρ , кг/м^3	ϵ , %	λ , $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	σ , МПа
1	$[(70\% \text{SiO}_2 + 30\% \text{CaCO}_3) + 5\% \text{B}^* + 5\% \text{ЯК}^{**}]_{\text{МХО}}$	1863	41.5	0.189	30
2	$[(70\% \text{SiO}_2 + 30\% \text{CaCO}_3) + 5\% \text{B} + 5\% \text{ЯК} + 5\% \text{НС}^{***}]_{\text{МХО}}$	1702	43.1	0.133	55
3	$[(70\% \text{SiO}_2 + 30\% \text{CaCO}_3) + 5\% \text{B} + 5\% \text{ПВС}]_{\text{МХО}}$	1781	42.7	0.200	38
4	$[(50\% \text{SiO}_2 + 50\% \text{CaCO}_3) + 5\% \text{B} + 5\% \text{Я.К}]_{\text{МХО}}$	1440	55.3	0.129	27
5	$[(50\% \text{SiO}_2 + 50\% \text{CaCO}_3) + 5\% \text{B} + 5\% \text{ЯК} + 5\% \text{НС}]_{\text{МХО}}$	1240	50.6	0.091	47
6	$[(50\% \text{SiO}_2 + 50\% \text{CaCO}_3) + 5\% \text{B} + 5\% \text{ПВС}]_{\text{МХО}}$	1502	48.8	0.113	35

*B — 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 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, CaAl_4O_7 и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_9$. 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 $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$. 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., Tavazde 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., Карпунин 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., Neufeind J., Santodonato L., Du J., Parise J. B. Structure of molten CaSiO₃: 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. *Eurasian Chemico-Technological 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 Каз. НУ 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.