

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Т.А. Хабас

НАНОПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром высшего профессионального образования для межвузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки магистров 150600.68 и бакалавров 150600.02 «Материаловедение и технология новых материалов» и специальности 240304.65 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»

2-е издание

Издательство
Томского политехнического университета

2009

УДК 666.32/36(075.8)

ББК 35.41я73

X12

Хабас Т.А.

X12 Нанопорошки металлов в технологии керамики: учебное пособие / Т.А. Хабас; Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 230 с.

ISBN 978-5-98298-583-5

В учебном пособии на примере керамики системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ показана возможность применения нанопорошков металлов, в частности алюминия, в смесях с микронными оксидными порошками для активирования процессов синтеза, спекания и получения принципиально новых нитридсодержащих составов. Дан обзор методов применения металлов в керамической технологии. Освещены вопросы, касающиеся фазообразования оксидных и нитридных соединений при термообработке шихт, содержащих нанопорошки металлов, и некоторые технологические аспекты применения нанопорошков при изготовлении оксидных и углеродсодержащих керамических материалов, а также при получении керамических прекурсоров сжиганием металл-оксидных смесей.

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Материаловедение, наноматериалы и нанотехнологии» и предназначено для подготовки магистров и дипломированных специалистов, а также может быть полезно аспирантам, научным и инженерно-техническим работникам.

УДК 666.32/36(075.8)

ББК 35.41я73

Рецензент

Доктор технических наук, профессор ТГУ

В.В. Козик

ISBN 978-5-98298-583-5

© Томский политехнический университет, 2008

© Хабас Т.А., 2008

© Обложка. Издательство Томского политехнического университета, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. АКТИВИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ.....	8
Контрольные вопросы к главе 1.....	21
2. ОСОБЕННОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ ...	22
2.1. Физико-химические аспекты наноразмерного состояния.....	22
2.2. Методы получения нанопорошков металлов.....	25
2.3. Перспективы применения нанопорошков металлов в технологии керамики.....	33
Контрольные вопросы к главе 2.....	37
3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ОДНОРОДНОСТИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ШИХТ	39
3.1. Определение равномерности смешивания оксидно-металлических смесей с применением микронзондового анализа	41
3.2. Определение степени однородности шихт с применением моделей RGB.....	48
Контрольные вопросы к главе 3.....	59
4. АКТИВИРОВАНИЕ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ДОБАВКАМИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ.....	60
4.1. Термодинамический анализ реакций синтеза сложных оксидов в системе $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ в присутствии добавок нанодисперсного алюминия.....	60
4.2. Особенности синтеза муллита в шихтах с нанодисперсным порошком алюминия.....	74
4.3. Синтез кордиерита и алюмомагнезиальной шпинели из шихт с добавками нанодисперсного порошка алюминия	85
Контрольные вопросы к главе 4.....	96
5. СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ СЖИГАНИЕМ	98
5.1. Синтез керамических прекурсоров в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ сжиганием смесей оксидов и минералов с нанопорошком алюминия	104
5.1.1. Исследование продуктов горения порошковых смесей оксида алюминия с металлическим наноразмерным алюминием.....	108
5.1.2. Синтез сжиганием порошковых смесей оксида кремния с металлическим наноразмерным алюминием	115
5.1.3. Синтез сжиганием в системе $MgO-Al_2O_3-Al$	140
5.1.4. Исследование продуктов горения в трехкомпонентной системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$	152

5.2. Продукты горения нанопорошка алюминия в технологии оксидных соединений системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$	167
5.2.1. Активирование синтеза сложных оксидов добавками сожженных смесей	167
5.2.2. Продукты горения нанопорошка алюминия – порообразователь для получения тонкопористой керамики	185
Контрольные вопросы к главе 5	192
6. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ И СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	194
6.1. Материал для носителей катализаторов из кордиеритовой керамики	194
6.2. Стеклокерамический фильтрующий материал	200
6.3. Исследование возможности применения наноразмерного алюминия в качестве антиоксиданта в углеродсодержащих огнеупорах	201
Контрольные вопросы к главе 6	210
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	211

ВВЕДЕНИЕ

Керамика – материал далекого прошлого, настоящего и будущего. Трудно назвать область научной, инженерной и художественной деятельности, которая пользуется таким же вниманием, как создание керамики. Исторически под *керамикой* понимали изделия и материалы, получаемые спеканием глин или их смесей с минеральными добавками. Но это представление давно уже претерпело изменение. В настоящее время термин «керамика» приобрел более широкое значение: помимо традиционных материалов, изготовляемых из глин, к ней стали относить материалы, получаемые спеканием чистых, простых и сложных оксидов, карбидов, нитридов и т. д. Сейчас под *керамикой* понимают любые поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения.

Керамические материалы имеют широкую сферу применения – это строительные материалы, огнеупоры, носители катализаторов, диэлектрические материалы, керамические сверхпроводники, изделия для различных приборов (в том числе изделия для микроэлектроники, оптически прозрачная керамика, керамика с люминесцентными и электрохромными свойствами, светочувствительные керамические материалы и др.), детали машин, костные имплантаты и самые прочные материалы для иммобилизации радиоактивных отходов. Современные виды керамики делят на две группы: конструкционную и функциональную. Под конструкционной понимают керамику, используемую для создания механически стойких конструкций, а под функциональной – керамику со специфическими электрическими, магнитными, оптическими или термическими функциями.

Прогресс в области производства керамических материалов непосредственно связан с поиском и применением нетрадиционных видов сырьевых материалов и способов активирования. Технология получения конструкционной керамики, как правило, менее энергоемка, чем производство альтернативных металлических материалов. Например, затраты энергии на производство технической бескислородной керамики типа нитрида кремния значительно ниже, чем на производство важнейших металлических конструкционных материалов. В то же время, актуальной остается задача снижения энергоемкости производства, так как синтез мно-

гих оксидных соединений сложного состава, например, таких как алюмомагнезиальная шпинель ($MgAl_2O_4$), кордиерит ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) или муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) – это энергоёмкие высокотемпературные процессы, хотя термодинамически синтез этих соединений возможен при более низких температурах. Наиболее эффективными в плане активирования процессов получения керамических материалов в настоящее время являются хорошо изученные золь-гель-технологии, методы механохимии и введение модифицирующих добавок. Принципиально новая возможность решения проблемы интенсификации процессов синтеза и спекания керамических материалов появилась с началом производства наноразмерных порошков металлов, отличающихся высокой активностью в окислительных процессах. Область задач, связанных с получением оксидной керамики из металлосодержащих шихт, в настоящее время мало исследована. Но в последнее время в результате расширения производства нанопорошков заметно расширились представления о возможности получения материалов с новым комплексом свойств, появилось теоретическое обоснование эффектов, наблюдаемых при получении неметаллических, в том числе оксидных, оксинитридных и углеродсодержащих материалов из шихт, содержащих нанодисперсные порошки металлов. Развитие нанотехнологий, которые имеют многочисленные аспекты, признано мировым сообществом ученых самым актуальным и перспективным направлением XXI века.

Применение сверхтонких металлов, в том числе нанопорошков (НП), в качестве активаторов процессов синтеза и спекания керамических материалов нетрадиционно, но основано на их особенных свойствах. Отличительной особенностью активирования твердофазовых процессов нанодисперсными металлами является возможность получения керамического материала, практически свободного от примесей со структурой, соответствующей стехиометрической формуле соединения, так как процесс может быть проведён с применением металла, одноименного катиону матрицы. Использование нанодисперсных порошков металлов может существенно снизить температурный порог реакций твердофазового синтеза за счет снятия кинетической заторможенности процессов. Высокая химическая активность нанопорошков металлов позволяет, варьируя состав шихты и методы термической обработки (нагрев, горение), осуществить получение керамических материалов различного состава и структуры. Однако для эффективного их использования необходимо изучение механизмов физических и химических процессов, сопровождающих получение керамических материалов. Поэтому экспериментальные исследования процессов, протекающих в

системах с нанодисперсными металлическими порошками, актуальны для решения проблем керамических технологий.

Анализ опубликованных данных по применению тонкодисперсных, в том числе наноразмерных металлических, порошков в технологии керамических материалов показывает, что литературные сведения по этому вопросу пока очень ограничены и не систематизированы. Это отражает факт ограниченного объема исследований в этом направлении. Применение нанопорошков металлов для получения оксидных керамических материалов в отечественной промышленности ограничивается малочисленными лабораторными исследованиями. В то же время опубликованные данные исследований научных центров Германии, Японии и США свидетельствуют о перспективности развития этого направления. Развитие производства высокоактивных нанодисперсных порошков металлов, в частности алюминия и меди, исследование их свойств дает возможность применения их в различных процессах, в том числе и в технологии керамических материалов. В данном пособии будут рассмотрены следующие вопросы:

- механизмы активирующего действия добавок нанодисперсного металла на термоактивируемый твердофазовый синтез новых фаз в оксидных системах;
- закономерности процесса синтеза, протекающего в режиме горения в металломинеральных системах, в том числе анализ процесса образования нитрида алюминия;
- особенности механизма участия нитридных соединений в формировании структуры твердого тела (керамики) при последующей термообработке;
- некоторые технологические схемы получения керамических материалов с использованием нанопорошков металлов;
- исследование процессов взаимодействия высокоактивных металлических порошков с углеродом, в том числе в виде волокна и различных дисперсных форм.

К общим вопросам применения нанопорошков металлов в технологии керамических материалов могут быть отнесены вопросы гомогенизации их сыпучих и пластичных смесей с оксидными и другими неметаллическими компонентами. Учитывая большую склонность мелкодисперсных порошков к агрегированию, при проведении любых твердофазовых процессов чрезвычайно важно равномерное распределение компонентов шихты. В данной книге излагаются также отдельные методы оценки степени однородности таких составов.

1. АКТИВИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

К сложным оксидным соединениям системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, имеющим промышленное значение относятся: муллит, алюмомагнезиальная шпинель и кордиерит. Выпуск этих материалов, имеющих очень широкую сферу применения, исчисляется десятками (шпинель, кордиерит) и сотнями (муллит) тысяч тонн ежегодно [1]. В промышленности применяются два основных способа производства: кристаллизация из расплава и твердофазовый синтез. Для увеличения выхода продукта и снижения энергоемкости производства при твердофазовом взаимодействии применяют активирование порошковых компонентов.

Существует достаточно ограниченное число внутренних, то есть характеризующих собственно спекаемый материал, факторов управления качеством керамических материалов. Это и дисперсность порошкового материала, и дефектность его структуры, химический и фазовый состав. Перед окончательным спеканием (получением керамического изделия) материал часто проходит многоступенчатую обработку, включающую измельчение, активирование, введение добавок и термоактивируемый синтез. Поэтому в настоящее время в терминологию науки о керамике все больше внедряется понятие о прекурсор по аналогии с полупродуктами – предшественниками сложных лекарственных форм. Под понятием *прекурсор* в данном случае подразумевается материал, как правило, сложного химического или фазового состава, полученный при химическом или другого вида воздействии, и в результате последующего обжига приобретающий окончательный (стабильный) фазовый и химический состав. Повышение качества керамических материалов во многом зависит от приготовления соответствующих прекурсоров.

Если за отправную точку взять степень гомогенности взаимного распределения реагирующих компонентов, то лидером в этом ряду оказывается золь-гель-технология [2, 3, 4, 5], обеспечивающая гомогенность смеси на молекулярном уровне. Работами американских, японских и, особенно, украинских исследователей, в первую очередь

Г.Д. Семченко с соавторами, убедительно показана возможность снижения температур синтеза керамических и стеклокерамических материалов при применении золь-гель-технологии [5–8]. Так, например, тугоплавкое соединение муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ получено последовательными операциями соосаждения этилсиликата и хлорида алюминия, отмывкой, сушкой, помолем осадка и последующей термообработкой [5, 6]. При этом первые регистрируемые рефлексы синтезируемой фазы появляются уже при $900\text{ }^\circ\text{C}$, а при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ выход муллита возрастает до 83 мас. % – результат, который, учитывая диаграмму состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, практически невозможно достичь твердофазовым синтезом. Однако очевидно, что данный метод имеет свою ограниченную область применения ввиду сложности технологического решения и опасности загрязнения окружающей среды продуктами распада органических соединений и парами галогенов. Сами авторы [5, 9] к наиболее важным недостаткам относят также высокую стоимость исходных материалов, поэтому метод применяется только для изготовления керамики специального назначения.

В высоких технологиях используется продукция, производимая по алкоксидной технологии. Эта технология основана на химическом соосаждении из растворов алкоголятов. Активно в этом плане ведутся работы в США и Японии [1, 10]. Аналогичные результаты в плане снижения температур синтеза алюмомагнезиальной шпинели достигнуты Н.М. Бобковой и другими исследователями [11–15] при химическом соосаждении из растворов солей. Инфракрасной спектроскопией и рентгеновским анализом показано, что магний (II) и алюминий (III) вступают в реакцию уже в процессе осаждения, рентгеновские рефлексы шпинели начинают проявляться на рентгенограммах прокаленных осадков с $450\text{ }^\circ\text{C}$, а формирование фазы завершается при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ [14]. Однако, несмотря на большое количество проведенных исследований и выявленные возможности снижения температур синтеза тугоплавких оксидов (до $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$), существуют определенные противоречия в описании фазового состава осадков и указании температур завершения синтеза [10, 16]. Вместе с тем, процесс также сложен технологически и связан с необходимостью утилизации отходящих газообразных продуктов разложения солей.

Практическим выводом анализа данных исследований применительно к многотоннажным производствам, основанным на твердофазовом синтезе, очевидно, является осознание необходимости поиска новых активаторов, способных к быстрому внедрению в кристаллическую структуру активируемого макрокомпонента и созданию там в наиболь-

шей степени гомогенных (в идеале – на атомном уровне) реакционных микрозон.

По интенсивности реакционного взаимодействия к растворным методам близки методы кристаллизации из расплава (плавка в дуговых печах). Они позволяют получить высокоплотные и практически гомогенные по химическому составу материалы. Объем выпускаемой таким образом продукции достаточно велик. К этим материалам относится алюмомагнезиальная шпинель. Основным промышленным способом производства шпинели в России считается плавка в дуговых печах, за рубежом – синтез при спекании [17, 18]. Кордиерит [19] и муллит [2, 20] также выпускаются тем и другим способом.

Анализ публикаций, посвященных промышленному выпуску термостойких керамических материалов, позволяет сделать заключение, что экономически более выгодным, как раньше [21(19), 22], так и в настоящее время [2, 20], признается твердофазовый синтез и спекание из технических порошков. Тонкодисперсные порошки являются основой большого числа промышленных технологий. Поэтому большое внимание по-прежнему уделяется методам измельчения и активирования порошковых смесей.

Известно, что очень большой реакционной поверхностью и, как следствие, повышенной активностью в термоактивируемых процессах обладают ультрадисперсные, в том числе оксидные, порошки. Развитие технологий тонких порошков связано с усовершенствованием оборудования для распыления и компактирования порошков и прессовок. Большое количество работ посвящено исследованиям процессов с участием порошков плазмохимического синтеза, так как именно их производство достигает в настоящее время промышленных масштабов. Однако, плазмохимические порошки, обладая большой удельной поверхностью, имеют неблагоприятную морфологию для процесса прессования, что вызывает растрескивание изделия при спекании [23]. Недостатком таких порошков является также их более высокая стоимость и адсорбция влаги [24]. Перспектива их массового применения связывается с необходимостью использования для формообразования изо- или газостатического прессования.

Технические порошки оксидов обычной дисперсности (10–50 мкм) активируются механически с помощью разнообразных аппаратов, сконструированных по типу мельниц (центробежные планетарные мельницы, дезинтеграторы, виброшаровые мельницы, пневмоимпульсные мельницы и т. п.). Обработка материала в подобных аппаратах способствует не только уменьшению размеров частиц, но и увеличению де-

фектности их структуры на поверхности и в объеме. Направление механического активирования развито в России Г.С. Ходаковым и Е.Г. Аввакумовым с сотрудниками [25–27, 28]. Механическое активирование способствует снижению температур синтеза и спекания керамических материалов. Объективной причиной недостаточного объема производства керамики с применением методов механического активирования является небольшая производительность соответствующего оборудования.

Самым популярным методом воздействия на кинетические характеристики процессов спекания и синтеза в керамической технологии по-прежнему остается введение активирующих добавок. Это очень эффективный и сравнительно малозатратный метод. Основные закономерности модифицирования оксидов были установлены в 1960–1980 годах исследованиями отечественных и зарубежных ученых (А.С. Бережной, П.П. Будников, Н.М. Павлушкин, Д.И. Полубояринов, С.Г. Тресвятский и др. [29–33]). В 1980–1990 гг. эти исследования, применительно к системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, продолжил В.И. Верещагин [34–36].

В.И. Верещагиным была установлена зависимость активирующего действия добавок на процессы химического взаимодействия и спекания от соотношения кристаллохимических характеристик (заряд, радиус) и электроотрицательностей катионов модифицируемого оксида и оксида добавки, от соотношения свободных энергий образования и сил связей оксидов [34]. Наиболее эффективными добавками при спекании огнеупорных оксидов, по этой теории, можно считать те, катионы которых имеют электроотрицательность, отличную от электроотрицательности катиона основного оксида на величину, приближающуюся к величине единичной силы связи Me-O спекаемого оксида. Этими и последующими исследованиями было показано, что наиболее эффективными добавками для активирования процессов в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ чаще всего являются соли, реже оксиды переходных и редкоземельных элементов [34, 37–41, 42, 43, 44–47, 48–51]. При введении активирующих добавок катионов металлов достигается снижение технологических температур в среднем на 50–150 °С.

Анализ публикаций, посвященных активированию процессов получения керамических материалов, показывает, что около 20 лет назад начались работы по применению для этой цели **металлов**. Исторически использование металлов в керамических технологиях плавно переходило от попыток соединить твердость керамики с пластичностью металлов в керметах (керамические частицы диспергированы в металле) к усилению металлом керамики (меткеры), далее к реакционному взаи-

модействию металлов с оксидами с получением полностью неметаллического материала. В процессе исследований выяснилось, что большинство керметов скорее объединяли негативные качества обоих типов материалов в себе, поэтому сегодня хорошие позиции на рынке занимают только разработанные фирмой *Krupp* более тридцати лет назад износостойкие твердые сплавы, относимые по большинству признаков к керметам (частицы карбида в никелевой или кобальтовой матрице). Ранее считалось, что едва ли рационально желание усилить очень жесткие и высокотвердые керамические материалы менее жесткими, пластичными металлами, однако сейчас активно идет разработка материалов, которые можно назвать меткерами – они по составу практически противоположны керметам – керамическая матрица усилена металлическими частицами, часто в виде тончайших волокон [52]. Несмотря на то, что уже были попытки получения металлоупрочненной керамики направленной кристаллизацией эвтектического расплава (эксперименты национальных лабораторий США в *Oak Ridge (Tennessee)* и в Институте металловедения Макса Планка в Штутгарте), материалы с металлическими включениями чаще всего получают спеканием порошковых смесей в инертной атмосфере. Исследованиями Нильса Клауссена (профессор Технического университета в Гамбурге, Германия) было показано, что для конструктивных применений твердые эвтектические смеси не могли быть применены, так как металлокерамическая эвтектика (гомогенная кристаллическая смесь) образуется только в нескольких сравнительно редких комбинациях (например, оксид урана – вольфрам, оксид гафния – тантал или оксид хрома – хром) и, кроме того, температуры этих расплавов крайне высоки [52, 53, 54].

Параллельно активно разрабатываются материалы, включающие металл в качестве основного или активирующего компонента при окислительном синтезе керамических материалов. При этом очевидно желание исследователей совместить в одну стадию синтез и спекание материала, поэтому тщательно подбираются объемные и усадочные характеристики.

Применение металлических порошков в отечественной технологии керамических материалов в настоящее время ограничивается производством металлокерамических изделий, как правило, электротехнического и радиотехнического назначения [2] или различных покрытий тугоплавких материалов в машиностроении [55]. Металлические порошки практически не применяются для производства непроводящей оксидной керамики. Однако отдельные примеры применения химически активных металлических порошков, к которым можно отнести алюминий,

уже освещались в отечественной литературе. К таким экспериментам можно отнести решение вопроса повышения термической стойкости магнезитового огнеупора созданием тонкой шпинельной ($MgAl_2O_4$) прослойки путем введения в исходную шихту тонкого порошка (пудры) металлического алюминия [56]. В процессе обжига порошок окисляется и вступает в реакцию с оксидом магния с образованием алюмомагнезительной шпинели. При этом достигалось снижение температуры начала образования шпинели на 150–180 °С. Но имеющиеся в то время порошки алюминия характеризовались слишком большим размером частиц или чешуек для образования сплошного бездефектного слоя.

В конце XX века работы зарубежных авторов [57–59] продемонстрировали, что керамика может быть получена совершенно новым процессом: окисления прекурсоров, содержащих щелочно-земельный металл. Щелочно-земельные металлы (Mg, Ca, Sr, Ba) характеризуются низкой температурой плавления (650–840 °С) [60, 89, 90]. Мольные объемы этих металлов в основном больше, чем мольные объемы соответствующих оксидов (например, $V_m [Mg] > V_m [MgO]$). Такое сокращение объема при окислении магния компенсирует расширение объема изделия, связанного с окислением других металлов и каких-либо последующих окислительно-восстановительных реакций. Поэтому получаемая таким образом керамика из эквимольного прекурсора $Mg-Al_2O_3$ практически безусадочна (изменение объема – не более 0,5 %). И эффективность данного метода производства шпинельной керамики заключается не в снижении технологических температур и выдержек (конечная температура спекания 1700 °С), а в повышении качества изделий: обрабатываемость заготовок и спекание без изменения объема позволяет соблюдать высокую точность геометрических размеров.

Многие виды монолитных керамических материалов для электроники [61–64] конструкционного и биомедицинского [65] назначения синтезировались американскими, японскими и индийскими учеными из прекурсоров, содержащих металлы в твердом виде [62–65]. При этом использовались в основном пластичные металлы (щелочно-земельные, благородные металлы, медь, свинец, висмут). Сырые изделия, полученные экструзией оксидно-металлической смеси или пропиткой пористой оксидной заготовки расплавом этих металлов, достаточно прочны и могут быть подвергнуты дополнительной обработке. Металлы при этом остаются в порах композита [66–68]. Пропитка расплавом под давлением проводилась авторами в атмосфере азота или аргона. Поэтому после окисления и спекания наблюдается небольшая усадка. Поначалу совершенно новый, даже экзотический, сейчас уже практически производст-

венный процесс основывается на направленном окислении металлического расплава, находящегося в порах керамической заготовки. Керамика, упрочненная инфльтрацией с последующим окислением металла, может иметь прочность и трещиностойкость в два раза выше, чем материал из плотного оксида алюминия. Кроме того, можно ожидать, что будет превосходить и надежность (параметр наименьшего усилия разрушения). Остаточная прочность после закалки имеет значение примерно такое же, как высококачественная неупрочненная керамика (плотный оксид алюминия). Процесс получения керамики с применением алюминиевых сплавов приобретает коммерческое значение. Но, даже по признанию ведущего в этой сфере германского ученого Нильса Клауссена, потенциал метода введения металлов в керамические материалы до сих пор широко не исследован, прогресс автор видит в применении оксидно-алюминиевых материалов плазменной экструзии и пропитке их металлами, в частности расплавом меди [52, 69–73].

Известно небольшое число работ с применением непластичных металлов (алюминия [74–75] и вольфрама [76]) в качестве активаторов синтеза или спекания и несколько больше с пластичными (медь, никель и хром [66, 77, 78]), где порошки металлов смешиваются с оксидными порошками с целью получения плотноспеченного композиционного материала. Основная часть металлического алюминия в виде пудры применяется для изготовления пористых огнеупорных и теплоизоляционных материалов [79 и др.].

Авторами работ указывается, что введение металлических порошков при получении керметов способствует увеличению теплопроводности [77], устойчивости к расплавам металлов [78]. При этом порошки металлов, аналогично металлическим волокнам [80], сохраняются в материале в виде отдельной металлической фазы (спекание проводилось в инертной атмосфере). Однородность смеси при введении металлических порошков достигается многочасовым совместным помолом, и прекурсор представляет собой порошок, в котором содержатся агломераты частиц, в том числе металлокерамические, сложной структуры. В зернах прекурсоров, полученных в работе [75], на определенном этапе совместного помола фиксировались гомогенные неметаллические и трубчатые металлокерамические участки, постепенно претерпевающие дробление на более мелкие, практически шаровидные. Эта метаморфоза измельчаемого материала скорее всего является следствием пластической деформации относительно крупных металлических порошинок (чешуек) при вращательном движении помольного агрегата, так как другими авторами при помоле-смешении оксидных порошков с нано-

размерными порошками металлов наличия трубчатых образований не отмечается [74]. В этой работе при спекании оксида алюминия с металлическим алюминием растет прочность, микротвердость и трещиностойкость изделий. Длительный (до 20 часов) [81] помол металлического алюминия с оксидными порошками на воздухе, даже в среде алифатических спиртов, кетонов или ароматических углеводов, приводит к окислению до 80 % металла. Образующийся тонкодисперсный оксид (аморфный или в виде гамма-фазы), после дополнительного обжига – доокисления ниже температуры плавления алюминия, несмотря на сложность и длительность способа, в принципе может быть использован для изготовления тонкозернистой керамики. Авторы отмечают, что при изостатическом прессовании плотность таких изделий не превосходит 93,5 % (средний размер пор – 0,1 мкм).

К другим методам синтеза керамических материалов, основанным на реакции окисления металлов, относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и реакционный синтез оксида алюминия (метода RBAO – *reaction-bonding of aluminum oxide*) [69, 82]. Хотя СВС энергетически малозатратен, но изделия, произведенные этим методом, имеют повышенную пористость и не сохраняют габариты предшественника. В методе RBAO [работы Н. Клауссена и др.; 70, 72, 73, 83] изделие формируется из смеси определенных оксидов и порошка металлического алюминия или пропитывается его расплавом [84], затем спекается на воздухе или в среде инертного газа, в последнем случае дополнительно нагревается для проведения процесса окисления и связанного с ним фазообразования. Расширение объема, связанное с окислением алюминия, компенсирует пористость сырца. Для изготовления керамики таким методом, как правило, применяются сложные смеси, состоящие из 3–5 порошков разного химического состава, иногда весьма сложной предыстории. Подбор компонентов обеспечивает химическое взаимодействие, совмещенное с окислением металла, и образование упрочняющих переходных слоев между отдельными зернами или слоями композитов. Процесс может быть проведен с частичным или полным окислением металла. Степень необходимого окисления зависит от уровня достигаемых свойств. Например, при изготовлении композита из смеси порошков соосажденного и пиролизованного прекурсора (NiAl) и корунда интерметаллид взят в количестве 5 и 10 об. % [85]. Смесь спекалась в токе аргона, затем частично окислялась при 1300–1400 °С на воздухе (рис. 1.1). Для образования упрочняющих слоев может быть окислено не более 10 об. % интерметаллида. Расширение объема при окислении способствует созданию сжимающих поверхностных напряжений, повышающих

трещиностойкость материала. Между зернами разнородных материалов образуется переходный слой шпинели: $\text{NiAl} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$.

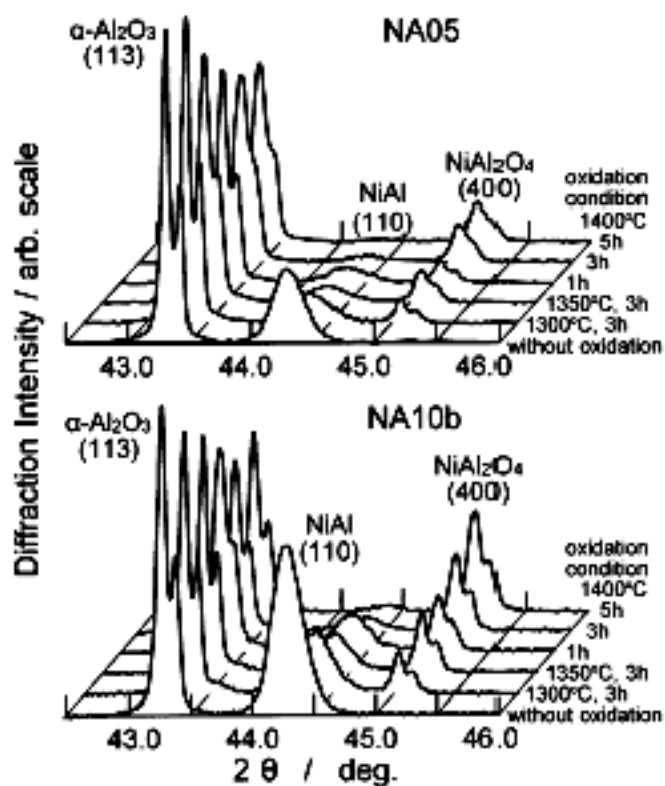


Рис. 1.1. Изменение рентгеновских рефлексов фаз при обжиге на воздухе композита, содержащего 5 об. % и 10 об. % NiAl в α-Al₂O₃ [73]

Материал, получаемый таким способом, далек от однородности (рис. 1.2), видимо, по причине большого исходного размера металлических частиц.

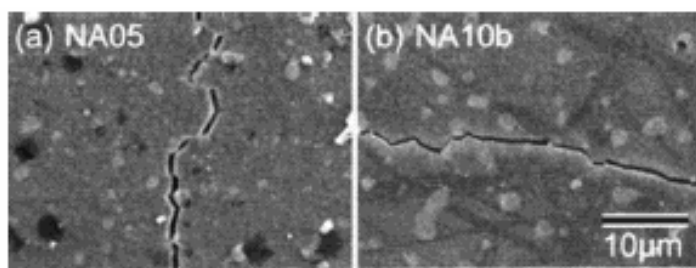


Рис. 1.2. Микроструктура спеченных композиционных материалов, исходно содержащих в матрице из оксида алюминия: 5 об. % NiAl (a – NA05) и 10 об. % NiAl (b – NA10b) [85]

Хорошие результаты дает изготовление трехслойных композитов, например, на основе твердого раствора оксида алюминия в муллите – в качестве внешнего слоя и твердого раствора диоксида циркония в Al₂O₃ – в качестве внутреннего слоя [86].

Исходный компонентный состав такого материала приведен в табл. 1.1. Порошки, содержащие металлический алюминий, засыпались послойно в форму, и после прессования – спекались на воздухе. В процессе спекания происходило реакционное преобразование состава материала и связывание слоев. Прочность такой керамики обусловлена сжимающими напряжениями во внешнем слое. Лучшие результаты в плане увеличения прочности получены авторами работы при изостатическом прессовании этих слоистых композиций ($\sigma_{изг} = 800$ МПа). Как видно из приведенных в таблице данных, металлический алюминий в данном случае является основным компонентом в исходном составе композита и имеет довольно большой размер частиц (< 45 мкм).

Таблица 1.1

Исходный (initial) и конечный (final) фазовый состав внешнего АМ (муллит, содержащий Al_2O_3) и внутреннего ЗА (оксид алюминия, содержащий ZrO_2) слоев керамической композиции [86]

	Initial powder composition (vol %)				Final phase composition (vol %)		
	Al^*	$Al_2O_3^{**}$	SiC^{***}	ZrO_2^{****}	<i>Mullite</i>	Al_2O_3	ZrO_2
АМ	48,9	41,7	9,4		40	60	
ЗА	30	40		20		82,5	17,5

Сравнительный анализ некоторых наиболее применимых методов активирования процессов синтеза и спекания в керамических технологиях (табл. 1.2) показывает, что снижение температур синтеза в наибольшей степени достигается при применении методов химического соосаждения и золь-гель-технологий, в которых процесс синтеза реализуется практически на молекулярном уровне и, следовательно, лимитируется только кинетикой собственно химического взаимодействия. В то время как другие процессы, реализуемые в твердой фазе, зависят и от возможности взаимной диффузии компонентов.

Увеличение подвижности компонентов и снижение энергии активации процессов, достигаемое изменением структуры частиц порошков (мехактивация и модифицирование добавками), дает более скромные результаты в плане снижения температурных параметров процесса получения керамики. К тому же в случае применения активирующих добавок нет возможности получить материал высокой степени чистоты.

Проведение сложных многоступенчатых процессов реакционного спекания с участием окисляемых металлов, величина частиц которых

измеряется единицами и десятками микрон, дает возможность получения высокоплотной безусадочной керамики, но практически не снижает температуру синтеза и спекания. Ввиду довольно большого размера частиц используемых порошков металлов метод применяется в основном для получения керамикометаллических композитов, неметаллические композиты всегда неоднородны.

Таблица 1.2

Сравнительная характеристика результативности методов активационного воздействия при синтезе и спекании оксидных соединений

Метод воздействия	Определяющий фактор результативности метода	Основной положительный результат метода	Недостатки метода	Библ. ссылки
1. Химическое осаждение	Образование нерастворимого или малорастворимого осадка, близкого по составу к синтезируемому продукту	Снижение температуры синтеза и спекания в среднем на 400–500 °С; чистота продукта	Многоступенчатость обработки; применение органических соединений и минеральных кислот	10–14
2. Золь-гель-метод	Образование трехмерной пространственной сетки геля, состоящей из коллоидных частиц (≥ 10 мкм)	Снижение температуры синтеза и спекания в среднем на 300–400 °С	Сложный многоступенчатый процесс	5–8
3. Модифицирование оксидных порошков добавками катионов	Создание активных структур за счет диффузии катионов в приповерхностный слой основного оксида	Снижение температуры синтеза и спекания на 50–150 °С	Загрязнение материала инородными веществами	29–42

1	2	3	4	5
4. Применение порошков высокой дисперсности	Большая площадь удельной поверхности	Получение мелкокристаллического черепка	Необходимость предварительной подготовки порошков для устранения неравномерности усадки, применение сложного оборудования для горячего или изостатического прессования	2, 87
5. Механическое активирование порошков	Изменение структуры (повышение дефектности) поверхностного слоя частиц	Снижение температур синтеза и спекания на 100–150 °С	Увеличение временных и энергетических затрат; энергонапряженное оборудование	25–28 74, 88
6. Реакционное связывание с применением металлических порошков (РВАО)	Образование переходных слоев в керамическом теле в результате окисления металла и реакционного взаимодействия с оксидом	Повышение плотности, уменьшение усадки до 0 %	Применение органических сред для диспергирования; длительность обжига; сложность подбора реагирующих компонентов	70–73

В то же время, опыт производства керамики из плазмохимических порошков показывает, что применение высокодисперсного сырья перспективно в плане повышения активности, но при этом усложняется возможность получения бездефектного изделия.

Поэтому перспективы активирования процессов синтеза керамических оксидных материалов просматриваются в совмещении в шихтах для синтеза и спекания традиционно применяемых оксидных порошков микронного размера и металлических нано- или ультрадисперсных порошков. Применение порошков оксидов традиционной granulometрии приемлемо с экономической точки зрения для многих видов огнеупорной и установочной керамики. В то же время, активирование синтеза и спекания металлами, дающими при окислении оксид того же химического состава, что и активируемый компонент реакции, позволит получить продукт, не содержащий инородных примесей.

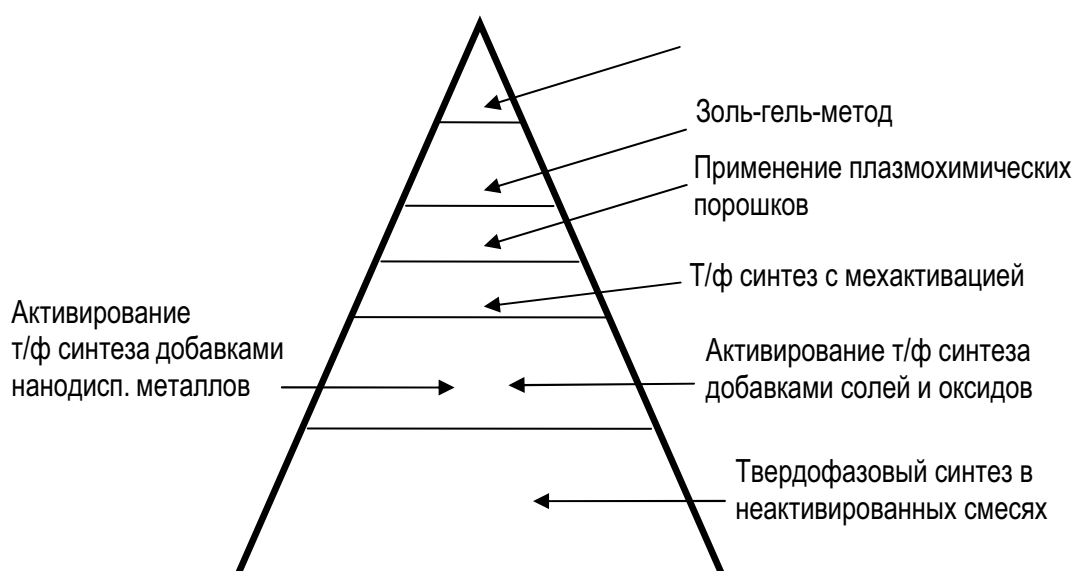


Рис. 1.3. Схематическое представление относительного распределения применяемых методов по эффективности (степени гомогенности шихтовой смеси и интенсивности синтеза сложных тугоплавких соединений) и объему производства

Если построить условную диаграмму распределения методов активирования, где по высоте будут дан уровень достигаемого эффекта (например, снижение температур синтеза, качество керамики), а по ширине – количество выпускаемой таким образом керамики, то она по всей вероятности будет изображена в виде пирамиды (рис. 1.3). По типу взаимодействия активирование твердофазовых процессов высокоактив-

ными металлами может занять место, аналогичное активированию добавками солей и оксидов (указано на схеме слева).

Контрольные вопросы к главе 1

1. Дайте определение термину «керамика». Какие виды материалов относятся к керамическим?
2. Какие методы и технологии в настоящее время считаются наиболее эффективными в плане активирования процессов керамических материалов?
3. Что Вы знаете об активирующем действии добавок на процессы химического взаимодействия и спекания оксидных материалов? Катионы каких элементов можно считать наиболее эффективными при спекании тугоплавких оксидов?
4. Перечислите известные методы получения композиционных оксидно-металлических материалов.
5. Как изменяются свойства алюмооксидной керамики при введении в шихту, наряду с оксидом, металлического электровзрывного порошка алюминия?
6. В чем особенность метода RBAO (*reaction-bonding of aluminum oxide*)?
7. Какие перспективы имеет метод реакционного спекания с участием окисляемых металлов в плане улучшения свойств керамики и снижения температуры её спекания?
8. Сравните ответ на вопрос № 7 со спеканием оксидных высокодисперсных порошков.

2. ОСОБЕННОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

2.1. Физико-химические аспекты наноразмерного состояния

Перечень материалов, относимых к объектам нанотехнологии, достаточно широк. Не только за рубежом, но и в России, начиная с пионерских работ Глейтера [1, 2], неуклонно возрастает интерес к производству и применению такого рода материалов. В реальных технических и природных средах это могут быть как отдельные частицы, так и консолидированные группы в виде пленок, трубок, стержней и твердых тел другой формы. Для отнесения объекта к классу наноразмерных достаточно наличия у него хотя бы одного геометрического параметра, измеряемого в нанометровом диапазоне. Верхним пределом, как правило, считается размер около 100 нм [3], нижний – неограничен. Точнее он ограничен самой природой вещества, размером атомов или молекул. Наноструктуры занимают промежуточное положение между атомами и микроскопическими объектами (до 1 мкм). Изучение свойств дисперсных материалов, производимых в настоящее время, идет практически параллельно с исследованием их структуры в нанометровом диапазоне [4–6]. К таким материалам, в частности, относятся порошки оксидов для производства керамики и металлические порошки, получаемые различными методами [5, 7]. Многие авторы считают, что наноструктуры можно рассматривать в качестве особого фазового состояния вещества, так как при размерах, лежащих в диапазоне 10^{-9} – 10^{-7} м, все объекты находятся в состоянии, далеком от равновесия, и в них уже проявляются квантово-механические эффекты. Свойства таких материалов обусловлены не только уменьшением отдельных размерных параметров, но и волновой природой процессов переноса и доминирующей ролью поверхности раздела [5]. Установленным фактом является то, что многие фундаментальные свойства веществ, к которым в частности относится

температура плавления, остаточный магнетизм, ширина запрещенной зоны в полупроводниках, оптические, тепловые, механические и другие свойства, начиная с некоторого предела, зависят от размера слагающих вещество частиц. Это связано с увеличением доли атомов на поверхности по сравнению с их общим количеством в индивидуальной частице [8, 9]. Очевидно, что умение управлять размером и формой наноструктур может дать широкие возможности в создании уникальных материалов. По мнению И.В. Тананаева [10], независимо от способа получения дисперсной системы, её избыточная энергия определяется либо поверхностной энергией, либо образованием метастабильных растворов (в частности, повышением предельной растворимости инертных газов в малых частицах). И.Д. Морохов, Л.И. Трусов и С.П. Чижик [11] ещё в публикации 1977 г. подчеркивали, что неравновесность термодинамического состояния ультрадисперсных частиц объясняется не только резким возрастанием вклада поверхностной энергии в общий энергетический баланс, но и особенностью их структуры, например периодическим характером изменения плотности. Частицы малых размеров испытывают лапласовское давление и это вызывает уменьшение их объема (и межатомного расстояния) до 10 % (при размере 1–10 нм), в то же время шейки между частицами находятся под действием растягивающего напряжения. Вместе с тем, уже тогда было установлено, что при температуре ниже температуры рекристаллизации ультрадисперсные частицы могут быть достаточно стабильны [11, 12, 13–15].

С началом производства сверхтонких порошковых материалов многими авторами отмечается их необычное поведение в различных реакциях и процессах [16]. Очевидно, что свойства веществ зависят от размера их частиц, и в некоторых пределах могут быть изменены без изменения химической природы при воздействии только на фактор размерности и формы. Энергия Гиббса высокодисперсного реагента может существенно отличаться от стандартных значений для массивного состояния. В работах И.Д. Морохова, И.В. Тананаева, Н.С. Лидоренко с соавторами [10, 15] было показано, что размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей наряду с другими факторами состояние системы. В общем случае с уменьшением размера частиц существенно возрастает энергосодержание системы за счет увеличения поверхности, дефектности частиц и стабилизации высокоэнергетических фазовых состояний, присущих массивным образцам только при высокой температуре.

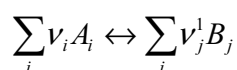
Константа равновесия химической реакции в замкнутой системе определяется выражением

$$Kp = \exp(-\Delta G^0/RT), \quad (2.1)$$

где изменение потенциала Гиббса в стандартном состоянии равно:

$$\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0 = \sum_j \nu_j^1 G_{Bj}^0 - \sum_i \nu_i G_{Ai}^0. \quad (2.2)$$

Эта формула справедлива для равновесия по отношению к реакции



при заданных давлении и температуре.

Изменение изобарно-изотермического потенциала при введении дисперсных реагентов может быть представлено в общем виде:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum_j \nu_j^1 \Delta G_j^1 - \sum_i \nu_i \Delta G_i. \quad (2.3)$$

Суммирование в выражении (2.3) производится по дисперсным реагентам. В пересчете на одну дисперсную частицу из n атомов

$$\delta G = \alpha \sigma \nu^{2/3} n^{2/3}, \quad (2.4)$$

где α – коэффициент формы; σ – поверхностная энергия; ν – объем одного атома.

Пусть реакция запрещена в стандартных условиях ($G_2^0 > G_1^0$), но если в дисперсной системе окажется, что

$$G_2^0 + \sum_j \nu_j^1 \Delta G_j^1 < G_1^0 + \sum_i \nu_i \Delta G_i, \quad (2.5)$$

то реакция становится возможной, а константа равновесия выражается формулой:

$$Kp = K_p^{(\infty)} \exp \left[\left(\sum_i \nu_i \Delta G_i - \sum_j \nu_j^1 \Delta G_j \right) / RT \right]. \quad (2.6)$$

В случае более высокой дисперсности продуктов реакции, чем исходных реагентов, энтропийный фактор будет способствовать усилению смещения процесса в сторону образования продуктов, так как $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$.

Весьма актуальными являются исследования размерной зависимости диффузии в малых частицах [17,18], в результате которых установлена связь:

$$D_r = D \exp \left(\frac{\theta}{kT} \frac{\Delta T}{T_m} \right). \quad (2.7)$$

Коэффициент диффузии частицы радиуса r – D_r – зависит от изменения температуры плавления материала ΔT относительно T_m – температуры плавления материала в макрофазе. Поскольку при уменьшении размера частиц $\Delta T = T_m - T$ растет, то коэффициент диффузии также увеличивается и для размеров порядка 10 нм возрастает по сравнению с D макрофазы на несколько порядков [10, 17, 18]. Эти выводы позволяют предположить повышенную активность нанопорошков металлов во всех термоактивируемых процессах, в том числе и в процессах, связанных с синтезом и спеканием керамических материалов.

2.2. Методы получения нанопорошков металлов

И.Д. Морохов в работе [19] приводит классификацию методов диспергирования металлов, находящихся в твердой фазе, и свойств получаемых высокодисперсных порошков (табл. 2.1). Из этих данных (1984 г.) следует, что никакие методы механического диспергирования не могут привести к уменьшению размеров частиц до сотен нанометров. Наиболее результативным в то время был метод с применением дугового распыления.

Таблица 2.1

Методы получения ультрадисперсных металлических частиц [19]

Метод производства	Получаемый порошок		
	Металл	Размер частиц, нм	Форма частиц
Механическое измельчение: в толчейных мельницах	Al, Cu, Sn, Pb, Fe	10^4 – $5 \cdot 10^5$	Поликристаллы квадратной и чешуеобразной формы
Механическое измельчение в шаровых мельницах	Fe, Sn, Cu, Ti, Zr	10^4	Чешуеобразные поликристаллы
Турбулентное измельчение интенсивным перемешиванием	Fe, Cu	10^4	Порошкообразные поликристаллы
Электрическое диспергирование с использованием электрической дуги между металлами на воздухе или в жидкости	Pt, Au, Ag, W	10^2	Монокристаллы произвольной формы

В настоящее время в качестве методов синтеза наночастиц металлов используются: 1) методы плазменной переконденсации в атмосфере гелия или аргона [3, 20]; 2) химические методы восстановления в среде неполярных жидкостей; 3) разложение солей при нагревании в среде инертных газов; 4) лазерный импульсный метод [8], электроискровое диспергирование в различных средах [21]. Сообщается, что этими методами может быть достигнут средний размер частиц 4–5 нм [8]. Естественно, что при такой величине частиц принципиальным фактором, ограничивающим возможность их применения, является нестабильность в термических полях, которая неизбежно приведет к аннигиляции структуры и полной или частичной деградации свойств [3]. Однако сведения о размерах частиц, получаемых одинаковыми методами, весьма противоречивы: например методом плазменной переконденсации получены частицы около 4–5 нм [3], 80–100 и 280–300 нм [20]. Методом электроискрового диспергирования получены частицы 10–50 нм, основная масса которых со временем коагулирует во вторичные агрегаты [21].

Значительная часть публикаций посвящена изучению полученных всевозможными методами нанодисперсных (кластерных < 10 нм) порошков и изделий на их основе [19, 22]. Гораздо меньше изучены возможности более крупных и более технологичных [23] порошков, получаемых с помощью метода электровзрывного распыления проводников (ЭВП). Это относительно новый метод. Первые работы по изучению процесса взрыва проволок Чейза, Муре и Левина относятся к 60-м годам прошлого столетия [24, 31]. В России исследования проводились В.А. Бурцевым, Н.В. Калининым, А.В. Лучинским [25]. Технология получения нанопорошков методом электрического взрыва проводников (ЭВП) была разработана в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета в 70-х годах XX века [26–30]. Диспергирование проводника (диаметр проволоки 0,1–1,0 мм) происходит при прохождении по нему мощного импульса тока, длительностью 10^{-5} – 10^{-7} с и плотностью 10^4 – 10^6 А/мм² [27]. Электрический взрыв проводника сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металла со скоростью более $1 \cdot 10^7$ К/с до температур более 10000 К. На начальной стадии джоулев нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью 1–3 м/с. На стадии собственно взрыва, в результате прохождения импульса тока, металл перегревается выше температуры плавления. Расширение вещества проводника происходит со скоростью $5 \cdot 10^3$ м/с и перегретый металл взрывообразно диспергирует [27]. Давление и температура во фронте возникающей ударной волны достигают, соответственно, нескольких сотен МПа и порядка 10^4 К. В результате конденса-

ции в потоке быстрорасширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 50 нм до 100 мкм. Средний размер частиц коррелирует с плотностью тока и длительностью импульса тока. Автором [27] установлено, что среднечисловой диаметр частиц и вид функции распределения частиц по размеру определяется удельным энергосодержанием подающего проводника (e), а точнее, величиной отношения e к энергии сублимации металла (e_c). Дисперсность повышают путем увеличения подаваемого на проводник напряжения от 18 до 30 кВ (разрядное напряжение U) [47]. Содержание металлических примесей в проволоке не превышает 0,5 мас. %. Температура при взрыве достигает 10^4 К, скорость разлета продуктов взрыва – 1...2 км/с и средняя скорость их охлаждения – 10^8 К/с [48]. С ростом напряжения, подаваемого на проводник, наблюдается рост удельной площади поверхности (с 7 до 11 м²/г) и вместе с увеличением дисперсности снижается содержание металла в порошках от 91 до 88 мас. %.

До настоящего времени считалось, что наибольшую производительность имеет метод импульсного лазерного облучения (2–3 г/мин) [8]. Производительность метода ЭВП гораздо выше всех известных методов получения нанопорошков металлов и достигает 0,5 кг/час. Это является немаловажным фактором, определяющим возможность промышленного применения электровзрывных порошков. Такие порошки чаще классифицируют как сверхтонкие (СТП) или ультрадисперсные (УДП), размер их частиц находится в пределах от 0,03 до 0,2 мкм. На рис. 2.1 и 2.2 в виде эскиза (2.1) и принципиальной схемы (2.2) показана принципиальная схема работы установки по получению нанодисперсного порошка металла методом электрического взрыва проводников.

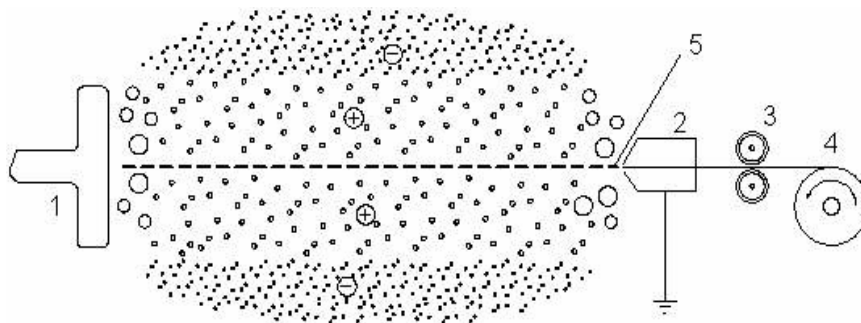


Рис. 2.1. Принципиальная схема установки электровзрывного распыления проводников [50]:

1 – высоковольтный электрод; 2 – заземление; 3 – устройство подачи проводника; 4 – бухта с проводником; 5 – ось взорванного проводника

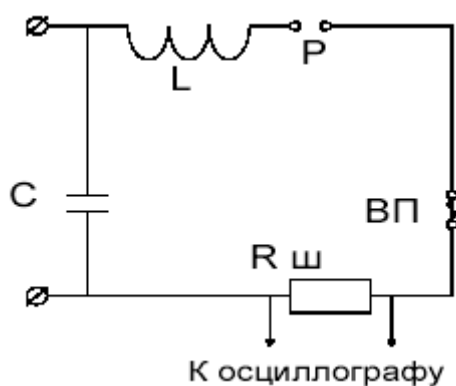


Рис. 2.2. LC-контур, использующийся для получения НП методом электрического взрыва проводников

ЭВП [48] осуществляется с помощью емкостно-индуктивного электрического контура (рис. 2.2). Установка для получения нанопорошков металлов оборудована устройством непрерывной подачи проволоки в камеру. Взрыв может повторяться с частотой ~ 1 Гц. Образовавшийся во взрывной камере золь-металла подается вентилятором в электрофильтр или циклон, где осаждается. Дисперсность порошков, получаемых методом ЭВП, определяется удельным энергосодержанием взрывающихся проводников, а также зависит от диаметра проводника и давления среды.

С помощью метода ЭВП производят сверхтонкие порошки алюминия, железа, меди, никеля, титана, вольфрама, серебра и некоторых других металлов (взрыв в атмосфере инертного газа), а также их оксиды, карбиды и нитриды (в атмосфере кислорода, воздуха, органических жидкостей и смесей газов) [32]. В числе свойств таких порошков, в первую очередь, следует отметить значительную активность [33, 34] и, вместе с тем, достаточно хорошую устойчивость к окислению в нормальных условиях при высокой дисперсности ($S_{уд}$ от 5 до 20 м²/г). Порошки алюминия со средним размером частиц порядка 50–80 нм обладают избыточной энергией 100–200 кДж/моль, а порошки серебра со средним размером частиц 120 нм – порядка 40–80 кДж/моль, что гораздо больше теплоты плавления массивного материала. Достаточно полного объяснения обнаруженному феномену избыточной энергии пока не дано [7]. В настоящее время имеется несколько мнений по этому поводу: авторы [10, 35] считают, что основным источником запасенной энергии является наличие растворов инертного газа (Ar) в нанодисперсных частицах металлов. При диспергировании металла твердый раствор образуется с огромной затратой энергии, которая выделяется при его распаде. В исследованиях А.П. Ильина с соавторами [33] наличие избыточной энергии относится за счет внутренних дефектов, энергии поверхности и зарядовых состояний. Например, параметр кристаллической решетки металла (Al) электровзрывного происхождения увеличен относительно

такой же характеристики ультрадисперсного порошка, полученного испарением-конденсацией, что может служить причиной большей энергонапряженности структуры и, соответственно, повышенной активности в различных процессах.

Отличительной особенностью нанодисперсных порошков алюминия является их способность к прямому связыванию азота воздуха. Отдельные авторы, исследовавшие нанодисперсные порошки сплавов алюминия, полученные плазменной перекомденсацией и имеющих средние размеры частиц 80–100 и 280–300 нм [20, 38], считают, что этот процесс может происходить при обычном нагревании в среде воздуха при скорости нагрева 7,5–15 К/мин (дериватографические исследования). При этом в продуктах термообработки они фиксируют до 40 % AlN. Но анализ данных других публикаций не подтверждает эту возможность. Так исследованиями Л.Т. Проскуровской показано, что при нагревании нанодисперсного алюминия (75–100 нм) на воздухе со скоростью не более 4 К/мин, вплоть до температуры плавления, фиксируется появление только оксидов алюминия в аморфной и γ -форме [36]. Однако, как показали наши исследования, несоответствие двух экспериментов может быть объяснено только тем, что во время дериватографических исследований в маленьком объеме слаботеплопроводного корундового тигля создаются условия для локального перегрева частиц нанопорошка, в результате чего возникают кратковременные вспышки, переводящие часть металлического порошка в нитрид алюминия. Тот же эффект был получен и при нагревании небольших масс порошка (0,5–1,0 г) в корундовом тигле в шахтной печи в воздухе. В продуктах фиксируется нитрид алюминия уже после подъема температуры печи до 500 °С.

При медленном окислении нанопорошки металлов могут быть стабилизированы в воздухе при достаточно большом содержании неокисленного вещества. Вместе с тем, при высокой скорости нагрева и воспламенении определенной массы нанопорошка электровзрывного алюминия на воздухе в продуктах горения фиксируется большое количество нитрида алюминия. Наличие рыхлой структуры свободно насыпанных масс сверхтонкого порошка обеспечивает низкую теплопроводность и позволяет осуществить режим самоподдерживающегося горения на воздухе [19].

Температура начала окисления алюминия составляет 350...550 °С и определяется температурой деструкции оксидно-гидроксидных оболочек на частицах порошка. Горение нанопорошка алюминия на воздухе может происходить в две стадии. Температура воспламенения порошка в воздухе 550...750 °С. Показано, что эта температура зависит от тепло-

физических свойств металла и устойчивости оксидно-гидроксидного слоя на поверхности его частиц. При наличии необходимых теплофизических условий горение переходит во вторую высокотемпературную стадию, во время которой в качестве одного из продуктов формируется фаза нитрида алюминия (AlN) [39, 40, 41, 42]. Температура второй нитридообразующей стадии горения находится в диапазоне 1600–2100 °С. Продукты окисления алюминия отличаются от исходного вещества не только химическим и фазовым составом, но и величиной площади удельной поверхности. При окислении происходит диспергирование вещества со значительным увеличением $S_{уд}$ [20, 38].

При нагревании (400–600 °С) электровзрывные порошки металлов химически и диффузионно взаимодействуют практически со всеми известными материалами, в том числе с инертными и малоактивными, такими как Pt или Al₂O₃. Уникальная реакционная способность сверхтонких порошков, связанная как с размерным фактором, так и с состоянием структуры, реализуется в различных процессах, в том числе и в твердофазовых. Эти свойства способствуют быстрому расширению сферы применения электровзрывных порошков. Установлено, что электровзрывной порошок алюминия, содержащий 92,6 % металла, способен активно окисляться водой с образованием оксидно-гидроксидных фаз и выделением водорода уже при комнатной температуре. Выше 75 °С процесс окисления протекает в виде вырожденного теплового взрыва [43, 44]. Но исследования, проведенные в работе [36], показали, что электровзрывной порошок алюминия активно окисляется только в первые часы хранения на воздухе (рис. 2.3). В дальнейшем тонкая, но плотная оксидная оболочка препятствует диффузии кислорода к металлу. Стабилизированные на воздухе порошки ультрадисперсного алюминия практически не окисляются. В течение 10 лет хранения в условно герметичной таре содержание металла не изменяется [40]. Авторы [39] отмечают, что для исследуемых электровзрывных порошков содержание оксида растет гораздо медленнее, чем для ультрадисперсных порошков, полученных другими методами (например, испарением-конденсацией) [45]. Высокая защитная способность оксидного слоя на частице алюминия определяется его особым строением. Первичная оксидная оболочка толщиной 3,4 нм на электровзрывных частицах диаметром 160 нм имеет гладкий рельеф [46], аморфна и обладает защитной способностью к дальнейшему окислению. Содержание оксида в порошках одинаковой размерности, полученных методом испарения-конденсации, в среднем на 25 % выше, чем в порошках электровзрывного происхождения, при этом оксидная оболочка более толстая и рыхлая.

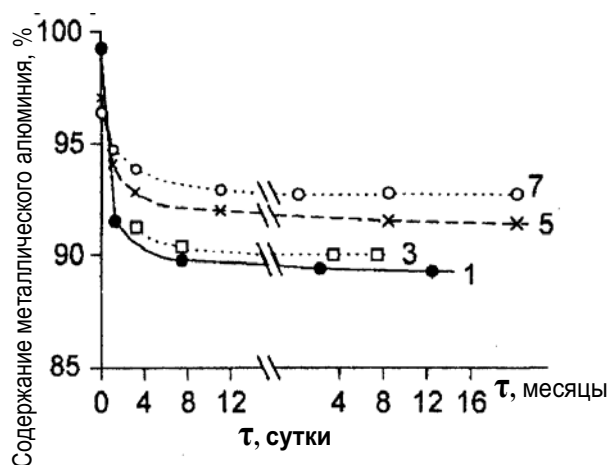


Рис. 2.3. Изменение содержания металлического алюминия в образцах нанопорошка алюминия электровзрывного метода получения при хранении на воздухе [36]

Кристаллическая структура электровзрывных порошков меняется при изменении степени дисперсности. Исследования [36] показали увеличение параметра кристаллической решетки при значениях площади удельной поверхности свыше $14 \text{ м}^2/\text{г}$. Возможно, что это связано с повышенной дефектностью, формирующейся при высоких скоростях охлаждения расплава при электрическом взрыве проводника и внедрением инертных газов. Увеличение параметра кристаллической решетки непосредственно связано с понижением рентгеновской плотности (до 0,24 %), которое, наряду с особой структурой поверхностных слоев частиц, и определяет повышенную активность электровзрывных порошков [33]. Энергонасыщенная структура поверхности, образующаяся при мягкой пассивации на воздухе, представляет собой двойной электрический слой с положительно заряженным приповерхностным слоем. Стабильность такой структуры обеспечивается электростатическим потенциалом, уравновешивающим химический потенциал [37, 39, 50].

Типичная гистограмма распределения частиц алюминия по размерам (размер частиц может изменяться в пределах 0,03 до 0,1 мкм) имеет два максимума (рис. 2.4), что свидетельствует о трудности диспергирования ультрадисперсного металла в жидкости (здесь – метиловый спирт). Гранулометрические зависимости, построенные по данным отечественного аналитического комплекса на базе весового седиментометра ВС-3 [51], не позволяют определить истинный размер отдельных частиц, но дают информацию о наличии и размерах реальных агрегатов, остающихся после кратковременной ультразвуковой обработки (рис. 2.5). По этим данным, в порошке алюминия не менее 65 % общего числа частиц (агрегатов) – менее одного мкм, максимальный размер частиц – около 13 мкм, что совпадает с данными *Mastersizer-2000*.

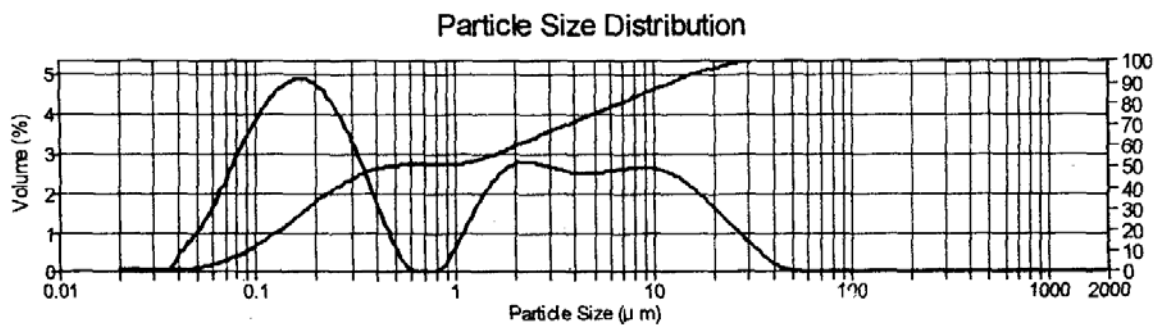


Рис. 2.4. Гистограммы распределения по размерам частиц порошка нанодисперсного алюминия (Mastersizer-2000)

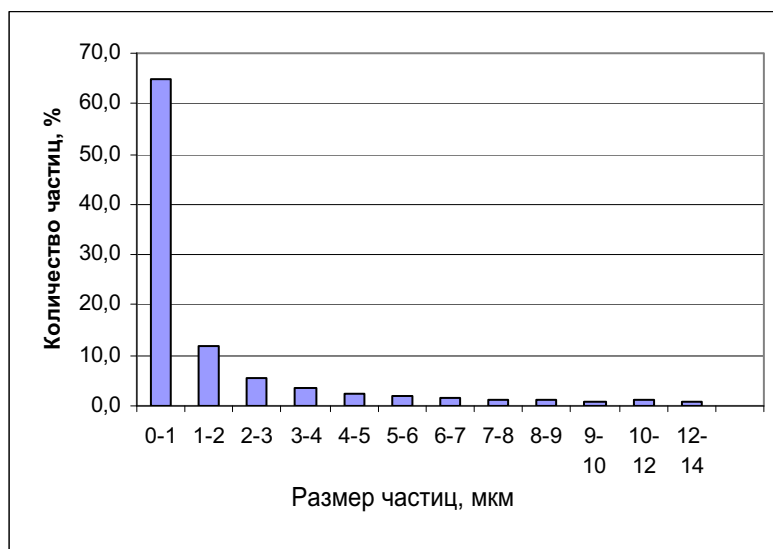
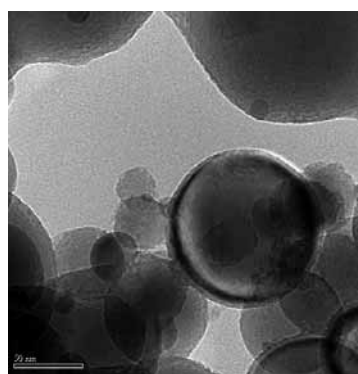
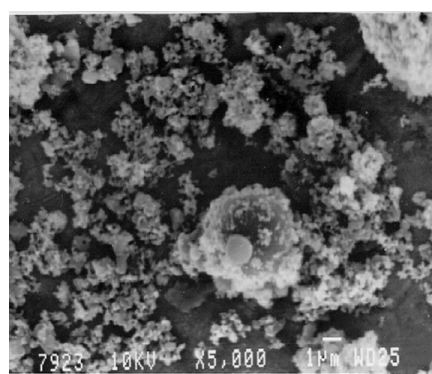


Рис. 2.5. Гистограмма распределения частиц по размерам, по данным седиментационного анализа (седиментометр ВС-3)



а



б

Рис. 2.6. Электронно-микроскопические снимки взрывного нанодисперсного порошка алюминия с увеличением 300 000 (а – просвечивающий электронный микроскоп фирмы Philips; б – 5 000 (сканирующий электронный микроскоп JSM-840)

Электронные микрофотографии, сделанные на микроскопах различных типов, подтверждают, что порошки ультрадисперсных металлов представляют собой частицы с характерным размером 60–120 нм (рис. 2.6, *а*, агрегированные до размеров 20 мкм (рис. 2.6, *б*). Собственно частицы электровзрывного металла представляют собой полнотелые сферы, имеющие тонкую, но плотную оксидную оболочку. При съемке на просвечивающем электронном микроскопе (рис. 2.6, *а*) хорошо видно, что толщина оболочки (темная) составляет примерно 2–5 нм.

2.3. Перспективы применения нанопорошков металлов в технологии керамики

Очевидное преимущество и перспективность высокодисперсных сырьевых материалов для производства керамики отражены в большом количестве работ [49], однако исследований о применении для этой цели нанодисперсных металлических порошков, особенно электровзрывного происхождения, до сих пор практически не проводилось. В то же время, несмотря на более чем двадцатилетний опыт их получения, свойства порошков и возможности их практического применения до конца не изучены. Одной из таких довольно обширных сфер применения нанопорошков металлов является технология керамических материалов и, в частности, твердофазовый высокотемпературный синтез термостойких соединений.

Вопрос о величине избыточной (запасенной) энергии ультрадисперсных порошков остается и, видимо, будет еще долгое время оставаться открытым по вполне объективной причине трудности численного выражения величин свойств метастабильного состояния, к которому можно отнести структурные напряжения в частицах металла после взрыва. Однако сам факт наличия избыточной энергии, как было показано выше, подтверждается при дериватографических исследованиях. Эксперименты по спеканию прессовок из ультрадисперсных металлических порошков в вакууме также можно отнести к числу подтверждающих фактов. Образцы в виде цилиндров ($d = 10$ мм, $h = 5–7$ мм) формовались без связки при $P_{уд} = 50$ МПа и нагревались в условиях вакуума (10^{-3} МПа) на ленточном нагревателе. Образцы (Al, Ni, Cu, Fe) спекались в режиме, аналогичном СВС. На рис. 2.7 показан образец из порошка электровзрывного алюминия, который был нагрет снизу до температуры 250 °С. Спекание прошло в течение полутора секунд. Фронт спекания проходил по образцу в виде светящейся спиралеобразной волны, вследствие чего образец имеет спиралеобразное расслоение [53].

При спекании таких прессовок наблюдается кратковременный саморазогрев до температур 750–900 °С.



Рис. 2.7. Образец из нанопорошка алюминия после спекания с саморазогревом

Свойства, обнаруживаемые металлами при спекании, неординарны. В бинарных композициях, содержащих нанопорошок меди и алюминия, железа и алюминия, железа и никеля и даже такие, казалось бы, несовместимые металлы, как тугоплавкий вольфрам и алюминий, в этих условиях термообработки (пониженные температуры взаимодействия) обнаружены дисперсно-упрочняющие интерметаллиды и оксиды. Так, например, по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии после спекания в системе W–Al установлено наличие соединений типа WAl_4 и WAl_2 [52]. Аномально высокие значения микротвёрдости спечённых композиций были обнаружены при атомных соотношениях W/Al: 5/1, 1/1, 1/2 и 1/20 (рис. 2.8) [53].



Рис. 2.8. Микротвёрдость спеченных вольфрамо-алюминиевых порошковых композиций. Атомное соотношение W/Al в точках: 1 – 5/1, 2 – 1/1, 3 – 1/2, 4 – 1/20

Исследования по изучению реакционной способности нанодисперсных порошков металлов в твердофазовых процессах, характерных для синтеза и спекания керамических материалов, проводились в системах, включающих оксиды алюминия, кремния, магния, циркония, природные минералы и отходы металлообработки [55, 57–61]. Установлено, что ре-

зультативность спекания керамических материалов с применением сверхтонких порошков металлов в качестве активаторов зависит от природы материала-матрицы, от вида металла и от дисперсности материала-матрицы. Оптимальное содержание добавки сверхтонкого порошка металла несколько уменьшается с увеличением размеров частиц спекаемого оксида. Если размеры частиц спекаемого оксида и добавки-активатора сопоставимы (например, оксидные порошки плазмохимического синтеза и металлические электровзрывные), то оптимальное содержание металла-активатора лежит в пределах 0,5–1,75 мас. %. В том случае, когда активируется процесс спекания более грубодисперсного оксида (помол в шаровой или вибрационной мельнице), оптимальное количество добавки не превышает 0,25 %. Эта закономерность объясняется необходимостью создания тонкого плотного переходного слоя в межзёрненном пространстве спекаемого оксида с учетом геометрического соотношения частиц разнородных материалов. При увеличении содержания металлической добавки выше оптимального образующийся промежуточный слой будет иметь повышенную рыхлость из-за собственных фазовых перестроек, которые за короткое время спекания не успевают завершиться. Эффект уплотнения в таком случае полностью теряется.

Установлено, что эффективность добавок зависит от вида термообработки. Например, применение добавки, содержащей более 1,5 % металлического алюминия, при горячем прессовании эффективно при введении её в диоксид циркония и дает отрицательный результата при допировании оксида алюминия (в отличие от обычного спекания), так как за короткое время проведения процесса образующийся γ - Al_2O_3 не успевает трансформироваться в α -форму и препятствует спеканию материала. Установлено, что применение добавок ультрадисперсных металлов увеличивает трещиностойкость керамических материалов (табл. 2.2). Активирующее действие добавок, таких как Cu, Ni, Al и композиций Al_2O_3 –Al, также полученных методом ЭВП, прослеживается прежде всего при спекании таких тугоплавких оксидов, как Al_2O_3 и ZrO_2 [53, 62, 63]. При этом в зависимости от условий спекания, в числе которых главное – среда обжига, материалы резко отличаются по своим физико-химическим характеристикам. Спекание Al_2O_3 и ZrO_2 с добавками НП металлов в окислительной атмосфере сопровождается практически полным превращением металлов в оксиды. Кроме того, при соответствующем подборе компонентов шихты и высокой плотности прессовки НП металлов химически реагируют с оксидами матрицы.

Таблица 2.2

Изменение плотности и показателя трещиностойкости керамики при введении добавок нанопорошков металлов [54, 55, 56]

Состав композиции оксид–металл	Количество добавки, мас. %	Открытая пористость, %	Плотность по отношению к теоретической, %
Al ₂ O ₃ –Al	0	26,83	75
	0,25	1,20	98
	0,50	1,37	96
	1,00	5,75	91
	2,00	24,00	70
	8,00	34,30	57
Al ₂ O ₃ –(Al–Cu)	1,00–1,00	24,80	84
	4,00–4,00	32,40	72
	8,00–8,00	32,90	70
ZrO ₂ –Zr	0	14,57	79
	0,50	13,67	81
	1,00	10,88	89
	2,00	6,80	92
	4,00	25,80	71
	8,00	30,60	67
Спекаемые оксиды	Вид термообработки	Добавка металла	K_{1/с}, МПа/м^{3/2}
Плазмохимический ZrO ₂ (CaO)	обжиг на воздухе до 1550 °С	без добавки	1,97
		Cu	3,62
		Ni	5,52
Плазмохимический ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	обжиг в среде водорода до 1680 °С	без добавки	4,72
		Al	6,30
		Fe	7,35
Технический Al ₂ O ₃	горячее прессо- вание, 1550 °С	без добавки Cu	3,20 5,21
Технический неста- билизированный ZrO ₂	горячее прессо- вание, 1550 °С	без добавки; комплексная добавка (Al, MgO, TiO ₂)	3,62 6,55
Технический неста- билизированный ZrO ₂	обжиг в среде водорода до 1550 °С	без добавки; комплексная добавка (Al, MgO, TiO ₂ , Cu)	– 9,43

Факторы, учитывая которые можно прогнозировать перспективность применения нанопорошков металлов электровзрывного происхождения в процессах синтеза и спекания керамических материалов, заключаются в следующем:

- большая химическая активность порошка наряду со стабильностью при хранении на воздухе;
- насыпная масса порошка практически не изменяется при хранении;
- газовая «шуба» создает определенное препятствие агрегированию частиц;
- нанодисперсный алюминий, ввиду большого тепловыделения при его горении, может служить химической печкой для инициирования высокотемпературных процессов синтеза сложных оксидных соединений.

При реализации высокотемпературных процессов в оксидных шихтах, содержащих нанопорошок металла, в частности алюминий, можно прогнозировать:

- увеличение площади удельной поверхности при окислении, которое приведет к увеличению поверхности контакта реагентов, заполнению порового пространства при спекании;
- расширение области реакционного взаимодействия вглубь частиц оксидов за счет высокой миграционной подвижности наноразмерных частиц металлов;
- упрочнение межчастичных контактов за счет образования зон реакционного взаимодействия.

Контрольные вопросы к главе 2

1. Почему наноструктуры называют особым фазовым состоянием вещества?
2. Назовите несколько фундаментальных свойств вещества, которые могут зависеть от размера слагающих его частиц.
3. С какими факторами связана неравновесность термодинамического состояния высокодисперсных частиц?
4. Оперировав выражением для изобарно-изотермического потенциала, покажите, в каком случае запрещенная в стандартных условиях реакция разрешена в системе с особым гранулометрическим составом.
5. Что Вы можете сказать об изменении коэффициента диффузии в частицах при изменении их размера?
6. Какие методы получения сверхтонких порошковых материалов Вы знаете? Сравните их по эффективности.

7. Опишите метод электрического взрыва проводников (принципиальная схема, основные параметры процесса).
8. Порошки каких веществ получают методом ЭВП? Основные отличия их свойств от свойств технических микронных порошков.
9. Основные свойства (структура и химический состав) нанопорошков электровзрывного алюминия.
10. На результатах каких экспериментов базируется предположение о перспективности применения нанопорошков электровзрывного метода получения в технологии керамики?
11. Перечислите факторы, способствующие активному участию электровзрывных металлов в процессах синтеза и спекания керамических и композиционных материалов.

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ОДНОРОДНОСТИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ШИХТ

Синтез и спекание керамических материалов из оксидно-металлических шихт, кроме прочего особенно чувствительны к степени уплотнения шихты и равномерности распределения металлических частиц в объеме оксидного порошка. От этих двух факторов существенным образом зависит полнота превращения металла в оксид или нитрид, образование сложных соединений и равномерность фазового состава керамического материала. Влияние давления прессования будет рассмотрено в главе 4. В главе 3 подробнее остановимся на методах оценки равномерности распределения НП металла в объеме оксидно-металлической шихты.

Шихты материалов обычной дисперсности, как правило, готовятся совместным измельчением исходных материалов до какой-то определенной тонины помола, например до прохождения через сито 0063. Тонина помола может также контролироваться с помощью оптического микроскопа, и для большинства технологических процессов синтеза и спекания керамических материалов бывает достаточной в области среднего размера частиц 3–7 мкм [1]. При введении в шихту порошка с размером частиц в нанодиапазоне возникает проблема получения гомогенных смесей. Высокодисперсный материал может быть изначально агрегирован до размеров, многократно превышающих не только размеры отдельной частицы металла, но и частиц оксида, то есть размер вторичных частиц металла может достигать до 0,5–1 мм. Если при смешивании шихты не удастся разбить агрегаты металла, то в объеме спеченного изделия могут остаться следы металла и образоваться полости от плавления и испарения металла. При этом резко уменьшается активирующее действие введенного металла, так как не реализованным оказывается основное преимущество нанопорошка – возможность образования большого количества контактов при незначительном его содержании.

Изучение влияния продолжительности гомогенизации шихты с добавками нанопорошка металла на синтез оксидных соединений показав-

ло большую чувствительность процесса к диспергированию металлических агрегатов в оксидной матрице. Ниже приведены данные эксперимента, в котором проводилось смешение предварительно подготовленной минеральной смеси (каолининовая глина – тальк – гидроксид алюминия) с добавкой нанопорошка металла (1 мас. %). Обработка проводилась в барабане лабораторной шаровой мельницы в сухом виде. Смесь составлялась в стехиометрии кордиерита ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), расчет количества металла и гидроксида проводился с учетом окисления нанопорошка алюминия до оксида (табл. 3.1). В течение 12 часов из барабана отбирались пробы шихты, сначала – через каждые 10 минут, далее – через каждый час. Образцы в виде таблеток диаметром 20 мм формовались полусухим прессованием и обжигались на воздухе до 1150–1250 °С, с выдержкой 2 часа при конечной температуре. Изменение интенсивности рентгеновского рефлекса кордиерита на рентгенограммах готовых образцов (рис. 3.1) косвенно свидетельствует о том, что процесс дезагрегирования проходит достаточно быстро, особенно активно в течение первых 50 минут.

Таблица 3.1

Компонентный состав шихт для синтеза кордиерита

Компоненты	Содержание компонентов в шихтах, мас. %		
	Состав сравнения	С учетом окисления металла до оксида	Реальный состав шихты
Глина (содержание Al_2O_3 – 18 %, SiO_2 – 70 %)	29,75	29,75	30,32
Тальк	34,95	34,95	35,62
$\text{Al}(\text{OH})_3$	35,3	32,41	33,04
Al	0	1	1,02
Сумма	100	98,11	100

Очевидно, что результативность твердофазового процесса с участием высокодисперсного компонента в значительной степени зависит от качества смешивания порошковых материалов, а именно от распределения в оксидной матрице наноразмерных частиц металла. В результате этого и аналогичных экспериментов, проведенных в лабораториях ТПУ, выяснилось, что порошковая смесь оксидов сама является для металла дезагрегирующей средой. Но для получения удовлетворительного результата очень важно получение максимально однородной смеси порошков металла и оксидов.

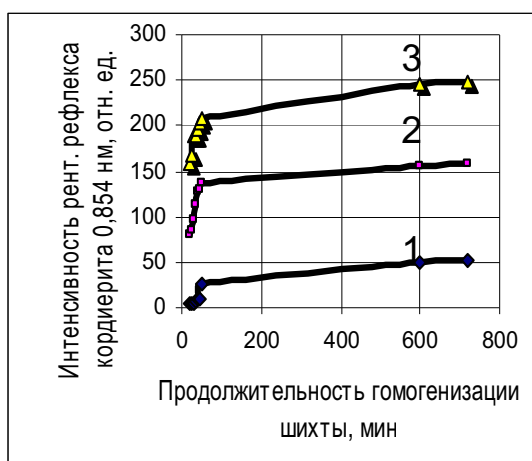


Рис. 3.1. Влияние продолжительности перемешивания шихты, содержащей нанодисперсный алюминий, на выход кордиерита. Температуры синтеза:
1 – 1150 °C; 2 – 1200 °C; 3 – 1250 °C

Контролировать распределения активирующего порошка в оксидной матрице с помощью ситового анализа и оптической микроскопии из-за большой разницы в размере частиц невозможно. Контроль с помощью электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп) требует статистического набора данных, и поэтому может применяться весьма ограничено. В литературе практически не освещен вопрос оценки уровня гомогенизации смесей, содержащих нанодисперсный компонент. Приводятся сведения о применении в некоторых случаях для контроля процесса смешивания обычных порошков фотографического метода, введения радиоактивных изотопов или индикаторного элемента [2–4]. Некоторые из перечисленных методов малоэффективны (фотография процесса перемешивания), другие – трудоемки и связаны с загрязнением шихты инородным материалом. В разделах 3.1–3.2 излагаются возможности применения прямого и косвенного методов контроля равномерности смешения оксидно-металлических смесей, не связанных с введением в шихту посторонних примесей.

3.1. Определение равномерности смешивания оксидно-металлических смесей с применением микрозондового анализа

Из известных в настоящее время **прямых методов** анализа распределения элементов для смесей, содержащих нанодисперсные порошки, наиболее приемлемым видимо является **микрозондовый анализ**. Контроль качества оксиднометаллических смесей может быть проведен на приборе фирмы *Camebax*. Из группы неметаллических компонентов, входящих в состав шихт для синтеза сложных оксидов, тальк отличается наиболее трудной измельчаемостью ввиду сильной спаянности его пластинок [5]. Поэтому большая часть экспериментов по определению опти-

мально необходимого времени гомогенизации шихты была выбрана в тальково-металлических шихтах. Образцы шихт, отобранные из смесительного барабана в разные промежутки времени смешения, формовались в виде таблеток, сканировались по диагонали в характеристическом излучении алюминия ($\lambda_{K\alpha} = 0,8339 \text{ нм}$) с шагом 10 мкм по 500 точек за один прогон. Глубина проникновения микрозонда составляла 7–9 мкм. Анализ данных микрозондового анализа показывает, что равномерность распределения металла в шихте увеличивается соответственно времени смешивания. Если в начале обработки разброс интенсивности излучения алюминия (разница между минимальным и максимальным значением) в разных участках образца составлял 1900 имп/мс, то при достижении состояния гомогенности (740 минут и более) – не более 280 имп/мс. При этом значительно уменьшилось количество аномально активных зон, имеющих интенсивность излучения выше среднего (рис. 3.2–3.4).

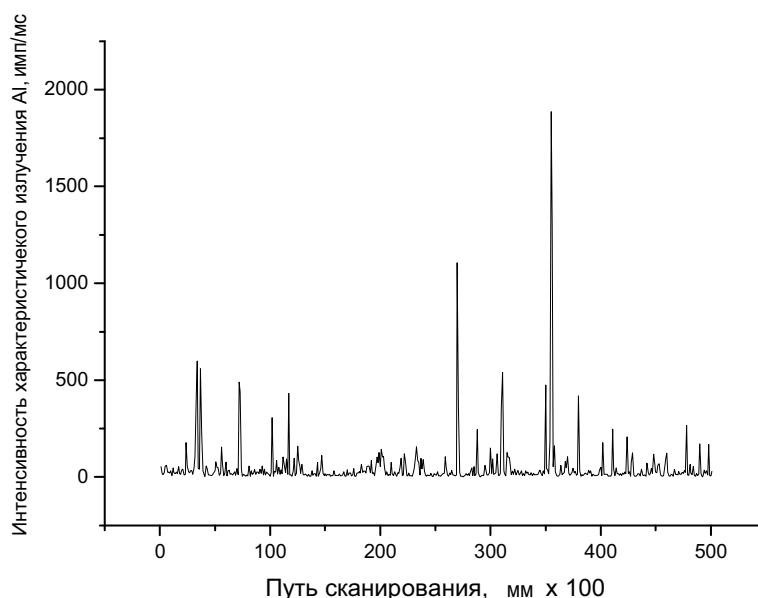


Рис. 3.2. Рентгенограмма микрозондового анализа шихтовой смеси тальк «Онотский» (99 %) – 1 % Al после 10 минут смешивания

Фиксируемая прибором интенсивность рентгеновского излучения, при прочих равных условиях (размер кристаллов, упорядоченность структуры), пропорциональна содержанию элемента в образце. Поэтому замер интенсивности в разных точках может служить критерием содержания алюминия и равномерности его распределения в оксидной матрице. По данным расчета средних значений интенсивности характеристического излучения алюминия (рис. 3.5) видно, что истинно пря-

молинейной закономерность становится лишь при высокой степени гомогенизации.

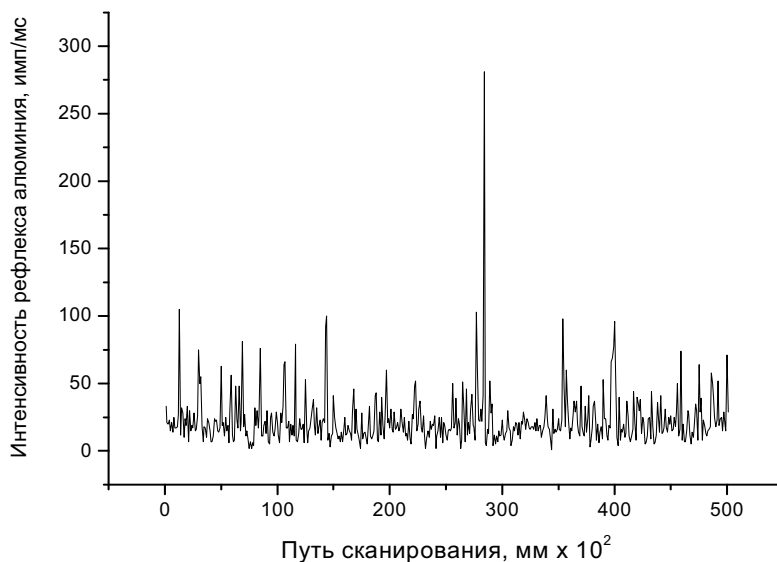


Рис. 3.3. Микрозондовый анализ шихтовой смеси тальк «Онотский» (99 %) + 1 % Al после 23 часов перемешивания

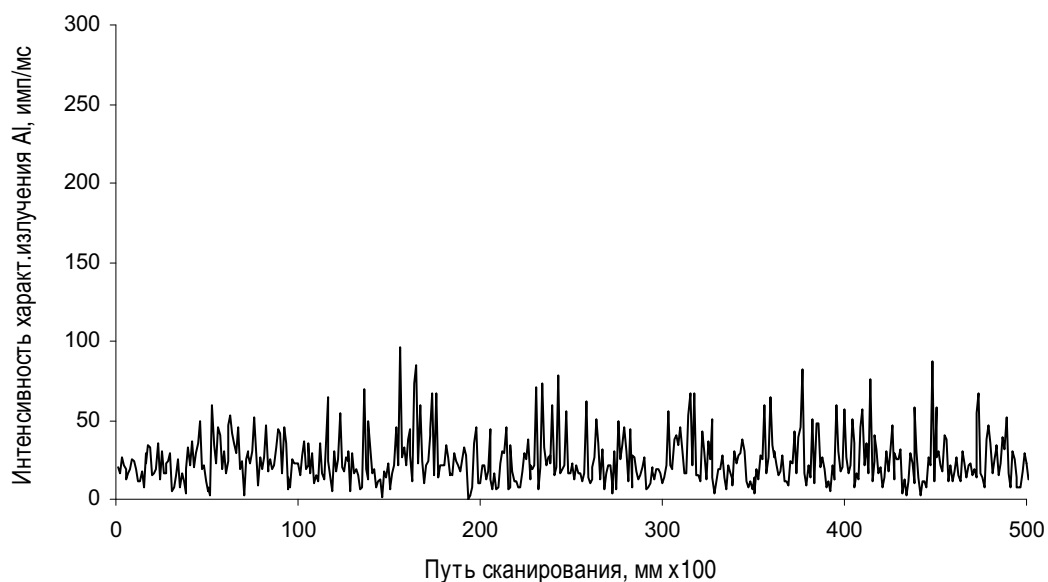


Рис. 3.4. Характер распределения активирующего элемента при предельно равномерном смешивании (гомогенная смесь)

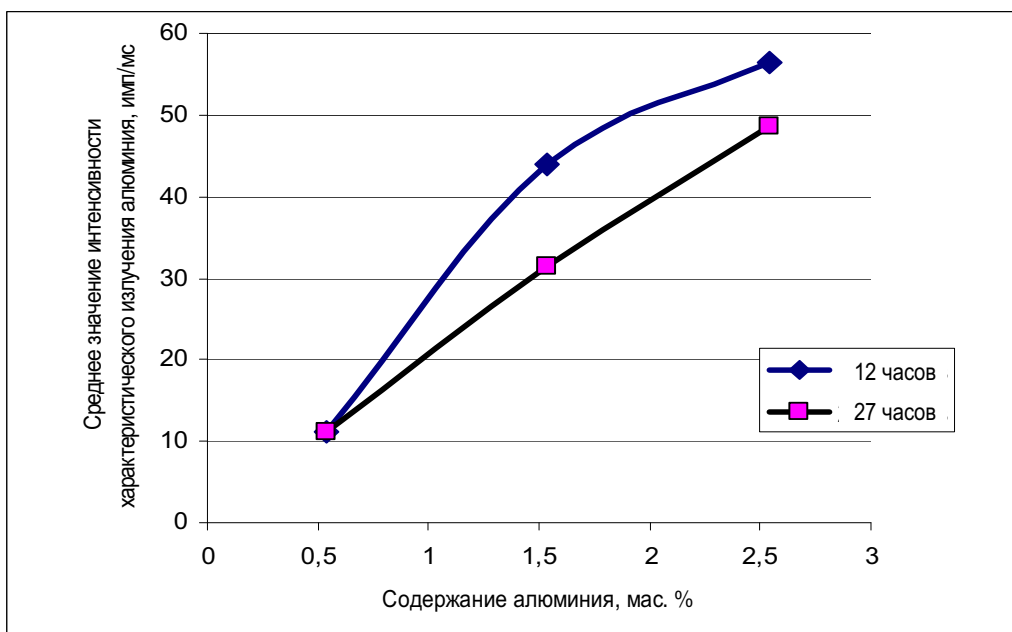


Рис. 3.5. Изменение зависимости величины интенсивности характеристического излучения алюминия при увеличении времени гомогенизации смеси тальк + 1 % Al

Если за P_o принять величину характеристического излучения одного из элементов (X) в гомогенной смеси, которое при увеличении времени гомогенизации будет приближаться к значению, пропорциональному заданной концентрации, то по уравнению (3.1) может быть рассчитано рассеяние частот интенсивности от требуемого значения (аналогично «массовым частотам» по Штернбачеку [2]), за исключением того, что Штернбачек применял деление на n вместо $n-1$, т. е. получал смещенную оценку рассеяния.

$$S_x^{*2} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - P_o)^2, \quad (3.1)$$

где X_i – интенсивность характеристического излучения алюминия в поле пятна микронзонда (шаг 10 мкм, для глин – 50 мкм), пропорциональная содержанию нанодисперсного алюминия в пробе.

Аналогично для второго компонента в бинарной смеси:

$$S_y^{*2} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Y_i - M_o)^2, \quad (3.2)$$

где X_i и Y_i – величины интенсивности характеристического излучения компонентов, пропорциональные содержанию компонентов (металл и оксид) в анализируемой пробе; n – число шагов сканирования.

Значение S^{*2} , в отличие от S^2 (среднеквадратическое отклонение), применяемого обычно для статистической обработки эксперименталь-

ных данных, учитывает не среднее арифметическое ряда данных (\bar{X}), а значение P_o , пропорциональное заданному содержанию компонента в смеси (среднее арифметическое значений интенсивности излучения алюминия для образца наибольшей степени гомогенности).

Отклонение частот интенсивности компонента X в каждой пробе будет определяться соотношением (3.3):

$$S_{\tau}^* = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - P_o)^2}. \quad (3.3)$$

Степень смешения в момент времени τ относительно распределения металла будет определяться дробью:

$$S_{Al}^* = \frac{S_{\tau}^*}{\sigma}, \quad (3.4)$$

где S_{τ}^* – отклонение частот интенсивности, рассчитывается по величине абсолютной интенсивности характеристического излучения алюминия при сканировании таблетированных образцов оксидно-металлической смеси разного времени смешивания;

σ – отклонение (массовых) частот интенсивности совершенной смеси, то есть такого состояния, которое достигается через бесконечно большое время.

В идеале соотношение S_{Al}^* должно быть равно единице. *Приближение к единице можно считать показателем степени равномерности распределения металлического порошка в оксидной матрице.*

Изменение параметров рассеяния соотношений (S^{*2}), отклонения частот интенсивности (S^*) и степени смешения (S_{Al}^*), по данным микрозондового анализа, показаны в табл. 3.2. Значение P_o выведено, по данным микрозондового анализа, как среднее арифметическое интенсивности излучения алюминия, при замере в 4000 точек для времени перемешивания 25 часов. Анализ проводился на модельных смесях тальк–алюминий и глина–алюминий. Для смеси тальк–алюминий P_o равно 24,62 имп/мс, для смеси глина–алюминий, соответственно, – 37 имп/мс. Кроме того, в табл. 3.2 приведены значения коэффициента неоднородности смеси порошков оксида и нанодисперсного металла, рассчитанные по [6].

$$V = \frac{100}{P_o} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X - P_o)^2}{n-1}}, \quad (3.5)$$

где V – коэффициент неоднородности смеси, %.

Таблица 3.2

Расчетные значения параметров процесса смешивания оксидно-металлической композиции по данным микрозондового анализа

Продолжительность смешивания, мин	Рассеяние частот интенсивности, S^2	Отклонение частот интенсивности, S	Коэффициент неоднородности смеси V , %	Степень однородности смешивания, S_{AI}
10	18511,29	136,06	566	8,69
20	14835,87	121,80	494	7,78
30	9130,18	95,55	388	6,02
40	5314,64	73,24	294	4,68
60	2708,38	52,04	211	3,33
240	1239,04	35,20	150	2,25
740	517,06	22,74	92	1,45
1380	405,30	20,13	81	1,29
1500 = 25 часов	244,59	15,64	62	1,00

Очевидно, что из приведенных в табл. 3.2 критериев наиболее удобен критерий «степень однородности смешивания» – S_{AI} . Его значение, равное единице, однозначно свидетельствует о полной однородности смеси. Однако реально доведение процесса смешивания до такого состояния во многих случаях потребует слишком много времени. В то же время, из графиков на рис. 3.6 и 3.7 следует, что процесс распределения добавки по оксидной матрице очень интенсивно идет в первый час смешивания и в основном заканчивается за 12 часов (на графиках – 740 минут). Эти временные диапазоны характеризуются уменьшением коэффициента неоднородности в 6,15 раза, а среднего квадратического отклонения частот интенсивности в 5,98 раз.

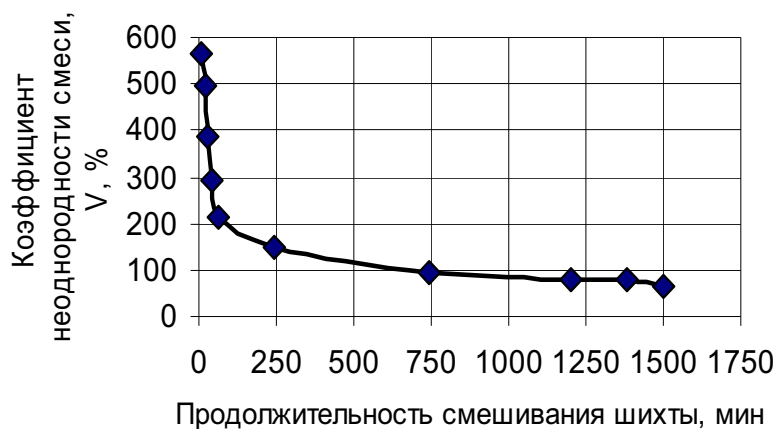


Рис. 3.6. Изменение коэффициента неоднородности шихты в зависимости от времени смешивания

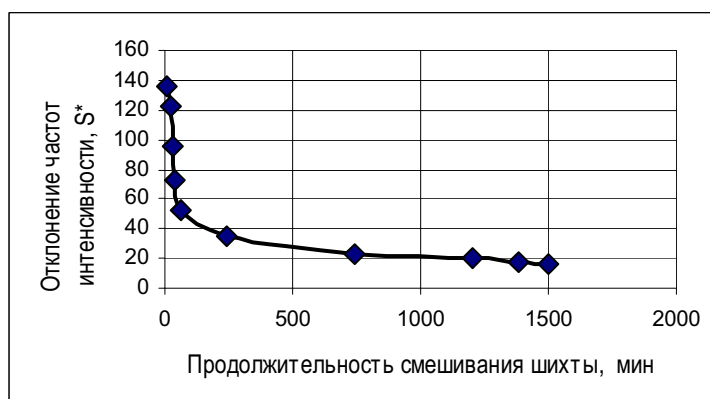


Рис. 3.7. Зависимость критерия «отклонение частот интенсивности» S^* от продолжительности смешивания шихты

В условиях, когда процесс гомогенизации не доведен до идеального состояния (а это соответствует реальным условиям), могут быть рассчитаны только критерии обычной статистической обработки, то есть S^2 и S , включающие среднее по каждому временному интервалу (из сумм отрезков сканирования), а не интенсивность заданного содержания (табл. 3.3). Но, с учетом того, что данные традиционной статистической обработки для замеров такого рода (сканирование представительного образца и, соответственно, близость средних и «идеального» интенсивностей характеристических излучений элемента) не должны значительно отличаться от уже рассчитанных дисперсий и отклонений, можно предположить, что *о приближении состояния смешиваемой шихты к однородному можно судить по увеличению отношения отклонений частот интенсивности первого (неравномерно смешанного образца) к отклонениям последующих образцов*. Параметр обозначен буквой K (критерий).

$$K = \frac{S_1}{S_i} . \quad (3.6)$$

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 3.2 и 3.3, а также на рис. 3.6 и 3.7, следует, что при удовлетворительном смешении шихты параметр K должен увеличиться до значения ≥ 6 . Для данного состава это соответствует продолжительности смешения 740 минут, при котором критерии V и S^* , как показано выше, уменьшаются примерно в такой же пропорции. Величина этого минимально необходимого отношения, возможно, зависит от вида смешиваемых и диспергируемых ма-

териалов. Например, для матрицы из глины или оксида алюминия это могут быть разные величины.

Таблица 3.3

Параметры статистической обработки результатов смешивания оксида с нанодисперсным металлическим порошком, по данным микронзондового анализа (Сатебах)

Продолжительность смешивания, минуты	Дисперсия определения, S^2	Среднее квадратическое отклонение, S	$K = S_1/S_i$
10	17 825,77	133,513	1,000
20	14 605,59	120,854	1,105
30	8 844,83	94,047	1,420
40	5 344,42	73,106	1,826
60	2 685,31	51,820	2,576
240	1258,83	35,48	3,763
740	513,62	22,663	5,891
1380	400,42	20,010	6,672
1500	244,112	15,624	8,545

Для точного определения величины критерия необходимо проведение некоторого числа предварительных экспериментов. Из этого следует, что, несмотря на свою достаточно высокую достоверность, данный метод определения качества шихтовых смесей весьма трудоемок.

3.2. Определение степени однородности шихт с применением моделей RGB

Для облегчения операции определения качества смешивания шихт, содержащих нанодисперсный металл, был разработан метод с применением компьютерных программ. Упрощение операции контроля равномерности распределения наноразмерного металла в шихте с одновременным увеличением точности определения оптимально необходимого времени гомогенизации было достигнуто применением компьютерных цветовых моделей RGB по программе *Adobe Photoshop*. Разработанный метод применялся для обработки компьютерного изображения поверхностей образцов шихты, отобранных из смесительного устройства и сформованных в виде плоского цилиндра (таблетки).

Применение метода цветовых моделей основано на том, что в процессе смешивания оксидно-металлической шихты, содержащей металлический порошок, происходит разрыхление агрегатов из нанодисперсных частиц и, вследствие этого, постепенное окрашивание –

потемнение смеси. Практически все оксиды имеют белый цвет, многие силикатные материалы – окраску светлого тона (бежевые, светло-коричневые и т. д.). При совместном сухом помоле или перемешивании компонентов металл-оксидной шихты оксид служит диспергатором для агрегатов нанодисперсных металлических частиц, а металл, распределяясь по частицам оксида, окрашивает его в серый цвет, так как уровень тона собственной окраски высокодисперсного металла достаточно низкий (темно-серый, почти черный цвет). Цветовая модель RGB является аддитивной: любой цвет есть сочетание трех основных цветов: красного – Red, зеленого – Green и синего – Blue [7]. В программе имеется 256-уровневая градация тона. Совмещение трех цветов дает ахроматический серый цвет, который при увеличении яркости приближается к белому цвету. Белому цвету соответствует максимальное значение яркости с координатами RGB (256, 256, 256), черному – нулевое. Все остальные цвета и уровни тона имеют промежуточные значения. С помощью инструмента гистограмм возможна оценка яркости изображения в цифровом виде, а следовательно и объективное сравнение окраски отдельных объектов.

Суть разработанного метода оценки степени однородности металл-оксидной смеси [8, 9] состоит в том, что определение оптимальной продолжительности процесса смешения производится по графику изменения интенсивности (яркости) окраски шихты. Оптимально достаточным можно считать момент времени, при котором изменения окраски не наблюдается. Последовательность операций при определении оптимального времени приготовления шихты:

1. Дозирование и загрузка компонентов в барабан шаровой мельницы (применялись фарфоровые барабаны емкостью 300 и 2000 мл при соотношении материал/шары – 1/1 по массе).
2. Смешивание компонентов.
3. Отбор через определенные промежутки времени пробы, размер которой не влияет на общий состав смеси.
4. Формование из отобранного материала образцов в виде плоских цилиндров (таблеток) диаметром 20–25 мм, высотой 4–5 мм.
5. Получение сканированного изображения образца с помощью любой компьютерной программы, позволяющей это сделать (COREL PHOTO PAINT, COREL DRAW и др.) с увеличением на 100–200 % (рис. 3–8).
6. Обработка полученного изображения с помощью компьютерных цветовых моделей RGB по программе *Adobe Photoshop*, в том числе:

- выделение редактируемой области в диапазоне 22500–37000 пикселей (рис. 3.9);
- проверка динамического диапазона изображения путем построения гистограммы (рис. 3.10, *а*, *б*; рис. 3.11);
- построение графиков зависимости значения яркости и стандартного отклонения яркости окраски образца шихты от времени смешивания (рис. 3.12);
- фиксирование времени, при котором тон окраски прекращает изменяться.

В последующих экспериментах при подготовке шихты из данных компонентов придерживались определенного таким образом времени смешивания.

Следует заметить, что при построении гистограмм обязательным условием является постоянство анализируемой площади поверхности образцов, так как гистограмма – это график распределения пикселей изображения по яркости. Редактируемая область (анализируемая площадь) представляет собой квадрат, вписанный в окружность изображения образца, и отображается на экране движущейся пунктирной линией. Постоянство анализируемой площади достигается применением масштабной сетки (рис. 3.9). На рис. 3.8 показано сканированное изображение образцов прессованной шихты, в данном случае это модельный объект: смесь гиббсита с нанодисперсным алюминием в количестве 1 мас. %. Время перемешивания – 10 и 30 минут. На этих образцах даже визуально различима разная яркость окраски, соответствующая разной степени диспергирования нанодисперсного порошка металла в оксидной матрице. Это же подтверждают приведенные ниже гистограммы. По оси абсцисс гистограмм отложено значение яркости в диапазоне от 0 (крайняя левая точка) до 256 (крайняя правая точка), по оси ординат – количество пикселей, имеющих соответствующее значение окраски. По мере распределения частиц металла по оксидной матрице шихта темнеет, и максимум гистограммы сдвигается влево.



Рис. 3.8. Сканированные изображения прессованных проб шихты

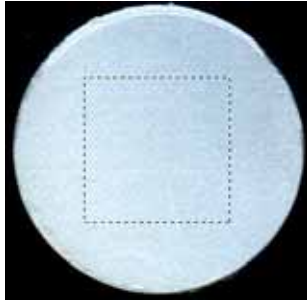


Рис. 3.9. Выбор анализируемой площади

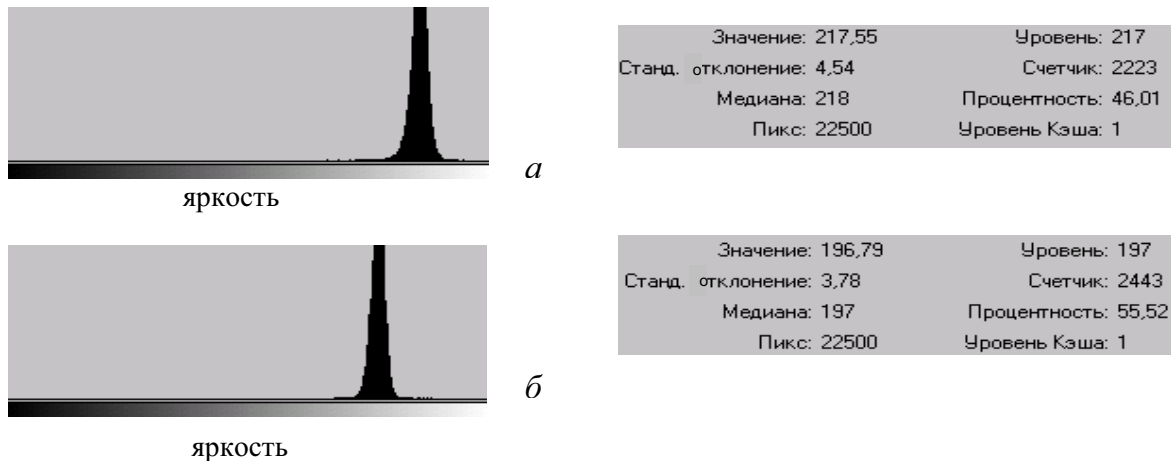


Рис. 3.10. Гистограммы яркости изображения смесей гиббсита и нанодисперсного алюминия, время смешивания: а – 10; б – 30 минут

При работе с природными силикатами, имеющими некоторое количество окрашивающих примесей, возможность визуально оценить степень гомогенности шихты чаще всего отсутствует. То же можно сказать и о смесях чистых оксидов (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 и др.) по прошествии 5–10 минут смешивания, окраска смеси порошков становится серой, с трудноразличимыми на глаз оттенками. Визуально образцы кажутся одинаковыми. Сканированные изображения образцов смесей тугоплавкой глины с алюминием тоже довольно темные (рис. 3.11). Однако с помощью программы цветowych моделей можно уловить различие в степени распределения алюминия в матрице. При построении зависимости значения яркости сканированного изображения смеси глина «Воронинская» + 1 % Al от времени смешивания хорошо видно, что распределение нанодисперсного порошка в этом составе улучшилось при достижении времени обработки 40 минут, но еще не завершено (график на рис. 3.12).

Величина стандартного отклонения значений яркости, которую позволяет выявить программа (по сути обозначает отклонение в величине яркости локальных областей от среднего), показывает, насколько однородна по окраске анализируемая поверхность, а следовательно, и насколько равномерно распределены частицы металла в оксидной матрице. На графике гистограмм увеличение степени однородности окраски

поверхности выглядит как уменьшение полуширины пика, то есть изображение гистограммы становится более узким и симметричным.

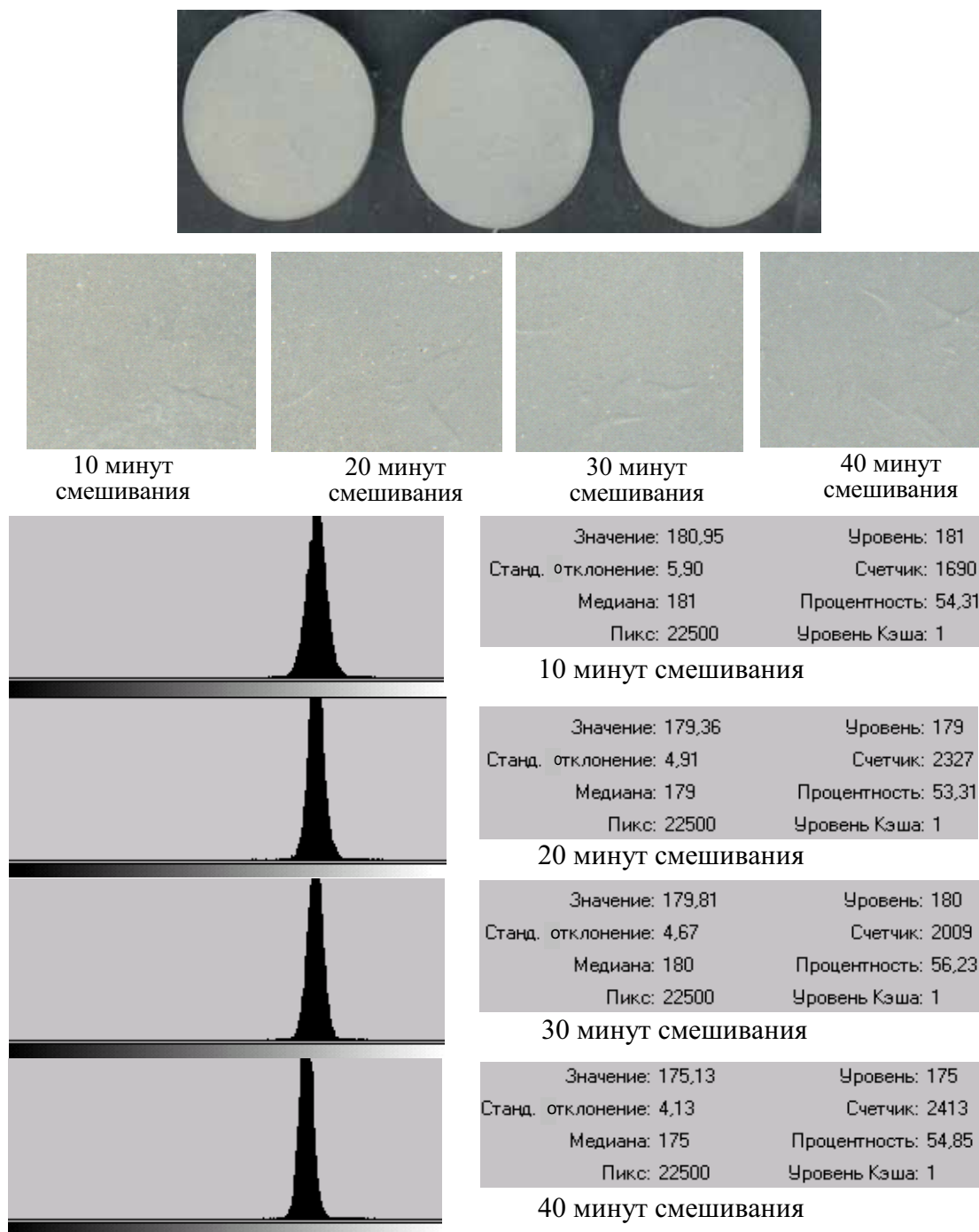


Рис. 3.11. Анализ процесса гомогенизации шихты на основе железосодержащей глины с нанодисперсным алюминием (1 мас. %): сверху – сканированное изображение прессованных образцов шихты, в средней части рисунка – выделенные для анализа одинаковые по площади участки изображения (22 500 пикселей), ниже – гистограммы и аналитические данные выделенных участков

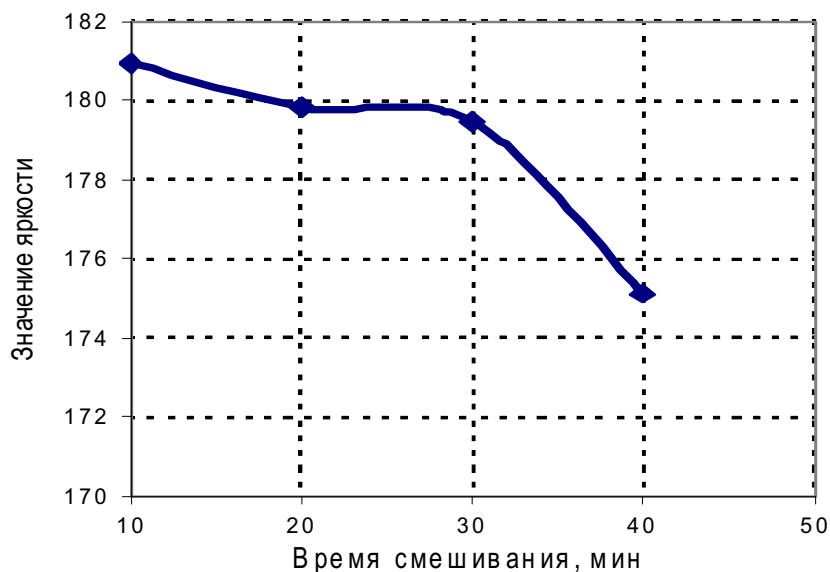


Рис. 3.12. Зависимость значения яркости смеси состава глина «Воронинская» + 1 % Al от времени смешивания (полихроматическое излучение)

Изменение состояния смеси помогает выявить график, построенный в координатах: стандартное отклонение – продолжительность или измельчения (рис. 3.13). В условиях, когда невозможно увидеть отдельные частицы металла, уменьшение величины стандартного отклонения свидетельствует об увеличении равномерности окраски, а следовательно, и об увеличении равномерности распределения металла на разных участках анализируемой площади.

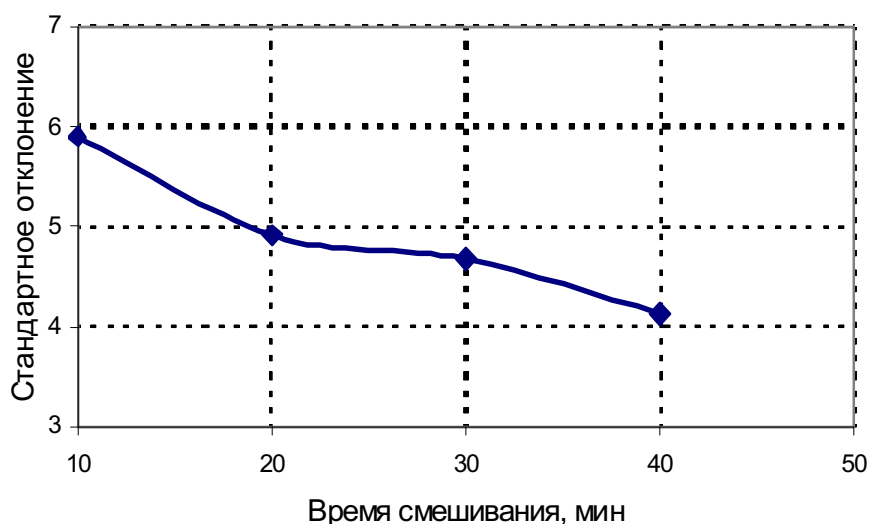


Рис. 3.13. Зависимость значения стандартного отклонения смеси состава глина «Воронинская» + 1 % Al от времени смешивания

Из графика на рис. 3.14 видно, что минимум яркости окраски достигается при продолжительности перемешивания данной шихты 740 минут (12 часов 20 минут). Это время можно считать минимально необходимым для гомогенизации этой шихты. Аналогичные данные получены и при анализе данной шихты микрозондированием (раздел 3.1).

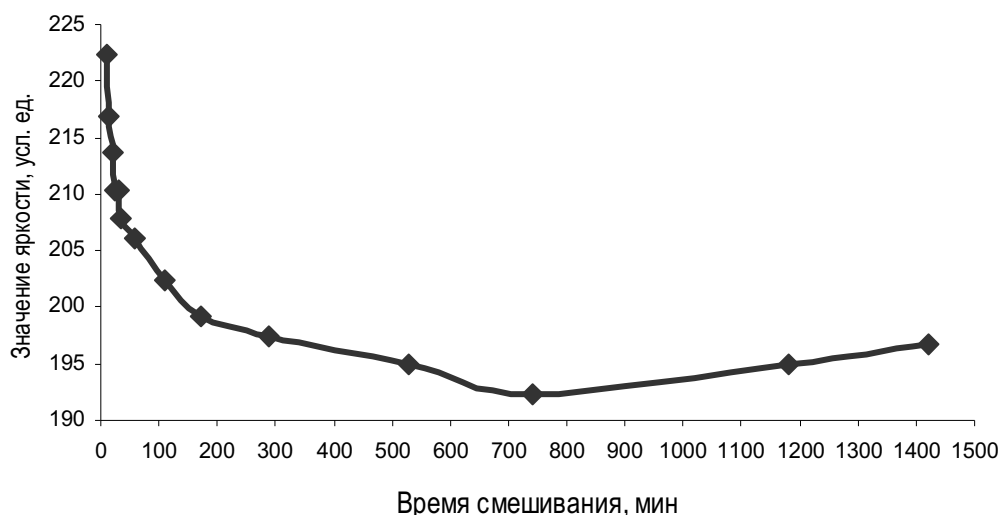
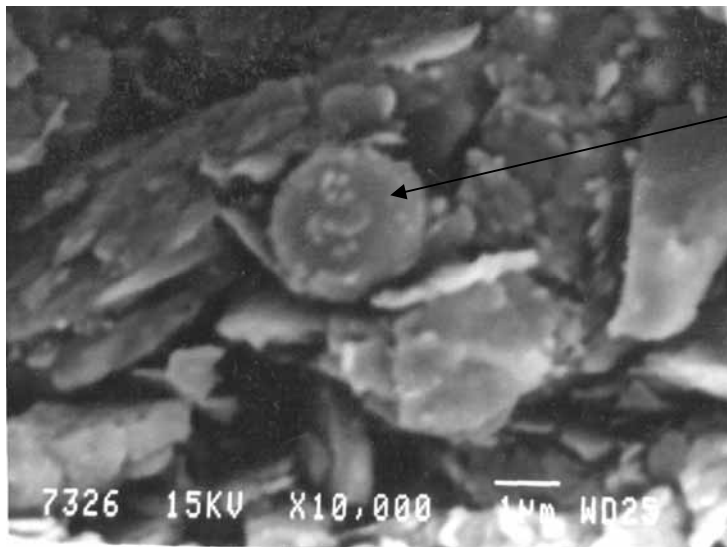


Рис. 3.14. Зависимость значения яркости окраски шихты состава тальк «Онотский» + 1 % Al от продолжительности смешивания

В отличие от метода микрозондирования в данном исследовании на графике зависимости анализируемой функции (яркости окраски) от времени смешивания после достижения состояния гомогенности наблюдается подъем кривой. Это не является случайным отклонением, а повторяется при гомогенизации практически любой алюминийсодержащей шихты. Анализ отобранных проб шихт на содержание алюминия в металлическом виде показывает, что при большом времени смешения наряду с увеличением равномерности распределения начинается механически активированное окисление металла. Это и вызывает обесцвечивание шихты. Черный порошок металла трансформируется в белый оксид и показатель яркости увеличивается. Таким образом, разработанная методика может служить также косвенным методом определения состояния металла в шихте.

Контрольные снимки композиций на основе талька с добавлением нанопорошка алюминия, сделанные при разном времени смешивания, показывают, что до достижения системой минимума яркости окраски в прессовках регистрируются крупные агрегированные частицы металла (рис. 3.15), с увеличением времени смешивания за этот предел такие агрегаты обнаружить не удается.



Сферолит
агрегированного
металла

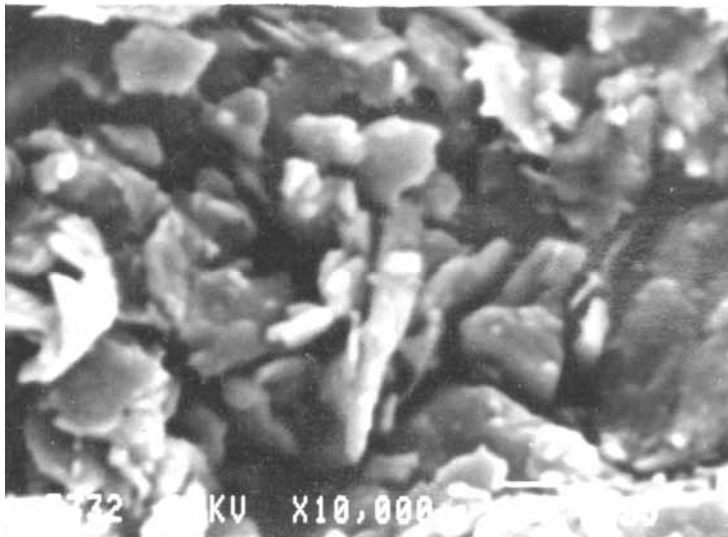


Рис. 3.15. Электронно-микроскопический снимок излома прессовки состава тальк–алюминий: а – после 5 часов; б – после 12 часов смешивания (совместного помола), увеличение 10 000

Анализ окрашенных или темных смесей, таких как смеси на основе глины, целесообразно проводить при помощи раскрывающегося списка программы *Channel* (канал), то есть по отдельным цветовым каналам. Поскольку окраска многих материалов фактически является смешанной, то возможен подбор цветового канала, наиболее чувствительного к изменению распределения одного вещества в другом. В данном случае таким каналом оказался красный (рис. 3.16). Величины изменения диапазона яркости и стандартного отклонения в красном канале, соответственно, на 37 % и 50 % больше, чем в полихроматическом.

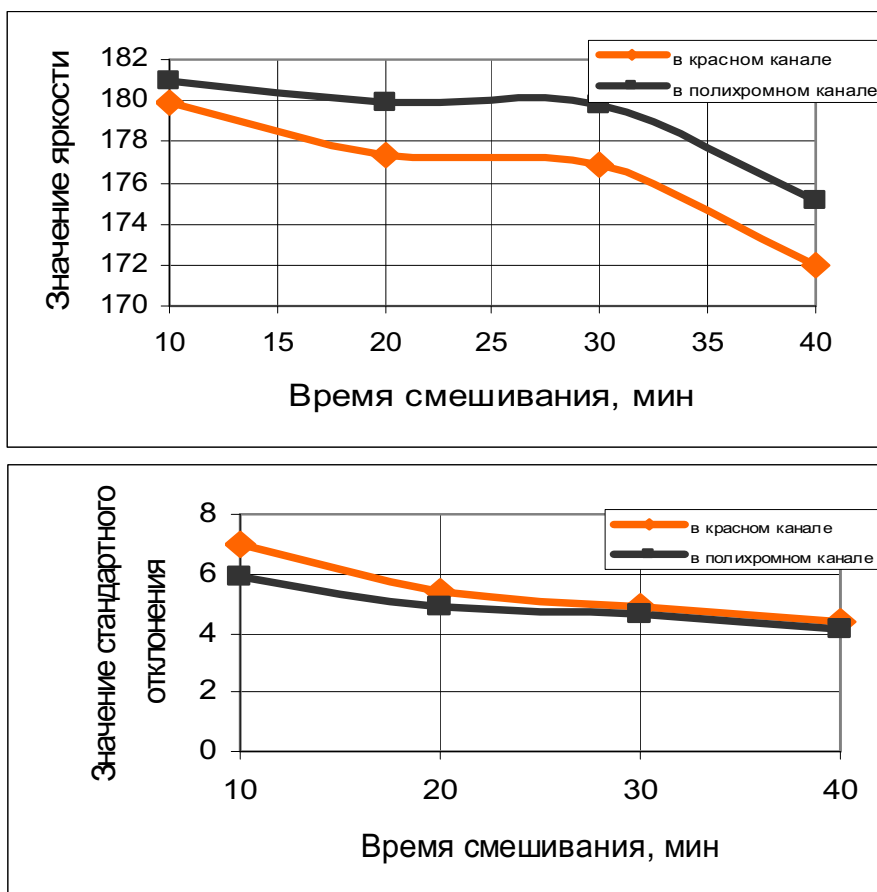


Рис. 3.16. Зависимость значения яркости (а) и стандартного отклонения яркости (б) в красном и полихроматическом канале для образцов смеси железосодержащей глины и алюминия (1 %) от времени смешивания

В результате анализа чувствительности и точности метода цветовых моделей применительно к процессу гомогенизации оксидно-металлических смесей выработаны некоторые практические рекомендации:

- При сканировании образцов из прессованных смесей следует выбрать увеличение объекта не менее 100 % и не более 200 %. Выбор меньшего увеличения приводит к снижению чувствительности и разбросу интенсивности окраски (рис. 3.17, табл. 3.4), соответственно, страдает точность определения оптимального времени гомогенизации порошковой смеси. При увеличении на 200 % и более – анализу подвергается только часть объекта, это также снижает его точность. Кроме того: увеличение выше 200 % неудобно для работы, так как в этом диапазоне превышает возможность дисплея к разрешению отдельных фрагментов. Наиболее удобным увеличением для работы с объектами, имеющими диаметр 20–25 мм, является 100 %.

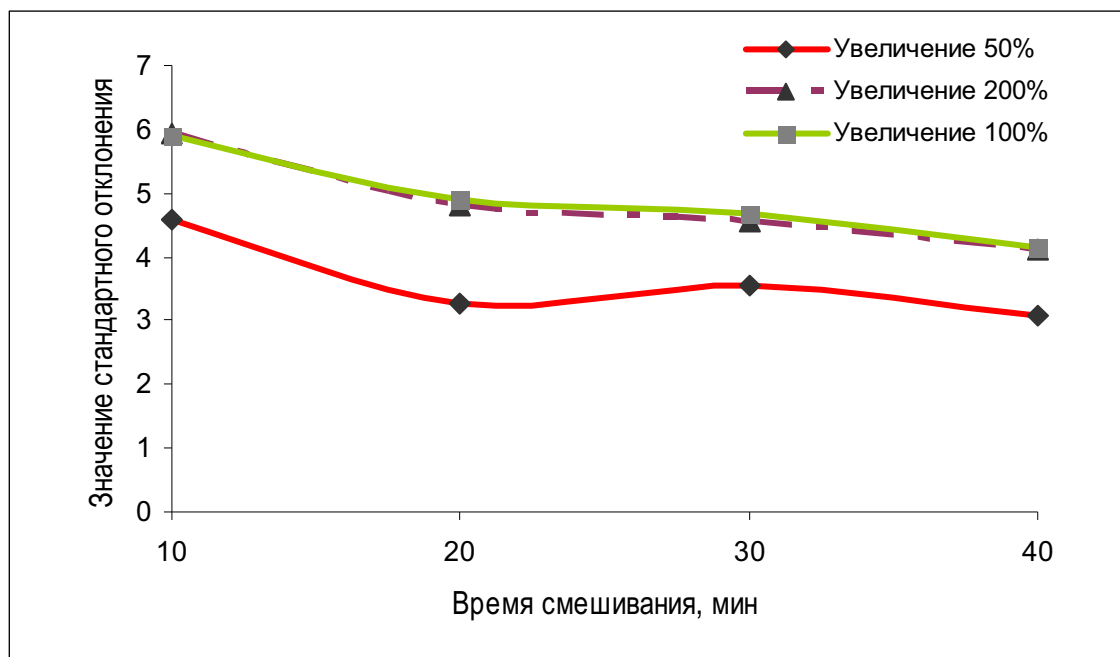


Рис. 3.17. Зависимость фиксируемого значения стандартного отклонения яркости окраски от увеличения сканированного образца оксидно-металлической шихты (полиминеральная глина – нанодисперсный алюминий) разного времени смешивания

- От выбранного размера анализируемой площади при одном и том же увеличении объекта также зависит величина значения стандартного отклонения и фиксируемый диапазон изменения яркости окраски. В условиях проведения эксперимента (диаметр сканируемого объекта – 25 м, увеличение при сканировании – 100) оптимальным является диапазон 37000–22500 пикселей, что соответствует 50–0 площади изображения сканированного образца. Анализ площади максимально возможного размера (37000–4000 пикселей) дает наиболее полное представление о характере окраски объекта. Квадрат меньшего размера при необходимости позволяет выбрать бездефектный участок прессовки. Но, как видно из рис. 3.18, при обработке площади размером меньше 22500 пикселей (менее 30 % площади образца) чувствительность метода снижается (табл. 3.4). Нижняя кривая на рис. 3.18, соответствующая наиболее низкой чувствительности метода в исследуемом диапазоне, получена при обработке площади в размере 13 % от поверхности сканированного образца (9568 пикселей).

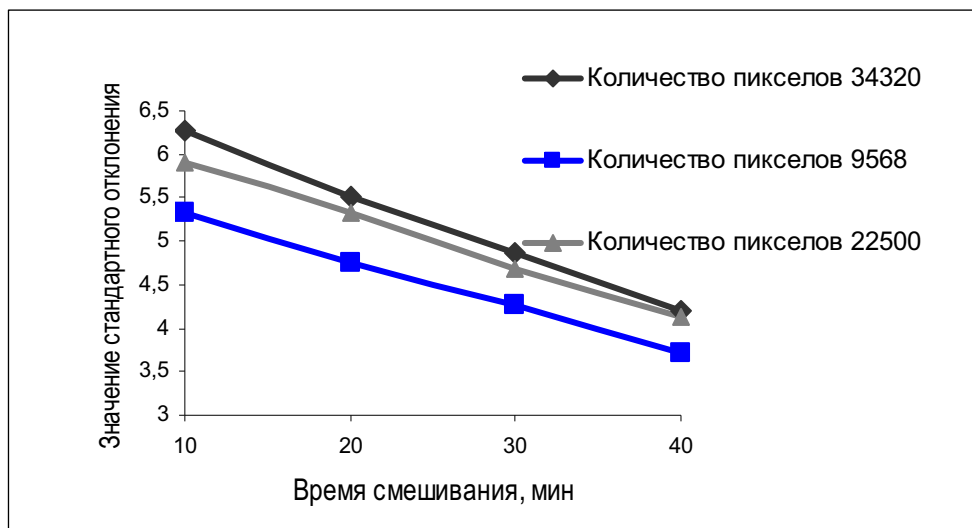


Рис. 3.18. Зависимость фиксируемого значения стандартного отклонения яркости окраски от величины выбранной для анализа площади сканированных образцов оксидно-металлической шихты (каолин – нанодисперсный алюминий) разного времени смешивания

Таблица 3.4

Зависимость диапазона изменения яркости и величины стандартного отклонения от увеличения сканированного изображения

Время обработки сравниваемых проб шихты	Увеличение сканированного изображения, %	Диапазон изменения яркости, отн. ед.	Величина стандартного отклонения
10–40	50	13	3,730
10–40	100	14	4,843
10–40	200	14	4,842

Таблица 3.5

Зависимость диапазона изменения яркости и средней величины стандартного отклонения от выбора площади для анализа сканированного изображения

Компоненты смеси	Анализируемая площадь, пиксель	Диапазон изменения яркости, отн. ед.	Средняя величина стандартного отклонения, %
Тальк–Al	8910	7	4,442
Каолин–Al	9568	6	4,525
Тальк–Al	22500	15	4,857
Каолин–Al	22500	16	4,951
Каолин–Al	34320	17	5,150
Тальк–Al	36099	17	5,425

Обобщая материал этого раздела, можно сделать вывод, что разработанный экспресс-метод определения однородности шихт с использованием RGB-программ может быть применен при проведении исследований и в целом пригоден для целей оптимизации технологии производства керамики из оксидно-металлических смесей.

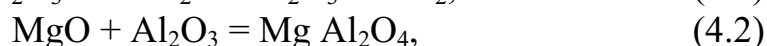
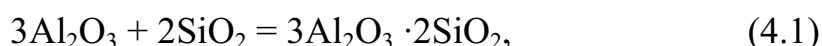
Контрольные вопросы к главе 3

1. Назовите параметры технологического процесса, ответственные за качество получаемых керамических материалов. Каким параметрам и почему следует уделить особое внимание при изготовлении керамики из оксидно-металлических шихт?
2. Какие методы контроля равномерности распределения компонентов шихты Вы знаете?
3. Как проводится анализ распределения нанопорошка металла в оксидной матрице с помощью микронзондового анализа?
4. Каким образом посредством аппарата математической статистики выражается степень смешения компонентов шихты? Каков критерий однородности смеси?
5. Что такое «критерий неоднородности смеси», как он выражается?
6. Как в реальных условиях подготовки шихты по данным микронзондового анализа можно судить о состоянии распределения компонентов в шихте?
7. На чем основан экспресс-метод анализа однородности шихт и как практически провести анализ с помощью компьютерных программ обработки изображений?
8. Как изменяются показатели яркости и стандартного отклонения, сопровождающие построение гистограмм, при приближении системы к максимально возможному равномерному распределению компонентов?
9. О чем свидетельствует «незакономерное» увеличение яркости окраски шихты, содержащей НП алюминия, при длительном перемешивании шихты?

4. АКТИВИРОВАНИЕ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ДОБАВКАМИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

4.1. Термодинамический анализ реакций синтеза сложных оксидов в системе MgO–SiO₂–Al₂O₃ в присутствии добавок нанодисперсного алюминия

Возможность влияния добавок металлического порошка (алюминия) на термодинамику процессов синтеза муллита, кордиерита и шпинели была изучена на примере реакций оксидов [14]:



Условия образования муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) являются предметом многих исследований. Выводы авторов часто различаются по расчетным термодинамическим параметрам и продолжают до сих пор уточняться в связи с коррекцией исходных данных, но общим является заключение о термодинамическом запрете реакции синтеза из оксидов до некоторых температур (от 671 до 1300 °С) [1]. Реакция образования муллита эндотермична при температурах до 1350 °С.

Зависимость энергии Гиббса каждой реакции от температуры была определена с помощью метода точного интегрирования [1]. Энтальпия реакции образования сложных соединений из оксидов при нормальных условиях была рассчитана в соответствии с законом Гесса:

$$\Delta H_T^0 = \sum \nu_j \Delta H_{f,T}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{f,T}^0, \quad (4.4)$$

где ΔH_T^0 – энтальпия реакции образования соединения из оксидов при температуре 298,15 К;

ν – число молей веществ, участвующих в химической реакции (стехиометрический коэффициент); ν_i – исходных веществ; ν_j – продуктов реакции;

$\Delta H_{f,i,T}^0$ – энтальпия образования вещества, участвующего в реакции, из элементов.

Изменение теплового эффекта реакции с температурой рассчитывалось по уравнению:

$$\Delta H_T = \Delta a + \Delta b \frac{T^2}{2} - \Delta c T^{-1} + \Delta H_0, \quad (4.5)$$

которое в виде неопределенного интеграла получено из уравнения для вычисления теплового эффекта реакции в соответствии с законом Кирхгоффа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT. \quad (4.6)$$

Постоянная интегрирования ΔH_0 уравнения (4.5) и изобарно-изотермический потенциал (ΔG_T) рассчитаны из уравнений (4.7) и (4.8):

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} - \Delta a \cdot 298,15 - \Delta b \frac{298,15^2}{2} + \Delta c (298,15)^{-1}, \quad (4.7)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2} T^{-1} + IT, \quad (4.8)$$

где I – постоянная интегрирования уравнения (4.8), определена при условии:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0, \quad (4.9)$$

где Δa , Δb , Δc – коэффициенты уравнения температурной зависимости разности теплоемкостей реагирующих веществ и продуктов реакции.

$$\Delta Cp = \sum n \Delta Cp_{\text{прод}} - \sum n \Delta Cp_{\text{исх}}. \quad (4.10)$$

Исходные данные [1, 3–5] для термодинамических расчетов представлены в табл. 4.1 и 4.2.

При подстановке численных значений расчетное уравнение энергии Гиббса для реакции синтеза муллита из оксидов без добавок имеет вид:

$$\Delta G_T = 39771,43 + 30,58 T \ln T - 12,41 \cdot 10^{-3} T^2 - 14,16 \cdot 10^5 T^{-1} - 230,27 T. \quad (4.11)$$

Таблица 4.1

Исходные термодинамические характеристики [3, 4]

T, °K	Энтальпия образования соединений из элементов, $-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль					
	Al ₂ O ₃ α-фаза	MgO	SiO ₂ α-кварц	MgO·Al ₂ O ₃ шпинель	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ муллит	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ кордиерит
298,15	1676,72	602,22	911,68	2297,55	6831,27	9114,66
	Энергия Гиббса образования соединений из элементов, $-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль					
298,15	1583,44	569,95	857,24	2172,70	6447,58	254,56
	Энтропия соединений, S _T ⁰ , Дж/(моль·K)					
298,15	50,95	26,70	41,87	80,64	254,56	407,37

Таблица 4.2

Коэффициенты уравнения теплоемкости [1, 3, 4]

Соединение	$C_p = a + bT + cT^2$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			Интервал температуры, К
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Al ₂ O ₃ (корунд)	122,679	6,6878	-50,237	500–1200
	107,572	16,569		1200–2327
SiO ₂ (α-кварц)	58,422	10,326	–	848–1200
MgO	45,816	9,029	-9,724	298–3100
3Al ₂ O ₃ ·2 SiO ₂	454,300	66,11	-122,38	1200–23270
2 MgO·2Al ₂ O ₃ ·5 SiO ₂	601,785	107,947	-116,150	298–1300
MgO·Al ₂ O ₃	153,971	26,778	-40,920	298–1800

Металлический порошок алюминия был выбран в качестве активирующей добавки потому, что, как будет показано ниже, это дает возможность получить оксидные соединения данной системы при пониженной температуре синтеза и, что очень важно, практически стехиометрического состава (не загрязненные примесями посторонних элементов).

При анализе влияния добавок в виде порошка алюминия с размером частиц 40–100 нм на термодинамические параметры синтеза сложных оксидов исходили из предположения, что введение энергонасыщенных электровзрывных порошков сопровождается изменением изобарно-изотермического потенциала системы. Как уже говорилось в главе 2, при участии в реакции компонентов в сверхтонком состоянии (нанодиапазон) размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей, наряду с другими переменными, состояние системы. Потенциал Гиббса высокодисперсного реагента может существенно отличаться от стандартных значений массивного состояния. С уменьшением размера частиц возрастает энергосодержание системы за счет увеличения поверхности, дефектности частиц и стабилизации высокоэнергетических фазовых состояний, присущих массивным образцам только при высокой температуре. Изменение изобарного потенциала с участием дисперсных реагентов может быть представлено в общем виде:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + \sum_j \nu_j \delta G_j - \sum_i \nu_i \delta G_i, \quad (4.12)$$

где второе и третье слагаемое представляют собой суммы потенциалов Гиббса, соответственно, продуктов и исходных веществ в мелкодисперсном состоянии. Поскольку реакции синтеза сложных оксидов со-

проводятся практически растворением металлического компонента при его миграции вглубь массивного зерна оксида, то, по нашему мнению, возможно рассмотрение уравнения (4.12) с исключением второго слагаемого, подразумевающего наличие продукта в нанодисперсном состоянии. Тогда уравнение (4.12) может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 - \sum_i v_i \delta G_i. \quad (4.13)$$

Оценка величины возможного энергетического сдвига (δG_i) при введении в систему сверхтонких частиц алюминия с учетом вышеизложенного может быть проведена по преобразованному уравнению, в общем виде представленному Н.С. Лидоренко с соавторами [6]:

$$\delta G_i = \frac{2}{3} \frac{A}{N_A} \frac{\sigma_i F_i}{\rho_i V_i} - kT(C_R - C_\infty) = \frac{A}{\rho_i N_A} \cdot \frac{2\sigma}{R_i} - kT(C_R - C_\infty), \quad (4.14)$$

где A – атомная масса, F_i – поверхность, σ – поверхностное натяжение, ρ – плотность, N_A – число Авогадро, V_i – объем дисперсной частицы, R_i – радиус частицы, C_R – относительное число вакансий на атом в ультрадисперсной частице, C_∞ – концентрация вакансий в массиве, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Для преобразования уравнения учитывались следующие факторы:

- при электрическом взрыве проводника дефектность кристаллической решетки алюминия меняется незначительно, в диапазоне ϵ/ϵ_c от 1,35 до 1,60 размер областей когерентного рассеяния даже несколько увеличивается;
- частица в момент формирования испытывает сжатие, в результате чего количество вакансий в её структуре не отличается от массива, то есть можно допустить равенство величин C_R и C_∞

Исходя из этого, для расчета термодинамических величин вся избыточная запасенная энергия с некоторым допущением может быть отнесена к энергии поверхности. В уравнении (4.14) эта величина замещает поверхностное натяжение. Это можно считать допустимым, поскольку само понятие «поверхностное натяжение вещества в твердом состоянии» является спорным. Многие авторы считают, что оно в принципе отсутствует, так как при переходе из жидкого в твердое состояние устанавливается равновесие между поверхностными, приповерхностными слоями и объемом частиц.

За счет различия удельных мольных объемов металлов и оксидов может наблюдаться сжатие или растяжение внутри частиц (критерий

Бэдворса–Пиллинга), но вклад этого эффекта в запасенную энергию незначителен. Наиболее вероятным можно считать связь избыточной энергии электровзрывных частиц с образованием двойного электрического слоя. В малых металлических частицах в момент взрыва проводника образуется двойной электрический слой, имеющий некоторую псевдоемкость, с которой связана запасенная энергия до 80 кДж/моль [7]. Анализ работ, посвященных изучению физико-химических свойств ультрадисперсных порошков, показывает, что относительный вклад других энергетических состояний (дефектность объемной структуры, критерий Бэдворса-Пиллинга и др.) в запасенную энергию малых частиц электровзрывного происхождения невелик. Во многих экспериментах (изучение процессов окисления-восстановления, взаимодействия с водой, с кислородом, при спекании порошков и др.) запасенная энергия выделяется как дополнительная к энергии химической реакции. Поэтому для расчетов по уравнению (4.14) в настоящей работе использовано значение запасенной энергии (определена экспериментально растворной калориметрией) вместо поверхностного натяжения. В результате получено выражение:

$$\delta G_i = \frac{A}{\rho_i N_A} \cdot \frac{2\sigma}{R_i} = \frac{A}{\rho_i N_A} \cdot \frac{2E_i}{R_i}, \quad (4.14^*)$$

где E_i – поверхностная энергия (избыточная энергия, отнесенная к единице поверхности порошка).

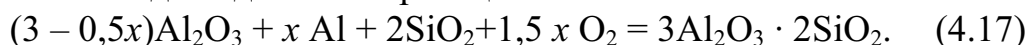
При обозначении величины избыточной энергии как $E_{изб}$ (Дж/моль), $E_i = E_{изб}/(A \cdot S_{y\delta})$, уравнение (4.14*) принимает вид:

$$\delta G_T = \frac{2E_{изб}}{\rho_{Al} R_i S_{y\delta} N_A} \text{ [Дж/ат]} \text{ или } \delta G = \frac{2E_{изб}}{\rho_{Al} R_i S_{y\delta}} \text{ [Дж/моль]}, \quad (4.15)$$

а изменение изобарного потенциала реакции с участием нанодисперсного алюминия в общем виде может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2} T^{-1} + IT - v_d \frac{2E_{изб}}{\rho_{Al} R S_{y\delta}}, \quad (4.16)$$

где v_d – мольная доля добавки в реакции:



Для подстановки в уравнение (4.16) $v_d = x/\Sigma v_i$.

С помощью выведенного уравнения (4.16) зависимости изменения энергии Гиббса от температуры и избыточной (запасенной) энергии рассчитаны соответствующие значения ΔG_T для реакций синтеза муллита, шпинели и кордиерита. При введении нанопорошка в шихту для

синтеза муллита в количестве от 1 до 5 мас. % с учетом его последующего окисления до высшего оксида мольная доля v_d изменяется от 0,031 до 0,146.

Уровень избыточной энергии в диапазоне среднеповерхностного размера частиц металла от 65 до 100 нм колеблется в пределах от 50 до 80 кДж/моль. Расчет возможного энергетического сдвига по уравнению (4.15) дает следующие величины: при $E_{изб} = 50$ кДж/моль ($E_i = 116$ Дж/м²), $d_{cp} = 80$ нм и $S_{y\delta} = 16$ м²/г, $\delta G = 4,756 \cdot 10^{-20}$ Дж/атом или 28,68 кДж/моль. Порошок, имеющий наиболее высокий замеренный уровень запасенной энергии ($E_{изб} = 80$ кДж/моль или $E_i = 185,19$ Дж/м²), привносит в расчет изобарно-изотермического потенциала реакций энергетический сдвиг в размере 55,0687 кДж/моль. Подстановка количественных данных в уравнение для расчета энергии Гиббса реакции синтеза муллита приводит к следующему виду уравнения:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = & 39771,426 + 30,581T \ln T - 12,412 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ & - 14,166 \cdot 10^5 T^{-1} - 230,265T - v_d \frac{2E_{изб}}{\rho_{Al} R_i S_{y\delta}}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Как видно из расчетных данных, представленных в табл. 4.3 и на рис. 4.1 и 4.2, зависимости ΔG_T от температуры имеют практически прямолинейный характер, температурная ось пересекается при синтезе без добавок в точке 1560 К (1287 °С). Активирующие добавки нанодисперсного алюминия вводились в шихту для синтеза в количестве от 0,5 до 5 мас. %. Для упрощения анализа термодинамических величин и наглядности представляемых данных расчеты были выполнены для крайних значений содержаний добавок 1 и 5 мас. %.

Введение в качестве активирующей добавки нанопорошка алюминия (1 мас. %), характеризуемого уровнем запасенной энергии в количестве 50 кДж/моль, снижает расчетную температуру пересечения зависимости $\Delta G_T = f(T)$ с нулевой ординатой до 1532 К (1259 °С) при среднеповерхностном диаметре частиц 100 нм и до 1492 К (1220 °С) при $d_{cp} = 80$ нм. Увеличение количества вводимого нанодисперсного порошка до 5 мас. % сдвигает точку пересечения зависимости энергии Гиббса с ординатой до 1240 К или 967 °С. В этом случае расчетное снижение температуры термодинамического запрещения синтеза муллита составляет 320 °С. Наибольшее фиксируемое значение избыточной запасенной энергии порошка ($E_{изб} = 80$ кДж/моль) может привести к снижению температуры изменения знака термодинамического потенциала до 1430 К или 1157 °С (1 %, $d_{cp} = 67$ нм) и до 947 К или 674 °С (5 %, $d_{cp} = 67$ нм).

Таким образом, максимальное расчетное изменение температуры пересечения зависимости $\Delta G_T = f(T)$ с нулевой ординатой – 613 °С (от 1560 до 947 К) при среднеповерхностном диаметре частиц 66,5 нм и содержании добавки 5 мас. %.

Таблица 4.3

Расчетные значения энергии Гиббса для реакции образования муллита из оксидов в присутствии добавок нанодисперсного алюминия

Температура синтеза, К	Энергия Гиббса ΔG° образования муллита из оксидов, Дж/моль				
	Без добавок	1 % Al, $E = 50$ кДж/моль	5 % Al, $E = 50$ кДж/моль	1 % Al, $E = 80$ кДж/моль	5 % Al, $E = 80$ кДж/моль
298,15	17212,56	16323,48	13025,28	15505,47	9172,705
400	15428,12	14539,04	11240,84	13721,03	7388,267
600	12157,89	11268,81	7970,613	10450,8	4118,038
800	9382,747	8493,667	5195,467	7675,655	1342,892
1000	6923,94	6034,86	2736,66	5216,848	-1115,91
1200	4585,655	3696,575	398,3753	2878,563	-3454,2
1300	3411,246	2522,166	-776,034	1704,153	-4628,61
1400	2211,095	1322,015	-1976,19	504,0024	-5828,76
1500	970,9483	81,86832	-3216,33	-736,144	-7068,91
1600	-321,845	-1210,93	-4509,13	-2028,94	-8361,7
1700	-1678,57	-2567,65	-5865,85	-3385,66	-9718,42
1800	-3109,32	-3998,4	-7296,6	-4816,42	-11149,2

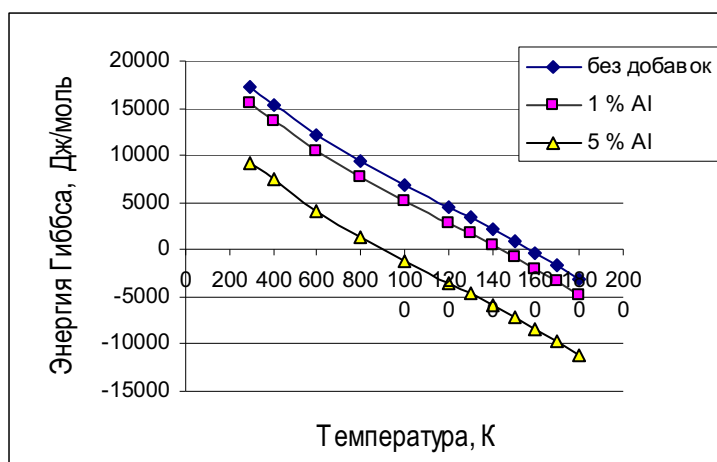


Рис. 4.1. Зависимость ΔG_T реакции образования муллита из оксидов от температуры и количества введенной активирующей добавки алюминия в интервале 400–1800 К. Величина запасенной энергии алюминиевого порошка 80 кДж/моль

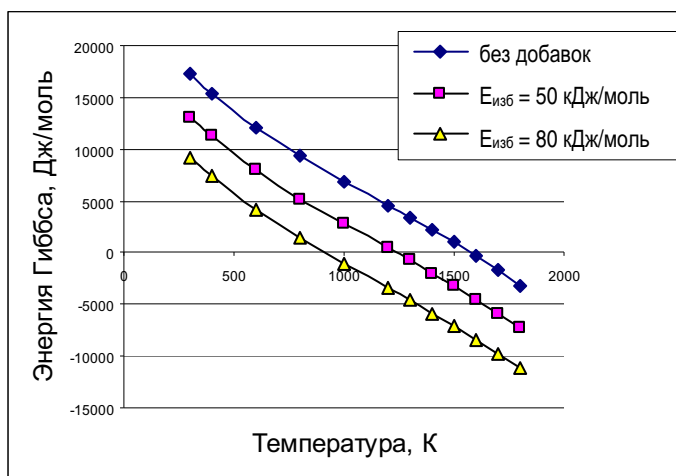


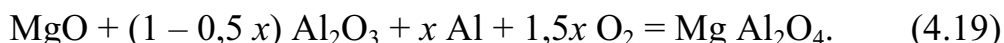
Рис. 4.2. Изменение ΔG_T реакции образования муллита из оксидов в зависимости от температуры и запасенной энергии электровзрывного порошка алюминия, введенного в шихту в количестве 5 мас. %

Для оценки вероятности протекания реакции синтеза муллита в указанных условиях могут быть использованы аппроксимационные функции, показанные в табл. 4.4.

Таблица 4.4
 Аппроксимационные зависимости изменения энергии Гиббса для реакции образования муллита из оксидов в присутствии добавок нанодисперсного порошка алюминия

Исходные данные			Вид аппроксимационной функции $\Delta G = f(T)$, Дж/моль	
Избыточная энергия добавки, кДж/моль	Среднеповерхностный размер частиц, нм	Количество добавки, мас. % мольн. доля	Линейное уравнение	Полиномиальное уравнение
		Шихта без добавок	$20433 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,524 T + 21\,413$
16	100	$\frac{1,00}{0,031}$	$20071 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,521 T + 21051$
50	80	$\frac{1,00}{0,031}$	$19544 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,521 T + 20524$
50	80	$\frac{5,00}{0,146}$	$16245 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,521 T + 17225$
80	67	$\frac{1,00}{0,031}$	$18725 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,521 T + 19706$
80	67	$\frac{5,00}{0,146}$	$12393 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,521 T + 13373$

Реакция синтеза шпинели (4.2) при замене части оксида алюминия нанодисперсным металлом с учетом сохранения стехиометрии:



В этом случае коэффициент v_d уравнения (4.20) при введении в шихту от 1 до 5 мас. % алюминия будет изменяться в пределах от 0,0257 до 0,1233.

Для расчета изменения термодинамического потенциала реакции синтеза шпинели, так же как и в случае синтеза муллита, с учетом исходных данных (табл. 4.1 и 4.2) и уравнения (4.16) выведена зависимость (4.20):

$$\Delta G_T = -12449,8 - 0,583T \ln T - 0,589 \cdot 10^{-3} T^2 - 9,521 \cdot 10^5 T^{-1} - 9,573T - v_d \delta G_i. \quad (4.20)$$

Таблица 4.5

Зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала для реакции образования алюмомагнезимальной шпинели из оксидов

Температура синтеза, К	ΔG_T образования шпинели из оксидов, Дж/моль			
	без добавок	5 % Al, $E = 50$ кДж/моль	1 % Al, $E = 80$ кДж/моль	5 % Al, $E = 80$ кДж/моль
298,15	-19540	-23076,2	-20971,8	-26329,8
400	-20150,7	-23686,9	-21582,5	-26940,5
600	-22230,2	-25766,5	-23662	-29020,1
800	-24793,2	-28329,4	-26224,9	-31583
1000	-27591,4	-31127,6	-29023,1	-34381,2
1200	-30539,5	-34075,8	-31971,3	-37329,4
1300	-32057,1	-35593,3	-33488,9	-38846,9
1400	-33599,7	-37135,9	-35031,4	-40389,5
1500	-35165,1	-38701,4	-36596,9	-41955
1600	-36752	-40288,2	-38183,7	-43541,8
1700	-38358,9	-41895,1	-39790,6	-45148,7
1800	-39984,9	-43521,1	-41416,6	-46774,7

Ниже приведены аппроксимирующие функции, описывающие изменение термодинамического потенциала реакции синтеза алюмомагнезимальной шпинели.

- В шихтах без добавок:

$$\Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096T - 16397. \quad (4.21)$$

При введении нанодисперсного алюминия с величиной запасенной энергии в размере 50 кДж/моль:

$$1 \text{ мас. \% добавки: } \Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096 T - 17143, \quad (4.22)$$

$$5 \text{ мас. \% добавки: } \Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096 T - 19933. \quad (4.23)$$

Если запасенная энергия введенной добавки повышается до 80 кДж/моль, то уравнения принимают вид:

$$1 \text{ мас. \%: } \Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096 T - 17829, \quad (4.24)$$

$$5 \text{ мас. \% добавки: } \Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096 T - 23187. \quad (4.25)$$

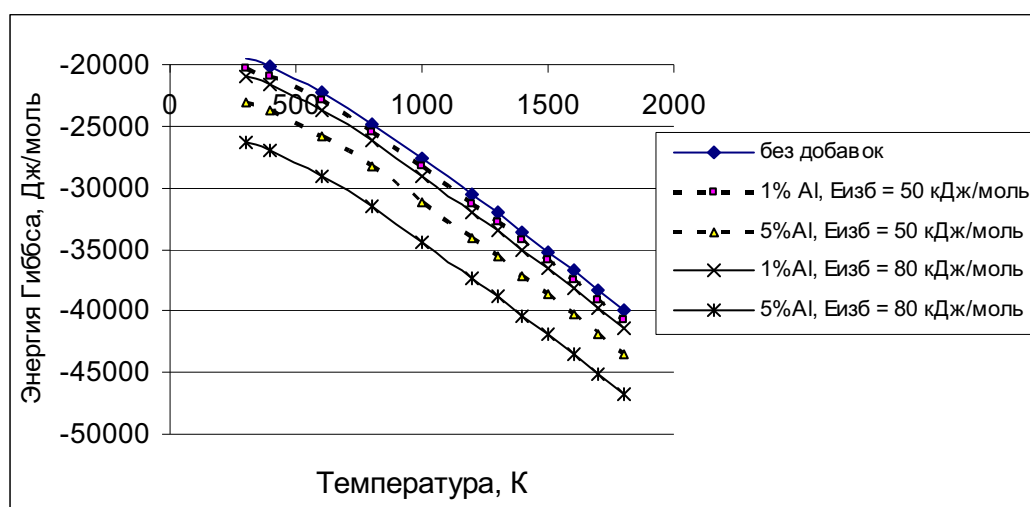
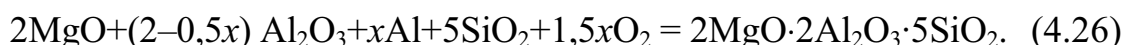


Рис. 4.3. Зависимость ΔG_T реакции образования алюмомагнезиальной шпинели из оксидов от температуры и запасенной энергии добавок порошка нанодисперсного алюминия

Аналогичным образом были рассчитаны термодинамические параметры синтеза кордиерита по реакции:



Результаты расчетов изобарно-изотермического потенциала по уравнению (4.27) представлены в табл. 4.6.

$$\Delta G_T = -63575,683 - 2,899 T \ln T - 2,561 \cdot 10^{-3} T^2 + 20,79 \cdot 10^5 T^{-1} + \quad (4.27)$$

$$+ 1,6114 T - \nu_d \delta G_i.$$

Реакция синтеза кордиерита, по сравнению с процессами синтеза шпинели и муллита, характеризуется наиболее отрицательной величиной изобарно-изотермического потенциала, поэтому при близких содержаниях добавок получаемый энергетический сдвиг относительно

меньше и в расчетах представлен только для максимальной избыточной энергии нанодисперсного порошка металла (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Результаты расчета энергии Гиббса реакции синтеза кордиерита из оксидов

Температура синтеза, К	ΔG_T , Дж/моль		
	без добавок	1 % Al, $E = 80$ кДж/моль	5 % Al, $E = 80$ кДж/моль
400	-61274,5	-62596,1	-67513,6
600	-65091	-66412,6	-71330,2
800	-71192,4	-72514,1	-77431,6
1000	-76829,5	-78151,1	-83068,6
1200	-82471,4	-83793	-88710,5
1300	-88261,6	-89583,2	-94500,7
1400	-91230,9	-92552,5	-97470,1
1500	-94254,7	-95576,3	-100494
1600	-97335,2	-98656,9	-103574
1700	-100474	-101796	-106713
1800	-103672	-104993	-109911

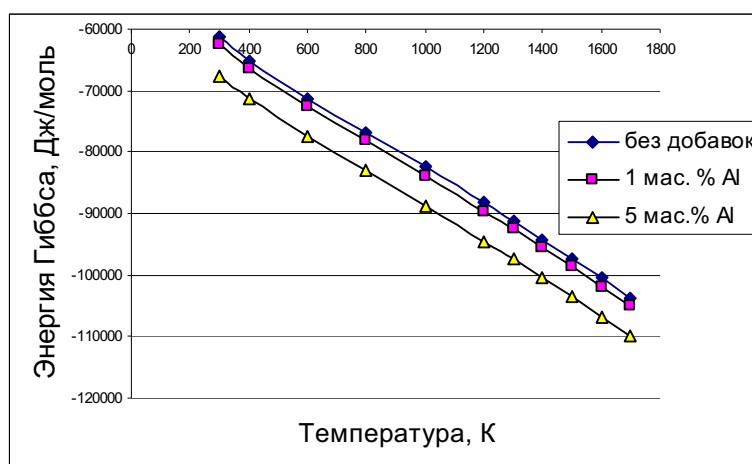


Рис. 4.4. Зависимость ΔG_T реакции образования кордиерита из оксидов от температуры и количества введенных в шихту активирующих добавок нанодисперсного алюминия в интервале 400–1700 К (величина избыточной запасенной энергии 80 кДж/моль)

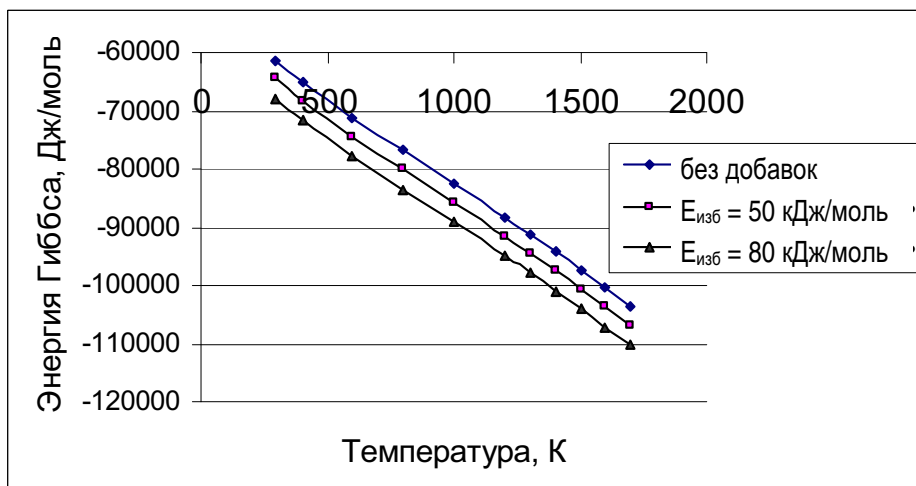


Рис. 4.5. Зависимость ΔG_T реакции образования кордиерита из оксидов от температуры и запасенной энергии добавок нанодисперсного алюминия в интервале 400–1800 К

Сравнительный анализ показывает, что введение ультрадисперсного реагента в той или иной мере увеличивает вероятность протекания каждого из рассматриваемых процессов (рис. 4.6, 4.7).

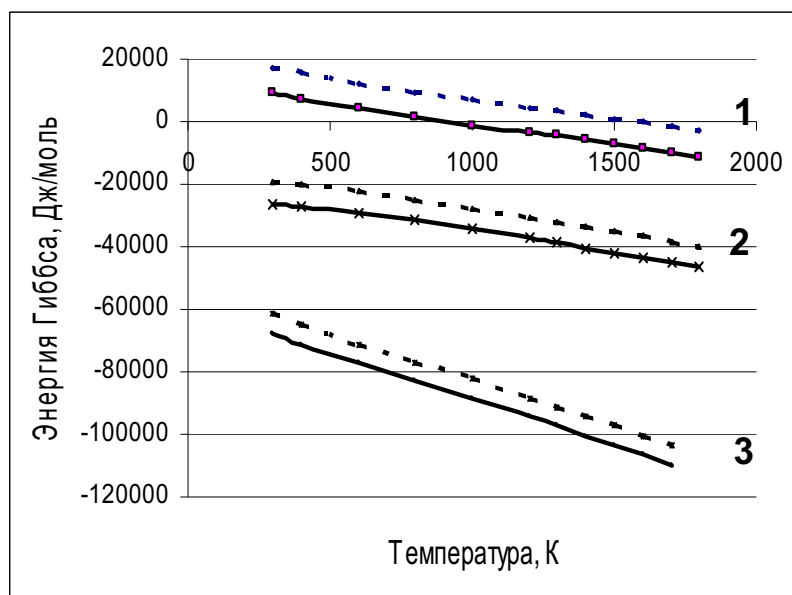


Рис. 4.6. Зависимости $\Delta G = f(T)$ процессов синтеза сложных оксидов (1 – муллит, 2 – алюмомагнезиальная шпинель, 3 – кордиерит).

Пунктирные линии – синтез в шихтах без добавок, сплошные – с добавками нанодисперсного металла (5 мас. %, $E_{изб} = 80$ кДж/моль)

В наибольшей степени влияние активного ультрадисперсного компонента на величину ΔG_T проявляется в процессе синтеза муллита, затем –

шпинели и кордиерита. Это прослеживается, как при расчете абсолютного значения изменения энергии Гиббса реакций $|\Delta G_{T \text{ с доб}} - \Delta G_{T \text{ без доб}}|$ (рис. 4.7), так и при расчете его относительного вклада в энергетику процесса (рис. 4.8).

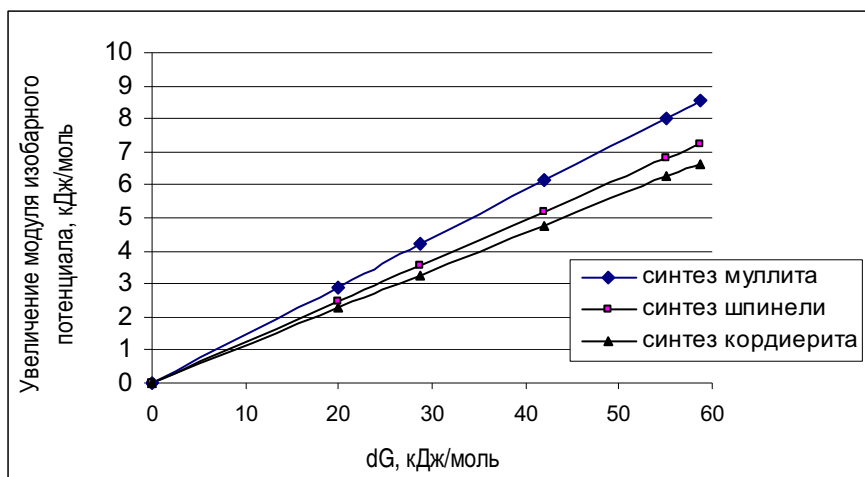


Рис. 4.7. Увеличение вероятности синтеза сложных оксидов в зависимости от величины энергетического сдвига $\delta G = f(E_{\text{изб}}, R_{\text{доб}})$

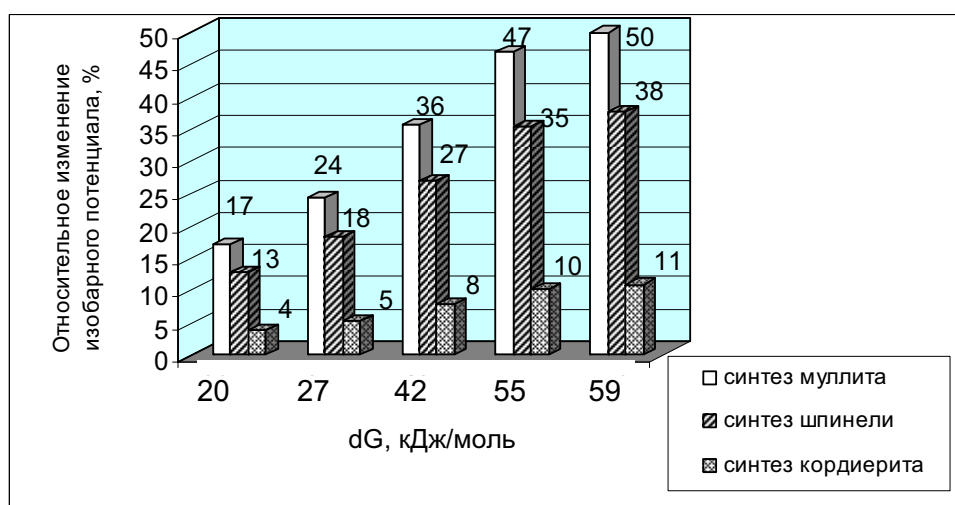


Рис. 4.8. Относительное изменение изобарно-изотермического потенциала процесса в зависимости от величины δ (по оси ординат отложена величина: $|\Delta G_{T \text{ с доб}} - \Delta G_{T \text{ без доб}}| \cdot 100 / \Delta G_{T}^{\circ}$)

Данные на рис. 4.7 и 4.8 приведены в зависимости от величины энергетического сдвига δG , который, в свою очередь, непосредственно связан с величиной запасенной энергии электровзрывного металлического порошка.

На практике результативность активирования процессов синтеза соединений, выражающееся в увеличении выхода продуктов реакций, более близки, чем это следует из гистограмм на рис. 4–8. Наиболее результативным является активирование процесса синтеза шпинели. Сопоставляя это с последовательностью, вытекающей из расчетных термодинамических данных, можно сделать вывод, что увеличение выхода шпинели и кордиерита обусловлено не только термодинамическим фактором.

Таблица 4.7

Изменение энергии Гиббса в результате образования соединений из оксидов с добавками нанопорошка алюминия

Соединение	ΔG_T , кДж/моль								
	T, К	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ муллит	*	15,4	12,2	9,4	6,9	4,6	2,2	-3,2	-3,1
	**	7,4	4,1	1,3	-1,1	-3,5	-5,8	-8,4	-11,1
MgAl ₂ O ₄ шпинель	*	-20,2	-22,2	-24,8	-27,6	-30,5	-33,6	-36,82	-39,9
	**	-26,9	-29,0	-31,6	-34,4	-37,3	-40,4	-43,5	-46,8
2MgO·Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ кордиерит	*	-61,3	-65,1	-71,2	-76,8	-82,5	-91,2	-97,3	-103,7
	**	-67,5	-71,3	-77,4	-83,1	-88,7	-97,5	-103,6	-109,9

Примечание: * – шихта без добавок,

** – шихта с добавками нанопорошка алюминия.

Реакции образования кордиерита соответствует наиболее отрицательное значение энергии Гиббса и большое значение энтропии, способствующее быстрому уменьшению значения ΔG_T с температурой. Однако на практике, ввиду сложности строения кордиерита, синтез его затруднен. А увеличение выхода продукта при активировании электро-взрывным алюминием сравнимо с активированием процесса шпинели и муллита. Муллит активируется сложнее всего, вероятно из-за высокой температуры синтеза.

В уменьшение температурного порога реакций и увеличение выхода продукта вносит свой вклад изменение кинетики процесса синтеза. При этом наиболее вероятным является активирование процесса за счет миграции наноразмерных частиц металла вглубь зерна и агрегатов зерен оксида с образованием зародышей новой фазы. Сверхмелкие части-

цы движутся по границам зерен, по различным дефектам, типа микро-трещин и пор. Этот вывод сделан в результате следующего наблюдения: в монокристаллы до температуры 550 °С проникновения металла не обнаружено, а поликристаллические материалы (например, стенки корундовых тиглей) металл может буквально пропитать. Процесс визуально наблюдается по перемещению темной границы перемещающегося металла при его термообработке в контакте с поликристаллическим оксидным блоком.

Таким образом, термодинамический анализ химических реакций в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, проведенный с помощью предложенной зависимости энергии Гиббса (4.16), показывает, что вероятность реакций синтеза в этой и, возможно, в аналогичных системах при введении добавки нанопорошка металла (алюминия) в технические оксиды (дисперсность не ниже 5 мкм) существенно повышается [14]. Расчетная величина увеличения модуля отрицательного значения ΔG_T в диапазоне запасенной энергии электровзрывных частиц от 16 до 80 кДж/моль составляет 4–11 % в реакции синтеза кордиерита, 13–38 % – при синтезе шпинели и 17–50 % – в реакции синтеза муллита. Расчетная температура изменения знака изобарно-изотермического потенциала, то есть достижение температурной области термодинамической возможности реализации процесса синтеза муллита, при содержании добавок, традиционно применяемого в технологии (1–5 мас. %), составляет 1157–674 °С.

4.2. Особенности синтеза муллита в шихтах с нанодисперсным порошком алюминия

Уникальные по своим механическим и теплофизическим свойствам материалы на основе муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) находят все более широкое применение, как в качестве огнеупоров, так и изделий технической керамики [8, 9]. При этом муллит может быть основной и единственной фазой материала или успешно сочетаться с оксидными [10] или металлическими ингредиентами [11].

Нанодисперсные порошки металлов, в силу повышенной реакционной способности, могут использоваться не только как компоненты металлокерамической композиции, но и как активный компонент шихты, участвующий в твердофазовом процессе синтеза новых фаз [12, 13]. Термообработка шихт, содержащих нанодисперсный алюминий, в окислительной атмосфере сопровождается рядом последовательно проте-

кающих реакций, из которых наиболее важными являются реакции окисления металла и реакция муллитообразования.

Исследование [14] реакции синтеза муллита с добавками нанодисперсного алюминия проводилось при термообработке двух разных по составу шихт: на основе оксидов алюминия и кремния и на основе каолина с подшихтовкой оксидом алюминия. Оксид алюминия представлял собой прокаленный вибромолотый глинозем ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) со средним размером частиц – 5,6 мкм. Оксид кремния – тонкомолотый песок Туганского месторождения, отмытый и обогащенный обработкой в гидроциклоне и электросепараторе. Содержание основного вещества (SiO_2), по данным химического анализа, составляло 99,10 %, примеси оксида железа – 0,04 %, оксида алюминия – 0,46 %, средний размер частиц после измельчения мокрым помолом – 10 мкм. В качестве основной составляющей каолиновых шихт применялся каолин месторождения «Журавлиный лог», с содержанием основного вещества не менее – 97,5 % (суммарное содержание примесных оксидов не более – 2,41 %).

Активирование реакции муллитообразования проводилось добавками ультрадисперсного алюминия со среднечисловым размером частиц 80 нм. Алюминий вводился в количестве 0,2–5 мас. %. Соотношение компонентов в смесях соответствовало стехиометрии муллита. При введении металла учитывалось его последующее окисление до Al_2O_3 . Образцы формовались полусухим прессованием при удельном давлении 50 МПа и подвергались термообработке на воздухе с постоянной скоростью нагрева 1,5 градуса в минуту до 1000 °С, затем до достижения заданной температуры скорость нагрева увеличивалась до 200 градусов в час. Выдержка при конечной температуре составляла от 30 минут до 5 часов. Содержание синтезируемой фазы муллита оценивалось рентгенографически по рефлексу (110) с межплоскостным расстоянием 0,540 нм.

Синтез в каждой из двух групп образцов и влияние на этот процесс добавок нанодисперсного алюминия имеют свои особенности. Очевидно, что синтез в смесях, содержащих каолин, энергетически облегчен по сравнению с процессами в чистых оксидах. Процесс муллитизации каолина с образованием «первичного» муллита начинается около 1200 °С, а выше 1300 °С в этих шихтах уже идет образование «вторичного» муллита. В связи с этим скорость образования муллита в смесях с природным каолином при температуре 1300 °С значительно выше, чем в образцах из оксидов (рис. 4.9). Поэтому активирующее влияние высокодисперсной добавки более заметно при введении её в шихты из чистых оксидов. С повышением температуры различия в характере зависимости содержания муллита от времени обжига той и другой шихт

постепенно нивелируются (рис. 4.10, 4.11), а низкая температура (1300 °С) выявляет различия, присущие двум разным по составам группам шихт. При этой температуре обжига в составах на основе чистых оксидов в отличие от каолиновых шихт практически нет расплава, облегчающего взаимодействие, и выход муллита в этих условиях зависит от состояния и количества активирующей добавки. На кривой зависимости интенсивности рентгеновского рефлекса от времени обжига образцов без добавок отчетливо прослеживается индукционный период, продолжительностью не менее 30 минут (рис. 4.9, а). Введение нанодисперсного алюминия в эти шихты приводит к исчезновению этого периода. Изучение хода кривых при нагревании до 1300 °С (рис. 4.9, а) показывает, что тот алюминий, который не вступил в сразу реакцию в течение последующих 30 минут, окисляется и конвертируется до более стабильных кристаллических форм, при этом снижается его активность в твердофазовом взаимодействии с оксидом кремния. Об этом свидетельствует строгая последовательность интенсивностей рефлекса муллита на рентгенограммах образцов, прокаленных только 30 минут (возрастает соответственно содержанию металла в шихте). Увеличение времени термообработки до 2 часов приводит практически к инверсии ряда: наибольшую интенсивность рентгеновских рефлексов имеют образцы с нулевым и наименьшим содержанием алюминия в шихте. Меньше муллита в образцах, содержащих более 2 % Al.

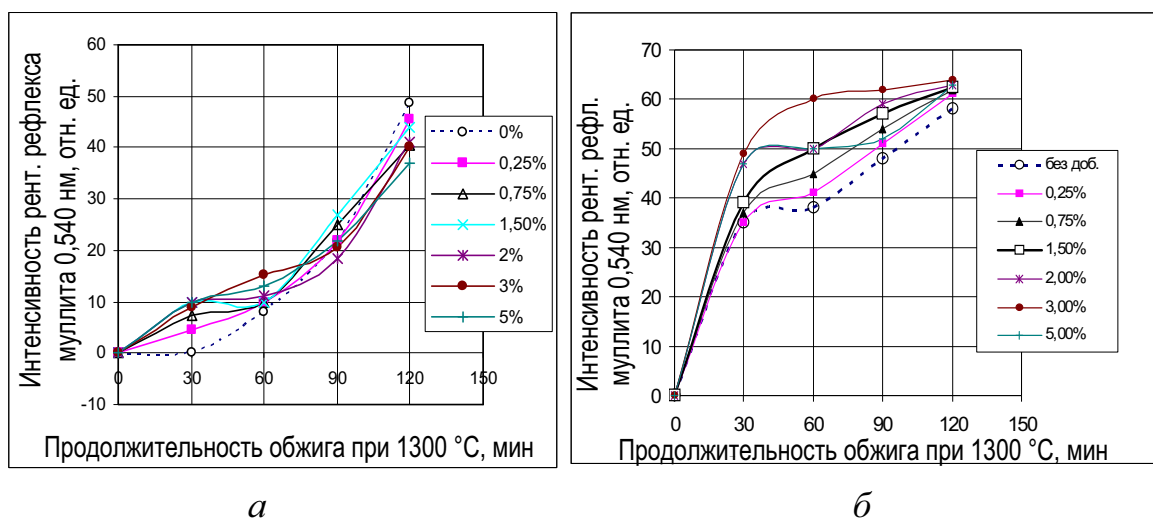
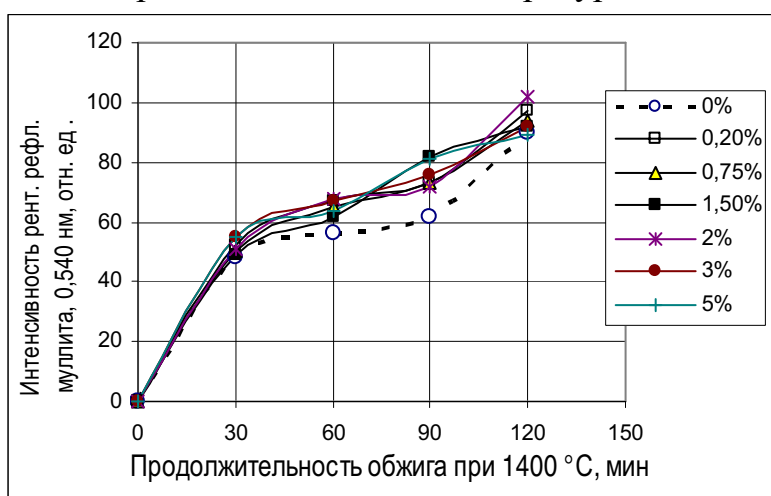


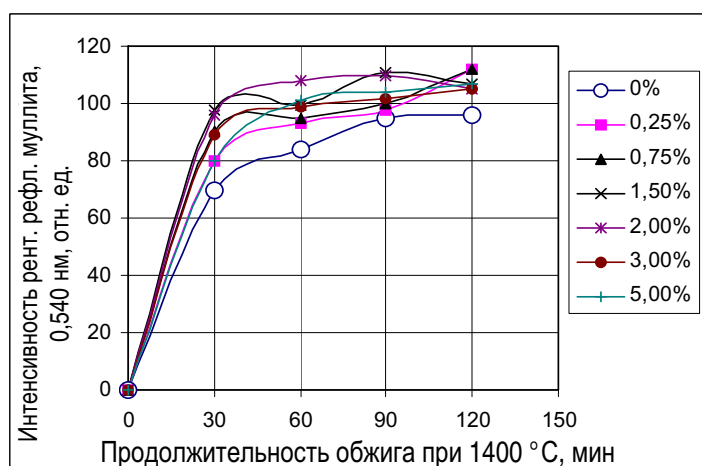
Рис. 4.9. Влияние добавок нанодисперсного металлического алюминия на синтез муллита при 1300 °С из шихт на основе:
 а) чистых оксидов; б) природных компонентов

При повышении температуры синтеза до 1400 °С (рис. 4.10, а) картина несколько меняется: добавки металла активируют синтез при всех

выдержках, хотя и несколько хаотично. Известно, что по мере повышения температуры степень воздействия разного рода добавок на выход муллита снижается [15–17]. Это так же наблюдается и в случае введения в шихту металлического алюминия. Возможно, это связано в первую очередь с повышением собственной диффузионной подвижности элементов шихты. Кроме того, в данном случае при введении в состав шихты металлического компонента, имеет место постепенная фазовая трансформация металла в стабильный оксид ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) через ряд промежуточных более активных форм. Сочетание высокой дисперсности и активности нестабильного состояния и обеспечивает активирование синтеза фазы муллита при температурах ниже 1600°C и снижение активности добавок при максимальных температурах обжига.



а



б

Рис. 4.10. Синтез муллита при 1400°C из шихт на основе:
 а) чистых оксидов; б) природных компонентов с добавками
 нанопорошка металлического алюминия

При этом отмечено, что максимумы зависимостей «интенсивность рентгеновских рефлексов – содержание добавки» с повышением температуры и увеличением времени выдержки в первом случае (чистые оксиды) сдвигается в область больших концентраций (рис. 4.11), а во втором (природные компоненты) – в область малых концентраций добавки алюминия (рис. 4.12). Поэтому в процессе с участием чистых оксидов при температуре 1600 °С наибольшее количество муллита получено при введении 3 % нанодисперсного алюминия, а в шихтах с применением в качестве алюмосодержащего компонента каолина – только 0,75 %. При этом содержание кристаллической фазы муллита в этих точках совершенно одинаково (около 85 %).

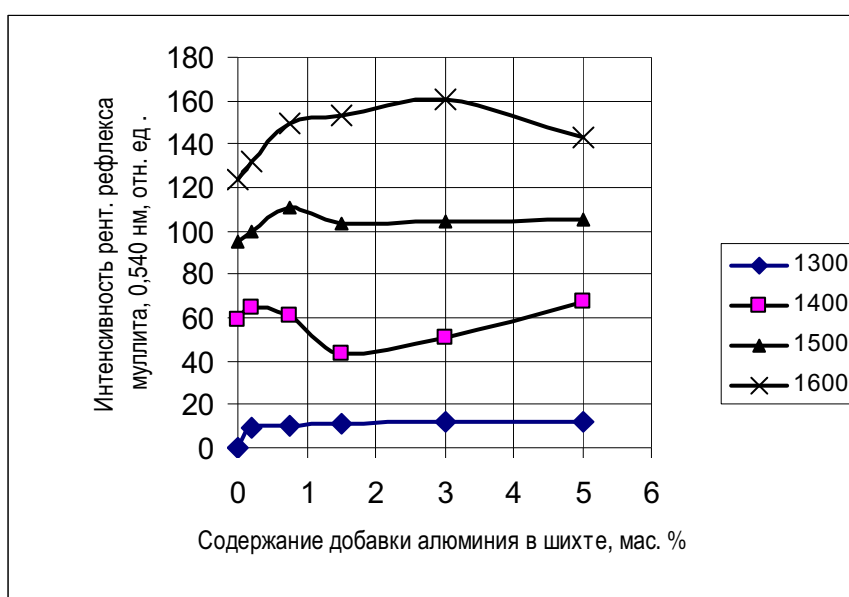


Рис. 4.11. Влияние добавок нанодисперсного алюминия на синтез муллита из шихт на основе чистых оксидов. Выдержка при всех температурах – 5 часов

Причина этих различий, по-видимому, в том, что в шихтах с чистыми оксидами в данных условиях обжига (высокая температура и длительная выдержка) оба алюмосодержащих компонента (оксид алюминия, входящий в состав шихты, и вновь образованный из металла) имеют одинаковую модификацию, поэтому на результативность синтеза в данном случае влияет дисперсность материалов. Образованный из нанодисперсного металла оксид гораздо мельче основного и более активен в процессе синтеза. Следовательно, степень выхода муллита при 1600 °С и выдержке более 2 часов в шихтах на основе чистых оксидов до определенного предела пропорциональна содержанию нанодисперсного алюминия в шихте. Во втором случае имеют место сложные физико-химические превращения, протекающие в шихте при нагревании (разложение каолина с последующим образованием «первичного» мул-

лита, полиморфные превращения диоксида кремния, появление некоторого количества расплава, облегчающего синтез муллита). Поэтому в данных условиях обжига этой системе достаточно небольшого количества активирующей добавки. Дальнейшее повышение времени термообработки при высокой температуре обжига приводит к тому, что при протекании двух конкурирующих процессов: образование кристаллов новой фазы и их растворение в образующейся стеклофазе, начинает доминировать второй, что и приводит к снижению интенсивности рефлексов муллита. Введение активирующей добавки нанопорошка алюминия несколько изменяет этот процесс. Как будет показано ниже, даже при наличии в среде обжига летучих соединений фтора количество кристаллической фазы муллита, фиксируемое в образцах с нанодисперсным алюминием, выше, чем в образцах без добавок (рис. 4.13).

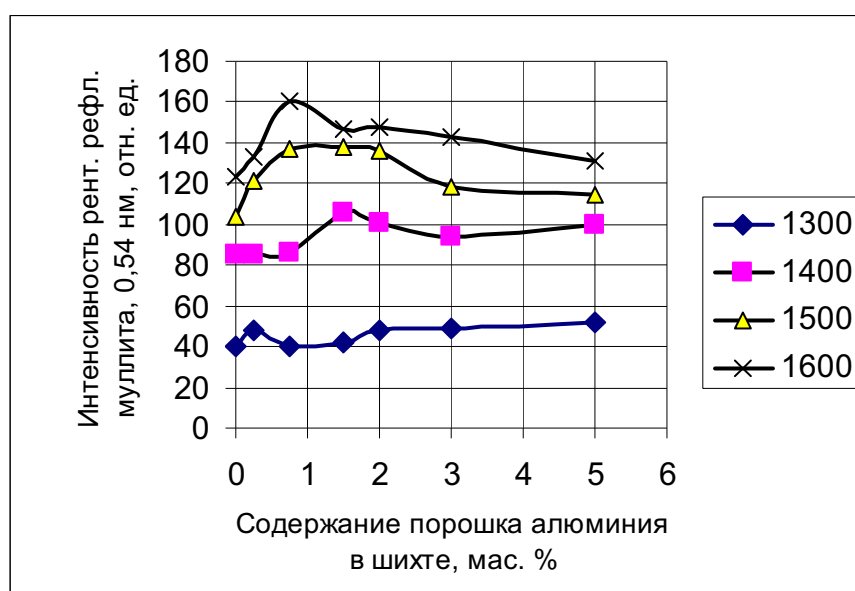


Рис. 4.12. Синтез муллита из шихт на основе каолина с добавками нанодисперсного алюминия.

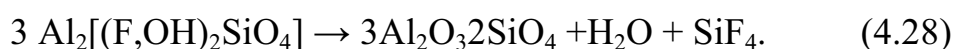
Выдержка при всех температурах – 5 часов

Вторым этапом исследований было изучение комплексного воздействия двух факторов – добавок металлического алюминия и фторсодержащей среды на процесс синтеза муллита. Интерес к такому сочетанию объясняется тем, что, по данным многих авторов [17, 18], положительное влияние на синтез и спекание сложных оксидных соединений оказывают присутствующие в среде обжига или введенные в состав шихты соединения фтора, в частности SiO_2 и AlF_3 . Еще в 1865 г. *Sainte-Claire Deville* и *Caron* синтезировали муллит, пропуская SiF_4 через раскаленную смесь глинозема и кварца. *Bowen* и *Greig* повторили этот эксперимент в 1924 г. и получили кристаллы с показателями пре-

ломления, идентичные чистому муллиту [19]. Кроме того, известно, что соединения фтора являются активным минерализатором в процессе полиморфного перехода низкотемпературных фаз оксида алюминия в стабильную α -форму [20]. Последнее весьма важно в рассматриваемом процессе с участием вещества (оксида алюминия), образующегося из нанодисперсного металла и также претерпевающего трансформацию от аморфной формы до α - Al_2O_3 .

Летучие соединения фтора (HF , SiF_4 и др.) экологически небезопасны, однако, в том случае, когда их количество не превышает возможности усвоения образующейся при обжиге фторид-иона стеклофазой, они могут быть весьма эффективны. Эффективность применения таких добавок в технологии может быть обусловлена малой концентрацией, необходимой для образования активных центров реакции муллитообразования, и наличием относительно дешевых природных соединений, способных при нагревании выделять необходимое количество фторидов. Одним из таких минералов является кварц-топазовая порода. Ранее было показано минерализующее действие небольших добавок топаза при синтезе муллита из шихт на основе тугоплавких глин [21–25].

В данном эксперименте наличие фтора в объеме печного пространства обеспечивалось параллельным обжигом брикетов обогащенного топазита (месторождение «Копна» Кемеровской области) с содержанием топаза не менее 55 %. Брикетты помещались в печь для обжига вместе с образцами брикетированной шихты с добавками металлического ультрадисперсного алюминия. Исходя из содержания фторид-иона в породе, расчетное содержание SiF_4 в печном пространстве (в камере печи) находилось в пределах 0,0002 моль/л. Активное разложение топаза начинается около 1150 °С. Оно проходит с образованием муллита и выделением SiF_4 по реакции:



Из работ по изучению термического поведения топазита [22] известно, что к 1500 °С разложение этого минерала в основном завершается. Следовательно, его выделение практически совпадает с температурным интервалом синтеза муллита.

Ион фтора, безусловно, является сильным минерализатором, активно влияющим на подвижность элементов кристаллической решетки оксидов. Поэтому ожидалось увеличение выхода муллита в реакции синтеза. Сравнительные исследования процесса синтеза в среде, содержащей и не содержащей фтористые соединения, показывают, что, не-

смотря на незначительное содержание, газообразные соединения фтора оказывают заметное минерализующее действие. Повышая подвижность анионной подрешетки оксидов, фториды тем самым создают благоприятные условия кристаллизации вторичного муллита. Влияние фторсодержащей среды в эксперименте фиксируется уже начиная с температуры обжига 1300 °С [26]. При этом в группах, отличающихся по основному составу шихты, наблюдается существенные различия в интенсивности процесса кристаллизации новой фазы, а следовательно и механизмов протекающих процессов. В составах на основе чистых оксидов появление фтористых соединений в среде обжига сопровождается увеличением интенсивности рентгеновских рефлексов муллита (рис. 4.13 а, б: кривые – 1) по сравнению с аналогичными образцами, обожженными в атмосфере без примесей (рис. 4.13 а, б: кривые – 2). Одновременно меняется и характер зависимости интенсивности пиков от температуры: если при наличии фторидов интенсивность рефлексов муллита практически прямолинейно растет с повышением температуры, то в среде без фтора наблюдается эффект насыщения и после 1500 °С количество муллита почти не увеличивается.

Аналогичный ход кривых сохраняется и при введении добавок наноразмерного алюминия в эти составы.

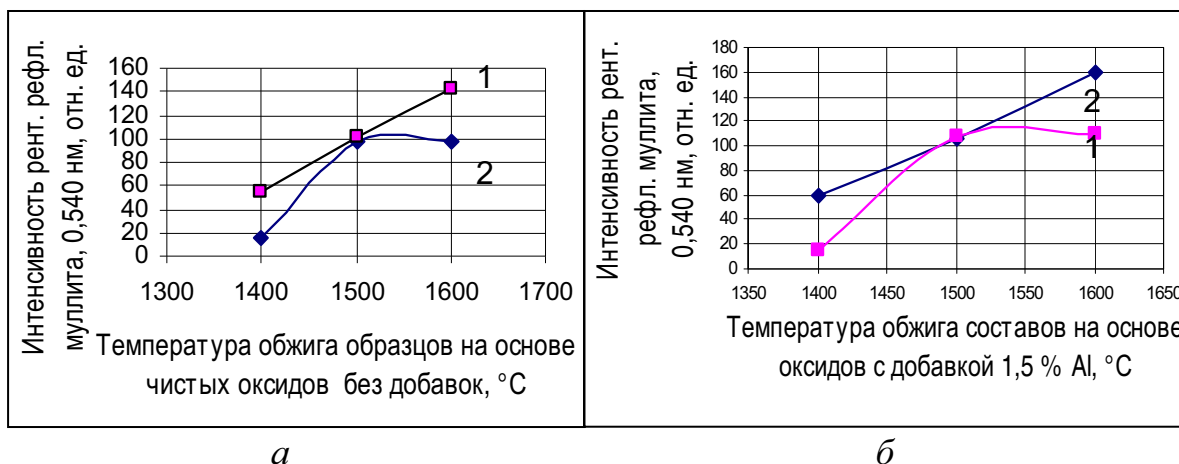


Рис. 4.13. Изменение интенсивности рентгеновского рефлекса муллита при обжиге шихт из чистых оксидов в среде, содержащей (кривая 1) и не содержащей (кривая 2) летучий фторид: а – образцы без добавок; б – с добавкой 1,5 % нанодисперсного алюминия

Влияние летучих фторидов на синтез муллита в составах, содержащих каолин, существенно отличается от их воздействия на процесс в чистых оксидах. В данном случае кривые изменения интенсивности рентгеновских рефлексов при обжиге на воздухе и во фторсо-

держашей среде имеют практически одинаковый характер (рис. 4.14). Но, в отличие от эксперимента с чистыми оксидами, в составах с глинистой составляющей интенсивность рефлексов синтезируемой фазы муллита выше при обжиге в чисто воздушной среде и ниже в присутствии соединений фтора. Это можно объяснить увеличением количества расплава при температуре выше 1400 °С. Образование расплава облегчается наличием примесей, вносимых с каолином, и поглощением фторида кремния из газовой фазы. Кристаллы муллита частично растворяются в жидкой фазе, соответственно, уменьшается интенсивность их рентгеновских рефлексов.

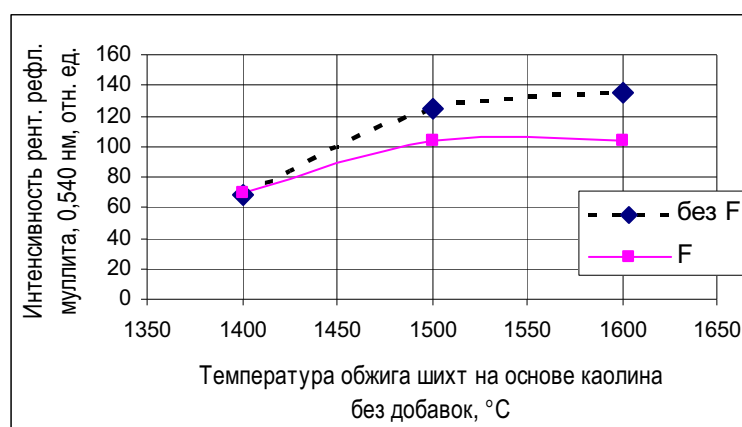


Рис. 4.14. Влияние среды обжига на кристаллизацию муллита в шихтах на основе каолина без добавок

Введение активирующей добавки ультрадисперсного алюминия изменяет отмеченные закономерности. Уже при относительно низкой температуре (1400 °С) на рентгенограммах фиксируется существенное увеличение рефлекса муллита в образцах, обожженных в среде, содержащей летучий фторид. С повышением температуры разница уменьшается, но вплоть до 1540 °С содержание кристаллической фазы муллита в составах, содержащих добавку и подвергающихся одновременно воздействию фторсодержащей среды, остаётся выше, чем при обжиге в чистой воздушной атмосфере. Как видно из данных, представленных на рис. 4.15, введение нанодисперсного алюминия в состав шихты на основе каолина способствует сохранению кристаллической фазы муллита в условиях увеличения количества расплава в материале (1600 °С).

Увеличение интенсивности рефлексов муллита вероятно связано с обогащением межзеренного пространства мелкодисперсной фазой вновь образованного оксида алюминия (из нанодисперсного металла) и, соответственно, уменьшением доли расплава, растворяющего кристал-

лы муллита. В среднем, при выдержке 2 часа, интенсивность рефлексов муллита на рентгенограммах образцов на основе каолина с добавкой 1,5 % алюминия на 22 % выше, чем у аналогичных составов без добавки металла.

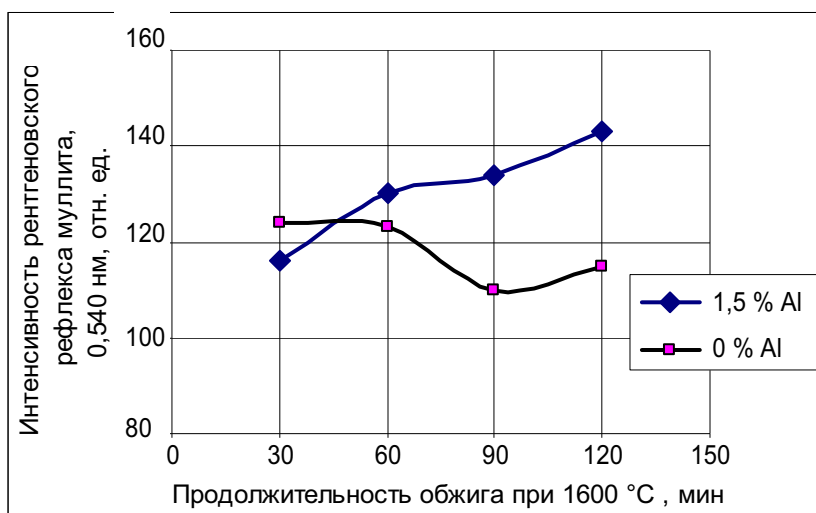


Рис. 4.15. Изменение интенсивности рентгеновского рефлекса муллита при синтезе во фторсодержащей среде из шихт на основе каолина с добавками нанодисперсного алюминия и без добавок

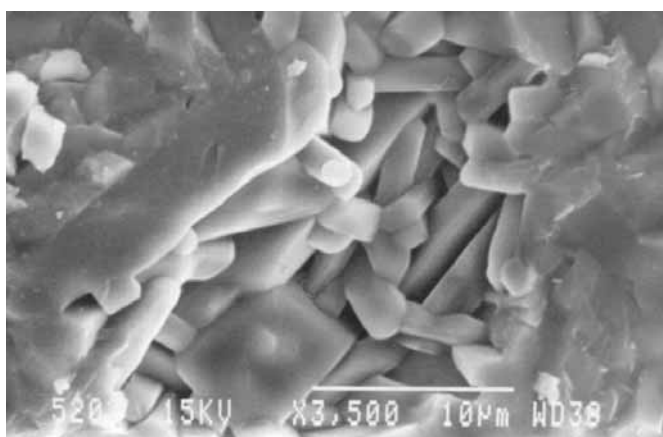


Рис. 4.16. Кристаллы муллита на поверхности скола образца из массы на основе каолина без добавок, спеченного во фторсодержащей среде (1600 °С, 2 часа). Увеличение 3500

В объеме этих образцов после обжига при температуре 1600 °С в течение 2 часов, как в случае введения добавки алюминия, так и без неё, уже достаточно много стеклофазы (рис. 4.16, 4.17). Однако при наличии в шихте нанодисперсного алюминия кристаллы муллита имеют более четкую форму (рис. 4.17), чем в образце без добавки, где торцы длиннопризматических кристаллов муллита имеют тенденцию к округлению (рис. 4.16). Если этот момент может быть обнаружен только при внима-

тельном изучении микроснимков, то достаточно легко констатируются различия в характере стеклофазы (рис. 4.18). На снимке (сканирующий электронный микроскоп) скола образца без добавок (рис. 4.18, а) зафиксировано состояние «кипения» стеклофазы (пузыри, округлые поры), соответствующее состоянию активного перехода кристаллической фазы в расплав. В образце с добавкой алюминия частицы ещё находятся в состоянии оплавления, о чем свидетельствуют угловатые поры, повторяющие очертания призм муллита (рис. 4.18, б).

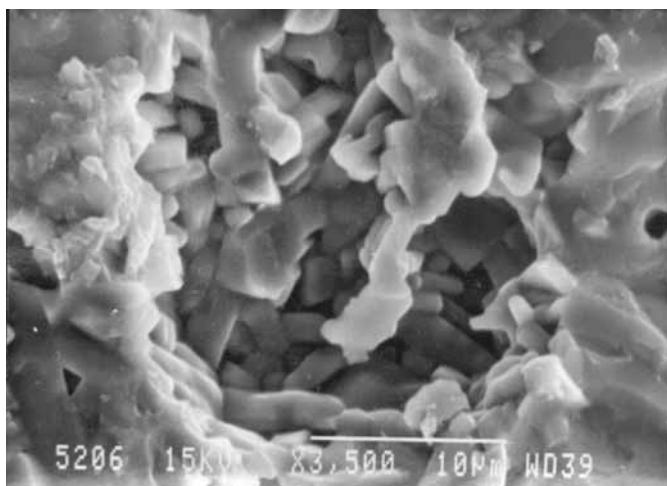
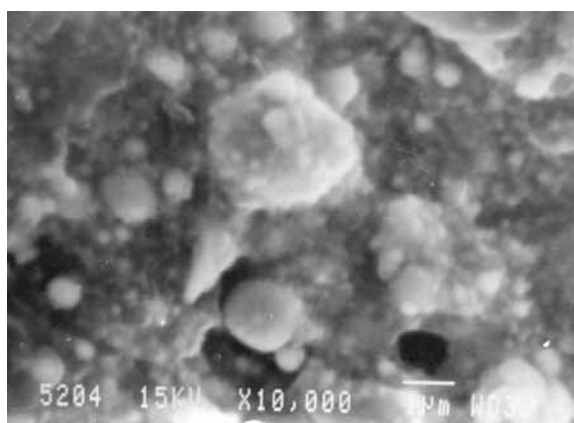
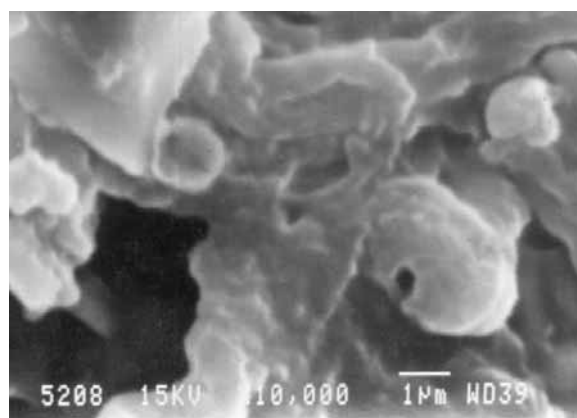


Рис. 4.17. Кристаллы муллита на поверхности скола образца из массы на основе каолина с добавкой 1,5 % нанодисперсного алюминия, спеченного во фторсодержащей среде (1600 °С, 2 часа). Увеличение 3500



а



б

Рис. 4.18. Фрагменты сколов со стеклофазой образцов муллита из шихт на основе каолина ($T_{сн} - 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 часа): а – без добавок, б – с добавкой 1,5 % Al. Увеличение 10000

Таким образом, добавки нанодисперсного алюминия в количестве от 0,75 % (шихта на основе каолина) до 3,0 мас. % (шихты на основе чистых оксидов) активируют синтез и кристаллизацию муллита, начи-

ная с температуры 1300 °С, и способствуют увеличению стабильности кристаллической структуры огнеупора в среде, содержащей летучие фториды.

Как следствие увеличения количества кристаллической фазы муллита, можно прогнозировать повышение термостойкости огнеупорных материалов на основе каолинов при применении активирующей добавки нанодисперсного порошка алюминия.

4.3. Синтез кордиерита и алюмомагнезиальной шпинели из шихт с добавками нанодисперсного порошка алюминия

Синтез таких материалов, как алюмомагнезиальная шпинель ($MgAl_2O_4$) и кордиерит ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), – это энергоёмкие процессы, требующие длительных обжигов при высоких температурах. Для снижения энергозатрат применяются разные добавки и различные способы активирования сырьевых материалов [27–31]. Эксперименты с применением нанодисперсного порошка алюминия, полученного электрическим взрывом проводника, показали принципиальную возможность активирования этих процессов [32–36]. Среднечисловой диаметр частиц порошка металла в данном случае составлял 80–120 нм, величина удельной поверхности 10,6 м²/г. Металлический порошок вводился в шихту, состоящую из чистых оксидов (синтез алюмомагнезиальной шпинели) или из природных силикатов (синтез кордиерита) [35, 37–40]. В качестве силикатных материалов для синтеза кордиерита применялись традиционно используемые глина и тальк с подшихтовкой гидроксидом алюминия. Как следует из приведенных графиков зависимости интенсивности рентгеновских рефлексов синтезируемых фаз от количества добавки нанодисперсного порошка алюминия, при любых температурах свыше 1150 °С добавка металла активизирует синтез (рис. 4.19) [41, 42].

Анализ приведенных данных, прежде всего, свидетельствует о положительной роли размерного фактора, так как вводимая добавка ультрадисперсного алюминия существенно отличается по дисперсности от основных оксидов (3–10 мкм). На рис. 4.20 представлена гистограмма распределения числа частиц металлического порошка алюминия в зависимости от их размера. Гранулометрические исследования выполнены методом весовой седиментации в жидкой среде из стартового слоя [43]. 67 % частиц и их агрегатов характеризуется размером менее 1 мкм. Следовательно, при замене части оксида алюминия (5–10 мкм) на металл можно ожидать значительного увеличения реакционной поверхности.

Для проверки специфики действия добавок наноразмерных порошков параллельно были проведены эксперименты с аналогичным по дисперсности оксидом алюминия (рис. 4.21) плазмохимического производства.

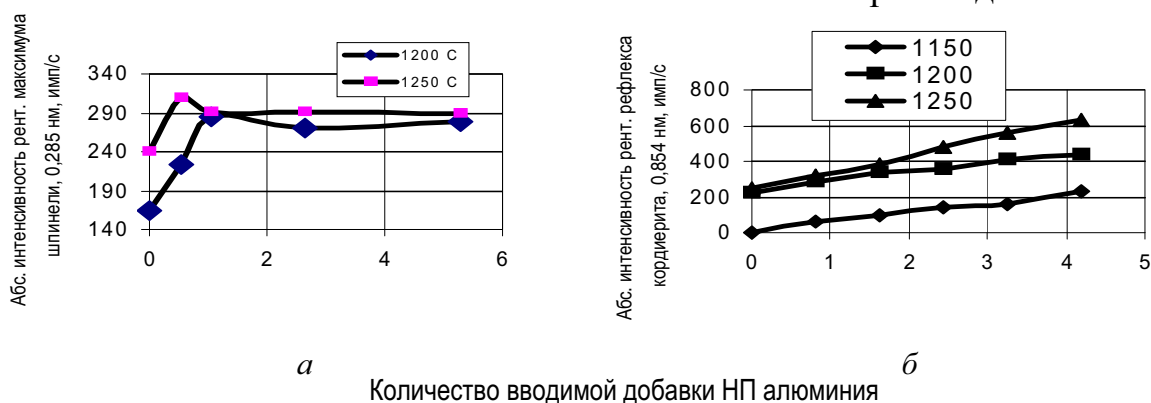


Рис. 4.19. Изменение количества синтезируемой фазы (алюмомагнезиальной шинели (а) и кордиерита (б)) в зависимости от количества добавки электровзрывного алюминия (по данным РФА)

Как оказалось, при относительно большей дисперсности (87 % частиц менее 1 мкм), вопреки ожиданию, введение плазмохимического оксида не ускоряет процесс синтеза. Это не отрицает роли размерного фактора в формировании реакционной зоны, но свидетельствует о более сложном механизме её развития.

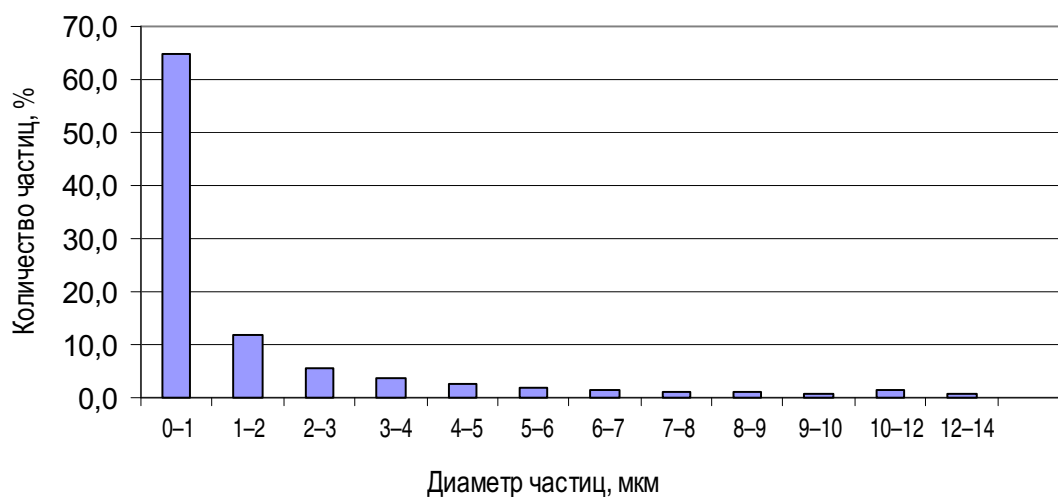


Рис. 4.20. Гистограмма распределения частиц электровзрывного алюминия по размерам

Кинетические закономерности процессов с участием электро-взрывного алюминия более подробно рассматривались на примере синтеза кордиерита – $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$. Для предотвращения развития реакции по пути образования алюмомагнезиальной шпинели в исследовании применялся тальк – $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором магний уже находится в связанном состоянии с оксидом кремния. Порошок алюминия вводился в состав шихты, состоящей из природных сырьевых материалов (каолин месторождения «Журавлиный лог», тальк Онотского месторождения) и гидроксида алюминия. Количество вводимого металла рассчитывалось, исходя из 10–50%-й замены необходимого гидроксида алюминия, что в пересчете на металлический алюминий составляло 0,8–4,2 % от массы шихты [44]. Металл вводился на стадии приготовления шихты после измельчения основных сырьевых материалов, перемешивание производилось сухим способом.

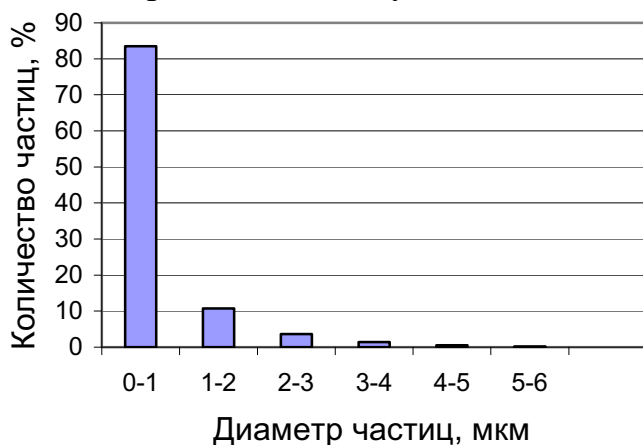


Рис. 4.21. Гистограмма распределения по размерам частиц оксида алюминия плазмохимического синтеза

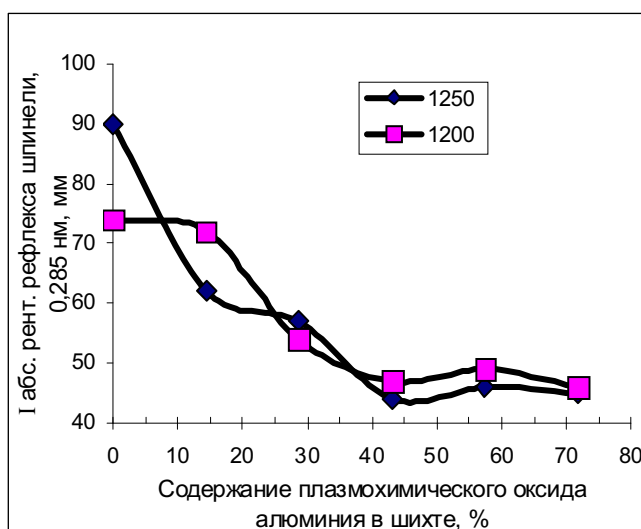


Рис. 4.22. Зависимость изменения содержания шпинели в продуктах синтеза при введении в состав шихты оксида алюминия плазмохимического синтеза (по данным РФА)

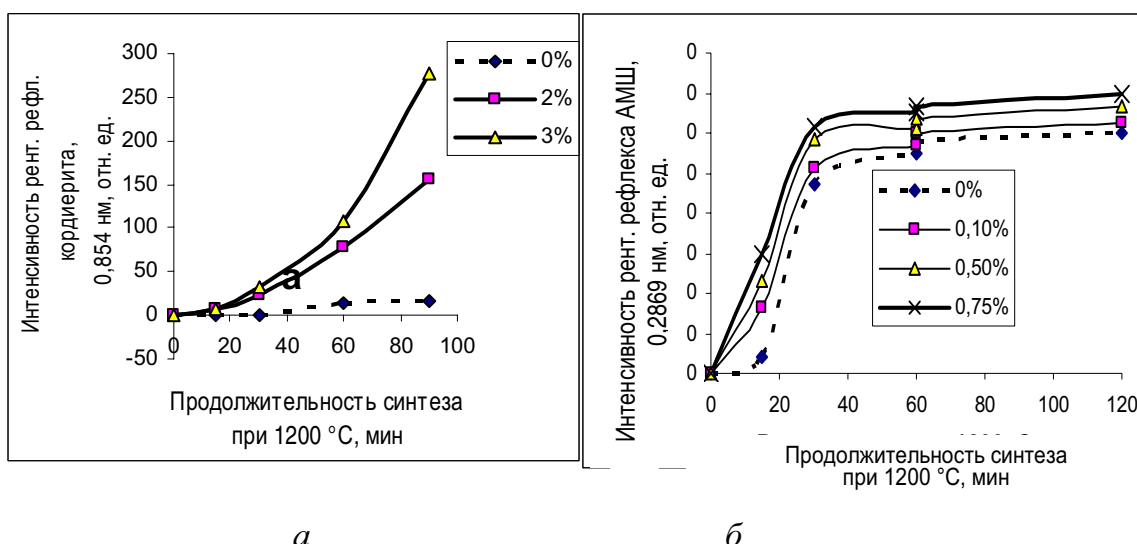


Рис. 4.23. Кинетические кривые твердофазового синтеза оксидных соединений из шихт с добавками ультрадисперсного алюминия: а – синтез кордиерита; б – синтез алюмомагнезиальной шпинели

Процесс синтеза проводился при нагревании на воздухе до 1150–1250 °С с выдержками при этих температурах от 15 до 90 минут (рис. 4.23). Результат синтеза фиксировался рентгенографически измерением интенсивности рентгеновского рефлекса кордиерита, соответствующего межплоскостному расстоянию 0,854 нм. Реакция синтеза кордиерита при относительно коротком времени прогрева протекает в области нестационарного режима.

Несмотря на то, что в шихтах на основе природных силикатных материалов реакция обычно протекает при более низких температурах и с большими скоростями, чем в смесях чистых оксидов, и в этом случае также наблюдается довольно большой индукционный период. При низкой температуре (1150 °С) в таких смесях новая фаза практически не синтезируется. Но, как оказалось, именно эта начальная фаза взаимодействия очень чувствительна к введению добавок. Поэтому, по нашему мнению, анализ именно этой области начала взаимодействия и позволяет выявить особенности механизма взаимодействия в шихтах с добавками ультрадисперсного металла. Расчеты кинетических параметров в условиях неустойчивого течения реакции весьма затруднительны, но при условном приближении к линейному развитию процесса в интервале времени 90 минут всё же удастся выявить оптимальное содержание добавки и показать зависимость константы скорости твердофазной реакции от содержания добавки и температуры (рис. 4.24).

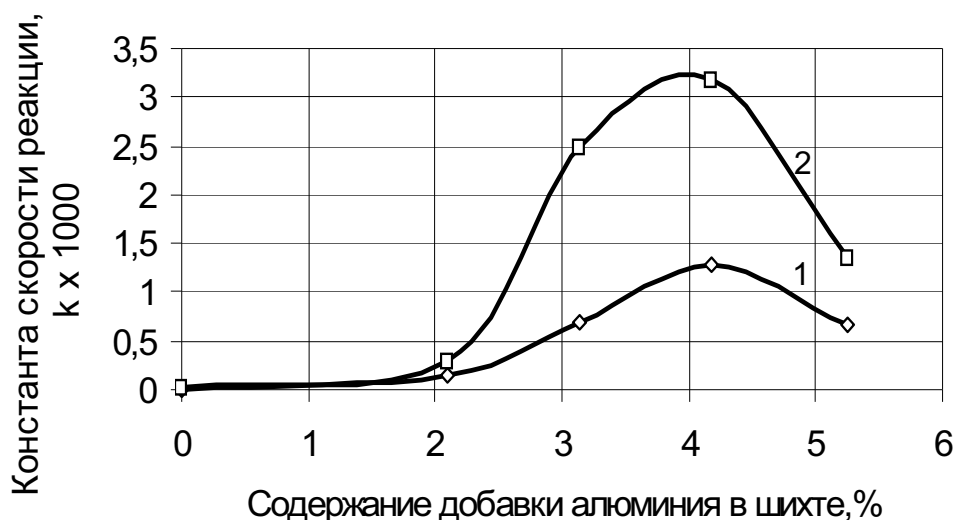


Рис. 4.24. Влияние добавки алюминия на кинетику процесса синтеза кордиерита. Температура синтеза: 1 – 1200 °C, 2 – 1250 °C

Расчеты производились по уравнению Аврами–Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^m), \quad (4.29)$$

где m – коэффициент, отражающий характер развития реакционной зоны.

Для оценки параметров реакции данное уравнение преобразуется двойным логарифмированием к виду:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + m \ln \tau. \quad (4.30)$$

Применимость уравнения проверяется по наличию линейной зависимости $\ln(1-\alpha)^{-1} = f(\tau)$, а операция двойного логарифмирования сглаживает отклонения от теоретической зависимости. Это вносит некоторую неопределенность в интерпретацию данных. В связи с этим, уравнение считается ограниченно применимым [45]. Однако, как оказалось, в данном случае операция двойного логарифмирования, выравнивая случайные статистические отклонения, позволяет выявить участки неоднородности в процессе твердофазового взаимодействия [12]. На втором этапе анализа полученных экспериментальных данных усреднения в интервале времени от 0 до 90 минут не проводилось. Типичный вид зависимостей, построенных в логарифмических координатах, – прямые линии с изломом в разных временных интервалах.

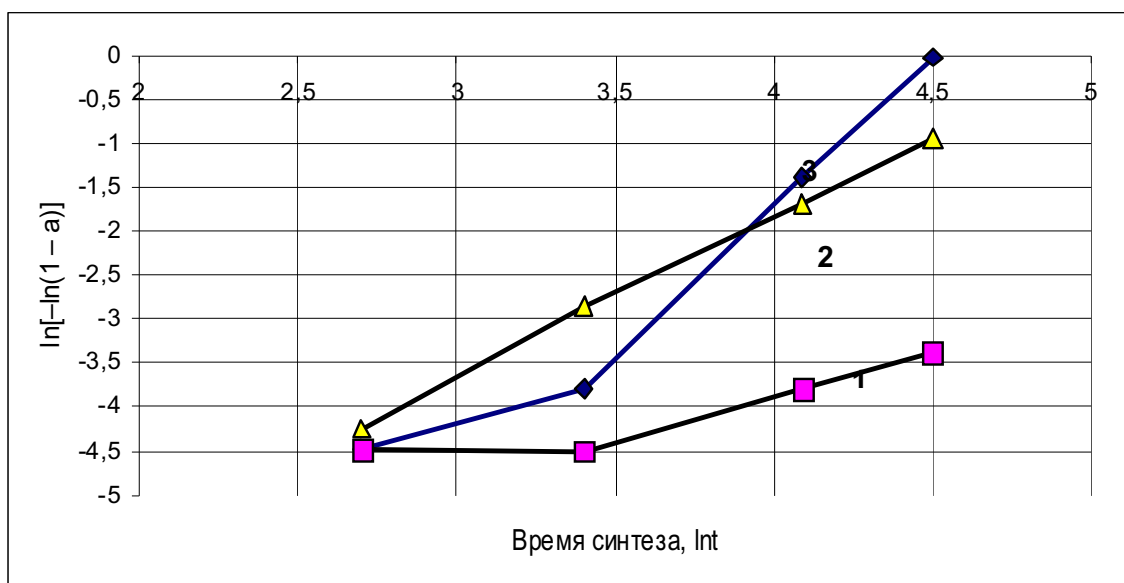


Рис. 4.25. Кинетические кривые синтеза кордиерита при введении в шихту металлического алюминия при температуре термообработки 1200 °С: 1 – без добавок, 2 – с добавкой 1,6 % металла, 3 – 2,5 % металла

Изменение угла наклона графика синтеза кордиерита в шихтах без добавок соответствует переходу индукционного периода в фазу активного взаимодействия (рис. 4.25, линия 1). Расчет показывает, что после завершения индукционного периода при термообработке этих смесей в интервале от 30 до 90 минут изменение степени превращения пропорционально показателю времени в первой степени ($m = 1$). При добавлении к смеси природных силикатов нанодисперсного алюминия аналогичный характер кинетической зависимости уже имеет место в интервале времени от 15 до 30 минут (рис. 4.25, линия 3). Дальнейшее увеличение экспозиции в шихтах с добавками приводит к резкому увеличению поверхности контакта, что выражается на графике изломом линейной зависимости. Резкое увеличение угла наклона прямых на графике свидетельствует о быстром нарастании суммарной поверхности реакционной зоны и, соответственно, об изменении механизма взаимодействия. Показатель степени m в уравнении (4.29) изменяет свое значение до 2–3. При этом индукционный период сокращается и при оптимальном содержании добавки вообще отсутствует (рис. 4.25, кривая 2). Следовательно, в шихтах с добавками ультрадисперсного алюминия реакционное взаимодействие идет уже в первые 30 минут обжига даже при сравнительно низких температурах (1200 °С). Для достижения аналогичной степени превращения в шихтах без добавок нужен многочасовой обжиг. Рентгенографические и электронно-микроскопические

исследования показывают отсутствие остаточного металла в образцах после выдержки в течение 15 минут при температуре синтеза. Исследование поведения электровзрывного алюминия при нагревании на воздухе показывает, что уже по достижении температуры 430 °С начинается заметное окисление металла, которое заканчивается скачкообразным и очень быстрым (30–75 секунд) разогревом около 580 °С. Температура, по данным дериватографии, при нагревании чисто металлического образца при этом достигает 2000 °С и более. Поэтому вполне однозначно можно сделать вывод, что увеличение реакционной поверхности при нагревании металло-минеральных шихт достигается быстрым окислением металла. При этом резко увеличивается его удельный объем и, соответственно, площадь поверхности (при нагревании электровзрывного алюминия на воздухе при 400 °С в течение 5 часов площадь удельной поверхности порошка увеличивается в несколько раз). Свободное межзеренное пространство в объеме шихты заполняется частицами вновь образованного оксида, результативность синтеза повышается. Естественно, что увеличение толщины слоя вновь образованного оксида алюминия выше некоторого оптимума должно приводить к затруднению диффузионного взаимодействия. На практике это выражается в снижении выхода синтезированного продукта при увеличении количества вводимой добавки выше оптимального (рис. 4.19, а). При такой трактовке механизма действия добавки электровзрывного металла становится понятным, почему эта добавка эффективнее, чем введение «готового» ультрадисперсного оксидного компонента. В последнем случае процесс взаимодействия развивается по-другому: при нагревании плазмохимический оксид, прежде всего, спекается, разобщая тем самым взаимодействующие частицы основных компонентов. Поэтому результативность синтеза в таких шихтах резко снижена и может быть увеличена только при применении нанодисперсного оксидного компонента в очень малых, строго дозируемых, количествах или при одновременном воздействии на систему температуры и давления (горячее прессование). Кроме того, визуальное наблюдение процесса перемещения границы области, окрашенной вследствие миграции нанодисперсного металла, по поликристаллическому оксидному телу, при сравнительно низких температурах (от 300 °С), свидетельствует о том, что дисперсность и энергетическое состояние электровзрывного порошка позволяет ему реализовать диффузионную подвижность, характерную для ионного состояния. И это, по-видимому, является главной причиной отсутствия индукционного периода в процессах синтеза сложных оксидов в сухих шихтах.

Таблица 4.8

Значения энергии активации реакции синтеза шпинели в зависимости от содержания добавки нанопорошка алюминия в интервале температур 1200–1400 °С

Содержание добавки нанопорошка в шихте, мас. %	Энергия активации, кДж/моль
без добавок	186,98
0,1	170,35
0,5	52,35
1,0	62,32
2,0	74,79

Как говорилось выше, термообработка шихт, содержащих нанодispersный порошок алюминия, в окислительной атмосфере сопровождается рядом последовательно протекающих реакций, из которых наиболее важными являются реакции окисления металла и образования соединений из оксидов, таких как муллит, алюмомагнезиальная шпинель и кордиерит. При введении металла учитывается его последующее окисление до Al_2O_3 . Если синтез проводится в брикетах, оформленных полусухим прессованием с минимальным количеством временной связки, то возможность образования отдельных участков неполного окисления металла зависит не только от степени гомогенизации шихты, но и от сопротивления слоя материала диффузии кислорода вглубь прессовки. И, поскольку механизм действия металлической добавки, по всей вероятности, включает стадию превращения металла в оксид, то интенсивность синтеза должна быть чувствительна к степени уплотнения шихты. Эксперименты были проведены с изменением удельного давления прессования от 50 до 300 МПа. Полученные результаты для части образцов отражены на рис. 4.26. Общая закономерность влияния давления прессования на синтез активированных систем заключается в корреляции факторов давления и количества вводимого алюминия вплоть до 1,5%-й добавки. В этом диапазоне выход синтезированного соединения, например шпинели, возрастает одновременно с увеличением давления и содержания добавки. Но введение порошка алюминия выше оптимального содержания приводит к снижению количества синтезируемой фазы при высоком давлении прессования. Это объясняется сложением двух эффектов: с повышением давления прессования увеличивается поверхность контакта реагирующих компонентов, и, одновременно, затрудняется диффузия кислорода вглубь образца. Первый приводит к увеличению количества синтезируемой фазы, второй – к её уменьшению. Действие первого фактора распространяется одинаково на все составы, поскольку отражает в основном взаимодействие

между макрокомпонентами. Металлический алюминий при этом способствует увеличению плотности прессовки (рис. 4.26, б) и, соответственно увеличению количества контактов между частицами. Влияние фактора затруднения диффузии окислителя тем заметнее, чем больше содержание в исходной шихте металлического компонента, так как, благодаря высокой химической активности нанодисперсного электро-взрывного металла, для окисления его малого количества достаточно адсорбированного оксидами кислорода. Экспериментально установлено, что увеличение давления прессования исходной шихты в диапазоне 50–300 МПа приводит к некоторому увеличению выхода шпинели, но эффективность этого приема максимальна при содержании добавки 0,4–0,75 % и минимальна при увеличении её содержания до 1,5 и выше массовых %.

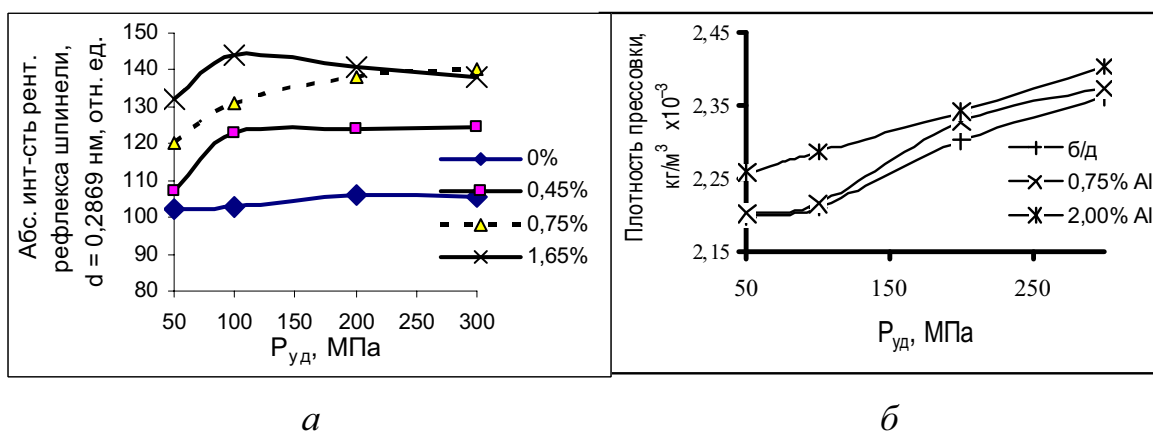


Рис. 4.26. Влияние удельного давления прессования ($P_{уд}$) на выход шпинели (а) и плотность прессовок (б) в шихтах с добавками ультрадисперсного алюминия (температура обжига 1200 °С, выдержка при конечной температуре 1 ч)

Таким образом, давление прессования шихт, активированных нанодисперсным алюминием, наряду с варьированием содержания добавки, является фактором, позволяющим регулировать количество синтезируемых фаз. В экспериментах использовалось давление прессования 50 МПа, позволяющее достаточно хорошо выявить относительную активность добавок. Механизм протекания процесса меняется при использовании в процессе формования водосодержащих шихт. В этом случае процесс внедрения ионов алюминия в формируемую структуру оксида идет по схеме: образование гидроксида из нанодисперсного металла – дегидратирование с образованием высокоактивного и ультрадисперсного оксида – реакция с образованием кордиерита. Очевидно, что данная цепочка превращений кинетически заторможена по сравнению с процессом, наблюдаемым в сухих шихтах. Этим объясняется наличие индукционного периода образования нового соединения и в составах с добавками (рис. 4.27).

При использовании добавки металла в комбинации с фазой готового кордиерита наблюдается взаимное усиления действия добавок, процесс минералообразования начинается уже при температуре 1150 °С (рис. 28). При этом возможно получение прочного пористого материала, который может быть использован при изготовлении носителей катализаторов. В количественном отношении во всем температурном диапазоне синтез в шихтах без добавок металлического алюминия (оптимально 0,75–1 %) отстает по выходу кордиерита на 15–25 мас. % от составов с добавками.

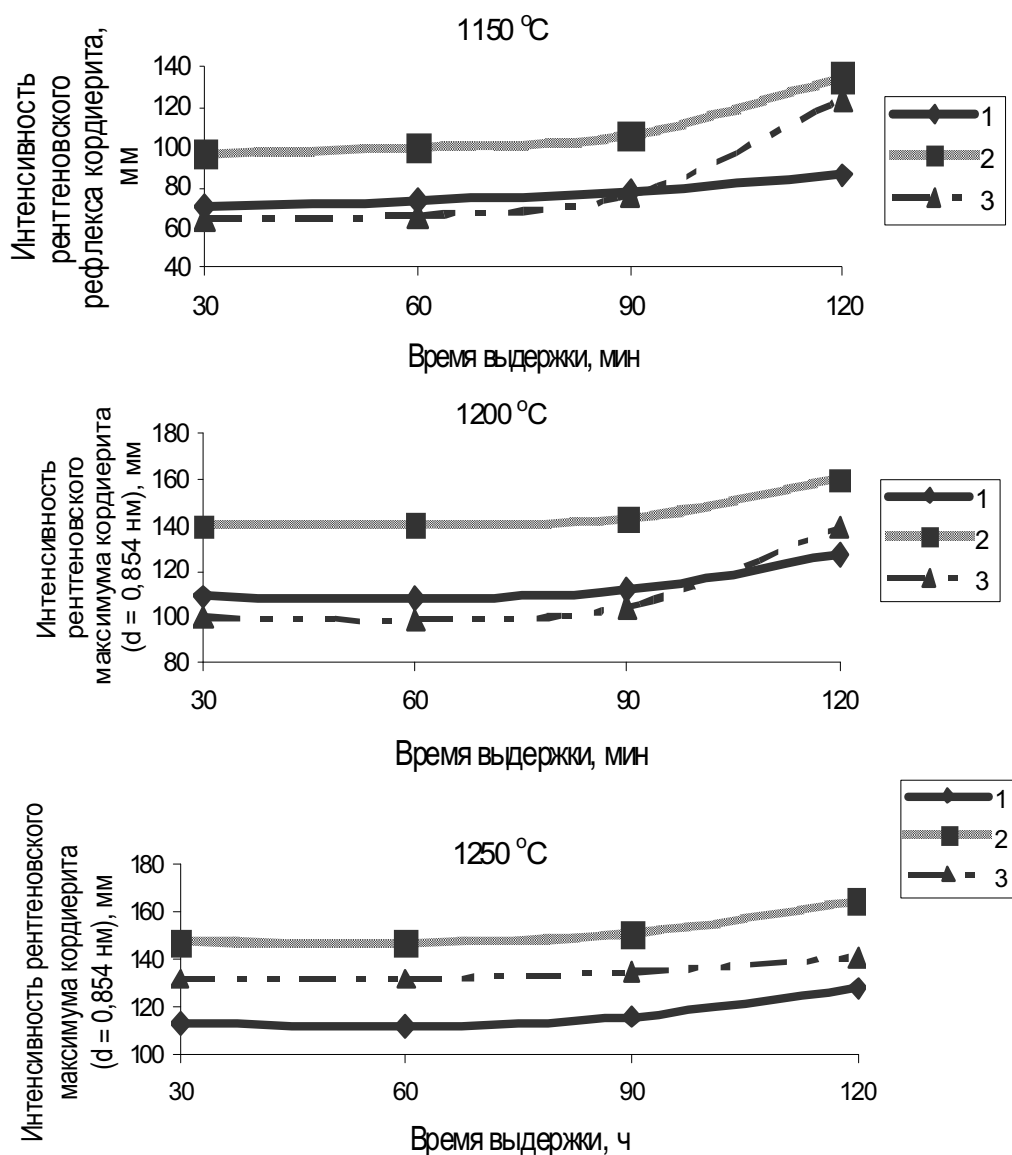


Рис. 4.27. Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов кордиерита при синтезе его из шихт (пластическое формование), содержащих нанопорошок алюминия (1 – 0 % Al; 2 – 1 % Al; 3 – 2 % смеси Al_2O_3 –AlN), от выдержки при конечной температуре

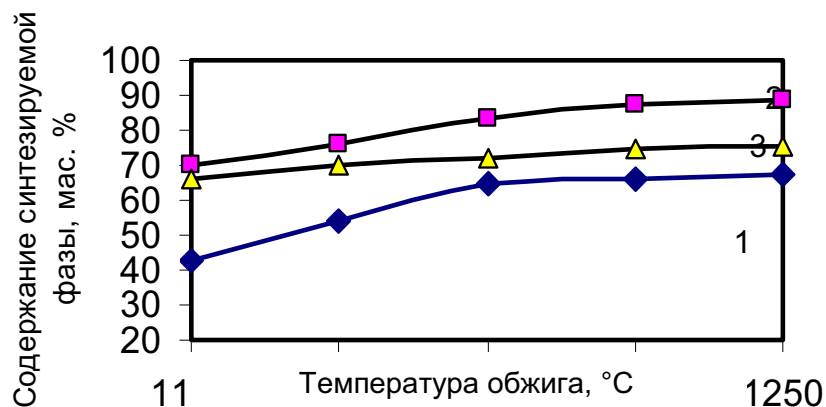


Рис. 4.28. Зависимость выхода кордиерита от температуры обжига образцов на основе шихт, содержащих фазу готового материала (10 %): 1 – без добавки Al; 2 – с добавкой 1 % Al; 3 – с добавкой 2 % сожженного Al. Время выдержки при конечной температуре 2 часа

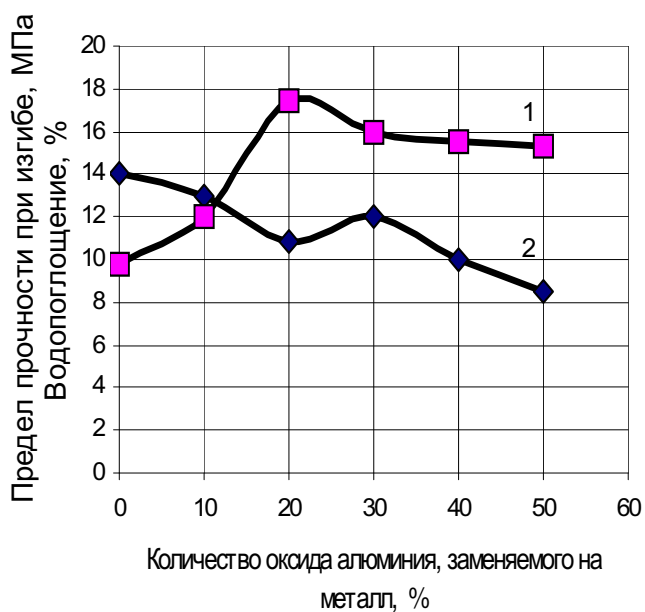


Рис. 4.29. Зависимость прочности и пористости материала от количества металлического алюминия в шихте. Температура синтеза 1200 °С, выдержка 30 минут. Кривая 1 – предел прочности при изгибе, МПа; 2 – водопоглощение, %

С увеличением времени обжига прочность и плотность материала продолжает нарастать до 85 МПа и $2,20 \times 10^3$ кг/м³ после 3 часов взаимодействия.

Таким образом, применение добавок ультрадисперсного металлического компонента в некоторых случаях оказывается более перспективным по сравнению с такими же тонкими, но оксидными порошками. Общей особенностью активированных шихт при полусухом формовании является резкое уменьшение и полное отсутствие индукционного периода реакций, который обычно имеет место при синтезе муллита, шпинели и кордиерита, особенно в оксидных смесях при низких темпе-

ратурах. В увлажненных шихтах процесс внедрения ионов алюминия в формируемую структуру кордиерита, видимо, идет по схеме: «образование гидроксида из нанодисперсного металла – дегидратирование гидраргиллита с образованием высокоактивного и ультрадисперсного оксида – синтез новой фазы». Вследствие высокой активности образующегося ультрадисперсного оксида конечный выход продукта превосходит аналогичные неактивированные смеси в среднем на 10–25 %.

Контрольные вопросы к главе 4

1. Напишите уравнения твердофазовых химических реакций образования наиболее значимых для технологии керамики оксидных соединений в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.
2. Расчетным путем (найти зависимость $\Delta G_T = f(T)$) проведите термодинамический анализ процесса синтеза муллита из оксидов.
3. Покажите, как изменяется вероятность протекания процесса синтеза алюмомагнезиальной шпинели в зависимости от температуры проведения процесса и содержания активирующей добавки нанопорошка алюминия.
4. В чем особенность, с точки зрения термодинамики и кинетики, протекания процесса синтеза кордиерита по сравнению с синтезом шпинели и муллита?
5. С помощью расчетных термодинамических данных проведите сравнительный анализ вероятности протекания процесса синтеза MgAl_2O_4 , $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ в безметалловых шихтах и с добавками НП алюминия.
6. Как зависит относительное изменение изобарно-изотермического потенциала процесса от свойств активирующей добавки?
7. Чем можно объяснить расхождение влияния металлического компонента на фактический выход продукта с расчетными термодинамическими данными?
8. Какие процессы протекают при термообработке реальных шихт при синтезе муллита, кордиерита и алюмомагнезиальной шпинели?
9. В чем отличие процессов, реализуемых в шихтах на основе оксидов и природных минералов, с точки зрения их чувствительности к добавкам НП металлов?
10. Как изменяется фазовый состав муллитового огнеупора при совместном присутствии в шихте НП Al и соединений, содержащих ионы фтора?

11. Сопоставьте влияние размерного фактора и природы реагирующих компонентов на процесс синтеза оксидного соединения (на примере алюмомагнезиальной шпинели).
12. Определение константы скорости и энергии активации твердофазового процесса синтеза. Как зависят эти параметры от добавок НП?
13. Зависимость полноты протекания реакции синтеза в шихтах с НП Al от давления прессования при формовании заготовок.
14. Механизм взаимодействия металлического алюминия с компонентами шихты и средой при полусухом и пластическом формовании заготовок.
15. Как зависят свойства (прочность, пористость) получаемого керамического материала от количества нанопорошка металла в шихте?

5. СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ СЖИГАНИЕМ

Известно, что порошки некоторых металлов используются в качестве горючих веществ. Это связано с большими значениями теплоты сгорания этих металлов. Наибольшее количество тепла при сгорании, как за счет кислорода воздуха, так и за счет кислорода окислителя, дают следующие 15 элементов: металлы – литий, бериллий, магний, кальций, алюминий, титан, цирконий, иттрий, ванадий, скандий; неметаллы – водород, бор, углерод, кремний, фосфор. Для оценки возможности применения металла в качестве горючего в составе топлива могут служить следующие величины [1]:

Q_1 – тепло, выделяющееся при сгорании одного грамма элемента; Q_2 – количество тепла, выделяющегося при образовании одного грамма оксида, и Q_3 – количество тепла, полученное от деления грамм-молекулярной теплоты образования оксида ΔH на число атомов в молекуле оксида. Q_1 вычисляется делением грамм-молекулярной теплоты образования оксида ΔH на величину nA :

$$Q_1 = \frac{\Delta H}{nA}. \quad (5.1)$$

Наибольшей теплотой сгорания обладают металлы, расположенные во II, III, IV группах периодической системы (табл. 5.1) [2, 3].

Таблица 5.1

Оценочные значения теплот сгорания элементов

Теплота сгорания в ккал/моль	Элементы
>2	H, B, C, Li, Be, Al, Si, P, Mg, Ca, V
2,0–1,0	Na, Mn, Cr, Fe, Zn, Ga, Ge, As, S, Mo
1,0–0,4	K, Rb, Se, Cd, In, Sn, Te, Ba
<0,4	Cu, Ag, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po

Такие металлы, как алюминий, бор, магний, являются одним из основных компонентов твердых ракетных топлив и пиротехнических составов [1–3].

Новые технологии, к числу которых относится химия синтеза сжиганием, давно привлекают внимание исследователей, хотя и находятся еще в стадии лабораторной разработки. Горение – это быстро протекающий, самопроизвольный процесс с оригинальным набором продуктов, который, как правило, трудно воспроизвести каким-либо другим методом. Синтез сжиганием обладает следующими достоинствами: является простым, очень быстрым и позволяет легко достигать температур реакции около 3000 °С. Принцип «сжигать, а не греть», положенный в основу СВС, устранил главные недостатки традиционных технологических процессов: высокую энергоемкость и малую производительность. Благодаря этому, удалось создать высокоэффективные технологии тугоплавких бескислородных и оксидных соединений и материалов, полупроводниковых соединений, гидридов интерметаллидов и других материалов и изделий из них.

Особенно распространены процессы с участием алюминия. Высокоэнергетический процесс окисления алюминия может быть использован для получения различных материалов. Большинство публикаций, посвященных металлотермическому восстановлению минеральных оксидов и синтезу неорганических соединений в режиме горения, описывает процессы, протекающие в среде азота или аргона [4–7]. Целевыми продуктами таких процессов являются как восстанавливаемый металл, металлоподобные соединения, так и огнеупорные керамические материалы, используемые в качестве фильтров и для других целей. Изучается также возможность воспламенения шихты огнеупорного мертеля [8] при использовании алюминий-магниевого восстановителя. С применением металлического алюминия получены карбидокремниевые огнеупоры на сиалоновой связке [9].

При проведении процесса в среде азота авторы регистрируют образование нитридных соединений. Форма частиц нитрида алюминия, полученного в работах [7, 10], как правило, изометрическая, в отличие от синтезируемых при горении в воздухе порошков электровзрывного синтеза и дендритных кристаллов менее выраженной удлиненной формы – при горении промышленных порошков АСД-4 [11]. Такая форма кристаллов является результатом протекания неравновесных процессов в газовой фазе [12]. Как показали электронно-микроскопические исследования [13], стандартный порошок нитрида алюминия представляет собой правильно ограниченные четырёх- и шестигранные призмы. При спекании в вакууме или в особо чистом азоте выше 1600 °С происходит рост монокристалльных зерен. В AlN появляются массивные двойники и политипные прослойки, пересекающиеся под углом 20–30 °. Кристаллы

удлиненной формы формируются при температуре выше 1900 °С (кристаллы увеличились по длине от 0,01–0,07 мкм при 800 °С до 7–12 мкм при 1900 °С, то есть в 100–1200 раз), в то время как при горении электровзрывного алюминия на воздухе кристаллы удлиненной формы образуются без дополнительной термообработки [14].

Авторами работы [15] выяснено, что активность ультрадисперсных порошков алюминия в процессах неизотермического окисления снижается в результате агломерирования. Продукты двухстадийного горения агломерированного порошка содержат на 3–5 % меньше связанного азота, чем в отсутствие агломератов.

Анализ термодинамических характеристик и литературных данных по синтезу оксидных соединений в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ позволяет сделать предположение о возможности применения процесса горения шихт с ультрадисперсным алюминием.

Алюмомагнезиальная шпинель (АМШ) – высококачественный материал для огнеупоров и диэлектрической керамики – в очень небольших количествах встречается в природе, не образуя месторождений промышленного значения. Поэтому ее получают синтезом из оксидов магния и алюминия по реакции: $MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$. Образование алюмомагнезиальной шпинели из оксидов относится к классу экзотермических реакций ($\Delta H_{298} = -2309$ кДж/моль). Изменение энергии Гиббса в пределах от $-52,135$ до $-90,503$ кДж/моль (900–1700 К) свидетельствует о термодинамической возможности синтеза в широком интервале температур [16, 17]. Однако кинетические затруднения заставляют проводить процесс при высоких температурах и длительных выдержках.

Несмотря на то, что практическое значение для промышленного синтеза больших количеств шпинели имеют лишь методы твердофазового спекания и электроплавки, не прекращаются исследования возможности синтеза этого соединений другими методами. Известно шпинелеобразование при горячем прессовании [18], с помощью микроволновой обработки [19], низкотемпературные золь-гель-методы [20, 21]. Наличие алюмомагнезиальной шпинели в продуктах горения алюмомагниевого сплавов (компоненты твердых ракетных топлив и пиротехнических составов) фиксировалось в работах П.Ф. Похила, А.Ф. Беляева, В.С. Логачева, А.И. Короткова [1].

Возможность получения сложных соединений, содержащих оксиды магния и алюминия (кордиерит), в режиме горения смесей солей и оксидов с металлическим алюминием демонстрировалась Г.В. Лисаченко с соавторами [22]. Авторы Н.О. Иванова и А.Б. Ива-

нов [23] описали получение АМШ в режиме СВС из шихты, содержащей периклаз и порошкообразный алюминий (до 20 мас. %). При этом для поддержки процесса горения использовалась добавка сульфата магния. Процесс был проведен ими в две стадии. Вначале получили АМШ в режиме горения в виде рыхлого спека (СВС при стартовой температуре 1200 °С), затем размалывали в порошок, который брикетировали в изделия и спекали. После 5 часов обжига при 1250 °С в таких образцах фиксировались фазы АМШ – до 75 %, MgO – до 25 % и небольшие количества Al₂O₃ и SiO₂ (остаток кремнийорганической смолы). Образцы полученной керамики имели физико-механические характеристики, соответствующие алюмомагнезиальной шпинели.

Анализ особенностей горения сплавов алюминия с магнием, как компонентов твердых топлив, полезен при изучении возможности применения этих металлов в качестве реагентов при синтезе в режиме горения. Магний с алюминием образуют прочный сплав в любом соотношении. Эвтектический сплав содержит 11 % магния и 89 % алюминия. Это один из металлов, который активизирует горение и в то же время сравнительно слабо снижает энергетические возможности металла как составного компонента ракетных топлив [1]. В ряду активности магний стоит на втором месте после алюминия. Из сплавов наиболее быстрогорящим является сплав, состоящий из 65 % Al и 35 % Mg. Спектроскопические измерения показывают, что в пламени на первом этапе существуют линии AlO. На втором этапе горит практически чистый алюминий с характерными для него особенностями и характерными следами – треками. В некоторых случаях переход горения из первой стадии во вторую сопровождается спадом интенсивности свечения. Благоприятствует этому низкая температура среды. Явление дробления при горении сплава *алюминий–магний* выражено более резко, чем у алюминия. Продукты сгорания сплава весьма схожи с продуктами горения алюминия. Наряду с субдисперсным конденсатом образуются полые сферические оболочки. Рентгенографический состав продуктов сгорания сплавов *алюминий–магний* приведен в табл. 5.2. Преобладание в продуктах сгорания MgAl₂O₄ свидетельствует об образовании этого соединения непосредственно в процессе реакции. Время стационарного без дробления горения частиц сплава зависит от соотношения между Al и Mg. По мере повышения доли магния в сплаве оно уменьшается, постепенно приближаясь к времени горения частицы чистого магния. При одинаковых условиях и равновеликих сферических размерах частиц время горения алюминия примерно в 3 раза выше времени горения

магния [1]. Как видно из табл. 5.2, при горении крупных порошкообразных или ленточных сплавов авторы не обнаружили образования нитридных соединений.

Таблица 5.2

Рентгенография продуктов сгорания Al–Mg[1]

Состав	Основные оксиды	Второстепенные оксиды
Al	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Al–5 % Mg	γ - Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
Al–12 % Mg	MgAl ₂ O ₄	γ -Al ₂ O ₃ (нет α -Al ₂ O ₃ и MgO)
Al–36 % Mg	MgAl ₂ O ₄	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃
Al–43 % Mg	MgAl ₂ O ₄	γ -Al ₂ O ₃ , MgO
Al–50 % Mg	MgAl ₂ O ₄ , MgO	γ -Al ₂ O ₃
Al–55 % Mg	MgAl ₂ O ₄ , MgO	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃
Al–65 % Mg	MgAl ₂ O ₄ , MgO	нет Al ₂ O ₃
Al–80 % Mg	MgO	MgAl ₂ O ₄
Al–90 % Mg	MgO	MgAl ₂ O ₄
Mg	MgO	–

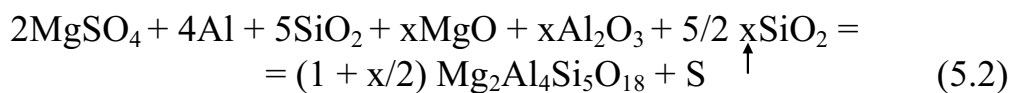
Исследование [24] влияния поверхностных добавок SiO₂ на образование композиционных материалов Al₂O₃/Al прямым окислением алюминиевого сплава показало, что существует возможность влиять на ход процесса окисления алюминия небольшими добавками диоксида кремния. Авторы наблюдали существенное снижение инкубационного периода, особенно для сплава Al–Mg, благодаря взаимодействию между поверхностной добавкой SiO₂ и слоем MgO. Это делает слой MgO тоньше, обеспечивая соответствующую микроструктуру для инициирования объемного роста кристаллов.

Много возможных комбинаций элементов в сочетании с разнообразными условиями проведения синтеза приводит к огромному числу вариантов синтеза материалов. Принципиальное ограничение метода СВС – требование отрицательности стандартной энтальпии образования соединения (ΔH°_{298}), определяющее класс экзотермических реакций. Реакция синтеза не может происходить при комнатной температуре, если теплота реакции относительно мала. Для осуществления таких реакций применяются устройства подвода тепла извне (химические печи) и регулирование температуры среды. Лишь некоторые из соединений используются для промышленного производства порошков и материалов. Большинство из соединений синтезируются пока только в

лабораторных условиях. Однако слишком высокая температура синтеза может привести к чрезмерному расплавлению сырья и, как следствие, к увеличению доли прореагировавшего вещества, что предотвращается регулируемым «разбавлением» вещества и снижением температуры реакции [25].

С использованием процесса горения в режиме СВС разработан ряд способов получения кордиерита. В 1983 году были получены кордиеритовые порошки сжиганием нитрата алюминия, нитрата магния, оксида магния, диоксида кремния, нитрата аммония и мочевины. Методами РФА и ИК изучена эволюция структуры полученных сжиганием кристаллических порошков при их нагревании. Спекание таких порошков при 1450 °С в течение 2 ч позволило получить черепок с плотностью 97 % от теоретической. Микротвердость и ТКЛР (20–500 °С) спеченного тела были 8 ГПа и $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, соответственно [26].

Аморфные кордиеритовые порошки могут быть приготовлены сжиганием нитратов [27]. Однако их плотность относительно низка. Добавление HNO_3 в смесь перед горением эффективно увеличивает плотность спека. Г.В. Лисаченко с соавторами в 1998 году исследовали возможность синтеза кордиерита в режиме СВС [28]. Исходя из термодинамического анализа, была выбрана высокоэнтальпийная химическая реакция:



с энергией Гиббса $\Delta G^\circ = -64,58 \text{ кДж/моль}$, при $x = 0$.

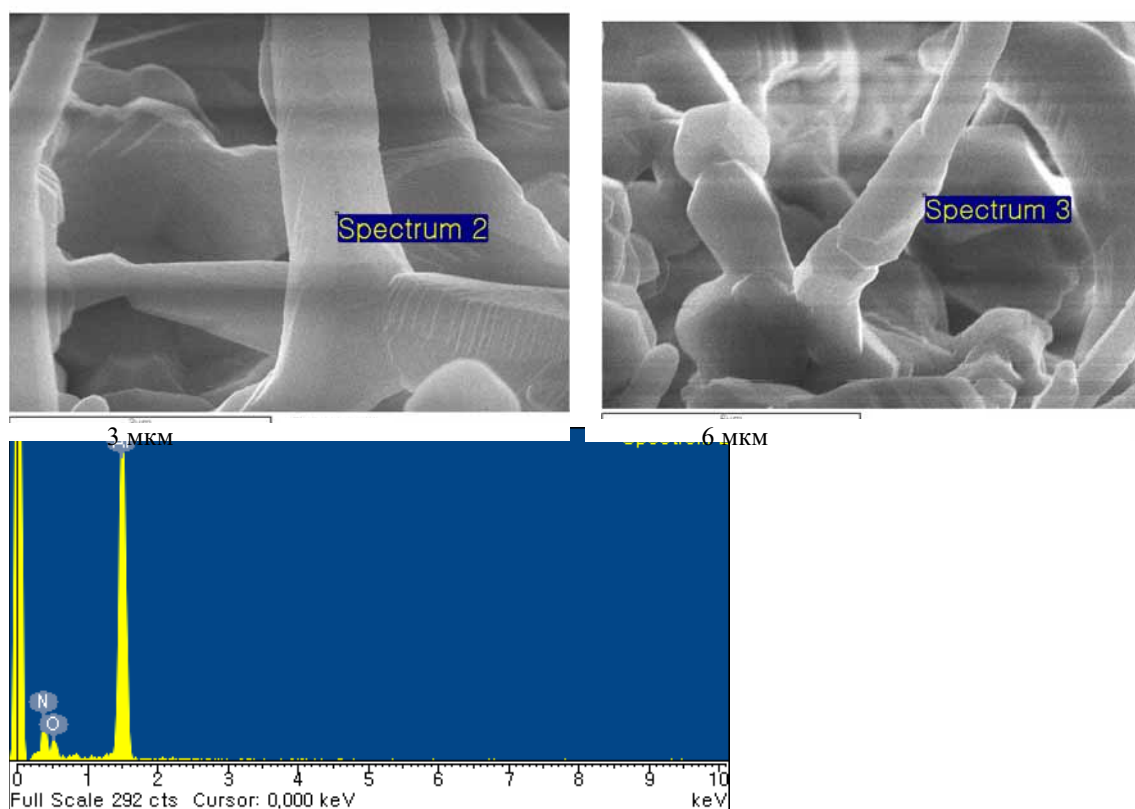
Для осуществления процесса горения при синтезе кордиерита авторы использовали шихту, состоящую из алюминия ПА-4, сульфата магния, оксида алюминия, оксида магния и диоксида кремния в стехиометрическом соотношении. Брикетированные заготовки нагревали в воздушной среде до температуры 750 °С. Воспламенение осуществляли с помощью порошка магния. Стационарное горение смеси, рассчитанное с учетом стехиометрического соотношения компонентов, наблюдалось при $0 < x < 0,7$. Продукт с выходом, близким к 100 %, получен при распространении фронта химической реакции со скоростью примерно 1 мм/с [27, 28].

В настоящее время процесс синтеза алюмомagneзиальной шпинели, кордиерита, как и других соединений системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в режиме горения, не имеет самостоятельного технологического значения и проводится лишь с целью исследования. Однако с началом произ-

водства высокоактивных нанодисперсных порошковых материалов появилась возможность проведения процессов синтеза сжиганием с применением нанодисперсного порошка алюминия в качестве «химической печки» для инициирования высокотемпературных процессов синтеза тугоплавких соединений.

5.1. Синтез керамических прекурсоров в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ сжиганием смесей оксидов и минералов с нанопорошком алюминия

Как было сказано выше (гл. 2), порошки, производимые методом электрического взрыва проводника, отличаются большой энергонасыщенностью, но на воздухе устойчивы до 400 °С. При нагреве выше этих температур активно взаимодействуют практически со всеми веществами. Это свойство может быть применено для создания порошковых композиций, обладающих сложным составом и широким диапазоном величин физико-технических характеристик. При горении на воздухе нанодисперсного алюминия в чистом виде продуктами горения являются смеси оксида, нитрида и оксинитрида алюминия. При этом частицы этих соединений имеют волокнисто-игольчатое нитевидное строение, что позволяет сделать вывод об их происхождении как продукте конденсации из газовой фазы. Исследование продуктов горения алюминия с помощью электронных микроскопов высокого разрешения (Philips, JSM-840, LEO1340) позволяет сделать заключение, что «усы» нитрида имеют кристаллическое строение, так как сложены тонкими вполне закономерно сформированными пластинами, по форме близкими к гексогонально-призматическим (рис. 5.1). Кристаллическое строение усов обуславливает их достаточно высокую прочность. Игольчатая форма частиц при введении продуктов горения в керамическую матрицу должна способствовать армированию и повышению механической прочности готового материала. Увеличить сохранность игольчатых образований и при этом добиться достаточно высокой степени гомогенности шихты вероятно можно путем сжигания нанодисперсного алюминия вместе с оксидными или силикатными порошкообразными материалами [29, 30, 31, 32]. При этом вероятен эффект самоармирования керамического материала (порошка). Порошковый материал, полученный в процессе горения, является, по сути, прекурсором керамического материала. Далее в тексте порошки, полученные в процессе сжигания, для отличия от исходных будут именоваться спеками или прекурсорами.



Элемент	Мас. %	Атомн, %
N	35.39	47.21
O	16.92	19.76
Al	47.70	33.03
Сумма	100.00	100.00

Рис. 5.1. Электронно-микроскопический снимок (JSM-840) и электронный спектр продуктов горения НП алюминия. Увеличение 20 000 и 10 000

Эксперименты проводились в смесях нанопорошка алюминия с порошками различных минералов (диопсид, тремолит, каолин, тальк, топазит, глины и др.) и чистыми оксидами системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Горение свободно насыпанных порошковых смесей инициировалось импульсом тока, пропущенного по нихромовой спирали. На рис. 5.2 показан вид горящего свободнонасыпанного алюминия. Для облегчения наблюдения за фронтом продвижения термосветовой волны порошок (шихта) был сформирован в виде невысокой пирамидки, имеющей в основании квадрат. Соотношение длины стороны основания к высоте пирамиды соответствовало примерно 2 : 1. Поджигание производилось с нижнего угла пирамиды. При такой форме образца термосветовая

волна имеет практически прямую линию фронта, это облегчает фиксирование появления второй волны с более сильным свечением и замеры временных интервалов различных этапов процесса горения. Как показали последующие исследования, интенсивность горения и характер протекающих реакций непосредственно связан с кинетикой процесса.



а

б

в

Рис. 5.2. Фотографии горящего в воздухе свободнонасыпанного порошка электровзрывного алюминия:

а – 1-я стадия (неяркое свечение красного цвета, время от начала процесса – 3 с),

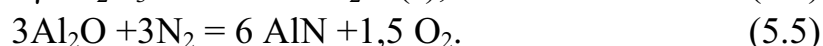
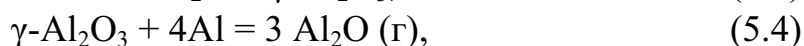
б – 2-я стадия (яркое свечение, время от начала процесса – 19 с),

в – остывание спека (время от начала процесса – 20 с).

Масса сжигаемого порошка – 5 г.

Стрелками показано направление распространения термосветовой волны

Как было описано выше (раздел 2), в первой стадии, низкотемпературной, идет образование оксида алюминия, предположительно гамма-формы, которая затем вступает в реакцию с металлом, образуя субоксид Al_2O . Поскольку последний может существовать только в газообразной форме, реакция быстро переходит в газовую фазу с резким повышением температуры и образованием нитрида алюминия. С учетом установленного ранее характера взаимодействия нанодисперсного алюминия с компонентами воздушной атмосферы и анализа продуктов сжигания, можно предположить, что наиболее важные взаимодействия при горении самого металла протекают по реакциям [33]:



Химическим анализом установлено, что на 48 мас. % состав спека продуктов горения алюминия представлен нитридом алюминия. Поэтому при последующем нагревании на воздухе происходит окисление нитрида алюминия кислородом воздуха (данные комплексного термического анализа – дериватографии). Термограмма продуктов горения

алюминия (рис. 5.3) до 650 °С не фиксирует увеличения массы. Отклонение на термогравиметрической кривой начинается при 620 °С и достигает максимума приращения массы при 1040 – 1055 °С. При этой же температуре на кривой ДТА появляется экзоэффект. Появление экзоэффекта, с учетом небольшого эндотермического пика с максимумом при 640 °С, является следствием плавления и затем окисления остаточного металлического алюминия и нитрида алюминия. Общее увеличение массы образца составляет 15–18 %. Это соответствует расчетному увеличению массы за счет окисления остаточного алюминия (содержание металла в спеке – 16 %) – 8 % и окисления нитрида (содержание в спеке – 48 %) – 12 %.

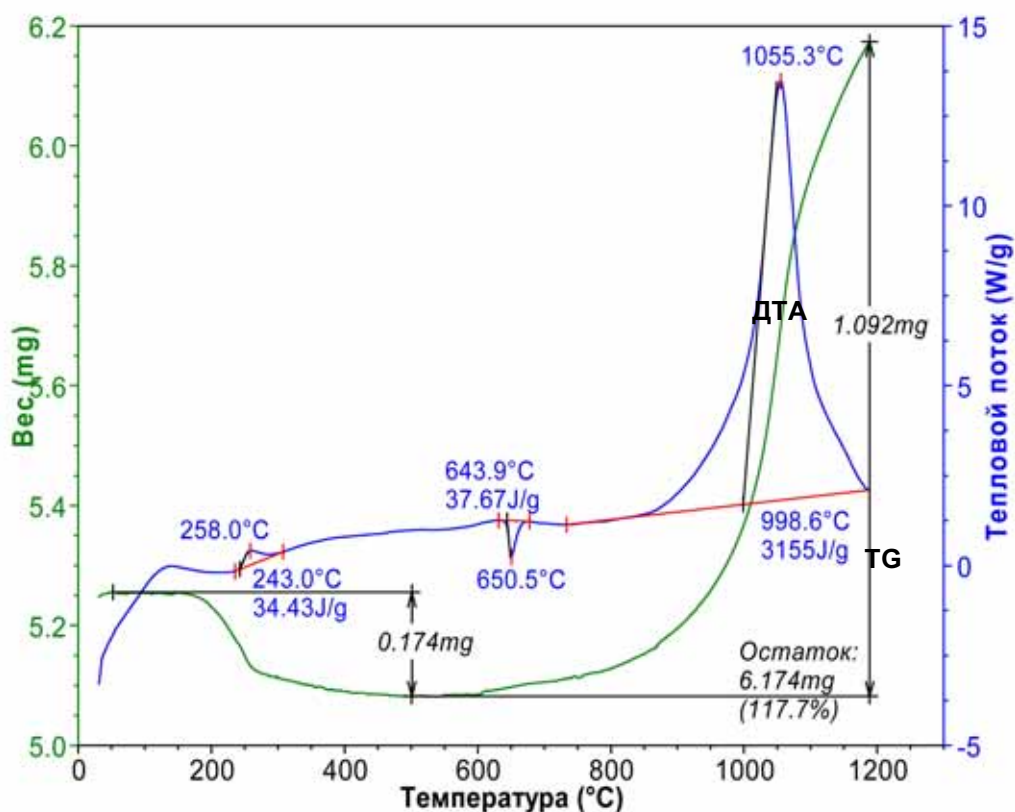


Рис. 5.3. Дериватограмма сожженного на воздухе нанопорошка алюминия

Наличие в продуктах горения вещества (AlN), тугоплавкого и реакционно-способного в широком интервале температур (от 600 до 1200 °С), перспективно для применения сожженных смесей в процессах спекания и синтеза керамических материалов.

5.1.1. Исследование продуктов горения порошковых смесей оксида алюминия с металлическим наноразмерным алюминием

Исследование процесса горения смесей металлического алюминия с его же высшим оксидом было интересно с точки зрения выяснения механизмов фазовой трансформации низкотемпературной формы оксида в быстропротекающем высокотемпературном процессе. Предполагалось, что нагрев до температуры около и выше 2000 °С может сопровождаться не только полиморфными превращениями и сменой агрегатного состояния, но и химическими реакциями между алюминием и продуктами его окисления и взаимодействия с азотом воздуха. Оксид алюминия в гамма-форме представлял собой тонкодисперсный порошок (рис. 5.4) со средним размером частиц 1,8 мкм. Содержание примесных элементов, определенное методом нейтронно-активационного анализа, представлено в табл. 5.3.

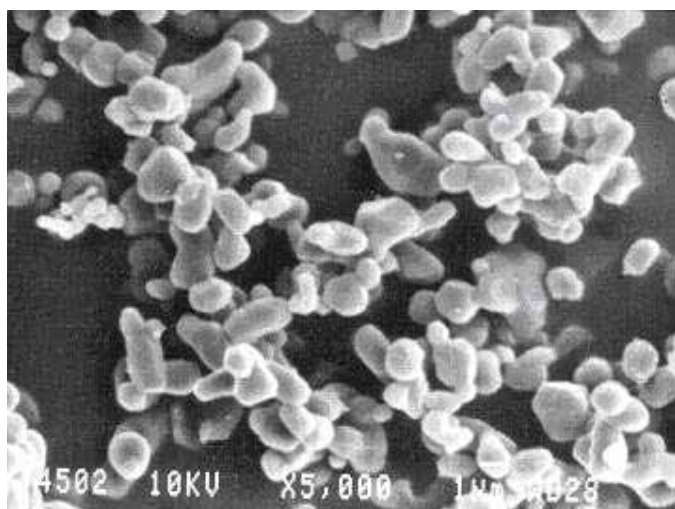


Рис. 5.4. Исходный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Увеличение 5000

Таблица 5.3

Содержание примесных элементов в компонентах реакционной смеси, по данным нейтронно-активационного анализа

Компонент	Определяемый элемент, содержание, %					
	калий	кальций	железо	цинк	барий	хром
НП Al	0,0224	0,0457	0,538	0,0178	< 0,001	0,00382
Al-проволока	0,0185	0,0592	0,210	0,0055	< 0,001	0,00312
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,0139	0,0388	0,0215	$4,83 \cdot 10^{-4}$		$7,86 \cdot 10^{-5}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,0109	0,2080	0,0605	$4,92 \cdot 10^{-2}$		$1,85 \cdot 10^{-3}$

Сжиганию подвергались смеси с переменным компонентным составом – оксид/металл. Масса навески каждой смеси для сжигания – 10 г.

Горение всех образцов, так же как и горение чистого металла, проходит в две стадии. Стадии горения легко различимы визуально по силе сопровождающего их свечения (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Описание процесса горения смесей Al–Al₂O₃

Компонентный состав смеси	Содержание компонентов, мас. %	Характер горения	Хронометраж процесса горения
γ -Al ₂ O ₃ –Al 1	70–30	горит медленно, но различаются 2 стадии	1 – 0 с (начало от момента поджигания) 2 – 55 с (начало) Завершение 2-й стадии – 1 мин 44 с Суммарное время горения 3 мин
2	60–40	2 стадии более ярко, чем 30 % алюминия	1 – 0 с 2 – 60 с Завершение 2-й стадии – 1 мин 47 с Суммарное время горения – 2 мин 47 с
3	45–55	горит очень ярко в 2 стадии; на поверхности спека рыжеватый налет	1 – 0 с 2 – 62 с Завершение 2-й стадии – 1 мин 32 с Суммарное время горения – 2 мин 55 с
4	30–70	горит очень ярко	1 – 0 с 2 – 37 с Завершение 2-й стадии – 1 мин 10 с Суммарное время горения – 2 мин 45 с
5	20–80	горит ярко	1 – 0 с 2 – 45 с Завершение 2-й стадии – 1 мин 10 с Суммарное время горения – 2 мин 40 с

В последнем столбце табл. 5.4 указано время начала 1-й и 2-й стадии от момента поджигания. Первая стадия с относительно слабым свечением начинается при иницировании процесса, поэтому ее начало принимается за точку отсчета (0 с). После завершения второй стадии, резко отличающейся по яркости от первой, материал еще некоторое

время светится. Время от инициирования до завершения свечения названо в табл. 5.4 суммарным временем горения.

Наблюдение процесса горения показало, что сокращение времени начала второй стадии совпадает с усилением свечения и, следовательно, температуры протекания процесса горения. Как видно из данных табл. 5.4, тенденция к интенсификации процесса горения не всегда совпадает с увеличением содержания алюминия в смеси для сжигания, хотя именно горение алюминия является основным экзотермическим процессом. При горении смеси, содержащей 70 % алюминия, вторая стадия начинается наиболее быстро, свечение при этом самое яркое, по сравнению с аналогичными процессами в других смесях этой серии. По-видимому, при данном компонентном составе наилучшим образом сочетаются два фактора: большое количество алюминия и воздухопроницаемость смеси. При увеличении доли нанодисперсного компонента (свыше 70 %) наблюдается некоторое ослабление светимости и, следовательно, температуры горения вследствие затрудненности поступления воздуха вглубь образца.

Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов фаз, составляющих спек, показано на рис. 5.5.

Материалы после горения можно охарактеризовать, как непрочные спеки, основная масса которых серо-голубого цвета, сверху – тонкая белая корочка с рыжеватым налетом.

Все составы после сжигания содержат нитрид алюминия, иглы которого хорошо различимы на снимках сканирующего электронного микроскопа (SEM), и оксид алюминия в γ - и α -форме (РФА). Выделение, по данным РФА, оксида алюминия гамма-формы вторичного, то есть образованного в процессе горения, составляет определенную трудность, но установлено, что соотношение интенсивности рефлексов альфа- и гамма-формы во всем диапазоне содержания металлического алюминия в шихтах, остается постоянным и равным 0,73. Из этого следует, что температура, достигаемая при горении всех составов, достаточна для стабилизации оксида алюминия, но процесс фазовой трансформации полностью не проходит ввиду его кинетической заторможенности.

Внешний вид частиц и агрегатов, а следовательно и фазовый состав спеков, зависит от соотношения *оксид/металл* в шихте для сжигания. В прекурсорах первой группы с относительно небольшим содержанием алюминия в исходной шихте присутствуют частицы трех видов (рис. 5.6). Это ните- или игловидные кристаллы нитрида алюминия; большое количество частиц более широких в поперечнике, но и более

коротких по длине, чем иглы. Эти частицы по форме можно назвать неправильными, может быть, оплавленными цилиндрами. Они похожи на «були» выращиваемых из расплава кристаллов. Их размер – 0,5–0,7 мкм в диаметре и, в среднем, – 2,7 мкм в длину. Можно заметить, что из некоторых «цилиндров» выходят иглы нитрида. Поскольку на фотографиях материала, полученного сжиганием чистого алюминия частиц такой формы, не наблюдается, можно предположить, что они относятся к оплавленным частицам оксида алюминия, растекающимся по иглам нитрида. Кроме того, на снимках видны гексагональные призмы, размером около 4–5 мкм, которые могут принадлежать как нитриду алюминия, так и образующемуся в результате высокотемпературного воздействия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

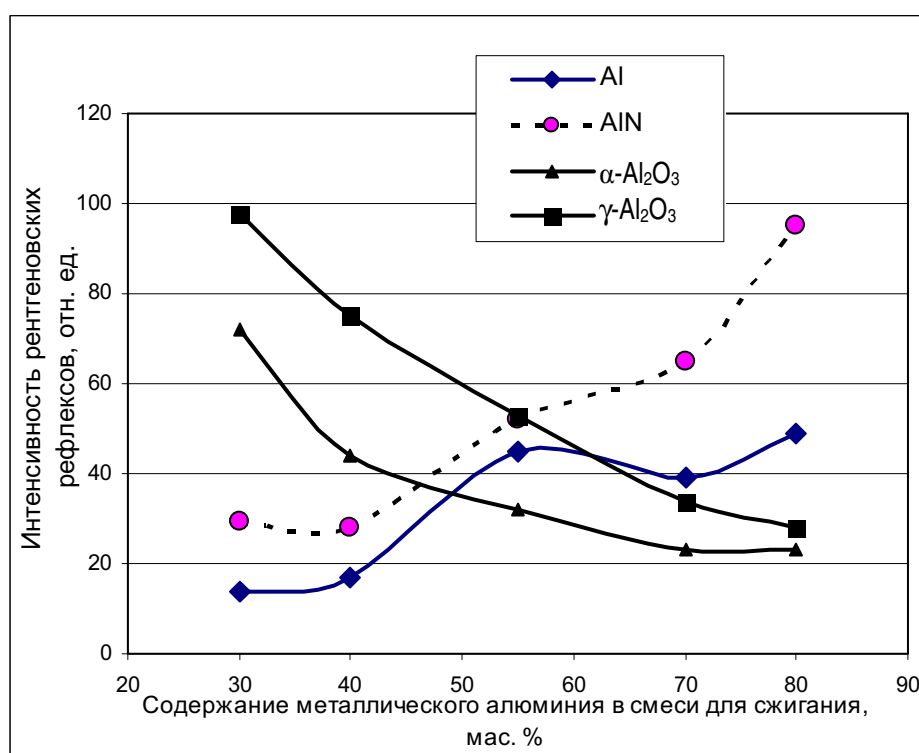


Рис. 5.5. Изменение состава сожженных смесей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ в зависимости от содержания в исходной смеси металлического нанодисперсного алюминия, по данным РФА

В спеках первого состава ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 70 %, Al – 30 %) практически нет стеклофазы. С увеличением содержания металлического алюминия в составе сжигаемой смеси увеличивается количество расплава.

На микрофотографиях состава (45 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 55 % Al) уже явно наблюдается оплавление верхней части спека (рис. 5.7). Здесь также много игловидных кристаллов нитрида алюминия, на которых как бы

приклеены мелкие белые агрегаты, возможно «вторичного», то есть образованного в результате высокотемпературного окисления Al_2O_3 (рис. 5.8). Частиц в виде шестигранных табличек и оплавленных цилиндров – «булей» – в данном составе не наблюдается. Крупные частицы представляют собой коагисцированные при высокой температуре горения частицы исходного оксида. Они имеют сложную форму, в том числе в виде пятиугольника (рис. 5.8). Но, несмотря на сложный вид частиц, в них просматривается не до конца оплавленная группировка отдельных фрагментов.

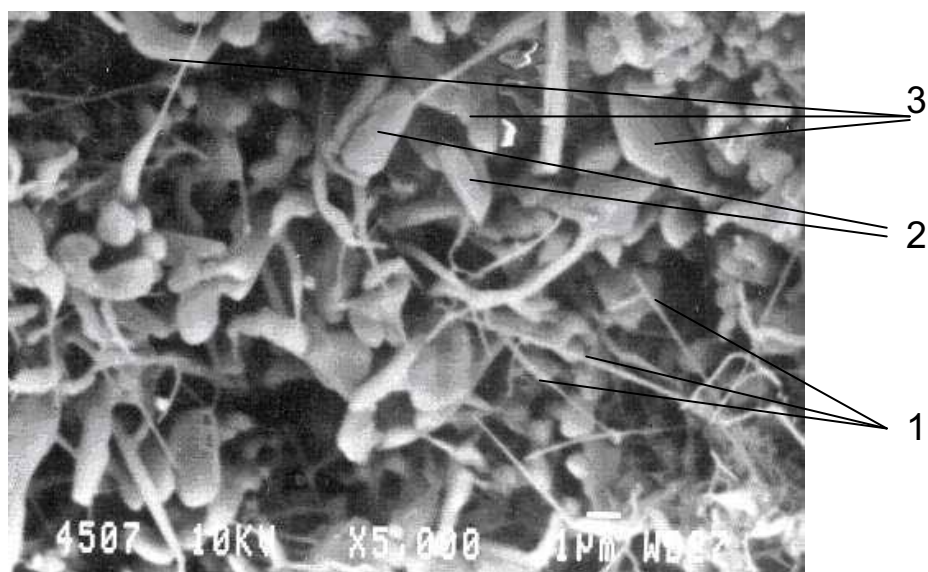


Рис. 5.6. Прекурсор, полученный сжиганием смеси: $\gamma-Al_2O_3$ – 70 %, Al – 30 % в свободнонасыпанном состоянии: 1 – игловидные кристаллы AlN; 2 – «були» оксида алюминия; 3 – плоские шестиугольные кристаллы $\alpha-Al_2O_3$

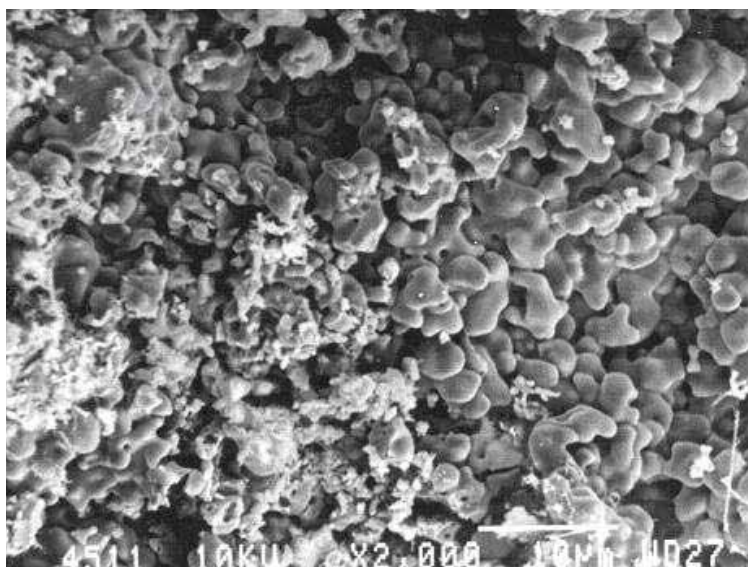


Рис. 5.7. Верх спека сожженной смеси состава $\gamma-Al_2O_3$ – 45 %, Al – 55 %. Увеличение – 2000

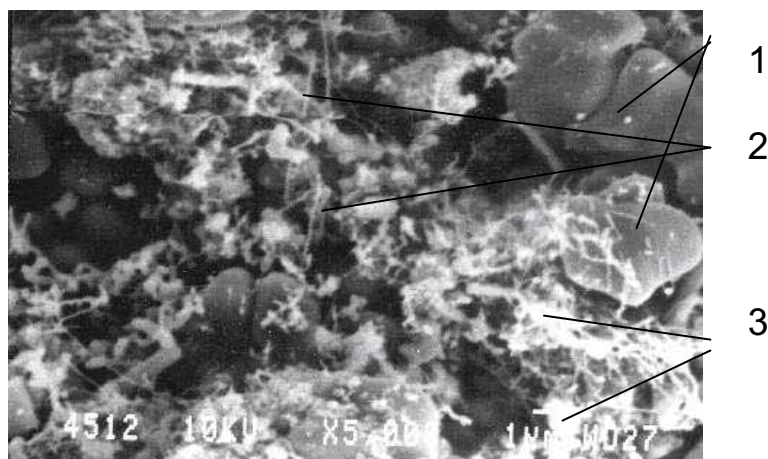


Рис. 5.8. Средняя часть спека сожженной смеси состава $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 45 %, Al – 55 %. Увеличение 5000: 1 – коалесцированные частицы оксида алюминия; 2 – иглы нитрида алюминия; 3 – агрегаты мелких частиц «вторичного» оксида алюминия

При сжигании составов с максимальным содержанием металлического алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 20 %, Al – 80 %) в прекурсорах увеличивается содержание нитрида алюминия. На микроснимках это отражается в увеличении игловидных и нитевидных кристаллов. Кроме того, ещё больше увеличивается доля вещества, претерпевшего плавление. Наряду с такими же, как в предыдущем эксперименте, коалесцированными частицами, обнаруживаются области, имеющие вид закаленного стекла (рис. 5.9 и 5.10).

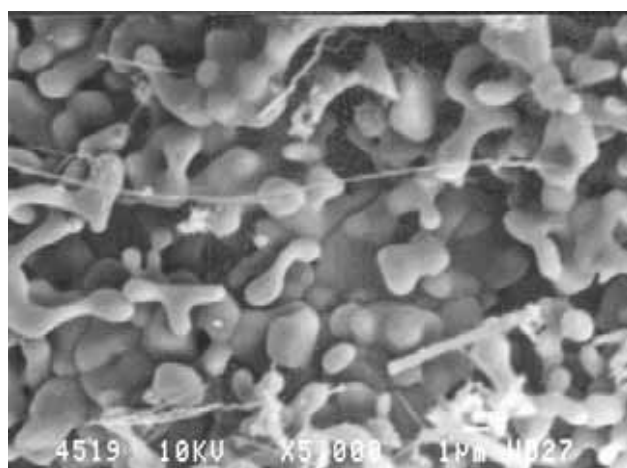


Рис. 5.9. Фрагмент верхней части спека смеси: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 20 %, Al – 80 %. Увеличение 5000

Постепенное увеличение степени оплавления спеков, наблюдаемое при переходе от первого к третьему составу, очевидно связано с повышением температуры горения смесей с повышением содержания нанодисперсного металлического алюминия в исходной смеси.

Характерные особенности процесса горения смеси выявляют данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС выполнена на ана-

литической приставке Link-860 к электронному микроскопу ISM-740). Они свидетельствуют о неоднородности состава тонкой верхней части спека и его основного объема, возникающей в результате перераспределения примесей во время процесса горения (табл. 5.5).

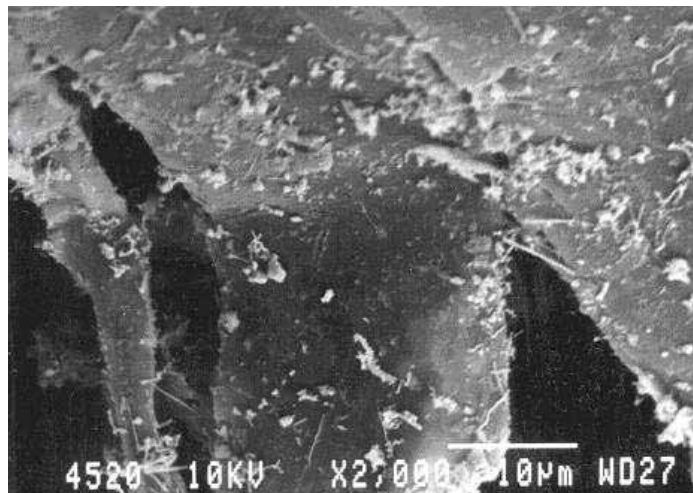


Рис. 5.10. Фрагмент спека при сжигании смеси: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 20 %, Al – 80 %. Увеличение 2000

Таблица 5.5

Элементный состав спеков порошковой композиции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, по данным РФЭС, %

Компонентный состав шихты для сжигания, мас. %	70 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ –30 Al	45 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ –55 Al	20 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ –80 Al
Определяемые элементы	Верхняя часть спеков		
Al	100,00	98,70	77,02
Si	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	1,30	2,16
K	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	20,82
	Средняя часть спеков		
Al	86,38	82,46	96,56
Si	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,71	0,19
K	0,93	2,72	0,00
Fe	12,70	14,12	3,25

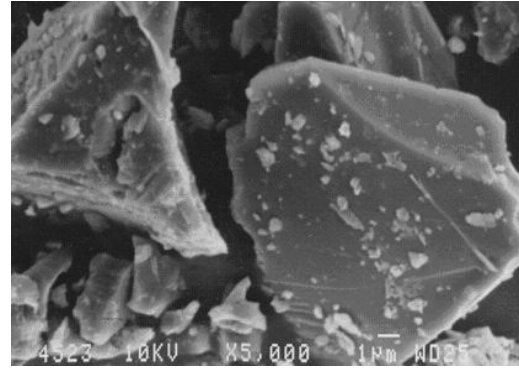
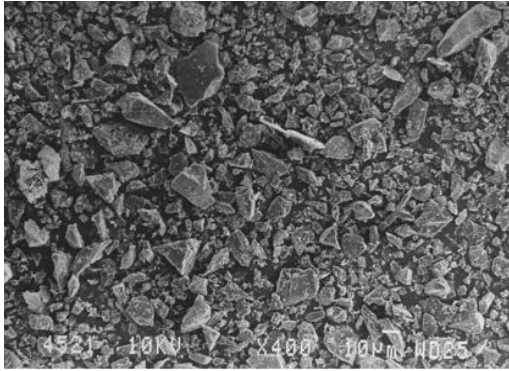
Глубина проникновения в материал микрозонда аналитической приставки Link-860 и, следовательно, анализируемая зона не превышает 7 мкм. Поэтому можно считать, что представленные данные отражают состав поверхности частиц на глубину не более 7 мкм. В белой верхней части спека, по мере увеличения количества металлического алюминия в составе сжигаемой смеси, наблюдается уменьшение содержания алюми-

ния, одновременно увеличивается содержание примесей железа и кальция. Отчасти это можно объяснить наличием этих примесей в исходной проволоке и в самом порошке алюминия (табл. 5.3). Однако количественное сопоставление содержания элементов в исходных порошках и в спеках позволяет сделать вывод, что происходит процесс, аналогичный зонной плавке, при котором все примеси вытесняются из объема кристалла и диффундируют к поверхности. Интенсивность этого процесса зависит от температуры горения, которая повышается с увеличением содержания металла в смеси для сжигания. О повышении температуры свидетельствует также и увеличение количества стеклофазы в спеках.

В средней части спека максимальное обогащение поверхности частиц примесями наблюдается при горении состава, содержащего не самое большое количество металлического алюминия, а только 55 %. То есть, как уже говорилось выше, при горении этого состава из-за лучшей газопроницаемости смеси, по сравнению с составами, более богатыми металлом, температура внутри спека также достаточна для зонной микроплавки. В результате чего примеси вытесняются на поверхность частиц. Анализируя эти данные, можно сделать вывод, что частицы спеков с содержанием металлического алюминия в исходной смеси 40–55 % должны обладать наиболее совершенной кристаллической структурой. Применение таких спеков может быть перспективно в качестве прекурсоров различных керамических материалов, как непосредственно для спекания в чистом виде, так и в качестве кристаллов-зародышеобразователей при твердофазовом синтезе. Обогащение поверхностных пленок легкоплавкими примесями может привести к появлению жидкой фазы в зоне контакта и, соответственно, облегчению процесса массопереноса.

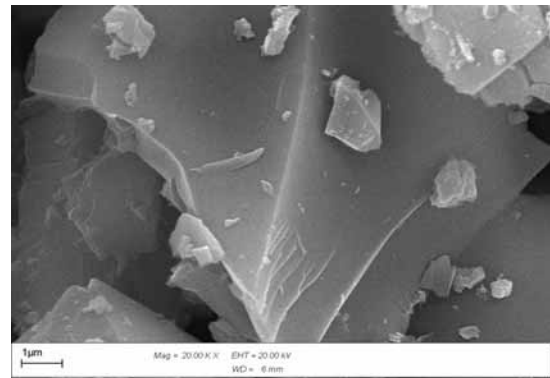
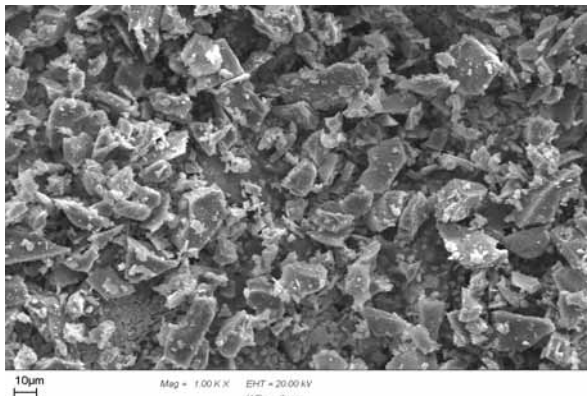
5.1.2. Синтез сжиганием порошковых смесей оксида кремния с металлическим наноразмерным алюминием

Оксид кремния, так же как и оксид алюминия, входит в состав многих тугоплавких термостойких соединений, образующих кристаллическую фазу керамических материалов. К таким соединениям относятся, например, муллит и кордиерит. Твердофазовый синтез этих материалов в обычных условиях термообработки достаточно сложен. Поэтому сжигание шихт, содержащих металлический алюминий и оксид кремния, можно рассматривать как один из методов быстрого, не требующего сложного оборудования синтеза керамических прекурсоров. Так как процесс горения шихт сложного состава может быть сопряжен с целым комплексом параллельно протекающих реакций, целесообразно рассмотреть отдельно процессы горения в бинарных смесях. В этом разделе рассматривается влияние вида кремнеземистого сырья на фазовый и химический состав продуктов горения смеси $\text{SiO}_2\text{--Al}$.

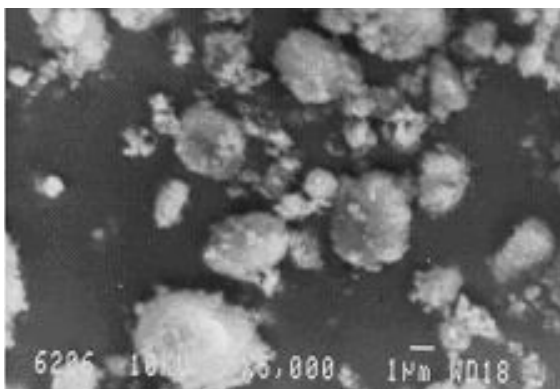


*Рис. 5.11. Исходный порошок кварцевого песка – β -кварц
(электронный сканирующий микроскоп; увеличение – 400 и 5000)*

Как и в предыдущем эксперименте, масса навески была выбрана 10 г. В смесях с нанодисперсным алюминием взрывного происхождения второй компонент (SiO_2) был взят в виде: 1 – β -кварц(кварцевый песок); 2 – β -кварц(жильный кварц); 3 – аморфный кремнезем. Все виды диоксида кремния отличались друг от друга по химической чистоте, дисперсности и кристаллическому строению.



*Рис. 5.12. Исходный порошок SiO_2 – жильный кварц
(электронный сканирующий микроскоп; увеличение – 1000 и 20000)*



*Рис. 5.13. Исходный порошок SiO_2 -аморфный
(электронный сканирующий микроскоп; увеличение – 5000 и 17000)*

На рис. 5.11–5.13 представлены электронно-микроскопические снимки разных видов кремнезема, а в табл. 5.6 – содержание примесных элементов в них, по данным нейтронно-активационного анализа. Кварцевый песок и жильный кварц имеют типичную структуру β -кварц, практически одинаковую осколочную форму частиц, но при этом частицы молотого жильного кварца, в среднем, в два раза крупнее (рис. 5.12). Аморфный кремнезем агрегирован в агломераты до 10 мкм, отдельные частицы – очень мелкие (около 0,1 мкм). На рис. 5.14 представлены рентгенограммы аморфного диоксида кремния и кварца. Галло на рентгенограмме аморфного кремнезема имеет максимум в области $2\Theta = 21\text{--}22$ градуса, что позволяет судить о возможности кристаллизации кристобалита ($d_{(101)} = 0,404$ нм). Рентгеновские картины обоих образцов кварца практически одинаковы и типичны для β -модификации кварца.

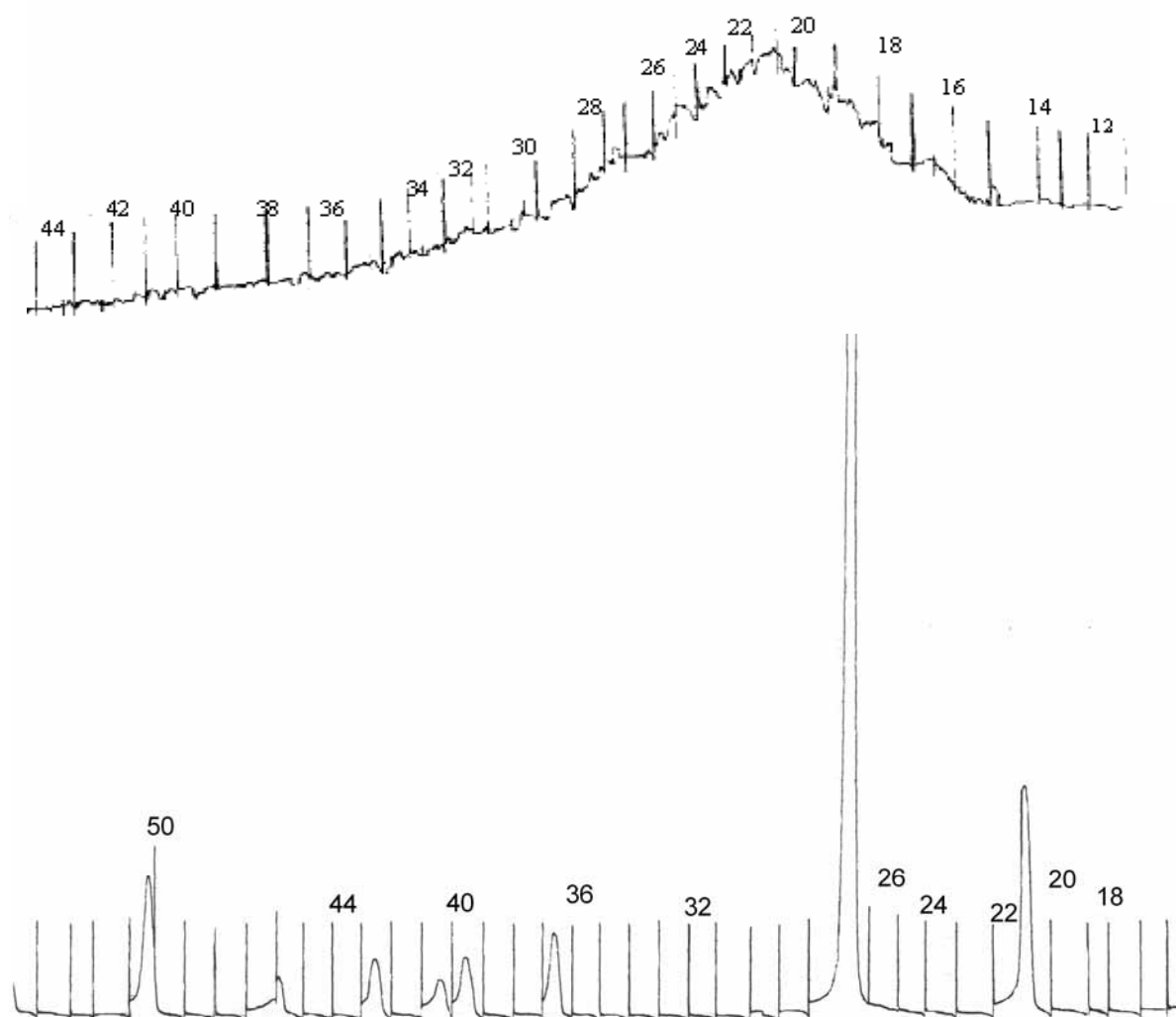


Рис. 5.14. Рентгенограммы аморфного SiO_2 и кварца

На рис. 5.15 приведен пример гистограммы дифференциального распределения частиц по размерам, построенной по данным весового седиментометра ВС-3.

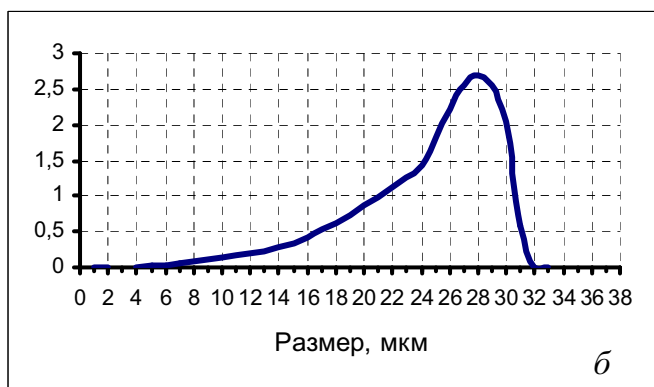
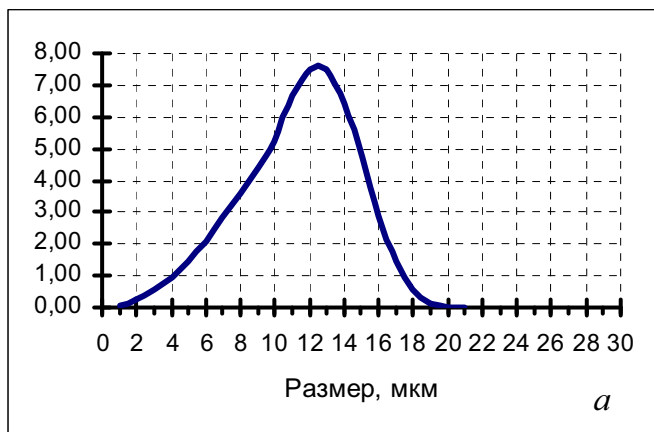


Рис. 5.15. Дифференциальное распределение по размерам частиц кварцевого песка (а) и жильного кварца (б), по данным гранулометрического анализа (весовой седиментометр ВС-3),
 $d(50)_{\text{кв. пес}} = 14,7 \text{ мкм}$,
 $d(50)_{\text{жильн. кв}} = 28,5 \text{ мкм}$

Таблица 5.6

Содержание примесных элементов в образцах диоксида кремния

Образец SiO ₂	Определяемый элемент, содержание, %						
	Na	K	Ca	Fe	Zn	Ba	Cr
Кварцевый песок	0,159	0,3450	0,5370	0,1110	< 0,0001	0,00870	0,00269
Жильный кварц	0,298	0,1060	0,0881	0,0328	< 0,0001	0,00308	0,00136
Аморфный кремнезем	0,688	0,0410	0,0397	0,0279	< 0,0001	< 0,001	0,00081

Сжигание смесей металлического алюминия с оксидами кремния производилось в свободнонасыпанном состоянии на воздухе. Компонентный состав смесей и визуально фиксируемые особенности горения отражены в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Описание процесса горения смесей Al–SiO₂

Компонентный состав смеси и вид SiO ₂	Содержание компонентов, мас. %	Характер горения	Хронометраж процесса горения
1	2	3	4
β-кварц–Al кварцевый песок 1	70–30	горит, медленно распространяясь по всему объему образца	1 стадия – 0 с * Время свечения – 2 мин 53 с 2 стадия – нет Время до остывания – 4 мин 36 с
2	60 – 40	горит в одну стадию	1 – 0 с* 2 – нет Время свечения – 2 мин 40 с Время до остывания – 4 мин 30 с
3	42,56–57,44	горит в 2 стадии, очень ярко (белое свечение)	1 – 0 с* 2 – 17 с** Суммарное время свечения – 42 с Время до остывания – 2 мин 18 с
4	30–70	2 стадии, горит ярко (белое свечение)	1 – 0 с* 2 – 15 с ** Суммарное время свечения – 50 с Время до остывания – 1 мин 50 с
5	20–80	2 стадии, горит ярко (белое свечение)	1 – 0 с* 2 – 15 с ** Суммарное время свечения – 47 с Время до остывания – 1 мин 40 с

Продолжение табл. 5.7

1	2	3	4
β- кварц Жильный кварц 1	70–30	горит медленно, в одну стадию	1 – 0 с* Время свечения – 2 мин 50 с Время до остывания – 3 мин 39 с
2	60–40	горит быстрее, в 2 стадии	1 – 0 с* 2 – 35 с ** Суммарное время свечения – 1 мин 25 с Время до остывания – 3 мин 15 с
3	42,56–57,44	горит очень быстро, в 2 стадии	1 – 0 с* 2 – 18 с** Суммарное время свечения – 57 с Время до остывания – 2 мин 14 с
4	30–70	горит в 2 стадии	1 – 0 с* 2 – 16 с** Суммарное время свечения – 57 с Время до остывания – 1 мин 54 с
5	20–80	горит в 2 стадии	1 – 0 с* 2 – 14 с** Суммарное время свечения – 46 с Время до остывания – 1 мин 52 с
SiO₂–Al Аморфный кремнезем 1	70–30	горит в 1 стадию, медленно распространяясь по всему объему образца; над порошком – факел (искрит)	Время свечения – 1 мин 25 с Время до остывания – 3 мин

Окончание табл. 5.7

1	2	3	4
2	60–40	горит в 2 стадии, более интенсивно; 2-я стадия характеризуется ярким свечением и образованием факела	1 – 0 с* 2 – 28 с** Время свечения – 1 мин Время до остывания – 3 мин 10 с
3	42,56–57,44	горит очень быстро в 2 стадии; сильно искрит	1 – 0 с* 2 – 12 с** Время свечения – 34 с Время до остывания – 2 мин 20 с
4	30–70	горит очень быстро в 2 стадии; сильно искрит	1 – 0 с* 2 – 11 с** Время свечения – 41 с Время до остывания – 1 мин 50 с
5	20–80	горит очень быстро в 2 стадии; сильно искрит	1 – 0 с* 2 – 11 с** Время свечения – 41 с Время до остывания – 1 мин 50 с

Примечания: * – начало первой стадии горения (совпадает с поджигом шихты, поэтому принято равным нулю);

** – начало второй стадии горения, сопровождающейся ярким («белым») свечением.

Анализ данных, приведенных в табл. 5.7, показывает, что с увеличением содержания алюминия в смеси β -кварц–Al сокращается время свечения при горении и время остывания спека ниже температуры красного каления (спек полностью прекращает светиться даже в объеме). Вторая стадия горения, сопровождающаяся «белым» свечением, появляется при горении данных составов только при увеличении содержания металлического алюминия в смесях β -кварц–Al – более 50 %, в двух других составах – уже при содержании металла в смеси – около 40 мас. %. Эта стадия начинается в той же точке свободно насыпанной пирамиды образца (точки зажигания), аналогично горению чистого алюминия. С увеличением количества металла в исходной смеси с 30 до 80 % время «старта» второй высокотемпературной стадии сокращается с 28–17 с до 15–11 с. Характер спеков при сжигании шихт, содержащих кварц, одинаков: спеки снизу – рыхлые, коричневого цвета; в середине – голубовато-серые; сверху – белесоватые. Спеки, образующиеся при горении смесей с аморфным кремнеземом, более равномерной серой окраски. Эти спеки рыхлые, се-

рого цвета. По мере увеличения металла в смеси для сжигания плотность спека увеличивается. Это следствие повышения температуры во время горения и, вследствие этого, – появления расплава и спекания. Сравнение внешних признаков процесса горения трех шихт показывает, что наиболее интенсивно процесс протекает в шихте с аморфным диоксидом кремния. При сжигании этих составов наблюдается наиболее короткий период инициирования высокотемпературной стадии горения, наиболее быстрое завершение реакционного процесса, сопровождающегося свечением. Соответственно, этим составам необходимо меньше времени для остывания. Последнее наиболее отчетливо прослеживается при одностадийном горении смесей с небольшим содержанием металла (30 %).

Аналогично составам, полученным при сжигании чистого алюминия, можно ожидать, что при реализации второй высокотемпературной стадии процесса в спеках будет присутствовать нитрид алюминия.

Химический анализ спеков порошков после горения показал, что количество нитрида алюминия пропорционально количеству введенного в шихту нанодисперсного металлического алюминия (рис. 5.16). Однако, как будет показано ниже, интенсивность процесса горения связана не только с образованием нитрида алюминия, поэтому содержание AlN в спеках состава с аморфным кремнеземом, в целом, не самое высокое в исследуемых шихтах.

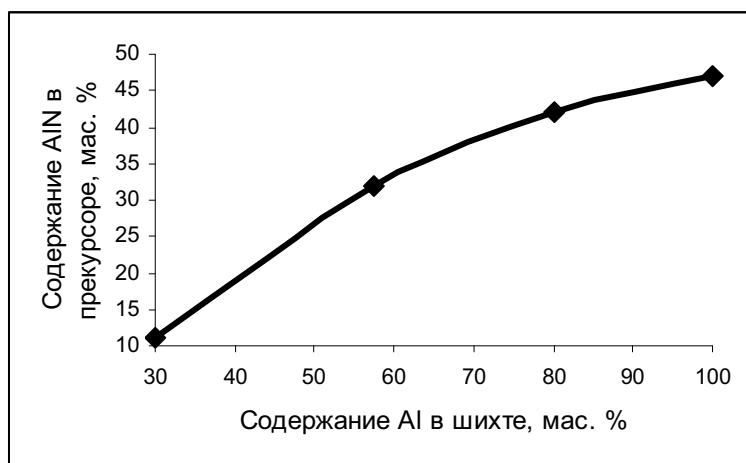


Рис. 5.16. Зависимость содержания AlN в прекурсоре от состава шихты: аморфный SiO₂-Al. Определено фотокотриметрическим методом

Процессы, проходящие при горении смеси алюминия с молотым жильным кварцем, в целом аналогичны смесям с кварцевым песком. Отличие состоит в том, что, благодаря меньшему содержанию примесей, в составах с жильным кварцем образуется меньше стеклофазы. Методологически эксперимент с порошком жильного кварца удобен тем, что под микроскопом крупные с характерной формой частицы кварца

легко различимы и, в связи с этим, легче дифференцируются и поддаются описанию продукты реакции и исходные вещества.

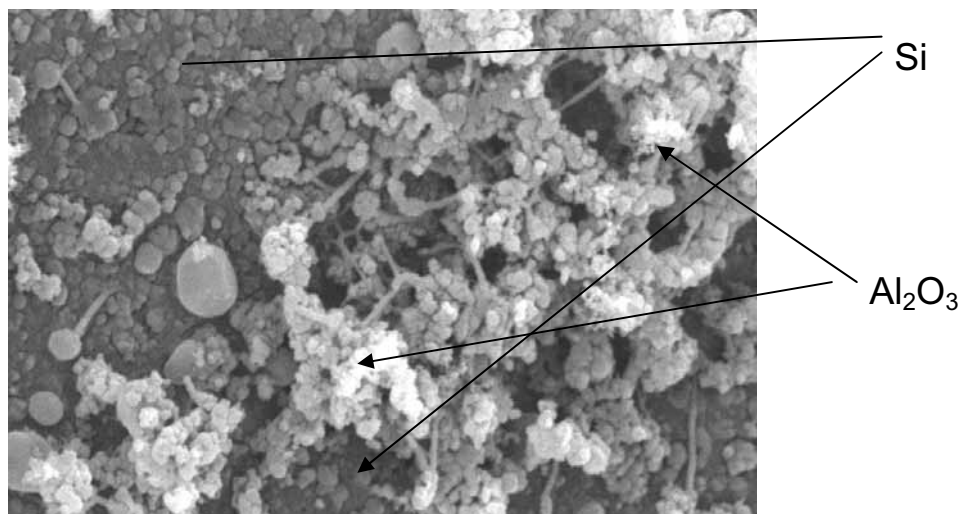
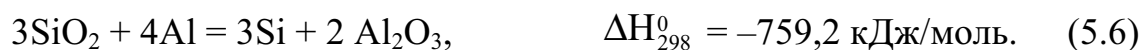


Рис. 5.17. Вид поверхности частицы жильного кварца после горения смеси исходного состава SiO_2 (жильный кварц)–Al (70/30 %). Увеличение – 15000

При горении состава, содержащего 30 мас. % алюминия (одностадийный процесс), появляются продукты взаимодействия кварца с металлом. Идет реакция восстановления диоксида кремния с образованием Si и Al_2O_3 :



На гладкой поверхности зерен жильного кварца (рис. 5.17) хорошо различимы серые зернистые образования – металлический кремний и белые хлопья – оксид алюминия.

Температура плавления металлического кремния – 1451 °С. Поэтому при протекании высокотемпературного процесса горения сразу после образования он начинает оплавляться. На выпуклые поверхности расплава «прививаются» продукты горения алюминия (рис. 5.18), и отсюда начинают расти усы кристаллов AlN. Но это происходит только в том случае, когда количество введенного в шихту электровзрывного металла достаточно для восстановления кварца на поверхности зерен и развития второй высокотемпературной стадии. На микрофотографии 5.18 показана поверхность частицы кварца после горения шихты, содержащей 50 мас. % алюминия. Из-за высокой температуры кристаллы оплавлены сверху ($T_{\text{пл. AlN}} = 2400 \text{ °C}$). Особенно важно в этом процессе образование реакционного контакта между частицам кварца и нитридом алюминия, ко-

торое обуславливает получение нитридсодержащего композиционного материала.

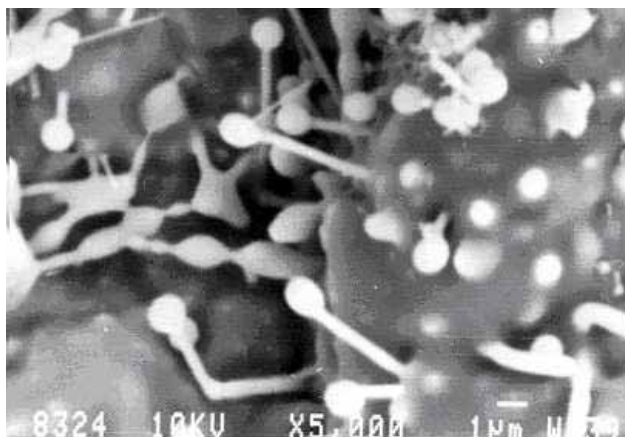


Рис. 5.18. Крупные кварцевые частицы с растущими на их поверхности кристаллами нитрида алюминия или продуктов реакционного взаимодействия с соединениями алюминия

Процесс восстановления кремния проходит во всех типах шихт. Этот процесс, так же как и горение алюминия, идет с выделением тепла. При горении шихты с аморфным кремнеземом, ввиду большой дисперсности обоих компонентов, скорость взаимодействия большая, общее время процесса относительно меньше, но начинающееся следом за восстановлением плавление поверхности частиц поглощает часть тепла и снижает тем самым возможность образования нитрида. Поэтому в шихтах на основе аморфного SiO_2 с увеличением количества вводимого металла при горении происходит некоторое уменьшение количества образующегося нитрида по сравнению с шихтами на основе измельченного кварцевого песка (рис. 5.19).

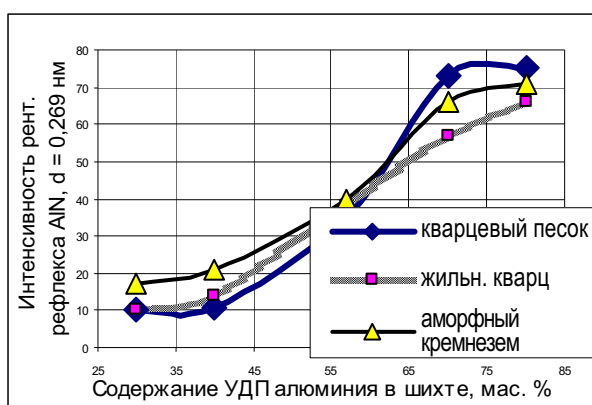


Рис. 5.19. Зависимость абсолютной интенсивности рентгеновского максимума AlN ($d = 0,269$ нм) от содержания нанодисперсного алюминия в шихтах разного компонентного состава

Разный компонентный состав смесей для сжигания, соответственно, дает отличные по структуре спеки. На микроснимках (JSM-840, JSM 6500F)

явно фиксируются эти отличия. В продуктах горения смеси, содержащей β -кварц в виде кварцевого песка, по мере увеличения количества введенного нанодисперсного алюминия повышается содержание иглообразных кристаллов нитрида алюминия. Вместе с этим увеличивается и количество вступившего в реакцию β -кварца. Если на микрофотографиях продуктов горения смеси с 30 % алюминия ещё видны зерна непрореагировавшего диоксида кремния (рис. 5.20), то с увеличением содержания алюминия в смеси до 50 % отдельных частиц кварца уже не наблюдается (рис. 5.21). Здесь же фиксируется большое количество игл и волокон AlN и удлиненно-призматические образования (возможно – муллит).

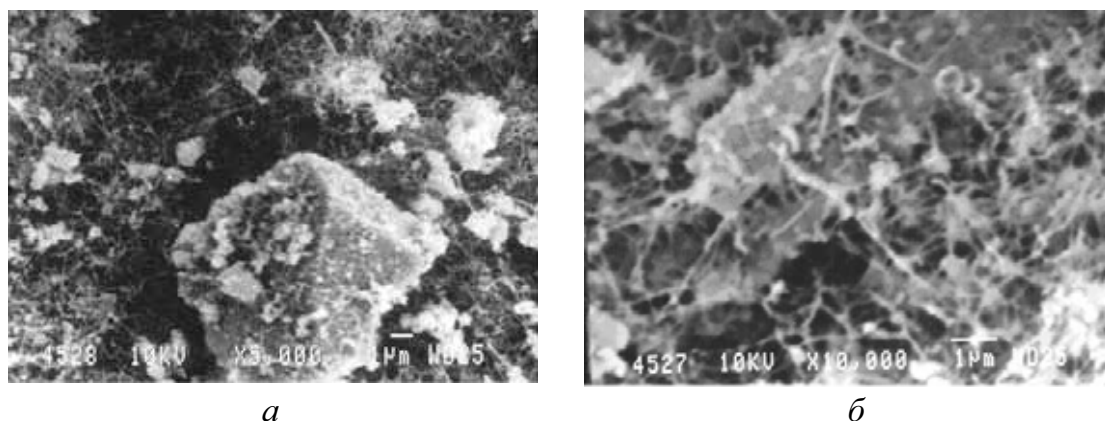


Рис. 5.20. Продукты сжигания смеси β -кварц – 70 %, нанопорошок алюминия – 30 % в свободном состоянии; увеличение: а – 5000, б – 10 000

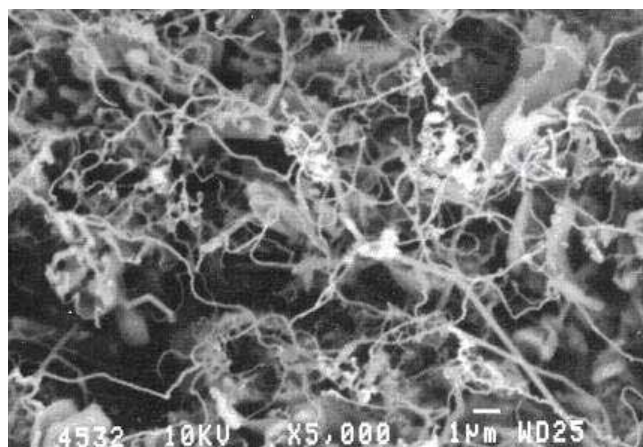


Рис. 5.21. Продукты сжигания смеси: β -кварц – 42,56 %, нанопорошок алюминия – 57,44 %. Средняя часть рыхлого спека; увеличение – 5000

В объеме рыхлого спека, полученного сжиганием смеси 42,56 % β -кварц – 57,44 % Al_{стп}, обнаруживаются структуры, которые можно описать как объемные фрагментированные цепи, загибающиеся в форме петли (рис. 5.22). Очевидно, что такая форма частиц продукта может быть

образована конденсацией из газовой фазы на подложку с последующим плавлением. Поскольку состав сжигаемой смеси соответствует стехиометрии муллита и такие «петли» фиксируются только в данном составе, можно предположить, что образующиеся фрагменты округлой формы – это стекло муллитового состава. Размер фрагментов цепей практически постоянный (около 1,5 мкм). Это говорит о том, что во время конденсации их размер ограничивался соотношением массы и поверхностного натяжения (если это была газожидкостная конденсация).

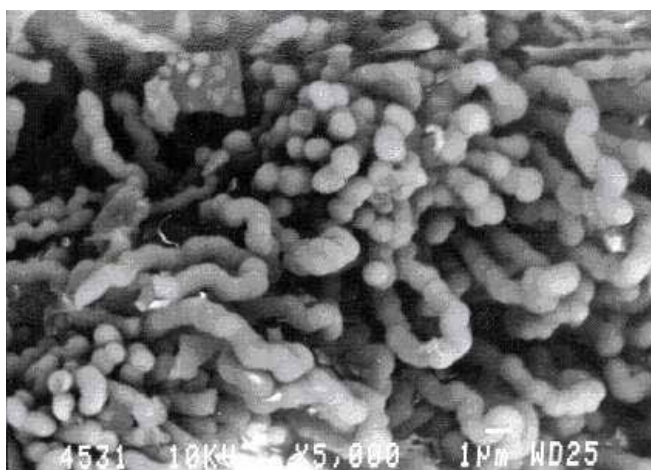
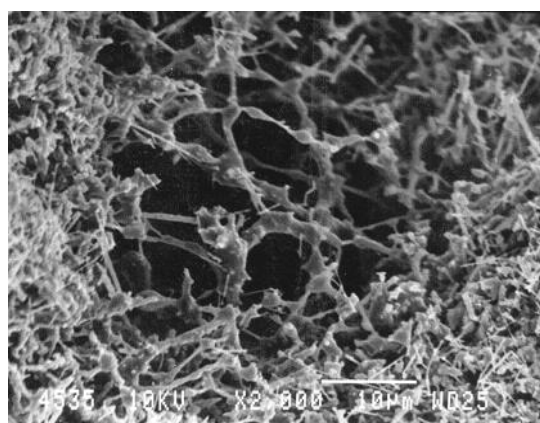
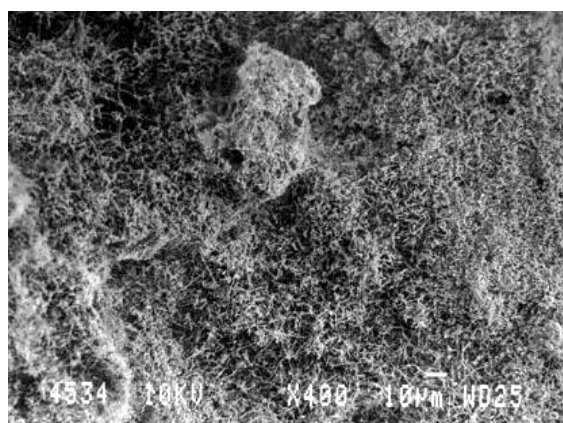


Рис. 5.22. Петлеобразные частицы в структуре спека смеси: β -кварц – 42,56 %, нанопорошок алюминия – 57,44 %; увеличение 500

Повышение температуры горения с увеличением содержания введенного алюминия приводит к появлению расплава. Расплав появился на поверхности спека, и по остыванию представляет собой алюмосиликатное стекло.



а



б

Рис. 5.23. Вид спека после сжигания смеси: β -кварц – 20 %; нанопорошок алюминия – 80 %; увеличение: а – 2000, б – 400

Последующее увеличение соотношения алюминий/ β -кварц в сжигаемой смеси приводит к распространению стеклофазы на весь объем спека, и в сочетании с иглообразными кристаллами нитрида образуется объемная пористая структура (рис. 5.23). При небольшом увеличении (рис. 5.23, б) видно, что такие спеки представляют собой объемную мелкопористую структуру.

При горении составов с жильным кварцем обнаруживается та же закономерность, что и в составах с кварцевым песком: при соотношении компонентов, характерном для стехиометрии муллита, в спеках регистрируются петлеобразные полые образования (рис. 5.24). На этих снимках отчетливо прослеживается начало кристаллизации стекла в сферах, образованных при плавлении.

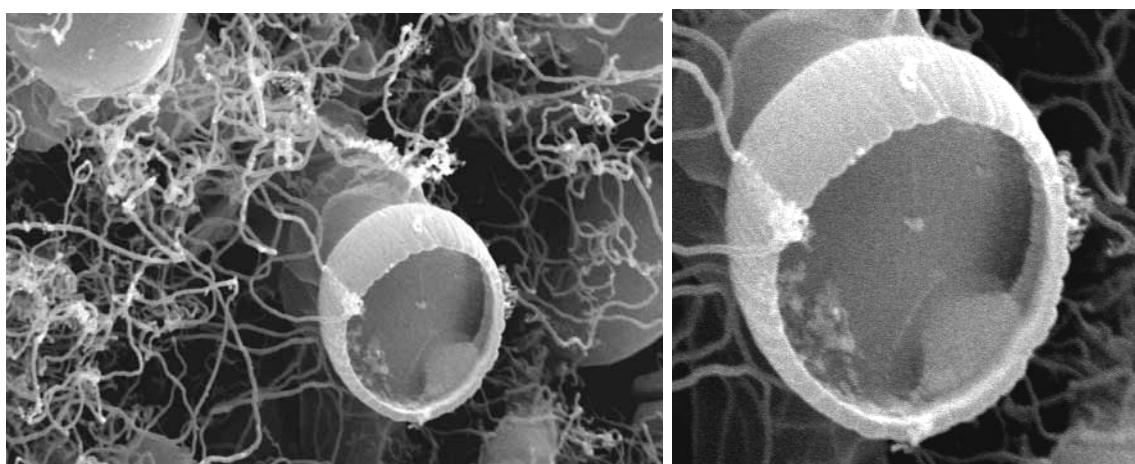
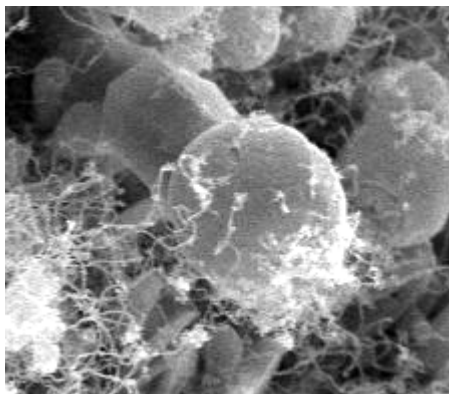


Рис. 5.24. Фрагмент цепи из полых стекловидных сфер в спеке исходного состава 42,56 % SiO_2 (жильный) – 57,44 % Al ; увеличение 20000

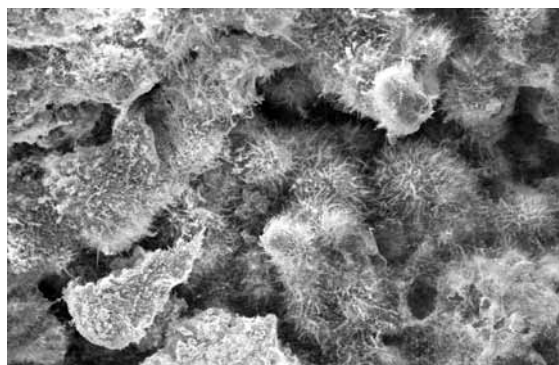
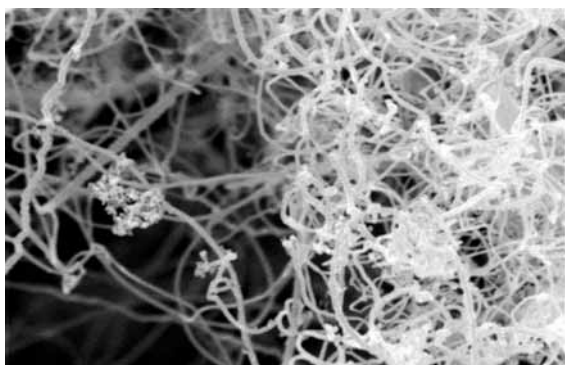
Не исключено, что состав стекла данных образований близок к муллиту. Это возможно по двум причинам: во-первых, в составах спеков при соотношении металл/оксид кремния 30/70 (одностадийное горение) рентгенографически фиксируется небольшое количество муллита, во-вторых, при последующей термообработке в спеках уже при 1250 °С образуется муллит. Это свидетельствует о большом количестве зародышей кристаллической фазы муллита, образующихся при кристаллизации стекла.

При содержании металлического алюминия в шихте выше 50 мас. % температура на поверхности насыпного образца развивается до 2000 – 2200 °С, на фрагменте (рис. 5.25) отчетливо зафиксирован момент оплавления гексагональной призмы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



*Рис. 5.25. Фрагмент верхней части спека
исходного состава
42,56 % SiO₂ (жильный) – 57,44 % Al,
увеличение 20000*

В отличие от составов с кварцевым песком при горении смесей с жильным кварцем даже при соотношении металл/неметалл 80/20 общее содержание стеклофазы значительно ниже. На микроснимках отчетливо видно, что вся поверхность крупных частиц кварца покрыта продуктами горения алюминия и их взаимодействия с кварцем (рис. 5.26, справа).



*Рис. 5.26. Электронно-микроскопические снимки продуктов горения смеси
исходного состава 20 % SiO₂ (жильный) – 80 % Al*

На рис. 5.27–5.29 приведены микрофотографии смеси SiO₂ (аморфный)–Al. Эти спеки выглядят несколько иначе, чем составы, содержащие кварц. На фотографии отчетливо фиксируются ступени развития фронта реакции при горении (рис. 5.27). При соотношении металл/неметалл 43/57 образовалось значительно большее количество расплава (рис. 5.28). Образующиеся в процессе горения полые сферы расплава при остывании кристаллизуются, и на рис. 5.28 они выглядят как перфорированные полусферы. При введении максимального количества алюминия в смесь для сжигания структура спеков в основном представлена нитевидными кристаллами AlN (рис. 5.29).

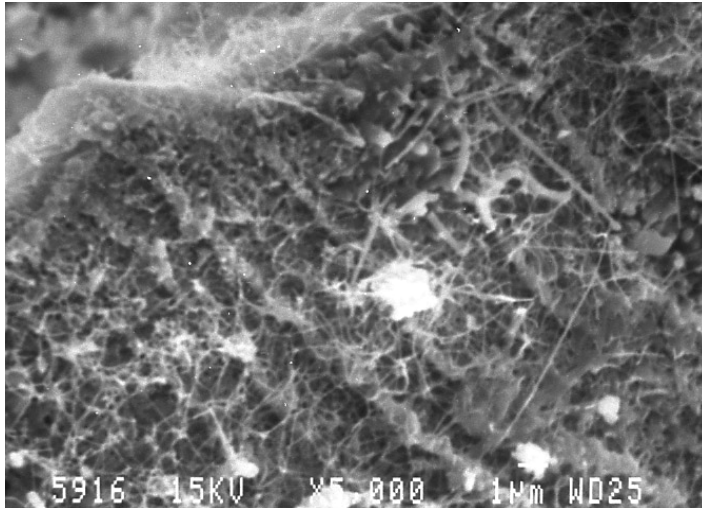


Рис. 5.27. Спек сожженной смеси аморфный SiO_2 – алюминий (70–30 %), увеличение 5000

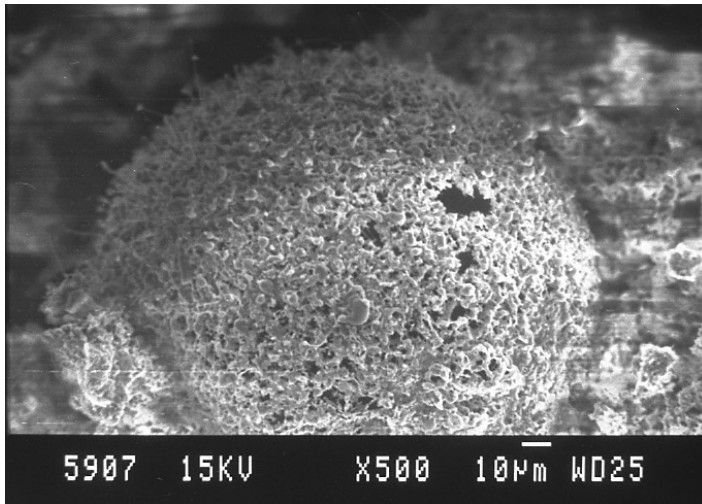


Рис. 5.28. Спек сожженной смеси аморфный SiO_2 – алюминий (42,56–57,44)

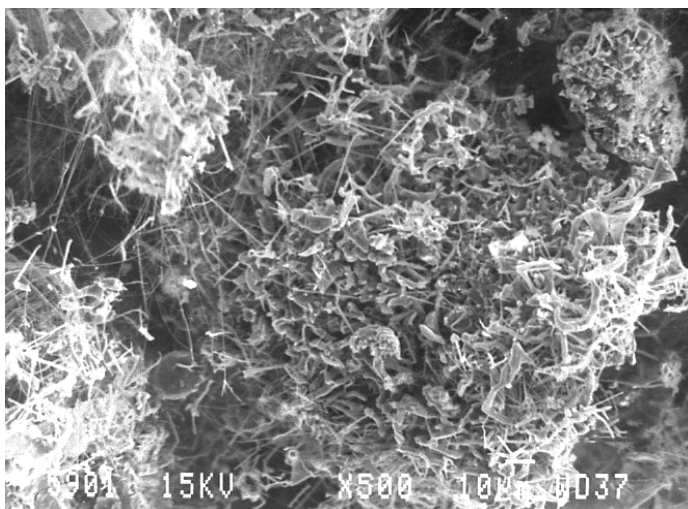


Рис. 5.29. Спек после сжигания смеси аморфный SiO_2 – Al (20–80 мас. %), x 500

В порошках после горения остается некоторое количество непро-реагировавшего металла, которое зависит в основном от условий проведения эксперимента и от количества введенного металла в шихту. Эта зависимость практически одинакова для трех видов шихт (рис. 5.30): с увеличением содержания алюминия в исходном составе увеличивается его остаток.

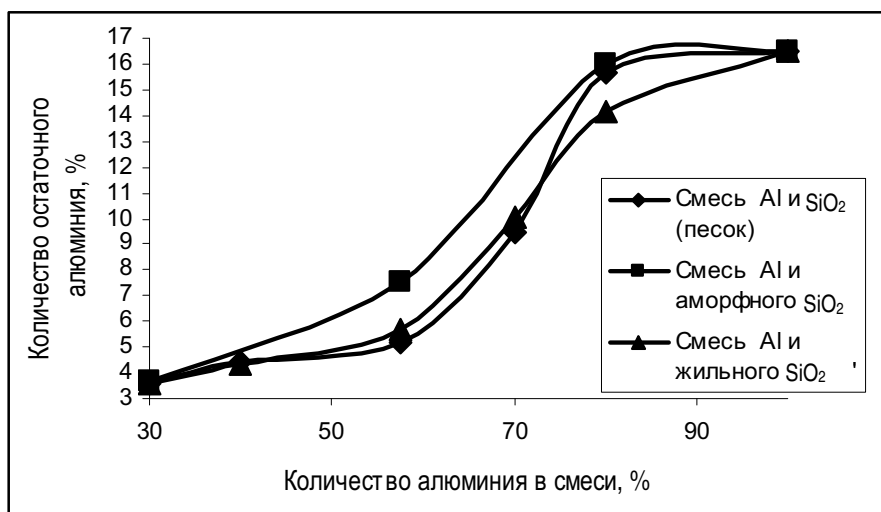
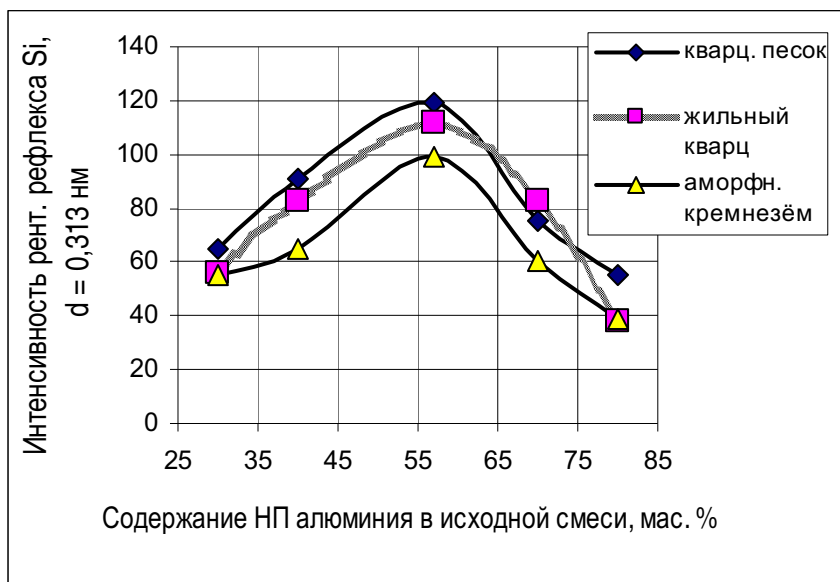


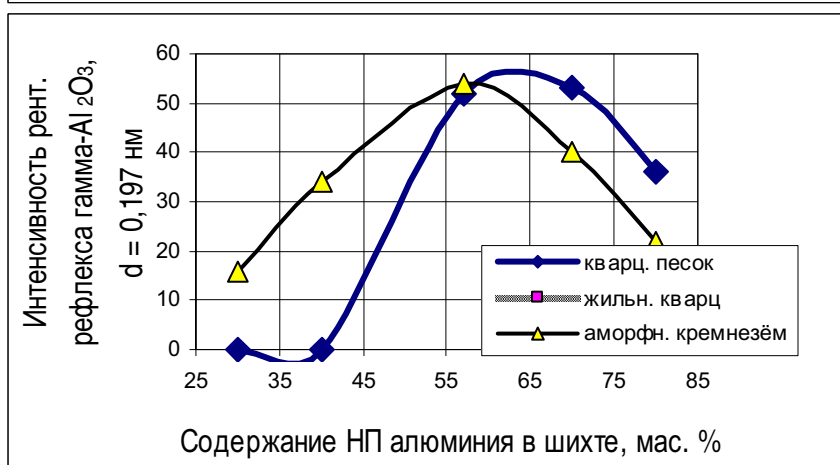
Рис. 5.30. Зависимость количества остаточного алюминия, определенного волюмометрическим методом, от содержания нанодисперсного алюминия в шихтах разного компонентного состава

Соответственно изменению внешнего вида сожженных композиций данные рентгенофазового анализа, которые характеризуют состав материала после горения в целом, также свидетельствуют о немонотонном изменении содержания отдельных компонентов в зависимости от количественного соотношения исходных компонентов (рис. 5.31–5.35). В легендах на рисунках указан вид кремнеземистого компонента.

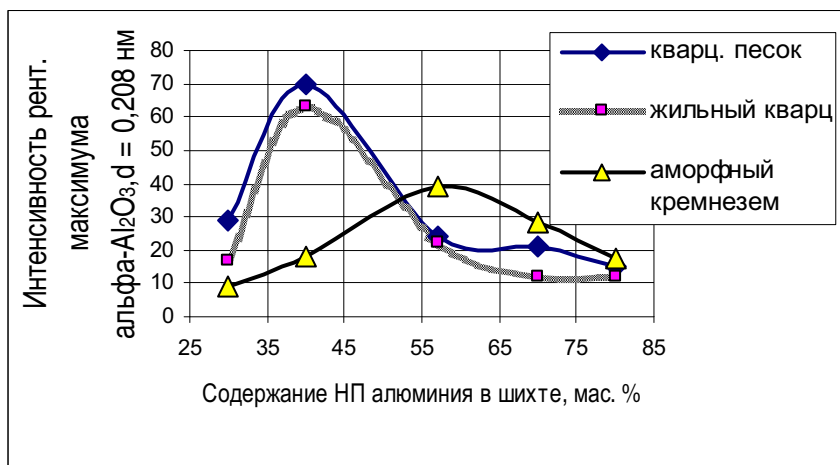
Обращает на себя внимание то, что изменение интенсивностей рефлексов металлического кремния и оксидов алюминия имеют экстремальную зависимость (рис. 5.31). Это является следствием взаимозависимости содержания этих фаз в спеках. В то же время количество синтезированного нитрида почти монотонно нарастает с увеличением содержания металла в сжигаемой композиции. Диоксид кремния в составах с кварцевым песком и жильным кварцем представлен во всех спеках формой β -кварц. В отличие от этого аморфный кремнезем в процессе горения кристаллизуется в виде кристобалита (рис. 5.32).



Si



γ -Al₂O₃



α -Al₂O₃

Рис. 5.31. Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов продуктов горения в зависимости от вида кремнеземистого компонента в составе сжигаемой смеси SiO₂-Al

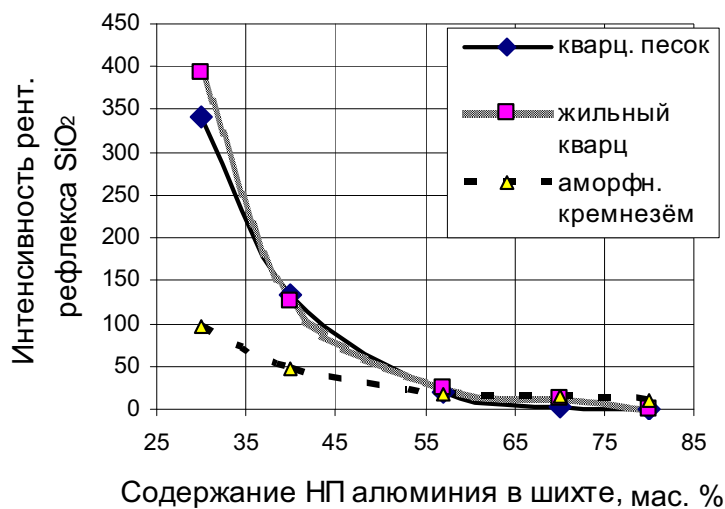


Рис. 5.32. Изменение интенсивности рентгеновских рефлексов SiO_2 в зависимости от компонентного состава сжигаемой смеси $\text{SiO}_2\text{--Al}$ в продуктах горения шихт, содержащих кварцевый песок и жильный кварц – β -кварц, в спеках с аморфным кремнезёмом – кристобалит

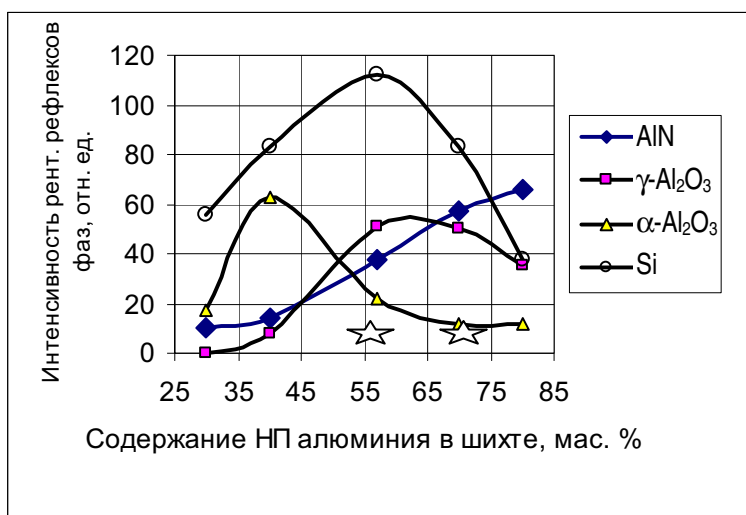


Рис. 5.33. Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов фаз продуктов горения смеси SiO_2 (жильн.)–Al

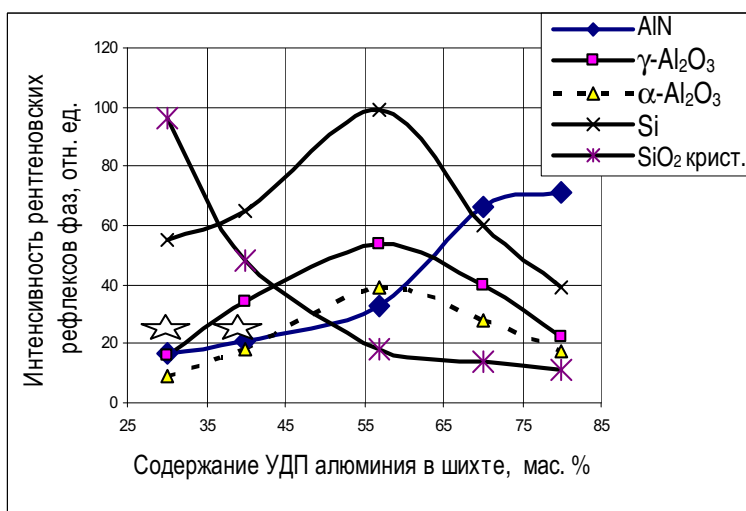
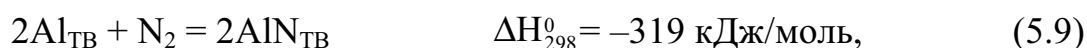
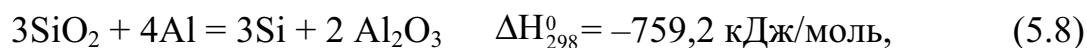
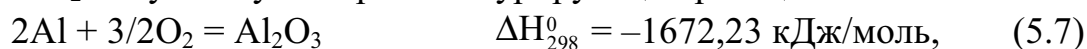


Рис. 5.34. Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов фаз продуктов горения смеси SiO_2 (аморф.)–Al
☆ – муллит

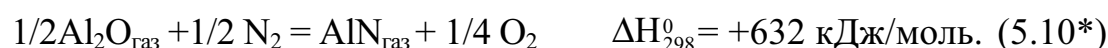
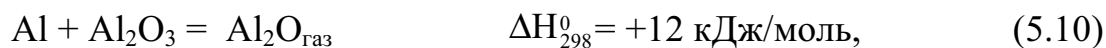
Отдельными точками (звездочки) на рисунках показана интенсивность рефлекса ($d_{40\%} = 0,537$ нм) фазы муллита (рис. 5.33, 5.34), кристаллизация которой становится возможной в смесях с кварцем обоих видов по завершении высокотемпературной стадии (при содержании алюминия в шихте – 70 и 80 мас. %), а в смесях с аморфным кремнеземом, наоборот, при небольшом содержании алюминия в шихте (30–50 мас. %).

Это объясняется тем, что в шихтах с аморфным кремнеземом фактически при всех изученных соотношениях реализуется двухстадийный высокотемпературный процесс.

В целом, анализ составов спеков, по данным РФА и электронной микроскопии, показывает, что алюминий при горении порошков системы $\text{SiO}_2\text{--Al}$ участвует в трех конкурирующих реакциях:



или



Кроме того, параллельно при нагревании смеси проходит процесс плавления ($T_{\text{пл}} = 659$ °С) и испарения алюминия ($\Delta H_{298}^0 = +323$ кДж/моль), плавление металлического кремния ($T_{\text{пл}} = 1451$ °С, $\Delta H_{298}^0 = 50$ кДж/моль) и в смесях с аморфным кремнеземом – процесс кристаллизации SiO_2 . Основным источником теплоты является первый процесс (5.7), в результате реализации которого начинается второй (5.8), влияние которого на тепловой эффект процесса зависит от количества образовавшегося кремния. Сначала вместе с увеличением количества вводимого алюминия и, соответственно, увеличением температуры горения, выход кремния увеличивается. При соотношении металл/неметалл около 53/42 содержание металлического кремния в сжженных композициях максимально. Дальнейшее увеличение количества вводимого алюминия приводит к резкому снижению количества восстанавливаемого кремния и такому же резкому увеличению количества синтезируемого нитрида алюминия. По всей вероятности причина такого изменения не только в уменьшении доли вводимого диоксида кремния, но и в параллельном уменьшении доли эндотермического вклада плавления образующегося металлического кремния в общий тепловой эффект процесса. Возможно, что относительно небольшое количество диоксида кремния в сжигаемой композиции (20–30 мас. %) играет роль дополнительного источника тепла (процесс восстановления экзотермический), а сам процесс восстановления, сопровождающийся образованием нестабильного

оксида алюминия, активирует процесс взаимодействия его с азотом воздуха. Очень важным следствием этого является повышение доли металлического алюминия, участвующего в прямом связывании азота из воздуха. Если при горении чистого электровзрывного металла не более 50 % металла образует нитрид, то в смесях с диоксидом кремния эта доля увеличивается до 64–68 %.

Известно, что в процессах синтеза сжиганием возможно корректирование состава сожженных смесей введением в исходную смесь готового продукта. В данном случае для увеличения выхода нитрида алюминия и фазы муллита в состав шихты были введены оксид алюминия и порошок синтезированного тонкоизмельченного муллита ($d_{cp} = 7,5$ мкм). Данные химического анализа спеков подтверждают сделанный ранее вывод, что для реакции образования нитрида алюминия главным образом необходимо высокое содержание нанодисперсного алюминия в шихте (не менее 50 мас. %), которое обеспечивает двухстадийное горение. Но для процесса кристаллизации $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ необходимо некоторое уменьшение температуры горения.

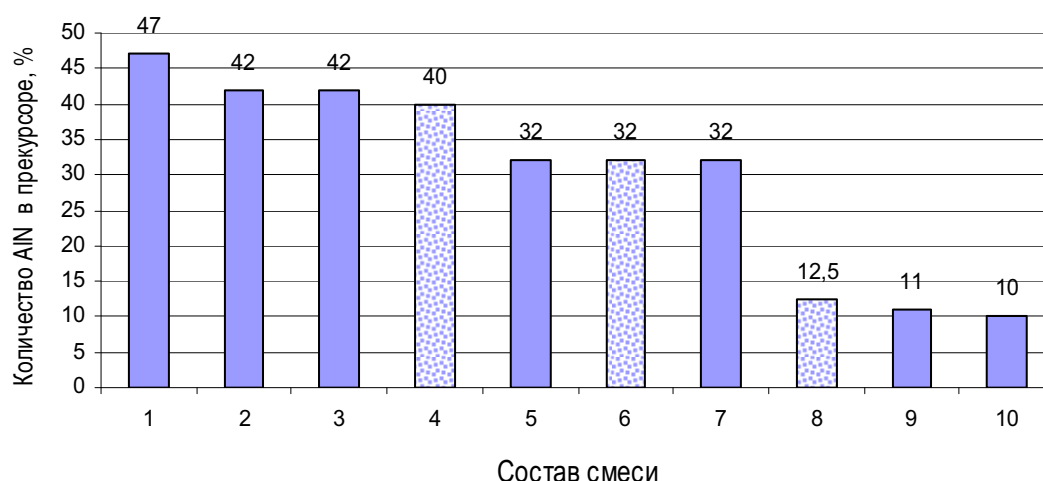


Рис. 5.35. Зависимость количества нитрида алюминия от состава сожженных смесей $SiO_2-Al_2O_3-Al$ -муллит:

- 1 – 100 НП Al; 2 – 42,56 β -кварц–57,44 Al; 3 – 20 $SiO_{2ам}$ –80 Al;
 4 – 40,69 β -кварц 9,31 Al_2O_3 –50 Al–10 муллит (45,5 Al);
 5 – 42,56 $SiO_{2ам}$ –57,44 Al; 6 – 42,56 β -кварц–57,44 Al–10 муллит (52);
 7 – 40,69 β -кварц – 9,31 Al_2O_3 –50Al;
 8 – 36,93 β -кварц–28,07 Al_2O_3 –35Al–10 муллит (32);
 9 – 70 % $SiO_{2ам}$ –30 Al; 10 – 36,93 β -кварц–28,07 Al_2O_3 –35 Al.

(В скобках указано общее содержание алюминия в сложных составах, узором выделены составы, содержащие муллит сверх 100 % в исходном виде)

Кристаллическая фаза муллита регистрируется во всех трех смесях, причем при одинаковом количестве введенной фазы более всего муллита кристаллизуется в составе 4, далее, по уменьшению, в составах 6 и 8. Относительная интенсивность рефлексов муллита на рентгенограммах этих образцов располагается в ряд: 25/20/13 при соотношении количества введенного металла 45,5/52/32 мас. %. Состав 4 в данном случае наиболее оптимален, вероятно по тому, что содержит достаточное количество алюминия (45,5 %) для обеспечения двухстадийного горения и относительно небольшое количество оксида алюминия (9,31 мас. %), обеспечивающее его участие в реакции и не приводящим к инертности системы.

Положительным эффектом от введения готовой фазы муллита оказалось также уменьшение несгоревшего остатка металла. По-видимому, этот эффект объясняется уменьшением теплопроводности системы при введении неметаллических компонентов и увеличении воздухопроницаемости системы, так как вводился более крупнодисперсный компонент по сравнению с металлом. В результате уменьшилась теплоотдача в окружающую среду и окисляемость металла.

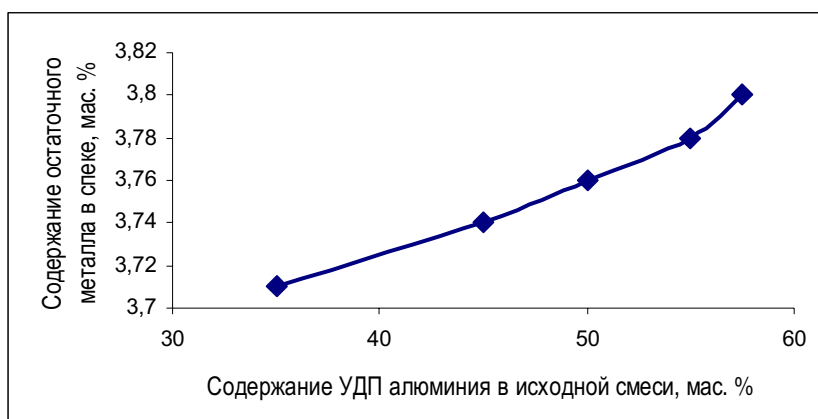


Рис. 5.36. Зависимость количества металлического алюминия в спеке от содержания металла в исходной смеси составов, содержащих β -кварц, Al_2O_3 , Al и муллит 10 %

Горение – весьма энергонапряженный процесс, в результате которого материал претерпевает изменения в химическом составе отдельных фрагментов. Исследование составов спеков было проведено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (приставка фирмы Link к микроскопу JSM-840). В табл. 5.8 представлены данные РФЭС верхней и средней (объемной) части спеков, образующихся при горении алюминия с β -кварц. Добавки концентрируются на поверхно-

сти частиц, как в верхней, так и в средней части спека. Графиками (рис. 5.37–5.38) показана тенденция перераспределения примесей и элементов матрицы составов (кремния и алюминия) в верхней (рис. 5.38) и внутренней (рис. 5.39) части спека. Различия в составах поверхностей частиц сожженных композиций обусловлены, в первую очередь, компонентным составом исходных смесей и градиентом температуры.

Таблица 5.8

Элементный состав спеков порошковой композиции SiO₂ (кварцевый песок)–Al, по данным РФЭС, мас. %

Компонентный состав шихты для сжигания, мас. %	70β-кварц–30Al	42,56β-кварц–57,44 Al	20β-кварц–80Al
Определяемые элементы	Верхняя часть спеков, T _{гор} , содержание элементов, мас. %		
	1550 °C 1350 °C	1870 °C 1570 °C	2010 °C 1670 °C
Al	0,00	15,98	20,92
Si	89,60	69,17	50,04
Ca	0,14	0,00	0,27
K	5,44	11,37	27,28
Fe	4,81	3,48	1,50
	Средняя часть спеков, T _{гор} , содержание элементов, мас. %		
	1290 °C 1180 °C	1340 °C 940 °C	1830 °C 1560 °C
Al	0,00	26,74	76,62
Si	90,76	49,70	14,93
Ca	0,00	1,19	0,00
K	6,83	15,73	0,59
Fe	2,40	6,68	7,87

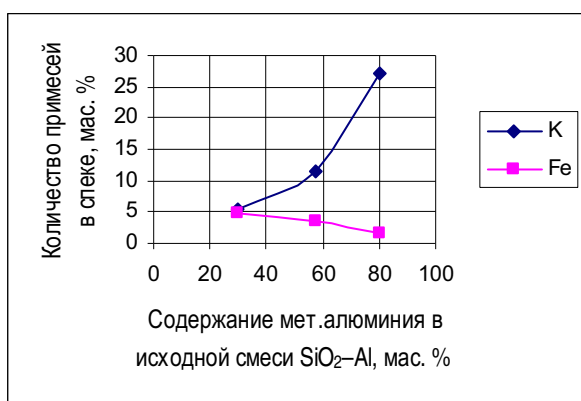


Рис. 5.37. Изменение содержания примесных элементов в верхней части спека сожженной композиции β-кварц–Al в зависимости от компонентного состава исходной смеси

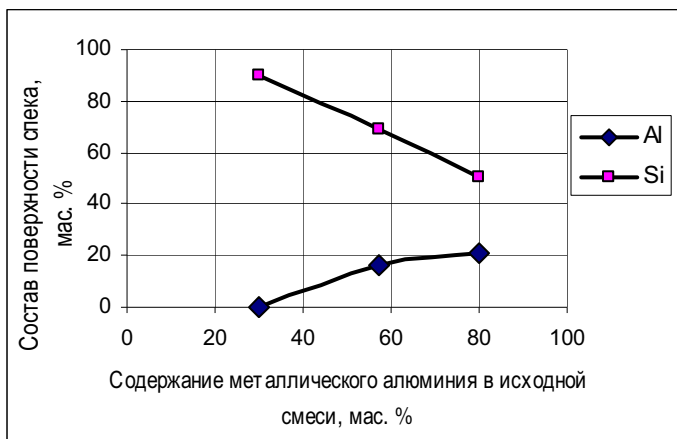


Рис. 5.38. Содержание основных элементов в поверхности стека сожженных композиций β -кварц–Al в зависимости от содержания металлического алюминия в исходной смеси

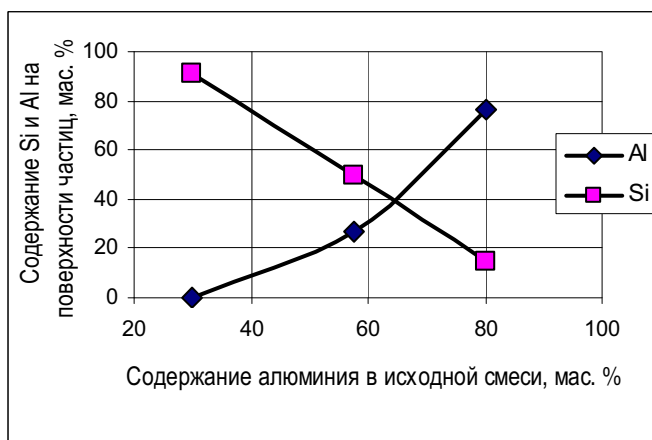


Рис. 5.39. Изменение состава поверхности частиц средней части стека, полученного при горении композиции β -кварц–Al (основные элементы)

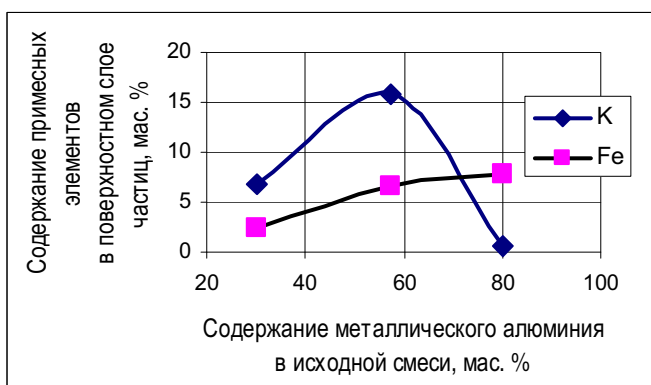


Рис. 5.40. Изменение содержания примесных элементов на поверхности частиц средней части стека, полученного при горении композиции β -кварц–Al (основные элементы)

Тенденция изменения содержания основных элементов (Si и Al) в объеме и верхнем тонком слое стека одинакова и соответствует изменению соотношения металл/оксид в исходной смеси. Но при этом поверхность стека больше оплавлена, чем частицы в объеме, и представляет собой алюмосиликатное стекло, обогащенное кремнием (рис. 5.38, табл. 5.8). Состав частиц в объеме в отношении основных элементов близок к составам шихт (рис. 5.39, табл. 5.8). Примесные элементы в процессе горения мигрируют в оплавленную поверхность частиц, об

этом свидетельствует их повышенное регистрируемое содержание по сравнению с исходным материалом (табл. 5.3, 5.6). При увеличении доли металла в сжигаемой смеси произошло перераспределение содержания примесей щелочных элементов из объема на поверхность спека (рис. 5.37 и 5.40). Катионы железа, изоморфно связанные в кристаллической части, мигрируют в меньшей степени. Для применения в керамических технологиях, видимо, целесообразно избавиться от тонкой оплавленной корочки спека, обогащенной легкоплавкими примесями.

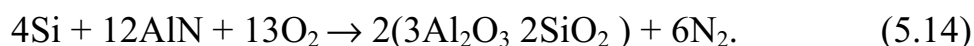
В табл. 5.9 представлены данные рентгенофазового анализа одного из образцов сожженных композиций, подвергнутых дополнительной термообработке на воздухе при 1250 °С в течение 1 часа. Из этих данных следует, что материал, полученный сжиганием, имеет достаточное количество зародышей кристаллической фазы муллита, что приводит к его быстрой кристаллизации при повторном нагреве.

При коротком времени обжига возможно сохранение фазы нитрида в глубине спрессованного образца, хотя при стандартных выдержках в процессе получения керамических материалов (6–10 и более часов) нитрид алюминия окисляется кислородом воздуха и взаимодействует с компонентами шихты. В таком случае имеет место реакционное спекание, упрочняющее также керамический материал.

При термообработке на воздухе в данном составе прошло реакционное взаимодействие металлического кремния и нитрида алюминия, сопряженное с их окислением:



или



Часть вновь образованных оксидов осталась в избытке и образовала вместе с муллитом плотноспеченное керамическое тело.

По результатам изучения процесса синтеза сжиганием $\text{SiO}_2\text{--Al}$ композиций можно сделать следующие выводы:

- продукты взаимодействия в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}$ содержат нитевидные или игольчатые кристаллы AlN , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Si , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;
- образующийся в окислительно-восстановительной реакции с оксидом кремния активный оксид алюминия служит активатором процесса образования нитрида алюминия по реакции с азотом воздуха;

- расплав металлического кремния на поверхности частиц кварца служит местом топохимической реакции оксида алюминия и азот, облегчая тем самым образование зародышей и рост кристаллов AlN;
- в результате процесса горения образуются спеки с частицами оксидно-нитридного состава, состав и структура которых позволяет использовать их в качестве прекурсоров керамических материалов, содержащих муллитовую фазу.

Таблица 5.9

Данные рентгенофазового анализа образца из сожженной смеси состава 50 % β -кварц – 50 % УДП Al после обжига при $T = 1250$ °C, 1 час

2 θ , град	2 θ , град	d, А	I, %	муллит	α -Al ₂ O ₃	β -кварц	кристоб.	AlN
16,4	8,2	5,40486	54	5,40 ₇₀				
17,22	8,61	5,14929	8					
20,81	10,405	4,26838	12			4,25 ₂₅		
21,73	10,865	4,08970	41				4,04 ₁₀₀	
25,56	12,78	3,48491	35		3,48 ₄₅			
25,91	12,955	3,43862	68					
26,2	13,1	3,40122	98	3,39 ₁₀₀				
26,6	13,3	3,35097	44			3,35 ₁₀₀		
28,45	14,225	3,13714	34				3,13 ₆₀	
30,89	15,445	2,89467	23	2,88 ₃₀			2,85 ₈₀	
33,17	16,585	2,70073	43	2,70 ₆₀				2,695 ₁₀₀
35,17	17,585	2,55160	100	2,54 ₇₀	2,55 ₁₀₀			
36,91	18,455	2,43521	16	2,42 ₄₀		2,45 ₁₅	2,48 ₁₀₀	2,49 ₆₀
37,7	18,85	2,38598	25		2,38 ₂₁			2,37 ₈₀
39,22	19,61	2,29694	18	2,28 ₃₀		2,29 ₁₀		
40,76	20,38	2,21364	57	2,20 ₇₀		2,23 ₆		
42,56	21,28	2,12410	20	2,11 ₅₀		2,12 ₉		
43,36	21,68	2,08674	51		2,08 ₆₆			
44,48	22,24	2,03677	4			2,02 ₂		
45,17	22,585	2,00725	13	2,00 ₂₀				
45,57	22,785	1,99055	7			1,97 ₈		
46,8	23,4	1,94107	5				1,93 ₄₀	
47,39	23,695	1,91827	13			1,92 ₄		
47,78	23,89	1,90352	9	1,88 ₄₀			1,87 ₄₀	
49,39	24,695	1,84517	10	1,84 ₄₀				
49,72	24,86	1,83370	7			1,82 ₂₅		1,83 ₂₅

5.1.3. Синтез сжиганием в системе MgO–Al₂O₃–Al

Для изучения возможности синтеза алюмомагнезиальной в процессе горения в качестве исходных материалов, наряду с порошками оксидов магния и алюминия, применялись металлические порошки: порошок магния реактивный марки ХЧ, имеющий характерный размер частиц 200 нм, и электровзрывной нанодисперсный порошок алюминия (среднеповерхностный диаметр частиц 80 нм) [34, 35]. Процесс сжигания оксидно-металлических смесей проводился на воздухе в свободно-насыпанном состоянии, аналогично описанному в разделах 5.1.1 и 5.1.2. Инициирование процесса производилось контактным методом (локальный нагрев нихромовой спиралью). Сжиганию подвергалось три вида смесей, содержащих: I – металлические порошки магния и алюминия, II – оксид алюминия и металлический магний, III – оксид магния и металлический алюминий (табл. 5.10) [35, 36].

Таблица 5.10

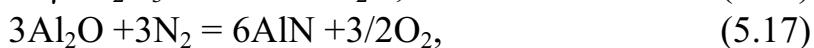
Компонентный состав сжигаемых смесей

Номер состава	Mg-содержащий компонент	Al-содержащий компонент	Содержание компонентов в смеси, мас. %
I	Mg	Al	30,77–69,23
II	Mg	Al ₂ O ₃	19,05–80,95
III	MgO	Al	42,55–57,45

Смеси для сжигания были составлены с учетом стехиометрии алюмомагнезиальной шпинели при условии полного окисления металлов (71,83 % Al₂O₃ и 28,17 % MgO). Горение смесей, содержащих нанодисперсный порошок алюминия, магниевый и магнезиальный компонент, сопровождается двумя визуально хорошо различимыми стадиями распространения термосветовой волны. Общая продолжительность процесса при навеске около 5 г не превышает 30–40 секунд, практически так же, как и при сжигании на воздухе чистого алюминия. При горении нанодисперсного алюминия продуктами первой, низкотемпературной, стадии (до 1000–1200 °С) являются оксидные формы алюминия, второй, высокотемпературной (до 2000–2500 °С), стадии – нитрид и оксинитрид алюминия. В данном исследовании при сжигании смесей, содержащих нанодисперсный порошок алюминия, в отличие от известных ранее данных о горении алюмомагниевого и алюмомагнезиальных композиций [1, 23], в продуктах реакции также регистрируется наличие большого количества нитрида алюминия. Режим самоподдерживающегося высокотемпературного горения позволяет осуществить

рыхлая структура аэрогеля – нанодисперсного порошка алюминия, полученного электрическим взрывом проводника. Его насыпная плотность, как правило, не превышает 300 кг/м^3 , а в некоторых случаях (это зависит от параметров электрического взрыва) приближается к 100 кг/м^3 . В данном эксперименте величина насыпной плотности составляла 183 кг/м^3 . Рыхлая структура обеспечивает низкую теплопроводность и, соответственно, аккумуляцию теплоты в объеме свободнонасыпанного порошкообразного образца. Поэтому воспламенение смесей оксидов с электровзрывным алюминием производилось при комнатной температуре основной массы порошка, в то время как при получении АМШ в режиме СВС для поддержания горения в смесях с грубодисперсным металлом необходим прогрев шихты до температур более $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ [23]. Известно, что существенное влияние на шпинелеобразование оказывает скорость нагрева: количество шпинели при скоростном режиме нагрева в большинстве случаев больше, чем при медленном [18]. Поэтому предполагалось, что проведение процесса в режиме горения, сопровождаемом скоростным подъемом температуры до $1900\text{--}2200 \text{ }^\circ\text{C}$, должно привести к повышению выхода шпинели. На практике выяснилось, что результативность процесса синтеза существенно образом зависит от химической формы компонентов сжигаемых композиций.

По результатам рентгенографических исследований в продуктах сжигания смеси металлических порошков магния и алюминия (состав I) содержатся кристаллические фазы нитрида алюминия, оксида магния, алюмомагнезиальной шпинели (соединения перечислены по мере убывания интенсивности рентгеновских рефлексов). С учетом установленного ранее характера взаимодействия нанодисперсного алюминия с компонентами воздушной среды (раздел 5.1.1) и анализа продуктов сжигания можно предположить, что наиболее важные взаимодействия при горении первого состава протекают по реакциям:

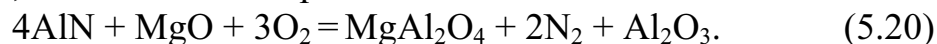


Первые три реакции – слагаемые одного процесса – связывания азота воздуха нанодисперсными частицами электровзрывного алюминия. Как уже говорилось выше, процесс описывается тремя стадиями, так как первичное связывание алюминием азота в присутствии кислорода маловероятно из-за высокой энергии активации. Реакция (5.15) высокоэзотермична, а при реализации реакции (5.16) процесс перехо-

дит в газовую фазу с образованием нитрида алюминия. Наряду с этим в небольшом количестве образуется шпинель из оксидов по реакции:



Вероятно, возможна также реакция:



Гистограмма на рис. 5.41, а демонстрирует соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов кристаллических фаз в образце № 1 после сжигания. При расчете использовались рефлексы: AlN ($d = 2,69$ нм), MgAl_2O_4 ($d = 2,85$ нм), MgO ($d = 2,10$ нм).

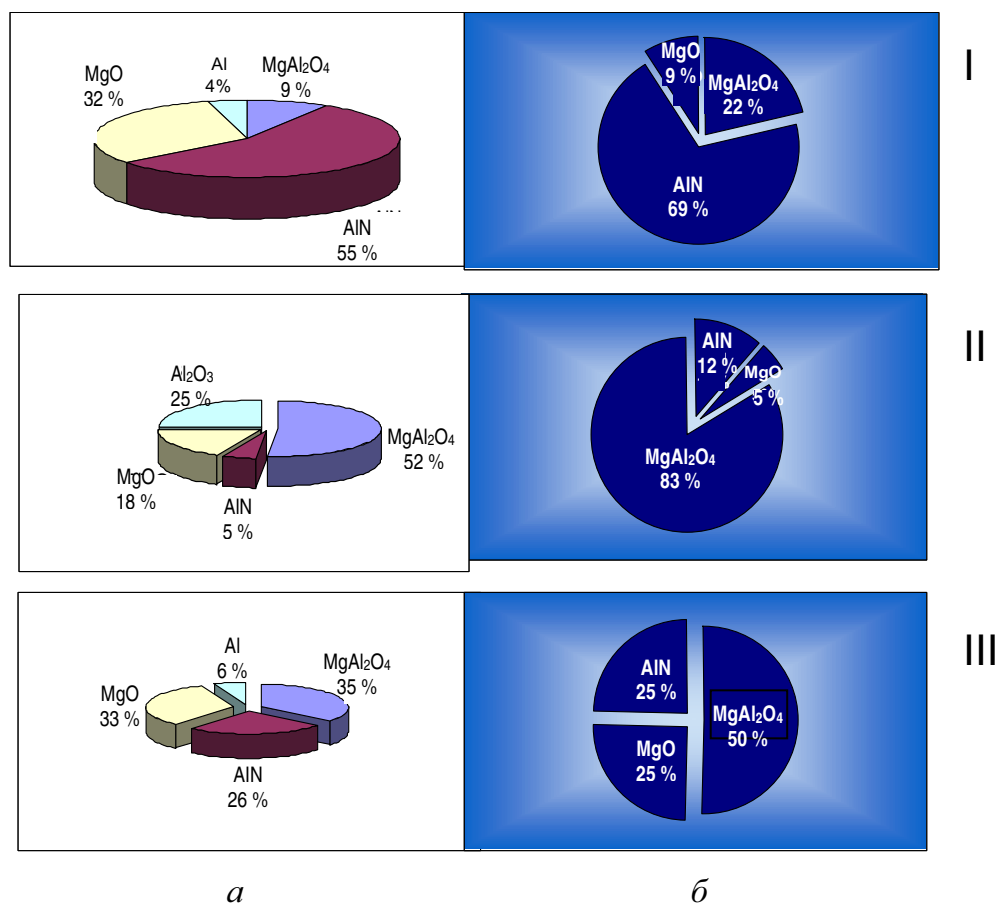


Рис. 5.41. Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов кристаллических фаз в сожженных смесях (а) и в составе горячепрессованной керамики (б) на основе композиций, содержащих в исходном виде:
 I – металлические порошки магния и нанодисперсного алюминия;
 II – оксид алюминия и металлический магний;
 III – оксид магния и металлический нанодисперсный алюминий

Относительно небольшое содержание шпинели в продуктах горения шихт первого состава свидетельствует о том, что реакции (5.19) и (5.20) реализуются весьма ограничено, так как, несмотря на термодина-

мическую нестабильность нитрида алюминия в области температур выше 2170 К, его сохранению в продуктах реакции способствует быстрое протекание процесса горения и охлаждение реакционной зоны. При сжигании композиции из оксида магния и нанодисперсного алюминия (состав III, рис. 5.41, а) значения интенсивностей рентгеновских рефлексов продуктов синтеза располагаются в следующий ряд: нитрид алюминия, оксид магния, алюмомагнезиальная шпинель. Учитывая отличия в собственном рентгеновском рассеянии отдельных веществ, можно сделать вывод о том, что продукты синтеза в данном случае содержат примерно в равном соотношении нитрид алюминия и шпинель.

При этом количество нитрида алюминия практически в два раза ниже, а содержание алюмомагнезиальной шпинели в три раза выше, чем в эксперименте № 1. Спек данного состава имеет наиболее интересную структуру. Частицы в объеме спека представлены длинными волокнами или иглами, плотно облепленными частицами изометрической формы (рис. 5.42). В соответствии с данными РФА, волокнистые образования можно идентифицировать как нитрид алюминия, а мелкие изометрические частицы – как алюмомагнезиальную шпинель.

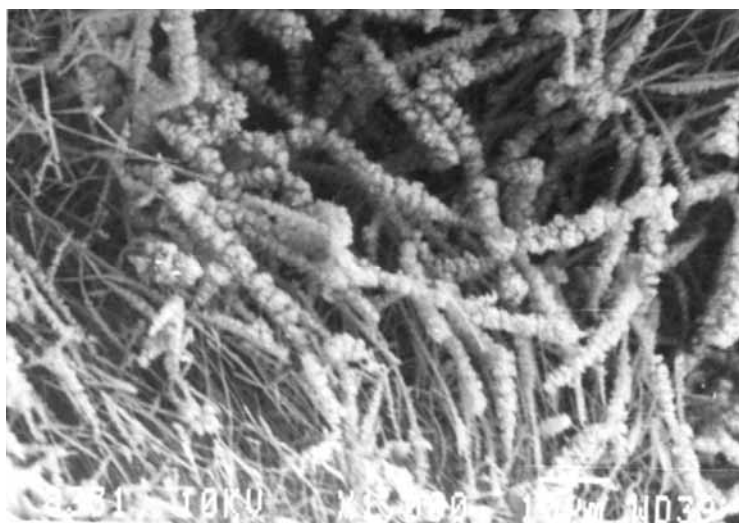


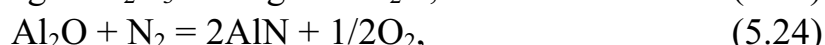
Рис. 5.42. Микроструктура керамического прекурсора, полученного сжиганием смеси Al–MgO, x 1000

Наибольшее количество шпинели образуется при сжигании металлического магния с оксидом алюминия (состав II, рис. 5.41, а, табл. 5.11). Алюмомагнезиальная шпинель в данном эксперименте является практически единственным продуктом синтеза [34]. Кроме рефлексов шпинели, на рентгенограммах фиксируются малоинтенсивные рефлексы непрореагировавшего оксида алюминия и вновь образованного оксида магния. Обращает на себя внимание также факт наличия в продуктах горения этих смесей небольшого количества нитрида алюминия. В отсутствие металлического алюминия в исходной реакционной смеси по-

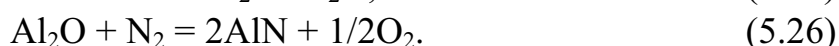
явление этого соединения в продуктах горения может быть следствием последовательных процессов, включающих высокотемпературное восстановление алюминия из оксида металлическим магнием до Al и последующую реакцию в газовой фазе с азотом воздуха. Возможна также реакция вновь образованного металлического алюминия и оксида алюминия с образованием Al₂O, и далее с N₂ до образования AlN.



и



или



Таким образом, несмотря на то, что во всех трех случаях высокотемпературный процесс горения проводится в идентичных условиях, вид, или химическая форма, магний- и алюминийсодержащих компонентов существенным образом отразился на составе продуктов реакции (табл. 5.11).

Таблица 5.11

Основные компоненты сожженных композиций на основе алюминий- и магнийсодержащих соединений

Компонентный состав исходной смеси	Продукты реакции	Абс. интенсивность рент. рефлекса, отн. ед.	Исходные материалы в остатке	Абс. интенсивность рент. рефлекса, отн. ед.
I. Mg–Al	AlN MgO	207 117	Al	7
II. Mg–Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄ MgO AlN	153 61 18	α-Al ₂ O ₃	85
III. MgO–Al	MgAl ₂ O ₄ AlN	155 110	Al MgO	25 138

При горении любой смеси прежде всего проходит процесс окисления. Подразумевается, что наряду с ним должны осуществляться термоактивируемые процессы, такие как синтез алюмомагнезиальной шпинели. Но на практике количество синтезируемой шпинели почти одинаково во втором и третьем составе и практически не образуется

шпинели в составе, содержащем в исходном состоянии только металлы. Отличительной особенностью этого состава является преимущественный синтез нитрида алюминия.

В процессе горения происходит ряд физических процессов, непосредственно влияющих на ход химических превращений. К ним относятся процессы плавления и испарения исходных металлов, а также конденсация, сублимация и кристаллизация продуктов реакции.

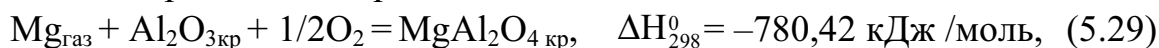
Реакция образования алюмомагнезиальной шпинели из элементов:



Если предположить, что синтез шпинели в первом составе протекает в газовой фазе:



В смеси металлического магния и оксида алюминия (смесь II) может быть реализован процесс:

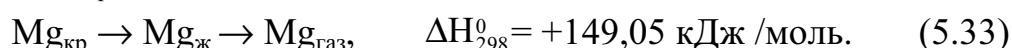
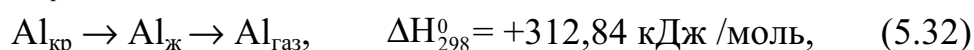
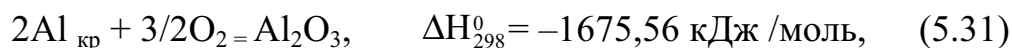


а в составе III синтез возможен по реакции:



то образование шпинели термодинамически более вероятно при горении смеси I, затем III и II. Экспериментальные данные свидетельствуют об обратной закономерности: II > III > I. Причина этого в наличие конкурирующих процессов химического превращения металлов при горении. В шихтах I и III, как и в других составах, содержащих нанодисперсный электровзрывной алюминий, при горении образуется нитрид алюминия. Отличием состава I от исследованных ранее составов с НП алюминия, в том числе и с алюминием без добавок, является практически полное связывание алюминия в нитрид, а не в оксид. Следовательно, в этом процессе присутствует активирующий агент. Этим агентом может являться металлический магний. Процесс горения алюминия в присутствии металлического магния можно представить как последовательность (совокупность) реакций:

- Процесс начинается с горения алюминия, при котором выделяется большое количество тепла, приводящее к плавлению и испарению металлов:

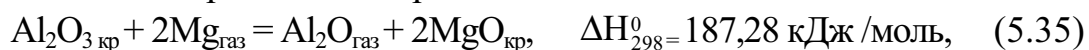


Причем преимущественно испаряется магний, так как температура плавления и испарения магния (651 и 1103 °С) несколько ниже, чем соответствующие температуры алюминия (660 и 2050 °С).

- Металлический магний окисляется с выделением тепла и образованием твердого оксида:

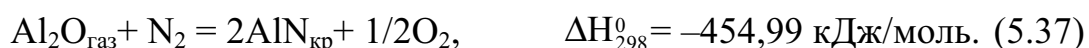


- Дополнительное выделение тепла может стимулировать восстановление образованного ранее оксида алюминия:



В пересчете на 1 моль низшего оксида в последней реакции тепловой эффект равен 278,21 кДж. Оба процесса эндотермические, но первый требует относительно меньших затрат тепла, поэтому имеет большую вероятность.

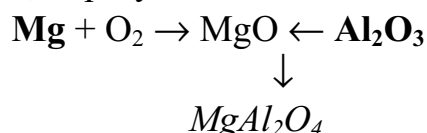
- Реакция в газовой фазе с образованием и кристаллизацией нитрида алюминия:



Реакция нитридообразования в газовой фазе протекает очень быстро по сравнению с твердофазной реакцией шпинелеобразования. Из-за кристаллизации продукта равновесие резко сдвинуто вправо.

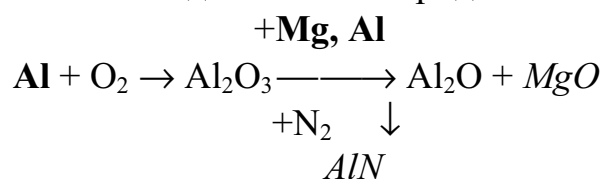
Предлагаемый механизм взаимодействия объясняет причину отсутствия в продуктах реакции состава I шпинели и активирующее действие металлического магния в реакции образования нитрида алюминия при совместном горении металлических порошков. Возможность восстановления магнием оксида алюминия подтверждается наличием небольшого количества нитрида алюминия в продуктах горения смеси II, в исходном составе которого вообще нет алюминия в металлическом виде. Возможность такого восстановления Al_2O_3 до своего низшего оксида вероятно обусловлена особенностями структуры вновь образованного оксида из нанодисперсного алюминия, которая весьма несовершенна, а следовательно, и более реакционно-способна.

Описание схемы химических превращений (механизма взаимодействия) целесообразно начать с состава II, содержащего металлический магний и оксид алюминия. В процессе горения металлический магний (возможно в парах) окисляется и взаимодействует с имеющимся в системе оксидом алюминия, образуя шпинель:

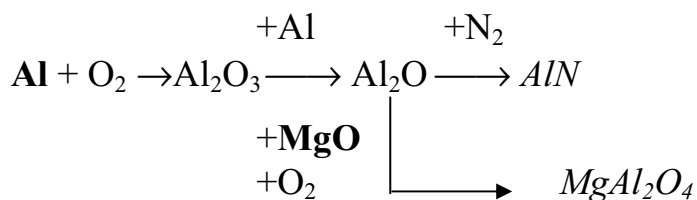


Полужирным шрифтом выделены исходные компоненты, курсивом – продукты реакции.

При горении первого состава, содержащего только металлы в исходном состоянии, эта цепочка превращений прерывается выводом алюминия в виде низшего оксида и затем нитрида:



Превращения третьего состава, содержащего металлический алюминий и оксид магния, ограничены отсутствием дополнительного восстанавливающего реагента – металлического магния. Поэтому процесс формирования нитрида здесь идет в обычном для электровзрывного алюминия объеме (около 50 % металла превращается в нитрид, остальное – в оксид). При этом тепловыделение реакции окисления расходуется также на инициирование реакции синтеза алюмомагнезиальной шпинели:



Образование шпинели возможно в этом составе и путем твердофазового взаимодействия оксидов, но определенно какая-то часть шпинели синтезируется при взаимодействии испаряющегося оксида магния и газообразного Al₂O. Частицы шпинели в этом случае образуются на усах нитрида (рис. 5.42). Таким образом, достигается плотный контакт соединений разного состава в одном материале.

На следующем этапе исследований изучалось поведение сожженных композиций при термообработке в азоте. Среда была выбрана с целью сохранения нитридной составляющей прекурсора. Из сожженных смесей формовались образцы методом горячего прессования [37, 35]. Предварительно отпрессованный образец (P_{уд} = 200 МПа) помещался в печь в графитовой пресс-форме. Подъем температуры до 1550 °С осуществлялся в течение 14 минут. Затем в течение 2 мин изменялось давление от 0 до 45,5 МПа. Выдержка при конечной температуре и давлении составляла 30 мин. В течение всего нагрева поддерживалось нормальное давление азота (1,013×10⁵ МПа).

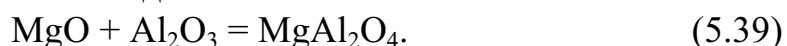
По результатам рентгенофазового анализа в образцах, полученных методом горячего прессования, были идентифицированы кристаллические фазы: MgAl₂O₄, AlN и MgO, рефлекс которых были ярко выражены на рентгенограммах всех составов. Соотно-

шение интенсивностей рентгеновских рефлексов представлено на гистограммах справа (рис. 5.41, б). Сравнение гистограмм сожженных смесей и готового керамического материала на их основе позволяет выявить некоторые особенности фазовой трансформации, происходящей при горячем прессовании.

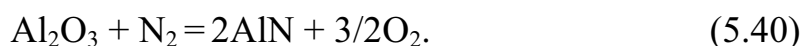
При повторной высокотемпературной обработке (горячее прессование) сожженной смеси металлов (состав I) увеличился в 1,44 раза (на 13 %) рефлекс шпинели, уменьшился в 3,55 раза (на 23 %) главный рентгеновский максимум оксида магния, металлы отсутствуют, а интенсивность рефлекса нитрида алюминия увеличилась до 69 % (на 14 %, или в 1,25 раза). То есть, в данном случае мы можем констатировать развитие процесса химического превращения, активируемого термообработкой в реакционной среде газообразного азота. По-видимому, идет прямое азотирование алюминия:



и образование шпинели из оксидов:



Сравнение данных рентгенофазового анализа образцов, полученных при синтезе и спекании смеси № 2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$), показывает, что при горячем прессовании продолжается реакция синтеза шпинели (увеличение интенсивности пика шпинели на 31 % или в 1,6 раза). Процесс идет за счет уменьшения оксидов магния (на 13 % или в 2,6 раза) и алюминия (с 25 % до 0), рефлексы последнего на рентгенограмме спекленного образца полностью отсутствуют. Одновременно несколько увеличилось содержание нитрида алюминия (на 7 % или в 2,4 раза), возможно за счет обратимо протекающей при высокой температуре реакции:



При высокотемпературном прессовании сожженной смеси оксида магния и металлического алюминия (рис. 5.41, б) оставшийся после горения непрореагировавший алюминий доокисляется оставшимся в порах частиц кислородом и вступает в реакцию с оксидом магния с образованием шпинели. Рефлекс шпинели «вырос» на 15 %, оксида магния – уменьшился на 12 %, нитрида алюминия – остался практически без изменения, металлический алюминий отсутствует. Видимо здесь конкурируют два процесса: образование шпинели и образование нитрида из металла при термообработке в атмосфере азота.

После прессования поверхность таблеток имеет черный цвет. Излом керамики первого состава имеет ровный серо-стальной цвет, гораздо светлее поверхности. Образцы второго и третьего состава на изломе

такие же черные, как и на поверхности. При этом излом второго состава имеет антрацитовый блеск, излом третьего состава – более матовый.

Окраска образцов отражает их разный состав. Серый цвет первого состава характерен для преобладающего в нем нитрида алюминия. Второй образец состоит в основном из весьма твердой алюмомагнезиальной шпинели. Видимо этим и объясняется блеск его излома. Состав третьего образца можно назвать промежуточным: нитридно-шпинельным, поэтому и цвет его черный, но без блеска. Отдельными экспериментами установлено наличие в системах, содержащих углерод и активный электровзрывной алюминий, соединения Al_4C_3 . Возможно, этим и объясняется черный цвет образцов. Механизм этого процесса может быть следующим: при нагревании происходит окисление углерода тонкого поверхностного слоя пресс-формы адсорбированным кислородом и диффузия оксида вглубь прессовки (образцы окрашены не только с поверхности), затем ввиду большой активности электровзрывного металла происходит восстановление углерода и связывание его в карбид. Готовый материал содержит следовые количества углерода или карбида, что окрашивает материал, но не позволяет выявить присутствие углеродсодержащих фаз рентгенографически.

В табл. 5.12 представлены характеристики материалов, полученных горячим прессованием. Прочность при изгибе чистой шпинели обычно лежит в пределах 136–150 МПа. В данном случае наблюдается некоторое снижение этой характеристики при наличии в сжигаемой смеси только металлов (состав I). В образцах этой серии при описанном выше режиме обработки имеется небольшая (до 3 %) закрытая пористость, которая снижает прочность материала, несмотря на наличие в материале армирующих иглообразных кристаллов нитрида алюминия (рис. 5.43).

Таблица 5.12

Свойства образцов керамики, полученных методом горячего прессования сожженных смесей

Составляющие исходной композиции	Характеристика				
	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Микро-твердость, МПа	Трещино-стойкость K_{Ic} , МН/м ^{3/2}	Твердость, по Виккерсу, МПа
Mg–наноAl	3344	282	13 022	4,94	7030
Al ₂ O ₃ –Mg	3650	390	16 480	4,97	11400
наноAl–MgO	3412	363	19 137	6,79	6060

В структуре образцов, содержащих в исходном состоянии оксид магния и электровзрывной алюминий (состав III), также имеется большое количество иглообразных кристаллов AlN, но в данном случае они прочно связаны с кристаллами шпинели и способствуют повышению его прочности. Благодаря армированию, этот материал обладает более высоким сопротивлением распространению трещин.

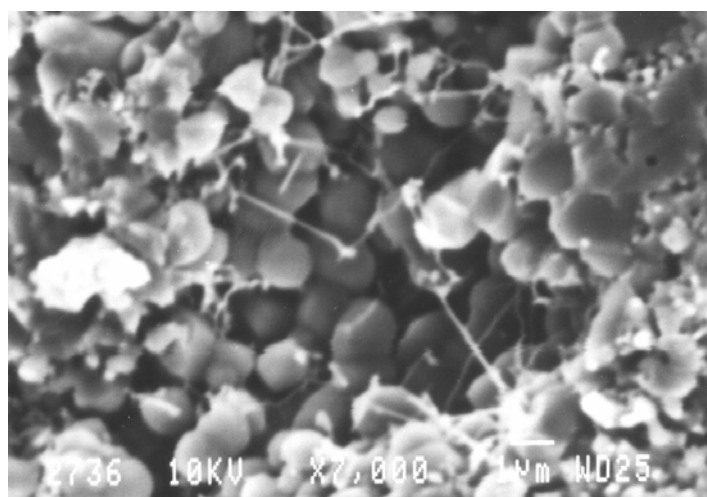


Рис. 5.43. Электронная микрофотография скола горячепрессованной керамики из синтезированной сжигание шихты (состав I – смесь металлов магния и нанодисперсного электровзрывного алюминия), x 7000

Измерение твердости горячепрессованных образцов проводили по стандартной методике на приборе Виккерса при нагрузке 10 кг. Микротвердость замерялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на алмазный индентор 200 г. Различие значений микротвердости в образцах коррелирует с содержанием в них нитрида алюминия. Однако максимальной твердостью, по Виккерсу, обладают образцы, полученные из порошков партии № 2. Высокие значения твердости данных образцов обусловлены более высокой плотностью и меньшей остаточной пористостью. На электронной микрофотографии видно, что материал практически беспористый и имеет относительно более крупные кристаллы, чем в других партиях (рис. 5.44). Среди слагающих кристаллических фаз этого образца (состав II) превалирует алюмомагнезиальная шпинель. Материал обладает наибольшей прочностью при изгибе, но отсутствие в его структуре армирующих волокон снижает трещиностойкость.

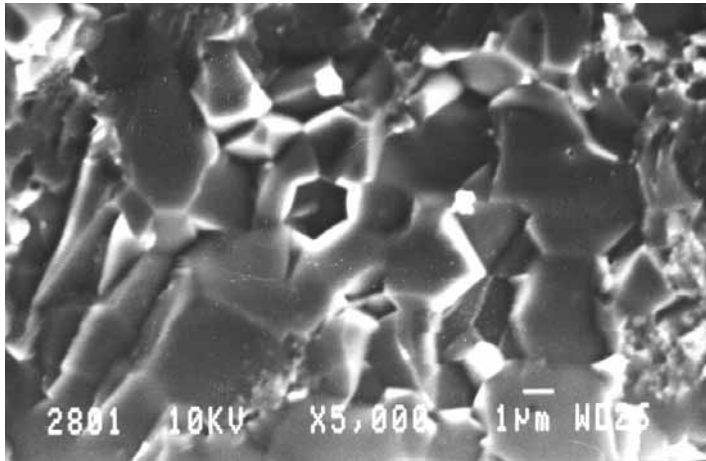


Рис. 5.44. Электронно-микроскопический снимок скола горячепрессованной керамики из сожженной смеси оксида алюминия и магния, x 5000

На микрофотографиях (рис. 5.45 и 5.46) показана поверхность горячепрессованных образцов из сожженных смесей. Образцы, особенно состав III, отличаются высокой однородностью частиц по размеру (средний размер около 0,3 мкм). Возможно, это и определяет высокую твердость и трещиностойкость горячепрессованного материала.

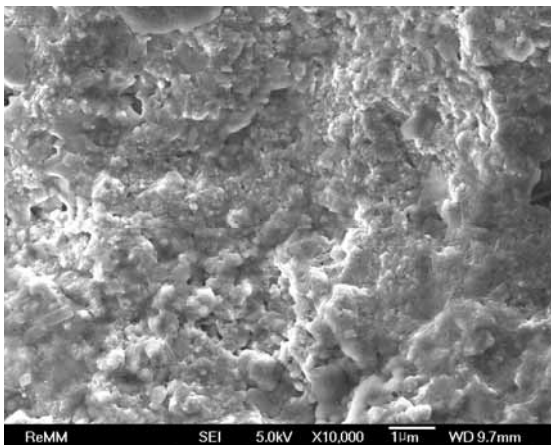


Рис. 5.45. Микрофотография поверхности горячепрессованной керамики из синтезированной сжиганием шихты (состав I – смесь металлов магния и нанодисперсного электровзрывного алюминия), x 10000

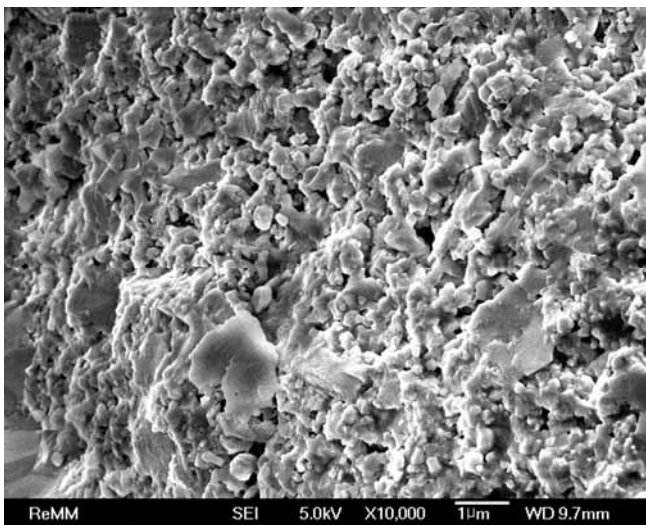


Рис. 5.46. Электронная микрофотография скола горячепрессованной керамики из синтезированной сжигание шихты (состав III – смесь оксида магния и нанодисперсного электровзрывного алюминия), x 10000

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что перспективным с точки зрения получения плотной, прочной и трещиностойкой керамики может быть синтез сжиганием, реализуемый в оксидно-металлических смесях, содержащих нанодисперсный металл электро-взрывного происхождения. При этом необходимо создать условия, способствующие сохранению и закреплению армирующих нитридных волокон в структуре керамического материала.

Дальнейшие исследования продуктов горения показало возможность их применения в качестве добавок активизирующих синтез алюмомагнезиальной шпинели. Экономическая целесообразность последнего процесса обусловлена тем, что оптимальное количество добавки, синтезируемой сжиганием оксидно-металлической смеси, не превышает 1,5 %.

5.1.4. Исследование продуктов горения в трехкомпонентной системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

В трехкомпонентной системе оксидов $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ особо важное значение в качестве керамического материала имеет соединение кордиерит – $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Традиционно для активирования синтеза и спекания кордиерита применяются различные модифицирующие примеси, в том числе оксиды переходных металлов, фторсодержащие соединения, оксиды щелочных элементов [38–44]. Каждый из перечисленных модификаторов имеет свои достоинства и свою сферу применения. Особое преимущество, по-видимому, имеют добавки-активаторы, увеличивающие диффузионную подвижность компонентов шихты за счет снижения вязкости расплава и увеличения его смачивающей способности, но не снижающие термическую стойкость материалов путем расширения интервала спекания в низкотемпературную область. К таким добавкам можно отнести фторид алюминия [42] и бесщелочные стекла кордиеритового или близкого к нему состава. При высокотемпературных процессах горения шихт, содержащих минеральный компонент, вполне возможно образование в качестве продукта частично остеклованных частиц необходимого химического состава. По нашему предположению, порошки из таких спеков при введении их в керамические шихты будут способствовать увеличению реакционной способности компонентов.

Для синтеза прекурсоров кордиерит-нитридного состава сжиганием минерально-металлических смесей применялись как оксидные компоненты (Al_2O_3 , $AlO(OH)$, SiO_2 , MgO), так и природные минералы (табл. 5.13) [29, 30, 45].

Среднеповерхностный диаметр частиц применяемого в исследовании нанодисперсного порошка алюминия составлял 100 нм, удельная площадь поверхности 10–16 м²/г. Насыпная плотность порошка – 183 кг/м³, рентгеновская – 2690 кг/м³. Используемый в работе оксид магния имел насыпную плотность 270 кг/м³, пикнометрическую – 3508 кг/м³.

Таблица 5.13

Химический состав применяемых сырьевых компонентов

Компонент	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	R ₂ O	MgO	Δm _{пр}
Глина «Арышевская»	69,50	18,36	1,53	2,10	1,35	0,20	6,76
Каолин «Просьяновский»	47,55	37,91	0,30	0,07	0,24	0,43	13,07
Каолин месторожд. «Журавл. лог»	48,71	35,51	0,69	0,32	0,42	0,71	13,50
Тальк «Онотский»	59,78	1,02	1,59	0,50	–	32,04	5,07
Кварцевый песок	98,51	0,46	0,16	0,75	0,21	–	0,80

Средний размер частиц MgO – 3,7 мкм. Оксид алюминия (α -Al₂O₃) вибромолотый с насыпной плотностью 923 кг/м³ (пикнометрическая плотность 3700 кг/м³), средний размер частиц – 5,6 мкм. Дисперсность составляющих минеральных смесей находилась в тех же пределах: средний размер частиц глины – 5,2 мкм, талька – 3,8 мкм, оксида кремния – 10,3 мкм.

Смеси массой не менее 10 г (для приближения условий горения к адиабатическим) сжигались в свободнонасыпанном состоянии с неограниченным доступом воздуха. Синтезированные спеки подвергали измельчению и анализу на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М.

Алюминий вводился в шихты для сжигания в металлическом виде и в виде оксидов. Анализ спеков, полученных в результате сжигания нанодисперсного порошка алюминия без добавок, показал, что 48–50 мас. % металла превращается в нитрид, поэтому при расчете составов, обозначенных точками на диаграмме (рис. 5.47), условно считали, что только половина алюминия окисляется до Al₂O₃ и входит в состав реакционной

смеси. Как видно из рисунка, составы оксидно-металлических смесей были выбраны с учетом постоянства соотношения MgO/SiO_2 . Содержание металлического алюминия и, соответственно, оксида алюминия менялось. Таким образом, общим для всех шихтовых смесей является то, что они были рассчитаны как смеси стехиометрического кордиерита и некоторого количества избыточного алюминия или его оксида.

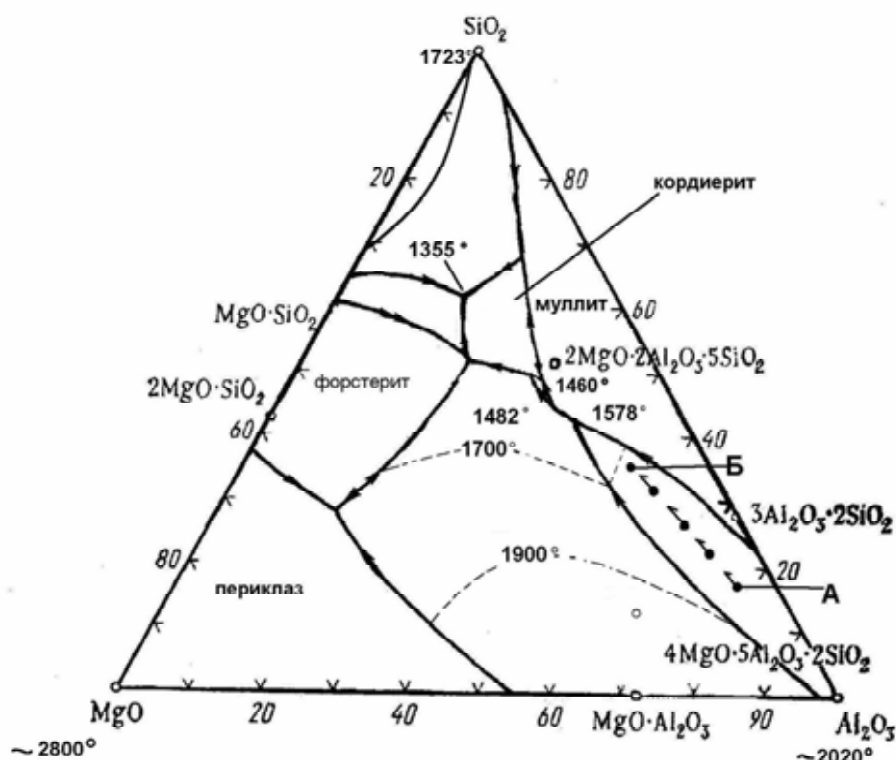


Рис. 5.47. Диаграмма состояния $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, по Осборну и Муэну, с нанесенными точками сжигаемых составов (от А до Б)

Как показали предварительные исследования, при сжигании шихт, традиционно применяемых для синтеза кордиерита, в смеси с нанодispersным порошком алюминия, максимум образования новой фазы приходится на область массовых соотношений шихта/металл 60/40–70/30 [45]. Поэтому наибольшее внимание в работе уделено изучению составов, содержащих до 35 мас. % НП алюминия в исходном виде. Горение свободно насыпанных порошковых смесей инициировалось импульсом тока, пропущенного по нихромовой спирали. Замеры температур горения были произведены на приборном комплексе [46]. Температура горения фиксировалась с помощью оптического пирометра и вольфрам-ре-

ниевой термопары ВР-5/20, размещенной в различных частях образца, насыпанного в виде конуса. На рис. 5.48 приведены термограммы горения чистого нанодисперсного алюминия (кривая 1) и смесей, содержащих 30 % металла, а остальное – смеси оксидов $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (кривая 2) или минералов (кривая 3) в стехиометрии кордиерита ($MgO - 13,7; Al_2O_3 - 34,9; SiO_2 - 51,4$ мас. %).

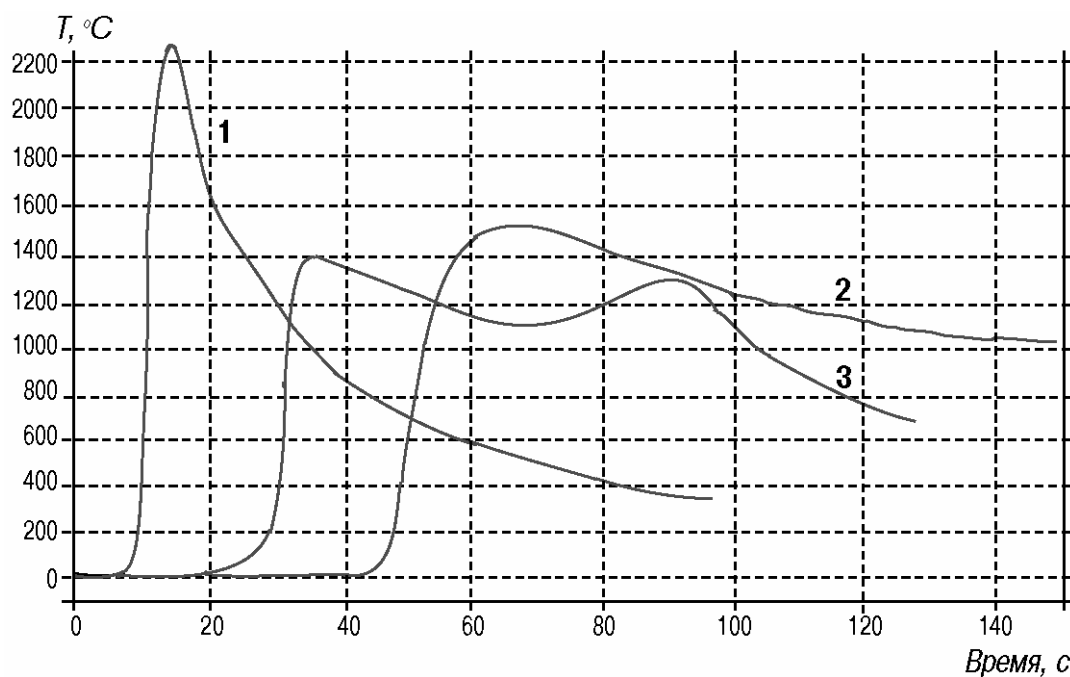


Рис. 5.48. Термограммы горения оксидно-металлических смесей:
1 – НП алюминия; 2 – оксиды в стехиометрии кордиерита (70 мас. %) – Al (30 мас. %); 3 – минеральная смесь (70 мас. %) – Al (30 мас. %)

Экспериментально установленный предел воспламенения соответствует содержанию алюминия в смеси – 30 мас. %. При переходе от НП алюминия без добавок к составам с его минимально возможным для горения содержанием максимальная температура горения смесей снижалась от 2245 °C до 1543 °C (смеси с оксидами) и 1392 °C (смеси на основе минералов).

Регистрация температуры горения минерально-металлических шихт свидетельствует о том, что максимальная температура, развивающаяся в смесях с чистыми оксидами, на 150 градусов выше, чем в смесях с природными минералами. Этот эффект частично может быть объяснен отличиями в теплофизических характеристиках природных

минералов и чистых оксидов. Но более вероятной причиной наблюдаемой разности максимальных температур является образование эвтектического расплава в богатых примесями природных компонентах. Изменение температуры этих составов несколько неравномерное, что объясняется затруднением доступа кислорода к оплавленным участкам спека. Оплавленные фрагменты хорошо видны на электронномикроскопических снимках. Снижение температуры горения, по сравнению с НП алюминия без добавок, в первом случае (оксидная шихта) на 700 °С, во втором (минеральная шихта) – на 850 °С непосредственно связано с составом продуктов реакции.

Нанопорошок алюминия без примесей оксидов горит в две стадии с образованием нитрида алюминия игольчато-волокнистого строения. На рис. 5.49 и в табл. 5.14 приведены данные о характере процесса горения и содержании нитрида в спеках данной трехкомпонентной системы. Наблюдение процесса горения показывает, что его интенсивность зависит, в первую очередь, от соотношения металл/неметалл в исходной шихте. Эта зависимость выражается в наличии или отсутствии второй, высокотемпературной, стадии, изменении интервала от начала горения до «старта» этой стадии и общего времени горения, сопровождающегося ярким свечением. При одностадийном горении (составы I–III) наблюдается равномерное свечение во всем объеме порошка, при двухстадийном – вторая волна более яркого свечения следует за первой, начинаясь практически из точки инициирования процесса, иногда образуется факел, затем свечение затухает. В условиях проведения эксперимента разбавление нанодисперсного металла оксидными и минеральными компонентами ведет к запаздыванию «старта» второй, высокотемпературной, стадии горения от 10 (НП алюминия без примесей) до 63 секунд (30 % НП алюминия в смеси) и увеличению общего времени протекания процесса.

Как показало изучение химического состава спеков, снижение величины соотношения металл/неметалл ведет одновременно к уменьшению степени превращения алюминий → нитрида алюминия. Спекы после сжигания оксидных составов имеют светло-серый цвет, рыхлые и легко измельчаются.

Таблица 5.14

*Характеристики процесса горения и содержание в спеках
продуктов горения ультрадисперсного алюминия*

Шифр и компонентный состав сжигае- мой смеси	Содержание НП алюминия в шихте, мас. %	Кол-во стадий горения	Время старта второй ста- дии/общее вре- мя горения, с	Содержание нитрида в спе- ке/степень пре- вращения алю- миний →нитрид, %	Количество остаточного НП Al/его доля относи- тельно вве- денного, %
0 Al	100	2	10/55	48,1/48,1	16,5/16,5
1 глина–тальк– AlO(OH)–Al	35	1	–/242	5,0/14,3	3,6/14,0
2 глина–тальк–Al	30	1	–/243	5,0/16,7	4,7/15,8
3 глина–тальк–Al	35	1	58* /220	10,0/ 28,6	3,7/12,3
4 MgO–β-кварц–Al 5 % кордиерита	33,25	2	45/95	10,8/34,1	7,4/21,0
5 MgO–β-кварц–Al 10 % кордиерита	31,5	2	50/100	10,2/30,1	6,7/21,0
6 MgO–β-кварц–Al	35	2	40/90	14,3/40,7	3,7/10,6
7 глина–тальк– Al(OH) ₃ –Al	35	1	58* /220	10,1/28,6	3,6/11,9

*Примечание: * – слабовыраженное зарождение второй, высокотемпературной, стадии горения.*

При горении смесей, содержащих природные компоненты – глины и тальки, получают несколько более темные (из-за наличия примесей железа) и плотные, но также легкоразрушающиеся спеки.

Данные визуального наблюдения и химический анализ спеков подтверждают выводы, сделанные по результатам фоторегистрации температуры горения: несмотря на близость составов сжигаемых шихт по содержанию исходного металлического алюминия (табл. 5.14, образцы 1–6), наблюдаются существенные различия как в характере процесса горения, так и в составе продуктов (рис. 5.49). Теплота, выделяемая при

горении алюминия в первых трех составах поглощается минеральными компонентами и расходуется на их видоизменение (дегидратация, полиморфное превращение, синтез более сложных соединений). Поэтому выход нитрида алюминия в этих образцах гораздо ниже, чем в составах 4–6, состоящих из тугоплавких оксидов.

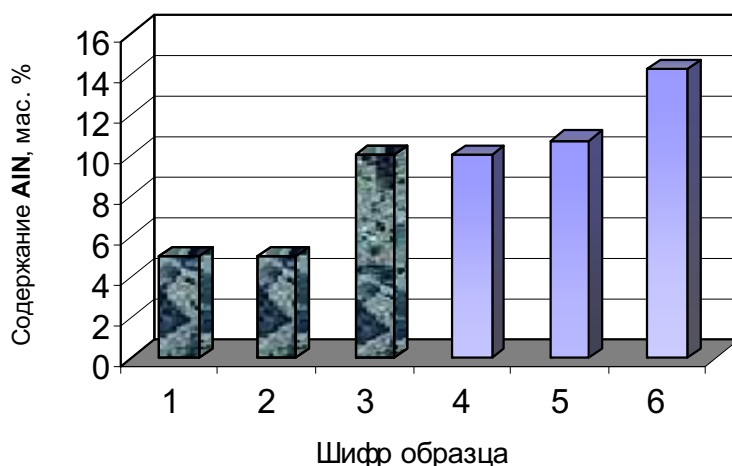


Рис. 5.49. Зависимость выхода нитрида алюминия от исходного состава сожженных смесей, мас. %: 1 – 65,0 (глина–тальк– $AlO(OH)$), 35 Al; 2 – 32,2 глины; 37,8 тальк; 30,0 Al; 3 – 29,9 глины; 35,1 тальк; 35,0 Al; 4 – 51,3 β -кварц; 13,7 MgO; 35Al и 5 % кордиерита сверх 100 % (33 % металла в общей массе исходной смеси); 5 – 35Al; 51,3 β -кварц; 13,7 MgO; 10 % кордиерита сверх 100 % (32 % металла в общей массе исходной смеси); 6 – 35 Al %; 51,3 β -кварц; 13,7 MgO

Значительное содержание нитрида алюминия в составах с глино-тальковой составляющей наблюдается лишь при увеличении содержания алюминия в шихте до 50 мас. %. В этом случае игольчатые кристаллы нитрида пронизывают частицы оксидно-минеральной матрицы (рис. 5.50 а, б), т. е. наблюдается эффект самоармирования частиц прекурсора.

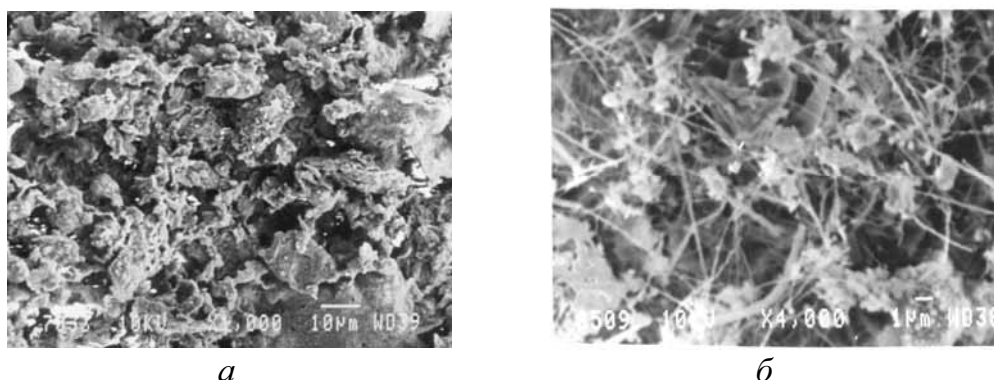


Рис. 5.50. Электронно-микроскопические снимки продуктов горения минерально-металлических смесей, содержащих 30 мас. % (а) и 70 мас. % (б) наноалюминия

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (приставка фирмы Link к сканирующему электронному микроскопу JSM-840), в процессе горения минерально-металлических смесей происходит не только изменение их фазового состава, но и перераспределение элементов примесей в объеме отдельных частиц (табл. 5.15). В составе поверхности спёка, образовавшегося при горении нанодисперсного порошка алюминия и чистых оксидов по сравнению с составом поверхности спека смесей, содержащих минералы, относительно больше оксида алюминия, образующегося при горения из металла. На поверхности спеков минеральнометаллических смесей (30–35 % алюминия в шихте для сжигания) соотношение компонентов соответствует составу силикатного стекла (до 90 % оксида кремния).

Таблица 5.15

Элементный состав поверхности частиц спеков, полученных сжиганием шихт в стехиометрии кордиерита с НП алюминия, по данным РФЭС

Компонентный состав шихты для сжигания, мас. %	№ п/п	Определяемые элементы, мас. %				
		Al	Si	K	Fe	Ca
MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ – 70 Al – 30	1	16,11	79,87	0,02	4,00	–
	2	20,86	75,08	0,01	4,07	–
	3	33,96	62,56	0,01	3,48	–
	4	42,94	54,14	0,01	2,92	–
Глина–тальк–Al (OH) ₃ – 70 Al – 30	1	1,06	86,75	7,18	4,46	0,55
	2	12,00	76,52	7,06	3,33	1,09
	3	29,19	59,97	6,97	3,25	0,62
	4	31,14	59,17	6,46	3,21	0,02

В то же время в средней части спека содержание оксидов соответствует заданному составу. В данном случае (табл. 5.15) просканирован срез верхней тонкой оплавленной части спека с интервалом 1 мкм в направлении от середины спека к его поверхности. Состав средней (основной) части спека по основным компонентам (SiO₂ и Al₂O₃) в большей мере соответствует составам в четвертых строках таблицы. Поверхность спеков, как минеральных, так и оксидных композиций, обогащается оксидом кремния, в котором растворяются примесные катионы (железо, кальций и щелочные элементы).

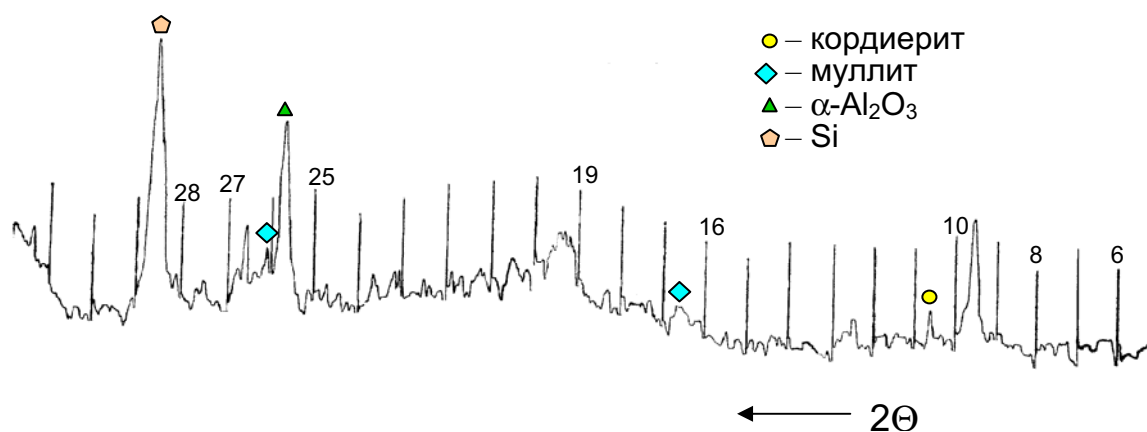


Рис. 5.51. Рентгенограмма сожженной смеси минералов с НП алюминия (70 % смеси глина–тальк– $AlO(OH)$ в стехиометрии кордиерита: 30 % металлического алюминия)

Содержание примесей в исходном сырье значительно ниже, следовательно имеет место их концентрирование на поверхности спеков. В более легкоплавких композициях из природных компонентов эта тенденция выражена сильнее. При необходимости средняя основная часть спека может быть легко отделена от верхней, загрязненной, корочки (рис. 5.52, в), например, для использования в качестве добавки-активатора твердофазового синтеза.

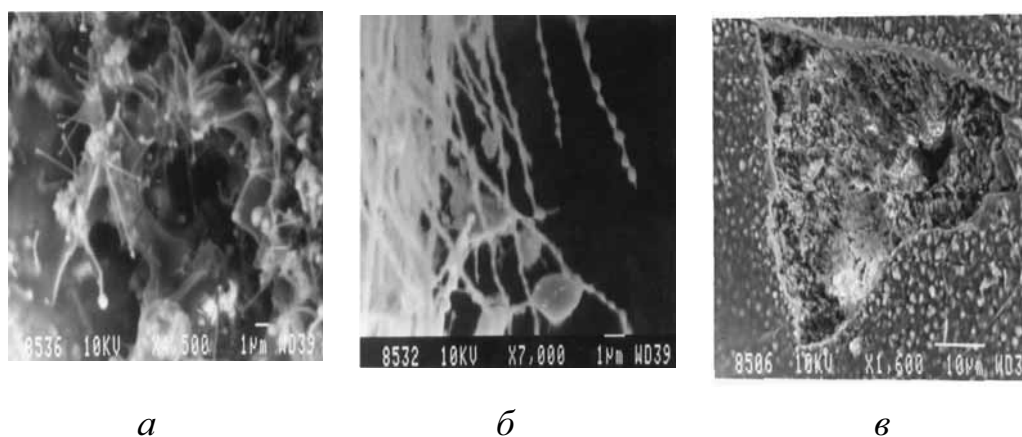


Рис. 5.52. Микрофотографии фрагментов порошковых спеков, полученных в результате сжигания оксидно-металлических композиций (а, б) и смесей природных минералов с нанопорошком алюминия (в) в соотношении 50/50 (а, б) и 30/70 (в)

На электронных снимках спеков металломинеральных составов (рис. 5.52 а, б) отчетливо фиксируется некоторая часть стекловидных образований. Анализ оксидного состава спека после вычитания нитридной составляющей показывает, что состав стекла близок к кордье-

ритовому, обогащенному глиноземом. Стекло кордиеритового состава при варке его из талькокаолиновых шихт традиционным способом образуется при температуре 1500–1520 °С и при последующей термообработке кристаллизуется при 900–1350 °С [42]. На рентгенограммах сожженных смесей рефлексы кордиерита ещё слабо выражены (рис. 5.51). Температурные условия и короткое время проведения процесса не способствуют формированию его кристаллической формы. Однако в объеме спеков образуется достаточное количество зародышей новой фазы, что приводит к быстрой кристаллизации кордиерита при последующем нагреве спека на воздухе (рис. 5.53).

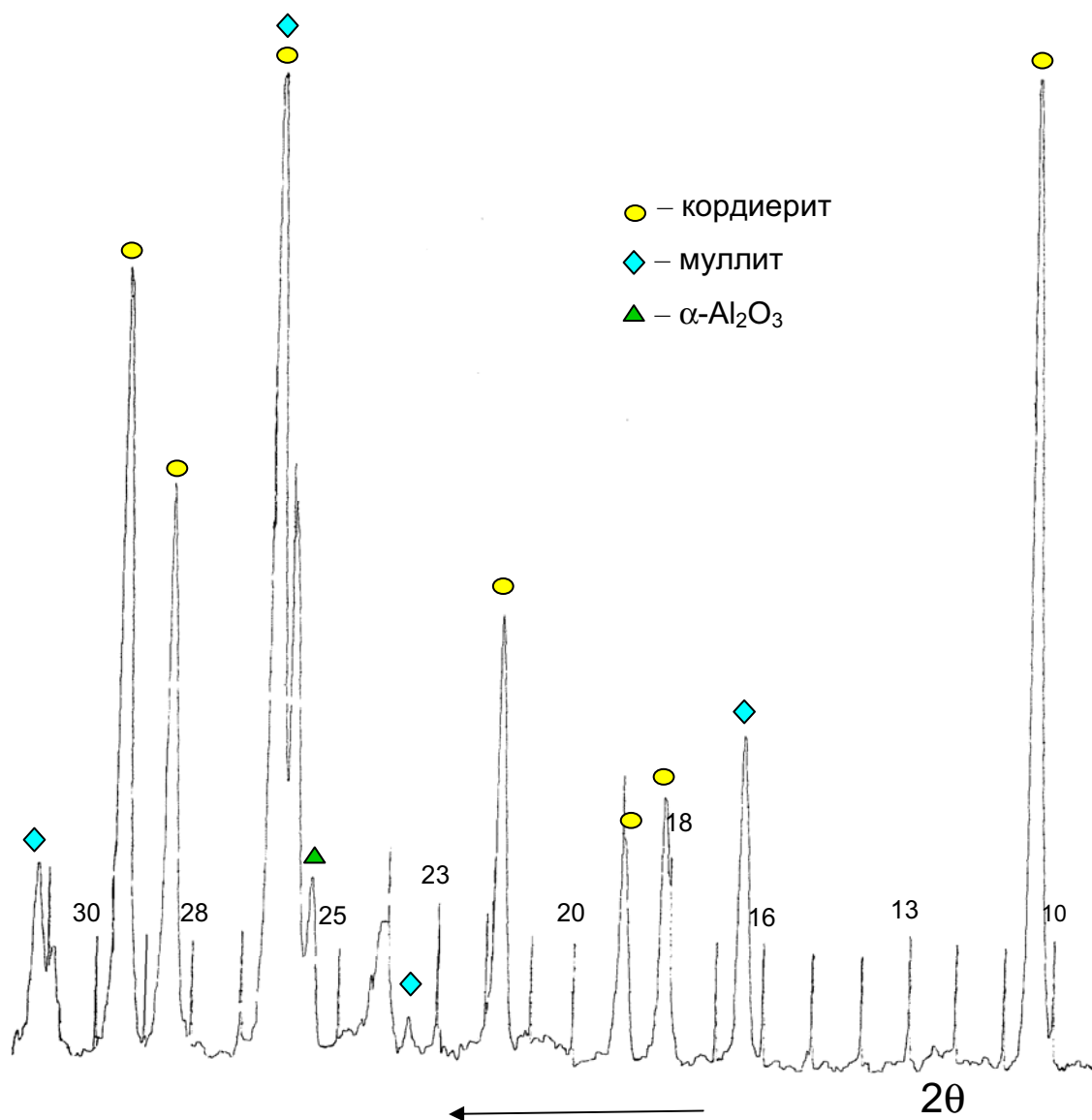


Рис. 5.53. Рентгенограмма сожженной смеси минералов с нанодисперсным алюминием (70 % смеси каолин «Просьяновский»–тальк– Al_2O_3 в стехиометрии кордиерита и 30 % НП алюминия) после нагрева на воздухе до 1250 °С

Состав порошков, полученных сжиганием, достаточно сложен и зависит в первую очередь от состава шихты. При сжигании металломинеральной шихты, содержащей глину, тальк и НП алюминия, образуется полиминеральный состав, содержащий фазы кордиерита, муллита, нитрида алюминия, оксида алюминия, кварца, кремния (рис. 5.54, состав I).

В стадии горения вероятно протекание следующих реакций:

- *образование оксида и нитрида алюминия*

$$2Al + 3/2O_2 \rightarrow Al_2O_3, \quad (5.41)$$

$$Al_2O_3 + 4Al \rightarrow 3Al_2O, \quad (5.42)$$

$$Al_2O + N_2 \rightarrow 2AlN + 1/2 O_2; \quad (5.43)$$
- *дегидратация каолина и синтез «первичного» муллита*

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O, \quad (5.44)$$

каолинит
метакаолинит

$$3(Al_2O_3 + 2SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2; \quad (5.45)$$

муллит
- *дегидратация талька и синтез кордиерита*

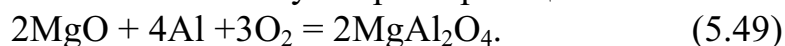
$$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \rightarrow 3MgO \cdot 4SiO_2 + H_2O, \quad (5.46)$$

$$4(3MgO \cdot 4SiO_2) + 7(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 5Al_2O_3 \rightarrow 6(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2); \quad (5.47)$$

кордиерит
- *восстановление кремния*

$$3SiO_2 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si. \quad (5.48)$$

При сжигании смесей, содержащих в качестве глинистой составляющей обогащенные каолины, практически не происходит образования металлического кремния. Причиной этого является отсутствие в таких шихтах свободного кварца. Восстановление небольшой части кварца до металлического кремния наблюдается в оксидно-металлических шихтах и в шихтах с весьма запесоченной каолинитовой глиной. Последующая термообработка на воздухе приводит к окислению кремния до SiO_2 (рис. 5.54, образцы 1 и 4). Кроме того, особенностью процесса сжигания изучаемых металломинеральных смесей является образование в отдельных составах алюмомагнезиальной шпинели. Ранее была показана возможность получения $MgAl_2O_4$ при горении смеси оксида магния с нанодисперсным алюминием. В данном случае при сжигании трехкомпонентных смесей ($MgO-SiO_2-Al$) также образуется некоторое количество шпинели по суммарной реакции:



Интересно, что фаза шпинели фиксируется не только в продуктах сгорания оксидно-металлических смесей, но и, в несколько меньшем количестве, в продуктах сжигания металломинеральных композиций.

В таких смесях нет свободного оксида магния, поэтому возможность образования шпинели может быть объяснена кристаллизацией её из расплава, образующегося при высоких температурах горения. Металломинеральные композиции качественно отличались друг от друга только глинистой составляющей. Закономерно, что фаза шпинели фиксируется в тех составах, в которых глина или каолин содержат относительно более высокое количество примесей-плавней (рис. 5.54, образцы 3 и 4). Образование алюмомагнезиальной шпинели, наряду с кордиеритом и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, регистрируется также при горении бинарной смеси тальк–алюминий при содержании металла в шихте от 40 до 70 %. Поэтому, можно предположить, что при температурах горения, превышающих $1450\text{ }^\circ\text{C}$, в смесях, содержащих тальк, может проходить синтез шпинели по суммарной реакции между окисленным алюминием и дегидратированным тальком:

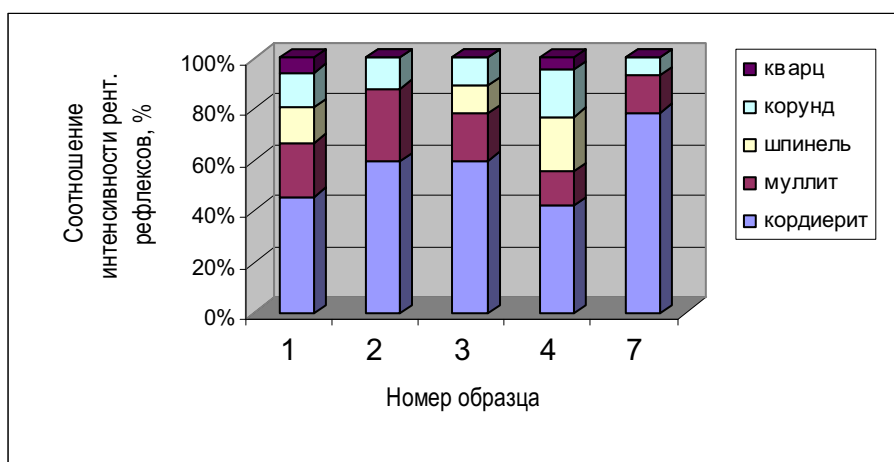
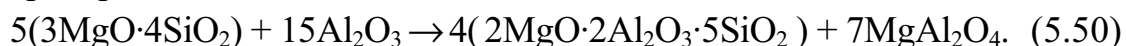


Рис. 5.54. Фазовый состав керамических материалов, полученных спеканием на воздухе ($1250\text{ }^\circ\text{C}$, 1 час) предварительно сожженных шихт, содержащих 30 % ультрадисперсного алюминия и 70 % смеси в стехиометрии кордиерита: 1 – из оксидов; 2 – на основе каолина «Просьяновский»; 3 – на основе каолина «Журавлиный лог»; 4 – на основе глины «Арышевская», 7 – смесь глина–тальк– $\text{Al}(\text{OH})_3$

Присутствие расплава, по-видимому, облегчает взаимодействие. Муллит в металломинеральных смесях является промежуточным продуктом, аналогично традиционному процессу синтеза кордиерита из глино-тальковых шихт. Согласно данным РФА (рис. 5.55), интенсивность рентгеновских рефлексов муллита находится в обратной зависимости по

отношению к интенсивности рефлексов кордиерита. Следует заметить также, что синтезируемый кордиерит в условиях горения может оказаться в области термодинамической неустойчивости. Известно, что при температуре выше 1440 °С, он инконгруэнтно плавится с образованием муллита и магнезиального расплава [47]. При проведении процесса горения оксидсодержащих составов температура 1470–1500 °С. Это способствует оплавлению образовавшихся кристаллов кордиерита.

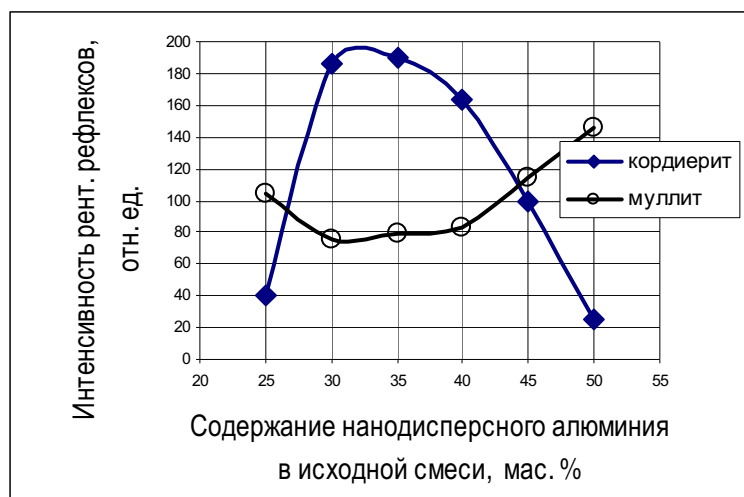


Рис. 5.55. Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов кордиерита и муллита после горения от содержания нанодисперсного алюминия в исходном составе порошковых композиций глина–тальк– $Al(OH)_3$ (в стехиометрии кордиерита) – Al

В связи с этим составы оксидно-металлических шихт были скорректированы для снижения температуры горения. Кроме оксидов магния и кремния в эти составы был введен тонкоизмельченный бой готовой кордиеритовой керамики со средним размером частиц 10 мкм и $Al(OH)_3$. В результате разбавления сжигаемой композиции произошло некоторое замедление начала второй, высокотемпературной, стадии горения, увеличение общего времени взаимодействия с ярким свечением (табл. 5.14). Температура горения снизилась в пределах до 1390 °С. Рентгенографически фиксируется перераспределение соотношения кристаллических фаз шпинели и кордиерита. Наиболее интенсивная кристаллизация фазы кордиерита отмечается при горении составов, содержащих в минеральной части глинистый компонент, тальк и гидроксид алюминия (рис. 5.54, состав 7). При одинаковом соотношении (65/35) минералы/металл в этой композиции содержится температуропонижающий, но

не плавкий компонент – $\text{Al}(\text{OH})_3$. Оксид, образующийся при разложении гиббсита, более активен, чем любой другой, введенный в шихту в виде готовой кристаллической формы, и дает большее снижение температуры по сравнению с бемитом.

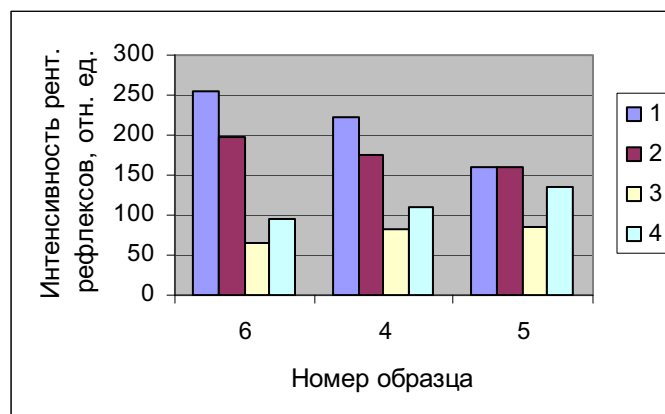


Рис. 5.56. Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов кристаллических фаз алюмомагнезиальной шпинели (1, 2) и кордиерита (3, 4) в сожженных смесях (1 и 3) и после спекания на воздухе при 1250 °С (2 и 3). Составы, мас. %:
 6 – 13,7 MgO–51,3 SiO₂–35,0 Al;
 4 – 13,7 MgO–51,3 SiO₂–35,0 Al–5,0 кордиерит;
 5 – 13,7 MgO–51,3 SiO₂–35 % Al–10,0 кордиерит

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при выборе минеральных компонентов для синтеза кордиерита путем горения следует отдавать предпочтение глинистым минералам, содержащим наименьшее количество плавней, и наиболее реакционно-способным гидроксидам алюминия.

Сохранение и увеличение выхода кристаллической фазы нитрида алюминия лучшим образом достигается при спекании в атмосфере азота. Синтезированные сжиганием составы были подвергнуты термообработке в среде азота с предварительным формованием образцов и в условиях горячего прессования. После сжигания наиболее сложным фазовым составом характеризуются металломинеральные композиции на основе тугоплавких глин, более простым – на основе оксидов и каолинов. Пример изменения фазового состава композиции каолин месторождения «Журавлиный лог» – тальк «Онотский» – алюминий в зависимости от стадии термообработки показан на рис. 5.57.

Термообработка стабилизирует фазовый состав сожженного материала и приводит к уплотнению его структуры за счет диффузионного и

реакционного спекания. При этом количество фаз сокращается с семи до пяти (рис. 5.57 а, б). Образцы после горячего прессования в азоте имеют практически такой же состав, как и после обжига прессовок в атмосфере N_2 .

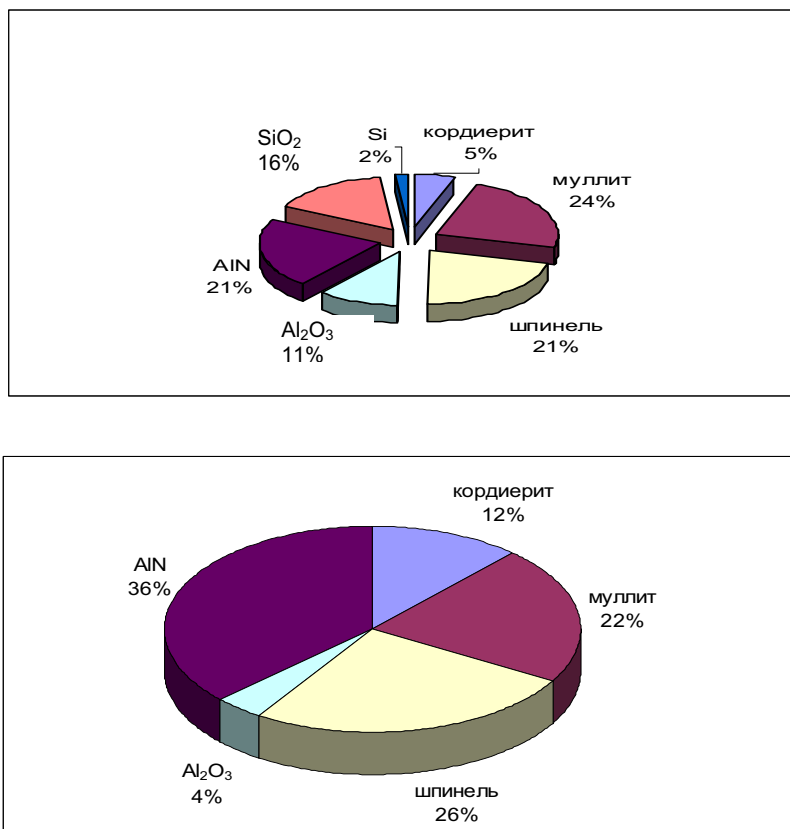


Рис. 5.57. Соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов основных кристаллических фаз после сжигания (а) и последующего спекания в азоте (б) при 1200 °С состава каолин «Журавлиный лог» – тальк «Онотский» + 50 % нанодисперсного алюминия

Сравнение представленных данных (рис. 5.55, 5.56 и рис. 5.57) свидетельствует о том, что термообработка в азоте в меньшей степени способствует формированию оксидного каркаса структуры, чем обжиг на воздухе, но сохраняет её нитридную составляющую.

Таким образом, при горении алюмоминеральных смесей протекают два параллельных и, в некоторой степени, взаимозависимых процесса. Первый, энерговыделяющий, процесс – так называемая химическая печка – взаимодействие алюминия с компонентами воздушной среды. Результатом этого процесса является образование двух основных продуктов – оксида и нитрида алюминия (при горении ультрадисперсного порошка алюминия без добавок – практически в равных долях). Вторым

процесс, сопряженный с первым, протекает благодаря тепловыделению «химической печки». Продуктами этого процесса в изученной системе являются синтезированные соединения (кордиерит, муллит, шпинель, кремний) и стекло кордиеритового состава, обогащенное оксидом алюминия. Количественное соотношение синтезируемых фаз нелинейно изменяется в зависимости от содержания алюминия в сжигаемых шихтах. Устойчивое образование нитрида алюминия обеспечивается при содержании нанодисперсного порошка алюминия в шихте не менее 50 мас. %, так как в этом случае реализуется высокотемпературное двухстадийное горение. Нижняя граница возможности горения металломинеральных шихт определяется содержанием металла около 30 мас. %. В интервале 30–35 % НП Al содержание волокнистых упрочняющих фаз AlN ещё достаточно невелико: 5–7 мас. %, при увеличении содержания металла в шихте от 35 до 80 % проведение процесса в режиме горения позволяет получить прекурсор с 16–42 мас. % нитрида.

Керамические порошки, полученные в режиме горения, могут быть использованы в качестве самостоятельного сырья для твердой, износостойкой керамики, используемой, например, для изготовления обрабатывающего инструмента и пар трения. В настоящее время, пока производство нанодисперсных порошков электрическим взрывом проводника не достигло ещё больших объемов, такие порошки с успехом могут применяться как активаторы спекания и синтеза.

5.2. Продукты горения нанопорошка алюминия в технологии оксидных соединений системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

5.2.1. Активирование синтеза сложных оксидов добавками сожженных смесей

Быстропротекающий процесс горения металл-оксидных смесей позволяет практически без дополнительного нагрева в очень короткий промежуток времени получить прекурсор керамического материала, содержащего в своем составе необходимые кристаллические фазы сложных оксидных соединений. Непосредственно после завершения процесса горения в явнокристаллическом виде регистрируется фаза шпинели. Два других соединения – муллит и кордиерит – на рентгенограммах имеют слабовыраженные пики, но при последующем нагреве до температур 1200 и 1250 °C оба соединения быстро кристаллизуются, что позволяет сделать вывод о наличии в сгоревших композициях большого числа зародышей новых кристаллических фаз. Продукты сгорания в виде активирующих добавок были применены для синтеза алюмомagneзиальной

шпинели, кордиерита и муллита. Твердофазовый синтез сложных соединений ($MgAl_2O_4$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) осуществлялся в шихтах на основе оксидов и природных силикатных материалов. Компонентный состав шихт представлен в табл. 5.16. Содержание всех компонентов рассчитано с учетом стехиометрического состава синтезируемых соединений, в том числе учитывается окисление металлов при сжигании металл-оксидных смесей. Синтез проводился на воздухе термообработкой в печах с силитовыми и хромит-лантановыми нагревателями. Результат синтеза оценивался по данным рентгенофазового анализа. Поскольку фазовый и химический состав добавок, синтезируемых в стадии горения сложен, то далее в тексте они обозначены по их исходному компонентному составу.

Таблица 5.16

Компонентный состав шихт для синтеза сложных оксидных соединений, активируемых добавками сгоревших металл-оксидных смесей

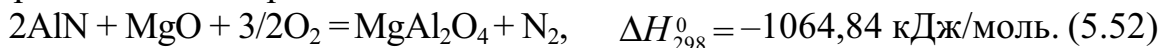
Синтезируемое соединение	Основные компоненты шихты, их массовое соотношение	Компонентный состав шихты для получения добавки сжиганием, массовое соотношение	Количество добавки сожженной смеси, мас. %
$MgAl_2O_4$	$MgO-Al_2O_3$ 28,17–71,83	$MgO-Al$ 42,55–57,45	1–10
		$Mg-Al$ 30,77–69,23	1–10
		$Mg-Al_2O_3$ 19,05–80,95	1–10
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$Al_2O_3-SiO_2$ 71,83–28,17	$\beta-SiO_2-Al$ 42,56–57,44	1–5
		SiO_2 аморф. – Al 42,56–57,44	1–5
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	тальк – 38,05 глина – 32,42 $AlO(OH)$ – 29,53	65 тальк–глина– $AlO(OH)$ 35 Al	1–5
	MgO – 13,70 Al_2O_3 – 34,93 $\beta-SiO_2$ – 51,37		1–5

Выбор активирующих добавок был обусловлен содержанием в них синтезируемого соединения. Наиболее простым составом отличаются исходные шихты и активирующие добавки сожженных смесей, применяемые в работе для синтеза **алюмомагнезиальной шпинели**.

В этом случае имелась возможность выяснения влияния компонентного состава добавок, а именно наличия нитридной составляющей, на эффективность их действия. Благодаря применению на стадии получения двух сгорающих металлов (Al и Mg), добавки в данном случае различались по содержанию нитрида алюминия и шпинели. Если содержание $MgAl_2O_3$ в них увеличивалось в ряду исходных составов $Al-Mg \rightarrow Al-MgO \rightarrow Mg-Al_2O_3$ (10; 38 и 56 %, соответственно), то количество нитрида алюминия изменялось прямо противоположно: $Al-Mg > Al-MgO > Mg-Al_2O_3$ (50; 27 и 3 %). Данные рентгенографии (рис. 58–61) свидетельствуют о том, что все три добавки активируют синтез шпинели, но степень влияния на процесс зависит от их компонентного состава. Добавка с исходным сжигаемым составом $Mg-Al_2O_3$, имеющая наибольшее количество шпинели и практически не содержащая нитрида, согласно принципу Данкова, активирует синтез фазы шпинели. Зависимости интенсивности рентгеновских рефлексов от содержания этой добавки, как и других при синтезе шпинели, имеют экстремальный характер. Вместе с тем, до 1400 °С активность добавки, содержащей в основном кристаллическую фазу шпинели, несколько ниже, чем добавок, в состав которых входит нитрид алюминия (рис. 58, 59). Очевидно, что в шихтах с добавками, содержащими AlN, наряду с реакцией твердофазового синтеза из оксидов:



проходит так же реакционное взаимодействие:



При низких температурах последняя реакция термодинамически более вероятна. Сочетание формообразующей кристаллической ($MgAl_2O_4$) и реакционно-образующей (AlN) составляющей повышает эффективность действия активирующих добавок. Поэтому ряд эффективности добавок сожженных смесей в процессе синтеза шпинели, составленный из компонентных составов их шихт (перед стадией горения), выглядит так: $Al-MgO > Al-Mg > Mg-Al_2O_3$, то есть наиболее эффективна добавка, представляющая собой после сжигания смесь нитрида и шпинели, менее активны – нитридно-оксидный и шпинельно-оксидный составы.

При повышении температуры обжига до 1350–1400 °С происходит изменение соотношения активности добавок. Усиливается кристаллизация синтезируемой фазы в шихтах с добавкой $Mg-Al_2O_3$, менее активной становится добавка $Al-Mg$. К концу обжига (1600 °С) это выражено наиболее четко (рис. 5.60, 5.61). Наиболее эффективно активи-

вирует синтез шпинели при всех температурах обжига добавка, содержащая в комплексе кристаллы нитрида алюминия и алюмомагнезиальной шпинели (Al–MgO).

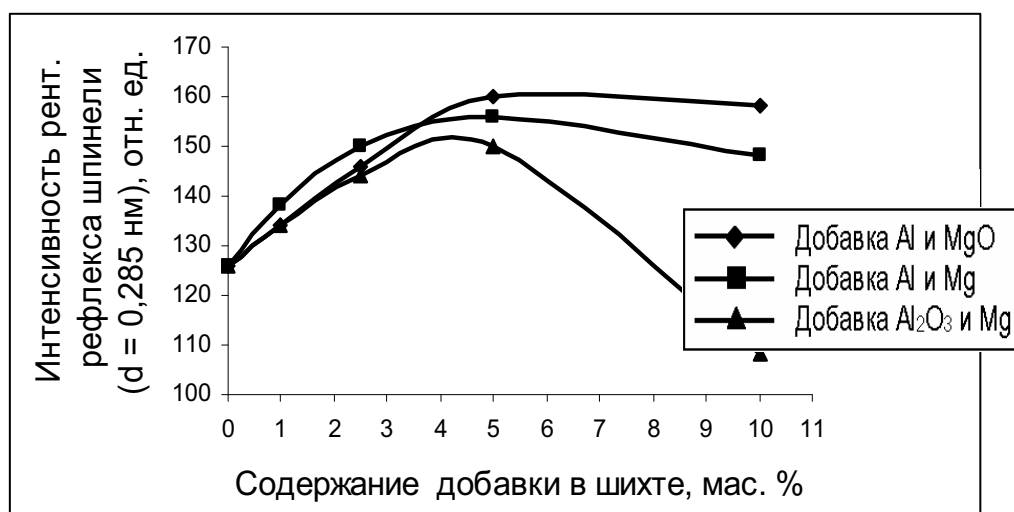


Рис. 5.58. Зависимость интенсивности пика синтезируемой алюмомагнезиальной шпинели ($d = 0,285$ нм) от количества добавки при 1250 °C

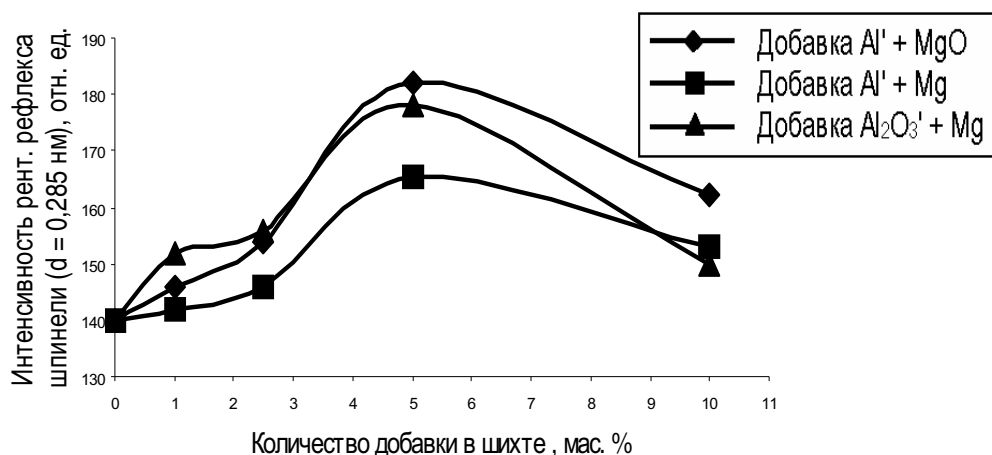


Рис. 5.59. Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса алюмомагнезиальной шпинели ($d = 0,285$ нм) от количества добавки при 1300 °C

Изменение относительной активности добавок можно объяснить изменениями в их составе при нагревании. Как было показано ранее, нитрид алюминия, образующийся при горении НП алюминия, при последующем нагревании на воздухе начинает окисляться по реакции



По результатам термографии процесс окисления полностью завершается к 1100 °С. Добавка, исходного состава Al–Mg, изначально содержащая наибольшее количество нитридной фазы, становится менее активной, чем добавка Mg–Al₂O₃, вносящая наибольшее число центров кристаллизации новой фазы. Из чего можно сделать вывод, что немаловажное значение в активирующем действии добавок имеет возможность реакционного взаимодействия нитридной составляющей добавки с оксидами шихты.

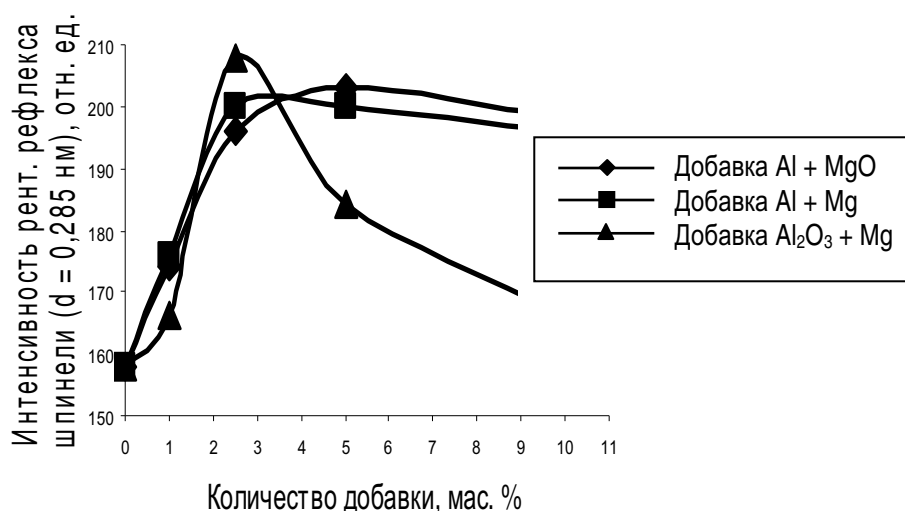


Рис. 5.60. Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса шпинели ($d = 0,285$ нм) от количества добавки при 1400 °С

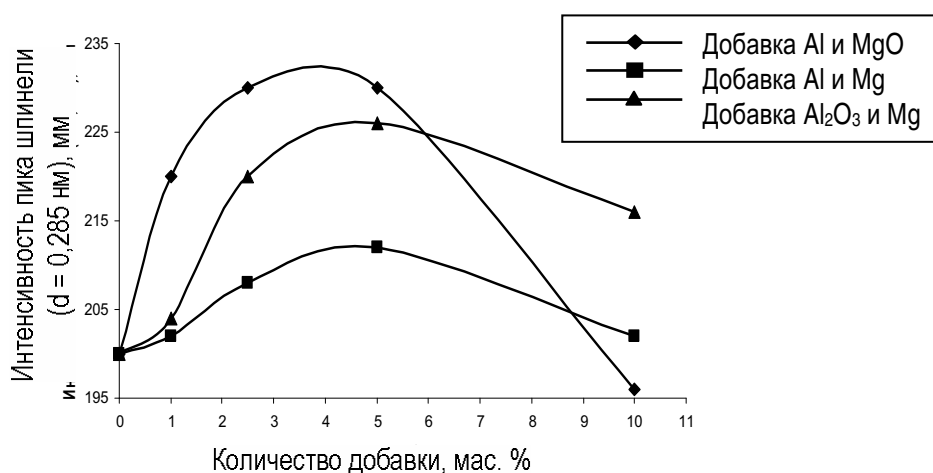


Рис. 5.61. Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса шпинели ($d = 0,285$ нм) от количества добавки при 1600 °С

Далее, на рис. 5.62–5.64 приведены данные, характеризующие влияние добавок сожженных смесей на синтез алюмомагнезиальной шпинели во всем диапазоне температур. Замер интенсивности рентгеновских рефлексов шпинели показывает, что при повышении температуры выход шпинели увеличивается как для образцов с добавками, так и для образцов без добавок. Введение всех добавок активизирует процесс. Вместе с тем, имеется определенный количественный оптимум, выше которого введение добавок нецелесообразно. В большинстве случаев, оптимальное количество добавки 2,5–5 %. Вероятно, большее количество введенной добавки препятствует взаимной диффузии реагирующих компонентов, в том числе из-за образования дополнительной пористости вследствие газовой выделению.

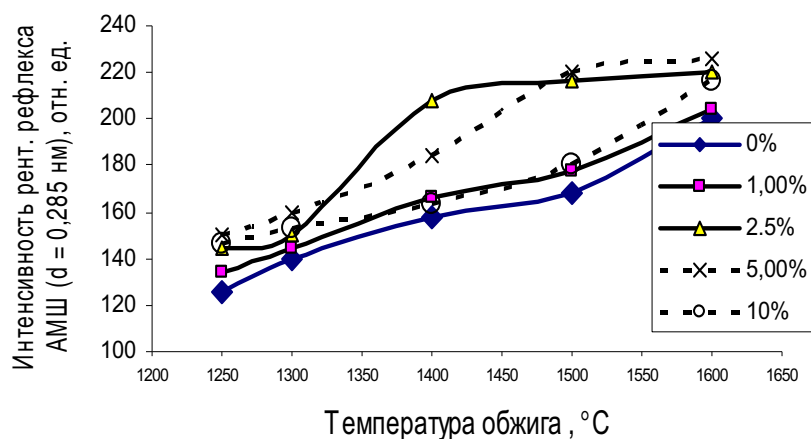


Рис. 5.62. Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса синтезируемой фазы шпинели от количества добавки сожженной смеси $Mg-Al_2O_3$ и температуры

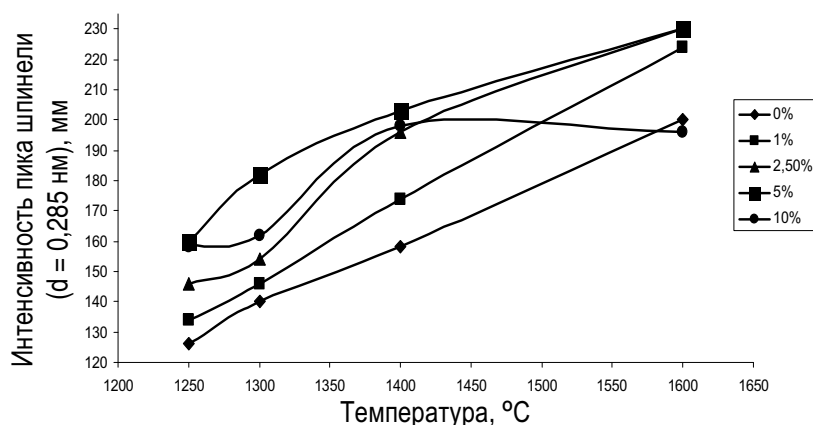


Рис. 5.63. Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса синтезируемой фазы шпинели от количества добавки сожженной смеси $Al-MgO$ и температуры

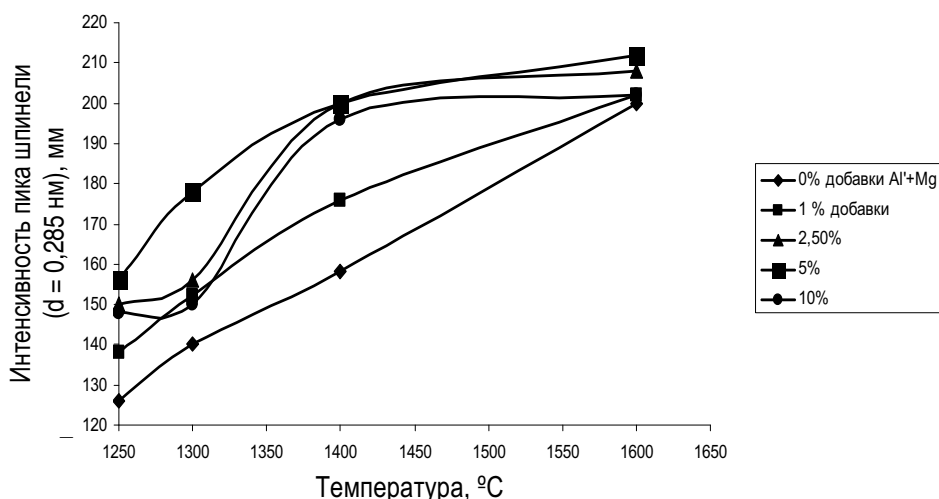


Рис. 5.64. Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса синтезируемой фазы шпинели от количества добавки сожженной смеси Al–Mg и температуры

Поскольку введение добавок под шифром Al–MgO и Mg–Al₂O₃, содержащих кристаллическую фазу MgAl₂O₄, аналогично введению готовой синтезированной из оксидов шпинели, было целесообразно провести сравнение эффективности действия добавок, синтезированных сжиганием и традиционным путем. Поэтому параллельно был проведен эксперимент с введением в шихту тонкомолотого порошка MgAl₂O₄. Алюмомагнетизальная шпинель для добавки была синтезирована при температуре 1650 °C и измельчена мокрым помолом до среднеповерхностного размера зерна 4,7 мкм. Наличие центров кристаллизации в виде готовой фазы ускоряет синтез шпинели (рис. 5.65), однако эффективность такой добавки несколько ниже, чем добавок, синтезированных сжиганием (рис. 5.64).

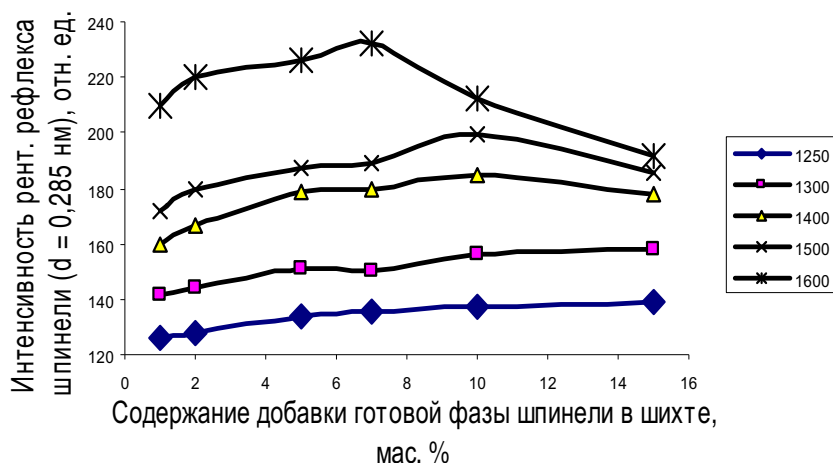


Рис. 5.65. Влияние добавки готовой фазы шпинели на синтез при 1250–1600 °C

Для выяснения вопроса об относительной эффективности добавок разного состава введена величина относительной активности (A_d), рассчитанной как процентное отношение интенсивностей рентгеновских рефлексов ($d = 0,285$ нм) синтезируемой фазы шпинели на рентгенограммах образцов с добавками (I_i) и без добавок (I_0). Для расчета принимались во внимание максимально достижимые значения интенсивностей рефлексов при каждой температуре (табл. 5.17). Для расчета относительной активности интенсивность отражений от образцов с добавками готовой фазы шпинели корректировалось в сторону уменьшения на величину, соответствующую введенному количеству готовой фазы (I_d):

$$A_d = \frac{I_i - I_d - I_0}{I^0} 100\% . \quad (5.54)$$

Для наглядности часть данных табл. 5.17 представлена на рис. 5.62, из которого следует, что при повышении температуры активность всех добавок уменьшается. Каждая из добавок имеет свою область максимальной активности. Это согласуется с приведенными выше выводами о зависимости активирующего действия добавок от их фазового состава.

Таблица 5.17

Относительная активность добавок сожженных смесей в процессе синтеза алюмомагнезиальной шпинели

Шифр добавки	Содержание в составе добавки, мас. %		Относительная активность добавок, %, при температуре синтеза, °С				
	AlN	MgAl ₂ O ₄	1250	1300	1400	1500	1600
1. Al–Mg	50	10	124	127	124	116	106
2. Mg–Al ₂ O ₃	3	56	118	119	132	127	113
3. Al–MgO	27	38	127	130	130	124	119
4. MgAl ₂ O ₄	–	98	105	112	118	119	115

Относительно более низкая эффективность добавки готовой фазы объясняется более крупным размером её частиц (около 4–5 мкм), что снижает количество центров кристаллизации по сравнению с очень мелкими частицами добавки под шифром Mg–Al₂O₃ (менее 0,1 мкм). Кроме того, кристаллы шпинели твердофазового синтеза после термообработки при 1700 °С имеют более упорядоченную структуру, чем частицы после синтеза сжиганием, и вследствие этого менее активны.

Для изучения возможности активирования синтеза муллита были выбраны две сожженные смеси исходного компонентного состава: SiO₂–Al, отличающиеся структурой вводимого диоксида кремния – кристалличе-

ский β -кварц и аморфный SiO_2 . Продукты горения композиций SiO_2 –Al имеют сложный состав (раздел 5.1.2), включающих в качестве основных компонентов нитрид алюминия, оксид алюминия, кремний и слабо окристаллизованный муллит. Наличие большого количества зародышей фазы муллита способствует быстрой кристаллизации этого соединения при последующем нагревании сожженных смесей до температуры 1250 °С.

Эффективность применения добавок сожженных смесей в синтезе муллита показана в табл. 5.18 и на рис. 5.66–5.68. При 1300–1400 °С обе добавки активно участвуют в формировании кристаллической структуры муллита (рис. 5.66).

Но, как видно из данных табл. 5.18, добавки обладают разной эффективностью. Сожженная смесь *аморф.* SiO_2 –Al активирует процесс до температуры 1400 °С, а при последующем повышении температуры активность резко снижается и становится меньше 100 %, что фактически обозначает торможение процесса кристаллизации муллита. Интенсивность рентгеновских рефлексов муллита соответственно снижается.

Таблица 5.18

Относительная активность добавок сожженных смесей в процессе синтеза муллита

Шифр добавки	Содержание в составе добавки, мас. %		Относительная активность добавок, % при температуре синтеза, °С			
	AlN	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1300	1400	1500	1600
β -кварц–Al	43	19	181	124	118	116
SiO_2 аморфный–Al	32	29	167	126	90	86

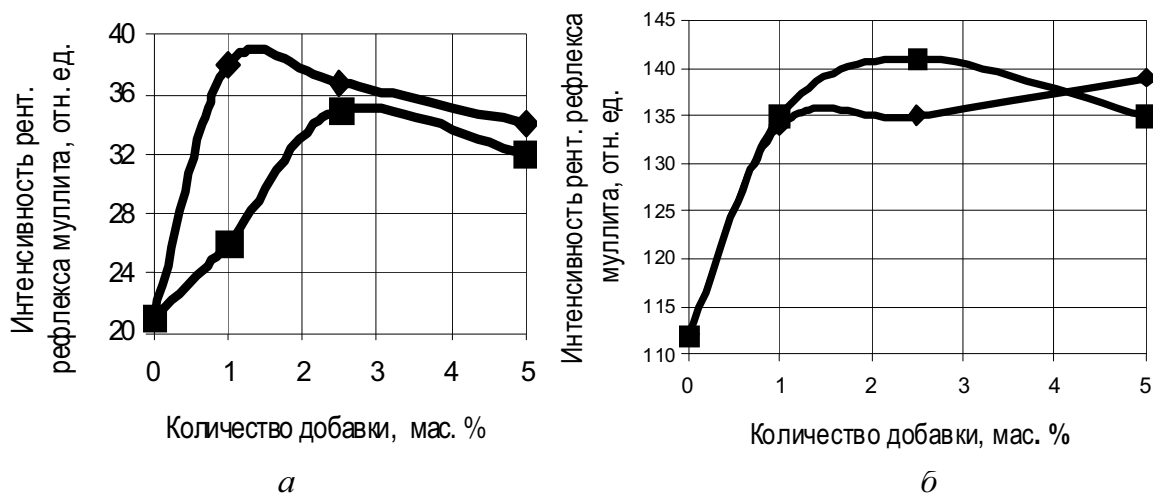


Рис. 5.66. Активирование синтеза муллита из оксидов добавками сожженных смесей при температурах: а – 1300 °С и б – 1400 °С; 1 – β -кварц – НПАл в стехиометрии муллита; аморфный кремнезем – НП Al в стехиометрии муллита

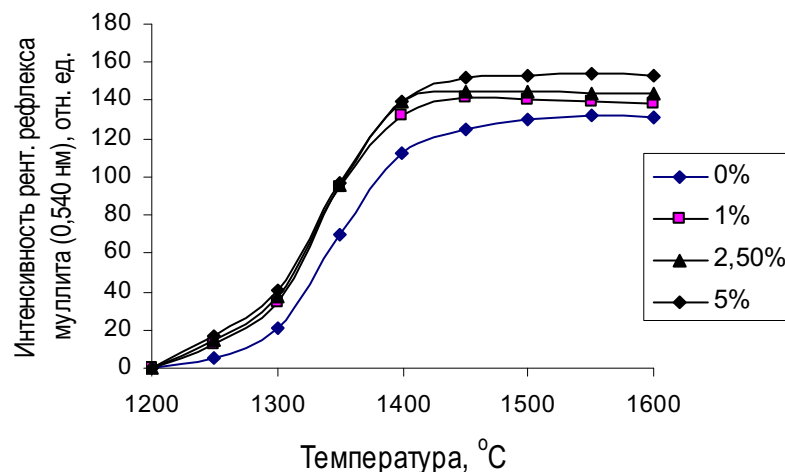


Рис. 5.67. Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса муллита (0,540 нм) от температуры и количества сожженной добавки β -кварц-Al в стехиометрии муллита

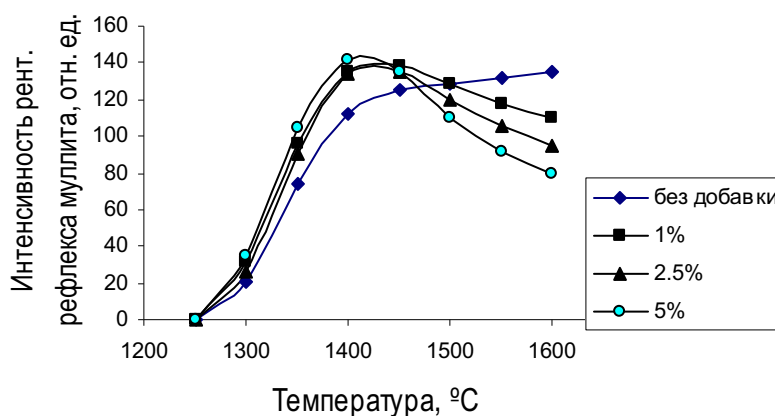


Рис. 5.68. Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса муллита (0,540 нм) от температуры и количества сожженной добавки SiO_2 (аморфный)-Al в стехиометрии муллита

Анализ аппроксимационных уравнений (табл. 5.19) показывает, что, несмотря на внешние различия конфигурации кривых, кристаллизация муллита с добавками того и другого вида имеет общие закономерности.

Зависимости интенсивности рентгеновских рефлексов от температуры обжига до 1400 °C уравнение имеет вид:

$$y = -a T^2 + bT - c, \text{ где } y = f(I_{a\beta c}). \quad (5.55)$$

При повышении температуры выше 1450 °C характер зависимости меняется:

$$y = a^*T^2 - b^* T + c^*. \quad (5.56)$$

Таблица 5.19

Уравнения аппроксимации зависимостей интенсивности рентгеновских рефлексов синтезируемого муллита от температуры

Компонентный состав добавки, её содержание в шихте, мас. %	Температурный диапазон, К	Вид уравнения	Величина достоверности аппроксимации, R ²
Без добавки	1573–1723	$y = -0,004T^2 + 13,884T - 11922$	0,9992
	1723–1873	$y = 0,0008T^2 - 2,7968T + 2571,9$	1
SiO ₂ (аморф.)–Al 1,0 %	1573–1673	$y = -0,005T^2 + 17,264T - 14746$	1
	1723–1873	$y = 0,0002T^2 - 1,0518T + 1238,0$	0,9989
SiO ₂ (аморф.)–Al 2,5 %	1573–1673	$y = -0,004T^2 + 14,064T - 12199$	1
	1723–1873	$y = 0,0004T^2 - 1,851T + 2018,3$	0,9994
SiO ₂ (аморф.)–Al 5,0 %	1573–1673	$y = -0,0064T^2 + 21,834T - 18475$	1
	1723–1873	$y = 0,0014T^2 - 5,3304 T + 5222,0$	0,9999
β-кварц–Al 1,0 %	1573–1673	$y = -0,0048 T^2 + 16,561T - 14139$	1
		$y = 0,0001T^2 - 0,3856 T + 509,5$	0,9943
β-кварц–Al 2,5 %	1573–1673	$y = -0,0032T^2 + 11,407T - 9989$	1
		$y = 0,0002T^2 - 0,739 T + 824,9$	1
β-кварц–Al 5,0 %	1573–1673	$y = -0,0036T^2 + 12,706T - 11041$	1
		$y = 0,0001T^2 - 0,4095 T + 501,36$	1

Основное различие между зависимостями, описываемыми уравнениями (5.55) и (5.56), заключается в направлении изменения величины интенсивности рефлексов I_{abc} , то есть между температурами 1400 и 1450 °С (1673 и 1723 К) на кривых имеется максимум (в некоторых случаях «скрытый»), после которого интенсивность рентгеновских рефлексов, а значит и количество кристаллической фазы муллита, начинает уменьшаться. Наиболее вероятной причиной уменьшения количества кристаллической фазы при высоких температурах является появление расплава и оплавление поверхности кристаллов муллита. Сравнение элементного состава диоксида кремния, вводимого с добавками, показывает, что эти материалы отличаются как общим содержанием примесей, так и наличием примесей легкоплавких элементов (табл. 5.20).

Относительно большее количество легкоплавких примесей содержит аморфный кремнезем (добавка с шифром «аморф. SiO₂ –Al»). Кроме того, и сам аморфный SiO₂ при горении и последующей термообработке в процессе синтеза легче переходит в расплав, чем кристаллический.

Уравнения, описывающие изменение интенсивностей рефлексов, близки к уравнениям первого порядка, так как имеют достаточно маленькие величины коэффициентов (а и а*) при аргументе во второй степени. Поэтому наклон кривых к оси температур определяется коэффициентами при аргументе в первой степени – b и b*. Абсолютная величина коэффициента b* в целом меньше при введении более чистого компонента β-кварц и больше при введении аморфного кремнезема. Увеличение значения коэффициента b* (по модулю) свыше единицы соответствует появлению расплава и уменьшению интенсивности максимумов на рентгенограммах образцов.

Таблица 5.20

Содержание примесных элементов в образцах диоксида кремния по данным нейтронно-активационного анализа

Вид кварцевого сырья	Общее содержание примесей в пересчете на оксиды, мас. %	Содержание R ₂ O, мас. %
β-кварц жильный кварц	0,703	0,528
β-кварц кварцевый песок	1,551	0,626
Аморфный кремнезем	1,078	0,979

В последующем эксперименте составы сожженных добавок базировались только на β-кварц и были усложнены введением Al₂O₃ и готового тонкомолотого муллита для снижения температуры горения металломинеральной смеси в область термодинамической стабильности муллита. При синтезе муллита в один из составов вводился только порошок готовой фазы муллита.

Параметр «увеличение количества синтезируемой кристаллической фазы за счет введения добавки» Δ_М, приведенный в табл. 5.21, рассчитан как разность между установленным содержанием фазы муллита в образце (C_{общ}), содержанием этой же фазы в образце без добавок (C_{б/д}) и соответствующим количеством введенной добавки готовой фазы муллита (C_д).

$$\Delta_M = C_{общ} - C_{б/д} - C_d. \quad (5.57)$$

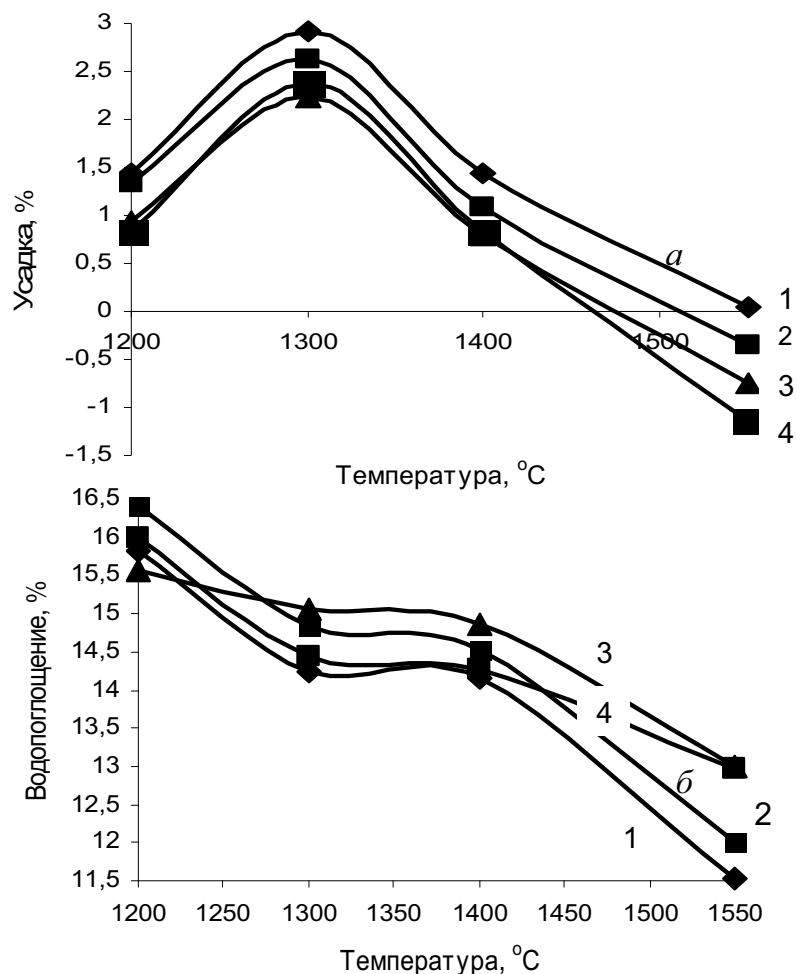


Рис. 5.69. Изменение усадки (а) и водопоглощения (б) образцов при синтезе муллита из шихт с добавкой сожженной смеси β -кварц–Al: 1 – 0 %; 2 – 1 %; 3 – 2,5 %; 4 – 5,0 %

Таблица 5.21

Сравнительная эффективность применения добавок разной природы в процессе синтеза муллита (выдержка при конечной температуре 2 часа)

Вид добавки, её содержание в шихте, мас. %	Общее содержание кристаллической фазы муллита увеличение количества синтезируемой кристаллической фазы за счет введения добавки, Δ_M , %					
	1300	1350	1400	1450	1500	1550
Температура, °C						
Сожженная смесь β -кварц–Al ₂ O ₃ –Al 2,5	$\frac{21}{6,8}$	$\frac{55}{10,87}$	$\frac{76}{13,20}$	$\frac{82}{11,45}$	$\frac{84}{10,87}$	$\frac{83}{10,30}$
Сожженная смесь β -кварц–Al 2,5	$\frac{22}{7,38}$	$\frac{58}{12,50}$	$\frac{78}{14,36}$	$\frac{84}{13,49}$	$\frac{85}{11,29}$	$\frac{85}{10,30}$
Твердофазовый синтез 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ 10	$\frac{19}{0}$	$\frac{45}{0}$	$\frac{68}{0}$	$\frac{77}{2,91}$	$\frac{81}{2,95}$	$\frac{83}{3,49}$

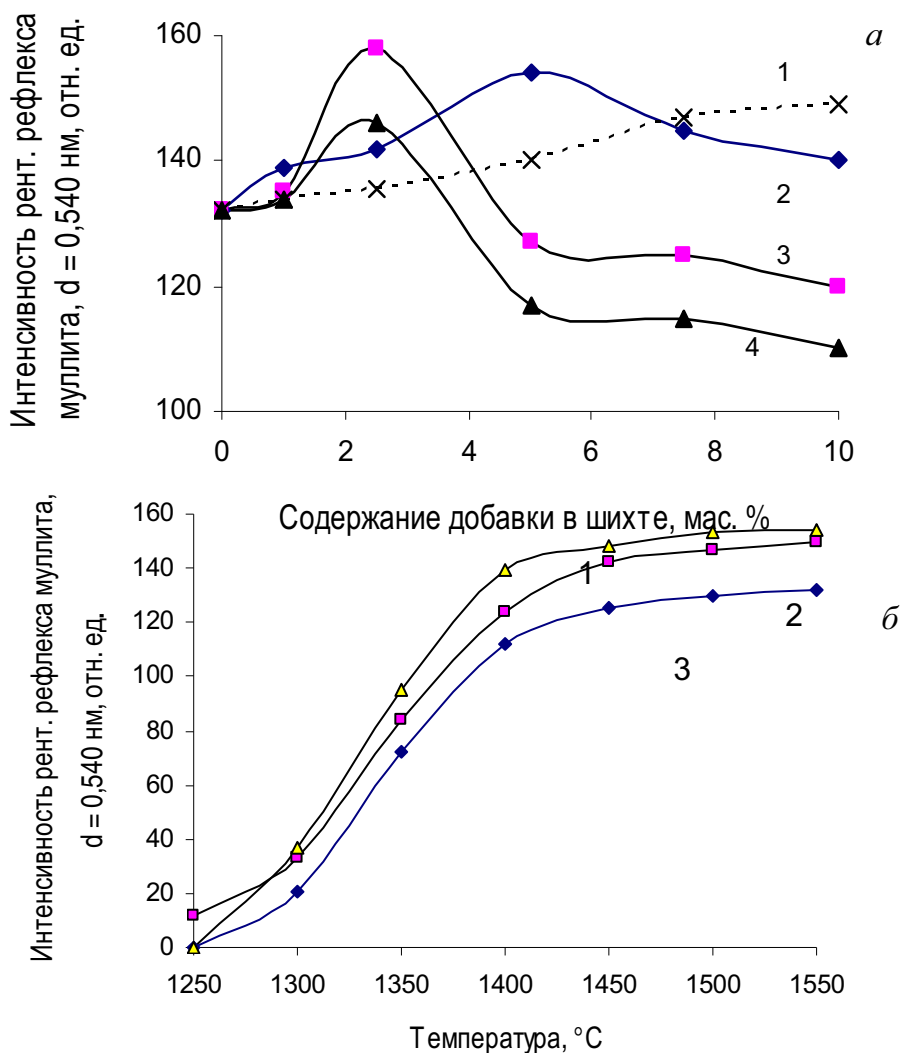
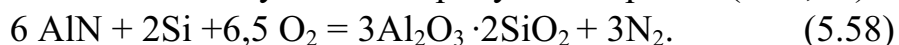


Рис. 5.70. Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов синтезируемой фазы муллита от состава активирующих добавок при температуре синтеза 1500 °С (а) и в диапазоне температур от 1250 до 1550 °С (б);

составы добавок на рис. 5.70, а: 1 – готовая фаза муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$);
 2 – β -кварц–Al (42,56–57,44 %); 3 – β -кварц– Al_2O_3 –Al (40,69 – 9,31 – 50 %);
 4 – β -кварц– Al_2O_3 –Al– $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (36,93–28,07–35–10 % сверх 100 %).
 Составы добавок на рис. 5.70, б: 1 – β -кварц– Al_2O_3 –Al (40,69 – 9,31 – 50 %);
 2 – готовая фаза муллита 10 % сверх 100 %; 3 – без добавок

В том случае, когда в состав шихты вводилась добавка сгоревшей смеси, её количество условно принималось за состав готовой фазы и также вычиталось из общего содержания кристаллической фазы муллита. Таким образом, выявлялась активирующая роль добавок на повышение выхода продукта не за счет собственного содержания, а вследствие воздействия непосредственно на взаимодействие оксидов.

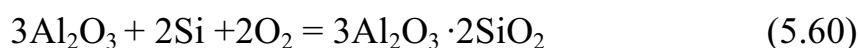
Сопоставление влияния сожженных добавок (табл. 5.21) с добавкой заранее синтезированного муллита (порошок электроплавленного муллита, средний размер частиц – 7 мкм) показало, что механизмы воздействия добавок различны. В количественном и температурном плане «работа» готовой фазы начинается при более высоких значениях: концентрационный экстремум приходится на 7,5–10 %, заметное увеличение количества синтезируемой фазы – на 1450 °С (рис. 5.70). Отмеченные особенности позволяют сделать заключение, что активизирующее воздействие добавок сожженных смесей складывается как минимум из двух эффектов: 1 – облегчение стадии зародышеобразования введением микрокристаллов соединения, синтезированного при горении (муллита), и 2 – реакционный синтез с участием продуктов горения (AlN, Si):



Не исключено также их взаимодействие с основными компонентами шихты:



и



При проведении синтеза **кордиерита** добавки сожженных смесей вводились в шихты на основе оксидов (MgO, Al₂O₃, SiO₂) и природных минералов (глина «Арышевская», тальк, AlO(OH)). Образцы формовались полусухим прессованием при удельном давлении 50 МПа. Обжиг проводился на воздухе до температур 1150–1300 °С. На рис. 5.68 и 5.69 приведены данные РФА образцов, синтезированных с введением в качестве активатора сожженной минеральнометаллической смеси исходного состава 65 % (глина–тальк–AlO(OH)) – 35 % Al, из которых следует, что практически любое количество добавки активирует процесс синтеза кордиерита. В целом рентгеновские рефлексы кордиерита в продуктах термообработки минеральных шихт более интенсивны (верхние кривые на рис. 5.71). Очевидно также, что степень влияния добавок на процесс синтеза различна и больше в шихтах на основе оксидов по причине их собственной инертности. Поэтому введение добавок сожженных смесей в шихтах на основе оксидов повышает выход кордиерита практически до уровня неактивированных минеральных шихт (рис. 5.71, а). Во всем диапазоне содержания добавок при всех температурах обжига в этих смесях наблюдается монотонное увеличение количества синтезируемой фазы кордиерита (рис. 5.72). При активировании синтеза в минеральных смесях (температура 1250 °С, рис. 5.70, б) оптимальное содержание добавки не превышает 1 мас. %, при этом на рентгенограммах

фиксируется практически чистый кордиерит, содержащий небольшое количество примесных фаз.

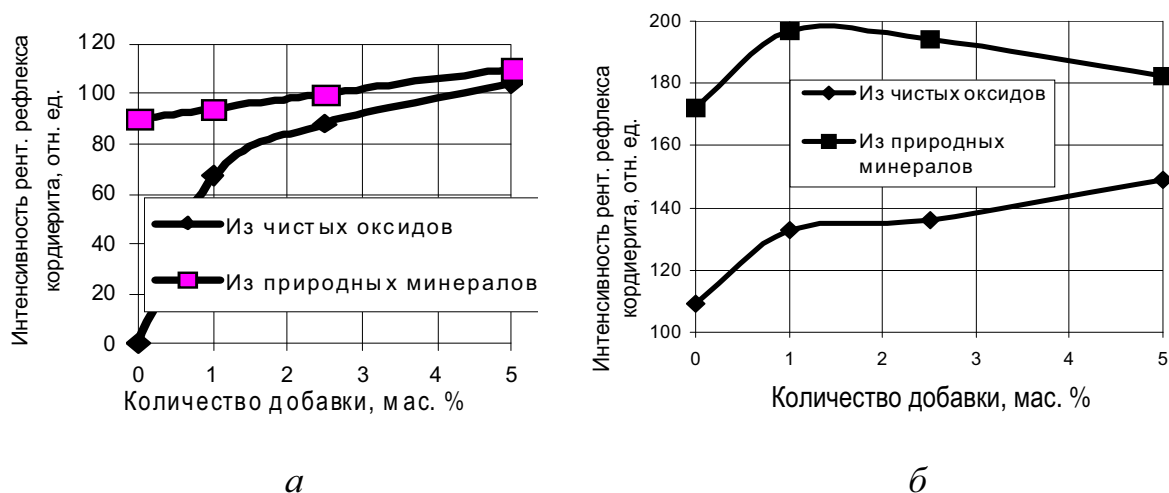


Рис. 5.71. Активирование синтеза кордиерита добавками сожженной смеси исходного состава 35 % Al – 65 % (глина–тальк–AlO(OH)), температура синтеза : а – 1200 °С, б – 1250 °С

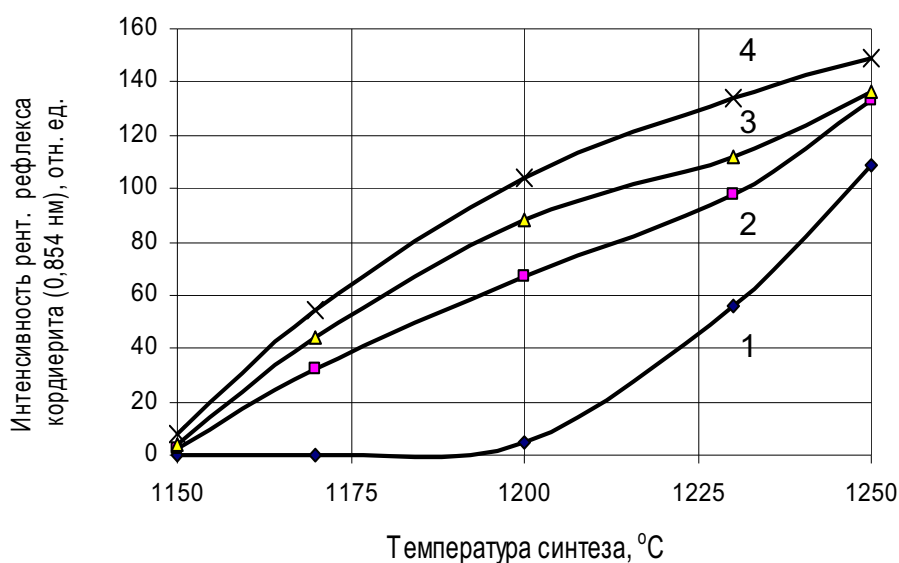


Рис. 5.72. Зависимость интенсивности рентгеновского рефлекса кордиерита (0,854 нм), синтезированного из чистых оксидов от температуры обжига и количества активирующей добавки, мас. %: 1 – без добавки; 2 – 1,0 %; 3 – 2,5 %; 4 – 5 %

Увеличение содержания сожженной добавки выше оптимального в этой шихте приводит к появлению расплава и, соответственно, к уменьшению интенсивности рентгеновских рефлексов синтезируемой фазы. Возможность увеличения доли расплава объясняется предысторией самой активирующей добавки, которая получена сжиганием мине-

рально-металлической смеси. Минералы (глина, тальк) содержат достаточное количество примесей, и поэтому уже сама добавка несколько аморфизирована. Если при введении добавки в оксидные шихты, среди прочих вышеупомянутых факторов, наличие небольшой доли расплава способствует диффузионному взаимодействию, то в минеральных шихтах это количество добавки ($> 1\%$) уже является избыточным и вызывает оплавление частиц кордиерита. Следовательно, для активирования процесса синтеза кордиерита в минеральных шихтах необходима более тугоплавкая добавка, например сожженный состав на основе оксидов магния, кремния и нанодисперсного алюминия.

Таблица 5.22

Сравнительная эффективность применения добавок сожженной смеси в синтезе кордиерита при введении их в шихты разной природы (выдержка при конечной температуре 1,5 часа)

Компонентный состав шихты и содержание добавки, мас. %	Общее содержание кристаллической фазы кордиерита увеличение количества синтезируемой кристаллической фазы за счет введения добавки, %			
	1170	1200	1230	1250
Температура, °С				
Стехиометрическая смесь оксидов MgO– SiO ₂ – Al ₂ O ₃				
0	3 / –	2,5 / –	27 / –	53 / –
1,0	5 / 4,0	31 / 28,5	47 / 19,0	64 / 10,0
2,5	9 / 6,5	42 / 37,0	54 / 24,5	66 / 10,5
5,0	16 / 8,0	50 / 42,5	65 / 33,0	72 / 15,0
Глина–тальк–AlO(OH)				
0	15 / –	43 / –	74 / –	83 / –
1,0	18 / 2,0	45 / 1,0	87 / 12,0	95 / 7,0
2,5	21 / 3,5	48 / 2,5	92 / 15,5	94 / 8,5
5,0	28 / 8,0	53 / 5,0	95 / 16,0	88 / 0

Синтез кордиерита в смесях с добавками сожженных смесей сопровождается одновременно упрочнением образцов и незначительным уменьшением их размеров. Образцы из шихт на основе оксидов после обжига имели чисто белый цвет, а составленные из природных компонентов – желтоватый оттенок (примеси железа в природном сырье). Следует отметить, что водопоглощение всех без исключения составов падает с повышением температуры обжига (рис. 5.73), что является следствием «залечивания» поверхностных дефектов в виде трещин и открытых пор. Вместе с тем, параметр усадки оказывается более чувствительным к процессам, протекающим при нагревании

шихт. Из рис. 5.72, а видно, что процесс синтеза начинается уже при нагревании до 1150 °С, так как при этой температуре уже начинается расширение образцов без добавок. На рентгенограммах после термообработки при этой температуре рефлексов кордиерита ещё не фиксируется, вероятно, по причине слабой окристаллизованности новой фазы. Зависимость геометрического размера образцов от количества введенной добавки неоднозначна, так как добавка активирует сразу два процесса: синтез и спекание. В отношении параметра усадки это конкурирующие процессы. В шихтах из чистых оксидов максимальное сокращение размеров наблюдается при температуре 1200 °С, последующий нагрев приводит к заметному расширению материала (активируется синтез кордиерита). Образцы из природных минералов с добавками расширяются до температуры 1200 °С (относительно размеров, достигнутых при 1150 °С) и затем при повышении температуры начинают сокращаться. В то время как образцы без добавок расширяются во всем диапазоне температур (рис. 5.70, б). Следовательно, в шихтах с добавками на основе минералов наиболее интенсивное кордиеритообразование имеет место в области температур около 1200 °С, на основе оксидов – 1250 °С, в шихтах без добавок, судя по незавершенности процесса изменения геометрических размеров, – при более высоких температурах. Это согласуется и с данными РФА.

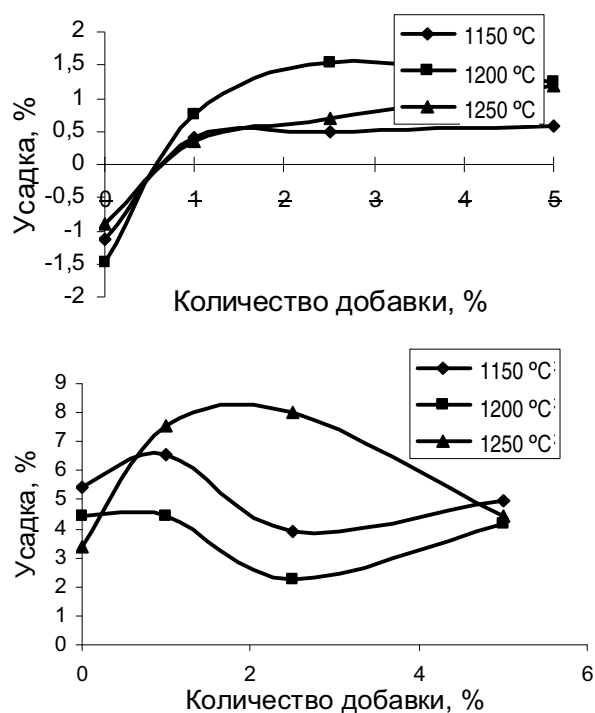


Рис. 5.73. Зависимость усадки образцов кордиерита, синтезированного из оксидов (а) и минералов (б) от температуры количества добавки сожженной смеси: глина – 32,42 %, тальк – 38,05 %, $AlO(OH)$ – 29,53, Al – 35 %

Таблица 5.23

Усадка и водопоглощение кордиеритовых образцов, обожженных при 1150, 1200, 1250 °С и выдержке 1,5 часа

Компонентный состав, мас. %	Температура обжига, °С					
	1150		1200		1250	
	В, %	L, %	В, %	L, %	В, %	L, %
MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ –100	18,26	–1,14	16,43	–1,49	15,94	–0,89
(MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂)–99 добавка сож. смеси – 1	21,65	0,40	16,82	0,74	15,95	0,35
(MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂)–97,5 добавка сож. смеси – 2,5	22,02	0,50	17,22	1,53	15,55	0,69
(MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂)–95 добавка сож. смеси – 5	20,13	0,59	17,14	1,24	15,63	1,19
Тальк–глина–AlO(OH)–100	24,14	5,40	17,55	4,46	14,84	3,37
Тальк–глина–AlO(OH)–99 добавка сож. смеси – 1	24,46	6,53	19,03	4,46	13,40	7,57
Тальк–глина–AlO(OH)–97,5 добавка сож. смеси – 2,5	22,06	3,91	18,33	2,23	13,07	8,02
Тальк–глина–AlO(OH)–95 добавка сож. смеси – 5	21,28	4,95	18,51	4,16	13,68	4,41

Поскольку во время процесса синтеза с добавками сожженной смеси происходит не только активирование образования фазы кордиерита, но и упрочнение образца вследствие спекания, термообработку материала можно проводить в одну стадию.

5.2.2. Продукты горения нанопорошка алюминия – порообразователь для получения тонкопористой керамики

Выявленные особенности горения и термического поведения продуктов сгорания позволили применить алюминиевый порошок для создания фильтрующих материалов с узкими канальными порами диаметром 0,1 мкм и менее. При горении электровзрывного порошка образуются кристаллы нитрида алюминия, большинство из которых имеют игловидную или нитевидную форму с отношением длины к диаметру 100 и более, поперечный размер – 0,1–1 мкм. Содержание нитрида алюминия в продуктах горения составляет 47–50 %, вид других компонентов композиции зависит от состава сжигаемой смеси. При введении такой сожженной смеси практически в любую керамическую или стеклокерамическую матрицу и последующем обжиге в окислительной атмосфере при температуре выше 750 °С происходит реакция

окисления нитрида с образованием оксида алюминия и выделением азота. Этот процесс сопровождается образованием удлиненных полостей, сравнимых по диаметру поперечного сечения с кристаллами нитрида алюминия (рис. 5.75). Процесс окисления идет с увеличением удельного объема, что препятствует сокращению размеров изделия. Следствием этого является малоусадочное спекание.

Для получения пористого материала нанодисперсный порошок алюминия сжигался на воздухе в свободнонасыпанном состоянии. Полученный рыхлый спёк измельчался до прохождения через сетку № 0,25 – № 0,5 мм и смешивается с одним или смесью оксидов, представляющих собой матрицу керамического фильтра (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 , $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, ZrO_2 и др.). Сожженная добавка вводилась в количестве 1–10 мас. %. При необходимости может быть введена временная связка и пластификатор (поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, парафин и т. п.). Изделия оформлялись методом полусухого прессования или литьем термопластичного шликера. Обжиг производился до температуры, соответствующей температуре спекания керамической матрицы. До 1000 °С изделие спекается со скоростью подъема температуры 60 градусов в час, далее до температуры спекания – не более 80 град/час. В табл. 5.24 в качестве примера приведены свойства керамического фильтра на основе кварцевого стекла. Максимальный размер пор определяется размером частиц материала – основы, гидравлический – диаметром каналов, образующихся при разложении нитрида. В данном случае для изготовления фильтра использовалась фракция 50–100 мкм.

Введение в спекаемую шихту меньшего (1 мас. %), количества сожженной смеси не эффективно для увеличения доли капиллярных пор (диаметра менее микрона). При этом снижается и общая пористость материала.

Увеличение содержания порообразующей добавки более 10 мас. % не способствует повышению общей пористости фильтра, вследствие заполнения пор выделяющимся при окислении нитрида алюминия аморфным и мелкокристаллическим оксидом ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и ведет к падению его механической прочности. Для достижения эксплуатационной прочности составов с количеством добавки, превышающем 10 %, необходимо провести дополнительную термообработку сожженного прекурсора до температуры 1100 °С для стабилизации вновь образованного оксида алюминия.

Другой вариант получения прочного материала в этом случае: введение сожженной добавки без повторного стабилизирующего обжига и увеличение длительности термообработки для проведения обжига по механизму реакционного спекания (реакционное взаимодействие тон-

кодисперсного аморфного оксида алюминия, образованного при разложении нитрида, и материала матрицы, н. п. оксида кремния, оксида магния, циркония и т. п.).

Таблица 5.24

Характеристики фильтрующего материала на основе кварцевого стекла при оптимальных параметрах спекания (1400 °С, 30 мин)

Количество порообразующей добавки, мас. %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %	Предел прочности на сжатие, МПа	Диаметр пор, мкм	
					максимальный	гидравлический
0,5	1452	6,0	20,00	75	79	10,09
1,0	1387	0,8	38,78	56	68	0,110
2,5	1339	0	41,56	54	81	0,092
5,0	1339	0	41,56	54	56	0,092
5,5	1328	-2,5	45,08	47	55	0,093
10,0	1320	-4,1	49,41	42	45	0,078
11,0	1305	-4,0	34,08	25	35	0,088
Образцы сравнения						
2,5*	—	10,33	15,20			
2,5**	—	7,50	10,21			

Примечание: * — добавка реактивного оксида алюминия;

** — добавка, полученная сжиганием металла и прокаливанием спека до 1300 °С.

Образцы сравнения, в которые были введены добавки, помеченные * и **, после спекания утратили правильную форму диска, местами оплавившись, практически не пропускают воздух. В отличие от других в составе этих добавок нет выгорающей при высокой температуре фазы (AlN), а мелкодисперсный оксид алюминия, образуя с аморфным кварцем муллит, способствует реакционному спеканию материала.

В табл. 5.25 показана зависимость усадки и пористости спекаемых материалов от скорости термообработки. Причиной уменьшения линейных размеров и открытой пористости образцов при быстром нагреве является появление расплава и, соответственно, активизирование процесса спекания. Расплав появляется вследствие образования легкоплавкой эвтектики неразложившегося нитрида алюминия с диоксидом кремния и другими оксидными компонентами шихты. При медленном нагреве нитрид алюминия успевает прореагировать с кислородом воздуха с выделением газообразного азота.

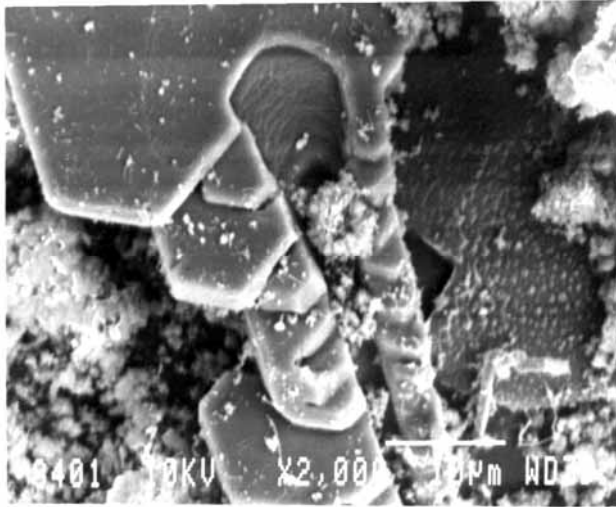


Рис. 5.75. Канальная пора, образующаяся в результате окисления иглообразного кристалла нитрида алюминия

Таблица 5.25
Зависимость характеристик спекаемого материала с добавками порообразователя от скорости подъема температуры

Количество порообразующей добавки, мас. %	Условия нагрева до 1000 °С	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %
0,5	60 град/час	6,0	20,00
1,0		0,8	38,78
5,0		0	41,56
10,0		-2,5	49,41
11,0		-4,1	34,0
0,5	100 град/час	8,0	19,0
1,0		9,5	14,0
5,0		10,7	10,0
10,0		14,6	13,4
11,0		12,1	5,00

На рис. 5.76–5.78 приведены примеры микроструктур пористых керамических материалов.

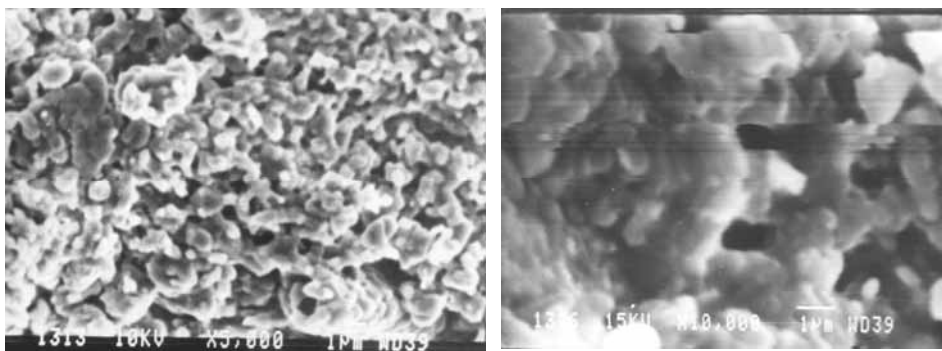


Рис. 5.76. Пористая керамика на основе сожженной смеси $MgAl_2O_4$ – 40 %, $Al_{сгн}$ – 60 % (формование с парафиновой связкой, спекание в хромит-лантановой печи при 1560 °С 2 часа)



Рис. 5.77. Фильтрующий стекло-кристаллический материал (размер зерна 100 мкм) с добавкой 2,5 % НП алюминия сожженного. Температура обжига 1400 °С, выдержка 0,5 ч. Увеличение 60

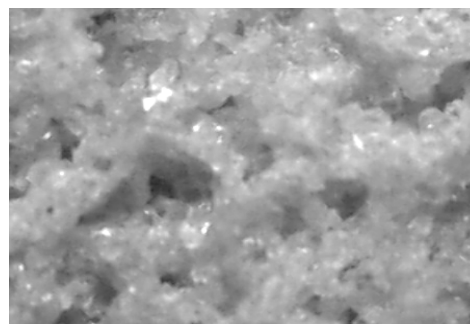


Рис. 5.78. Фильтр на основе кварцевого стекла (крупное зерно; 150 мкм). Увеличение 60 раз. Спечен в индукционной печи при 1400 °С, выдержка 15 минут (время нагрева до 1400 °С – 7 минут)

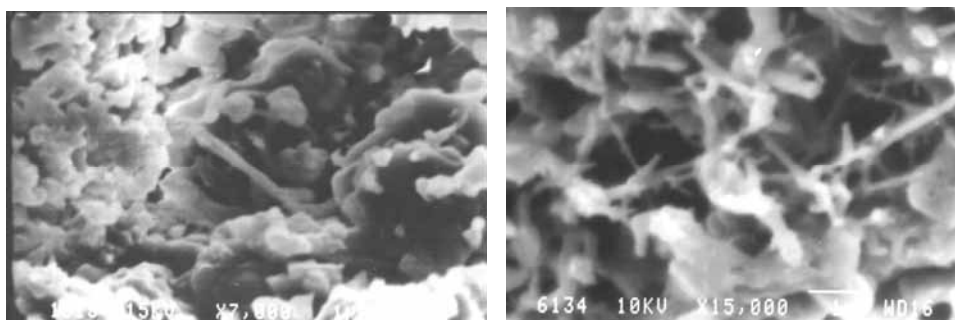


Рис. 5.79. Микроструктура пористого керамического материала с остатками игловидных частиц нитрида алюминия на основе: а – алюмомагнезиальной шпинели; б – кордиерита

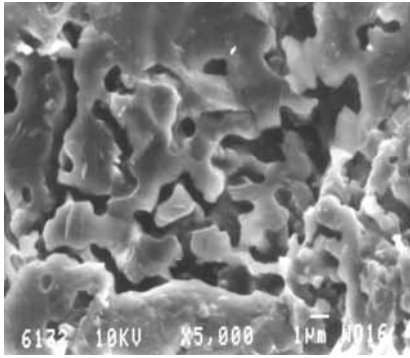


Рис. 5.80. Пористый материал на основе кордиерита (пластическое формование) с добавлением оксидно-нитридной смеси в качестве порообразователя

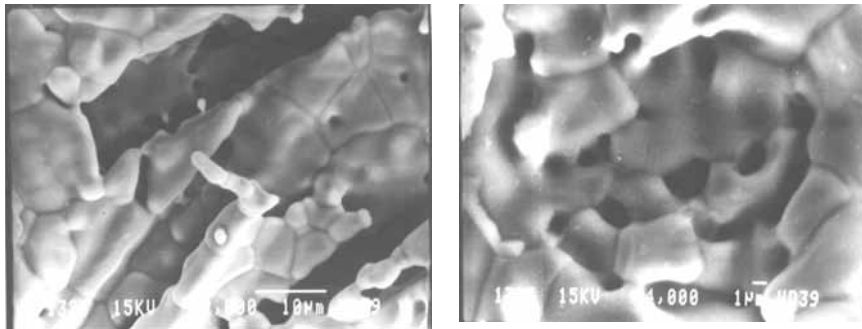


Рис. 5.81. Микроструктура пористой керамики на основе оксида магния (1560 °С, 2 часа, на воздухе)

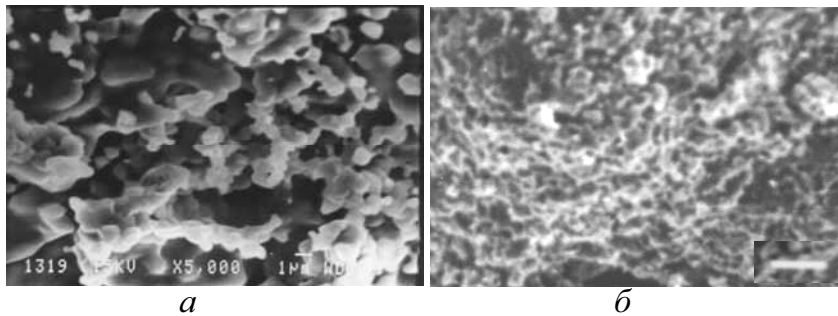


Рис. 5.82. Микроструктура пористой керамики на основе сожженной смеси оксида алюминия и металлического алюминия в соотношении 50/50 (1560 °С, 2 часа, на воздухе). Масштабные метки %: а – 1 мкм, б – 10 мкм

Обобщая вышеизложенные результаты исследований получения керамических материалов с использованием процесса горения металломинеральных шихт, можно сделать следующие выводы.

Результатом процесса горения является образование двух основных продуктов – оксида и нитрида алюминия (при горении нанодисперсного порошка алюминия без добавок – практически в равных долях). Кроме того, благодаря тепловыделению «химической печки» в

смеси проходит синтез оксидных соединений (кордиерит, муллит, шпинель) и образование стекла кордиеритового или муллитового состава, обогащенного оксидом алюминия. Количественное соотношение синтезируемых фаз нелинейно изменяется в зависимости от содержания алюминия в сжигаемых шихтах. Устойчивое образование нитрида алюминия обеспечивается при содержании нанопорошка алюминия в шихте не менее 50 мас. %, так как в этом случае реализуется высокотемпературное двухстадийное горение. Нижняя граница воспламенения металломинеральных шихт определяется содержанием металла около 30 мас. %. В интервале 30–35 % НП Al содержание волокнистых упрочняющих фаз AlN невелико – 5–7 мас. %. При увеличении содержания металла в шихте от 35 до 80 % проведение процесса в режиме горения позволяет получить прекурсор с 16–42 мас. % нитрида. Количество кристаллической фазы сложных оксидных соединений, синтезируемых в процессе горения минерально-металлических смесей (алюмоминеральных или алюмооксидных) достаточно невелико и изменяется в ряду количественных соотношений: шпинель > муллит > кордиерит. Но, независимо от вида, все фазы интенсивно кристаллизуются при последующей термообработке. Как следует из полученных данных, синтез кордиерита, муллита и шпинели активируется введением в шихту любого количества добавок из исследованного диапазона.

Наибольшая эффективность добавок наблюдается при температуре 1200 °С (синтез кордиерита), 1300 °С (синтез шпинели) и 1400 °С (синтез муллита) при введении их в шихту на основе оксидов.

Синтез керамических материалов с добавками сожженных смесей сопровождается одновременно спеканием, при этом добавки активируют синтез и увеличивают плотность материалов, в результате повышается их механическая прочность. В перспективе керамические порошки, полученные в режиме горения, могут быть использованы как самостоятельное сырье для твердой, износостойкой керамики, используемой, например, для изготовления обрабатывающего инструмента и пар трения, в настоящее время – в качестве активаторов синтеза и спекания.

Контрольные вопросы к главе 5

1. На чем основано применение порошков металлов в качестве горючих веществ? Какие металлы могут служить компонентами твердых топлив, пиротехнических составов и в качестве «химической печки» при синтезе новых соединений?
2. Какими преимуществами обладает синтез сжиганием?
3. Возможность образования нитрида алюминия при горении металлического алюминия в зависимости от состава среды и дисперсности порошка металла.
4. Существует ли вероятность образования соединений системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в процессе горения оксидно-металлических шихт? Приведите уравнения реакций.
5. Опишите процесс горения шихт, содержащих электровзрывной нанопорошок алюминия.
6. Какой фазовый состав и какую морфологию имеют продукты горения алюминия? Почему особенности строения кристаллов нитрида алюминия имеют важное значение для формирования структуры керамического материала?
7. Какие превращения претерпевает продукт горения металлического алюминия при последующем нагревании его на воздухе? Как это может сказаться на фазовом составе и макроструктуре спеченного материала?
8. Как соотносится характер стадийного горения смесей $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ с фазовым и химическим составом продуктов горения?
9. Как зависит возможность реализации процесса горения оксидно-металлических смесей от соотношения компонентов оксид/металл?
10. В чем особенность высокотемпературного горения алюминийсодержащих смесей по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии?
11. Опишите процесс горения смеси $\text{SiO}_2\text{-Al}$. Как зависит состав продуктов горения и кинетика процесса от соотношения компонентов и вида кремнеземистого сырья?
12. От какого фактора зависит содержание нитрида алюминия в продуктах горения? Каков максимально достигнутый выход этого соединения?
13. В чем особенность методики проведения эксперимента по сжиганию смесей $\text{SiO}_2\text{-Al}$ для изучения механизма формирования сложных продуктов, содержащих нитрид алюминия и муллит? Чем можно объяснить сложную морфологию продуктов синтеза сжиганием?

14. Как зависит результативность синтеза алюмомагнезиальной шпинели в процессе синтеза сжиганием металл-оксидных смесей от их компонентного состава? Приведите схемы фазовых трансформаций этих процессов.
15. Какую технологию применяют для получения керамических нитридсодержащих материалов из шихт на основе продуктов горения?
16. Зависимость фазового состава продуктов горения оксидно- и минерально-металлических смесей от соотношения компонентов и вида неметаллического сырья (на примере синтеза кордиерита).
17. Как используется процесс сжигания для активирования твердофазового синтеза муллита, кордиерита и алюмомагнезиальной шпинели?
18. На чем основана возможность применения продуктов горения алюминия и оксидно-алюминиевых смесей в технологии пористой керамики?

6. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ И СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В этой главе приведены отдельные примеры перспективных направлений применения нанопорошка электровзрывного алюминия в технологии керамических материалов, опробованные на отдельных производствах и в лабораториях ТПУ.

6.1. Материал для носителей катализаторов из кордиеритовой керамики

Керамические блоки сотовой структуры из кордиеритовой керамики предназначены для работы в качестве керамических носителей катализаторов в агрегатах химических производств (производство этилового спирта, синильной кислоты, маргаринов и т. п.), в автомобильных каталитических нейтрализаторах выхлопных газов. Носители катализаторов должны удовлетворять требованиям, определяемым целью их применения и условиями эксплуатации в конкретных технологических процессах. Общим требованием является высокая степень однородности, в составе должно быть не менее 80 % фазы кордиерита (допускаются следовые количества кварца и муллита), площадь удельной поверхности не менее $0,2\text{--}0,4\text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объём пор – не менее $0,23\text{ см}^3/\text{г}$, средний радиус пор – $1,0\text{ мкм}$. Блочные кордиеритовые носители изготавливаются разных видов и типоразмеров, например, **1**: сечение блока – квадрат со стороной $50\text{--}70\text{ мм}$; высота блока – $25\text{--}30\text{ мм}$; сквозной канал – квадрат со стороной $2,5\text{--}3,8\text{ мм}$; толщина стенки канала – $0,8\text{--}1\text{ мм}$; **2**: сечение блока – окружность диаметром $15\text{--}20\text{ мм}$; высота блока – 200 мм ; сквозной канал – квадрат со стороной $2,0\text{ мм}$; толщина стенки канала – $0,4\text{ мм}$; **3**: форма блока – шестигранная призма: высота блока – около 50 мм ; длина стороны – $30\text{--}40\text{ мм}$; сквозной канал – квадрат со стороной $2,5\text{--}3,0\text{ мм}$; толщина стенки канала – около $0,5\text{ мм}$.

Основными характеристиками готового материала носителей катализаторов является значение предела прочности при сжатии по боковой грани (не менее 5000 Н), значение площади удельной поверхности, содержание основной кристаллической фазы.

Технологическая схема изготовления носителей [1, 2], изображенная на рис. 6.1, включает операции дозированного смешения и механического активирования компонентов шихты (глина, тальк, гидроксид алюминия, порошок готовой кордиеритовой фазы), введение порошка электровзрывного нанодисперсного алюминия, перемешивание в сухом виде, а затем и в присутствии воды и водорастворимой связки, вылёживание массы, экструдирование, сушку и обжиг. Массовое соотношение главных компонентов шихты рассчитывается в соответствии со стехиометрией кордиерита с учетом содержания оксидов магния алюминия и кремния в сырье. К смеси глины, талька, боя кордиеритовой керамики добавляется бемит или псевдобемит. Псевдобемитом названо техническое сырьё Ачинского глиноземного комбината, подвергнутое кислотно-термической обработке и содержащее до 54 % $AlO(OH)$, остальное – аморфизированный гидраргиллит со следами оксинитрата алюминия. Характерный размер частиц талькового и глинистого сырья, поступающий в смеситель не превышает 16 мкм, а после механической активации – 8 мкм. Псевдобемит отличается большой активностью в процессах синтеза и придает массе дополнительную пластичность и связанность. В качестве временной технологической связки применяется раствор метилцеллюлозы или поливинилового спирта.

Механическое активирование шихты проводится в виброшаровой мельнице, например, марки ВЦМ-25-1 (разработка и изготовление ИХТТМ СО РАН).

Нанопорошок металлического алюминия перед вводом в шихту освобождается от случайно попавших технологических включений: крупных частиц, коротких кусочков проволоки просеиванием в сухом виде через сито 025. Металлический порошок вводится в сухую шихту в количестве 1,0–2,5 мас. %. В течение 15–30 минут (в зависимости от объема смесителя) компоненты смешиваются в сухом виде, затем в смеситель добавляется вода и раствор метилцеллюлозы в количестве 45 % и 10 % от массы сухой шихты, соответственно. Смешивание продолжается до максимальной гомогенизации (30–40 минут). При этом происходит кратковременный разогрев шихты до 60–65 °С и изменение цвета от черного до бежевого вследствие окисления металлического алюминия, масса приобретает пластичность. После выгрузки из барабана смесителя массу помещают в пластиковые емкости для вылёживания в течение 48–72 часов. Формование блоков проводится на шнековом экструдере, имеющем набор сменяемых насадок, соответствующих требуемой внешней конфигурации блока и типу сквозных отверстий. Сушка блоков при температуре 100–105 °С проводится в течение 48 часов. Термическая обработка блоков проводится в прокалочной печи типа НТ-1800G до температуры 1200 °С, выдержка – при конечной температуре 10 часов. На рис. 6.3 показан график изменения температуры при обжиге блоков.



Рис. 6.1. Технологическая схема 1 изготовления кордиеритовых блочных носителей катализаторов с применением металлического порошка

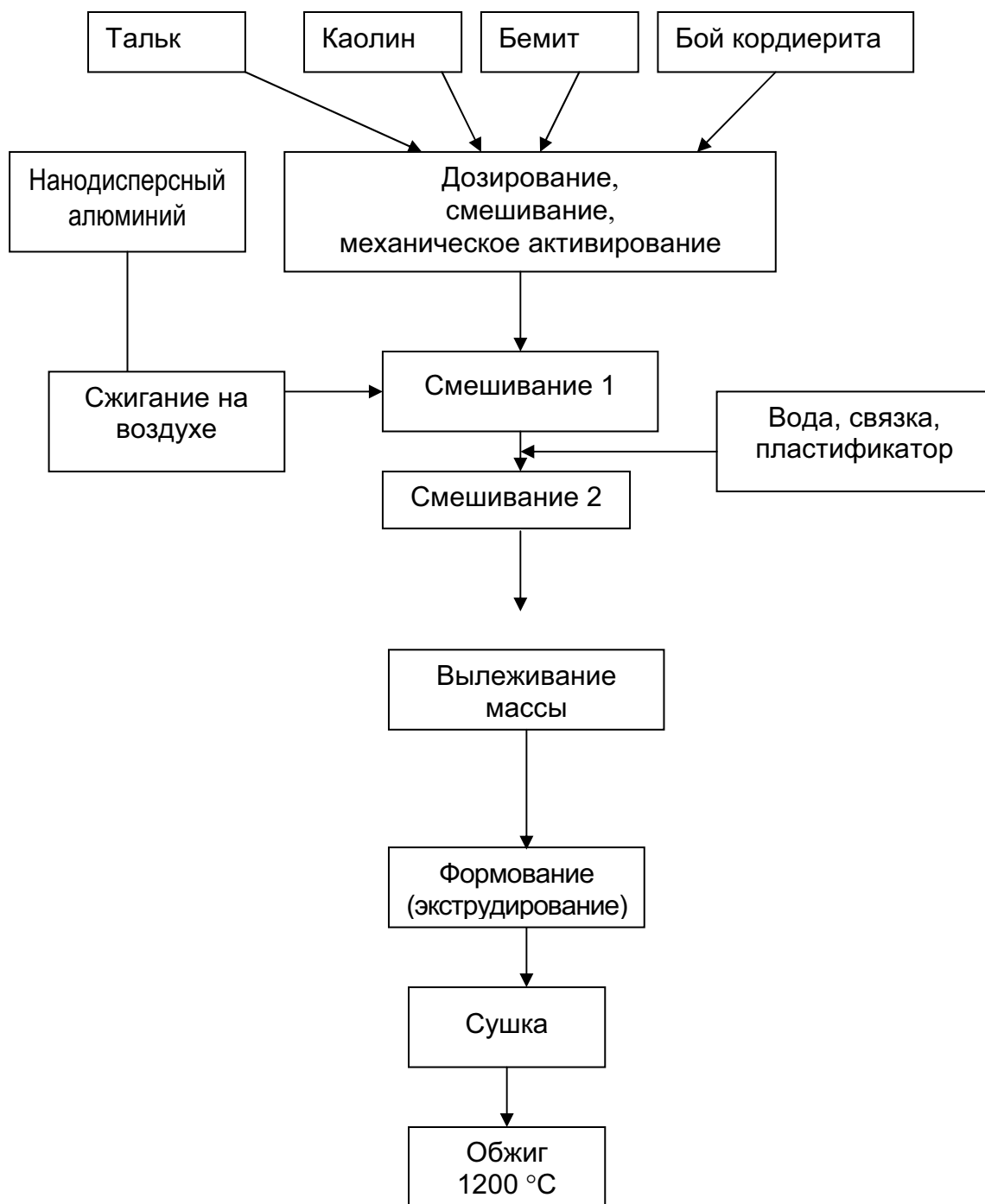


Рис. 6.2. Схема 2. Получения кордиеритовых блочных носителей катализаторов с применением оксидно-нитридной порообразующей добавки

Основной кристаллической фазой материала является кордиерит (82–89 %). Суммарный объем пор составляет $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$. Средний размер пор в стенке блока – $0,54 \text{ мкм}$. Линейная усадка блоков – $7,0 \%$. ТКЛР в диапазоне $20\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $2,78\text{--}2,98 \text{ град}^{-1}$.

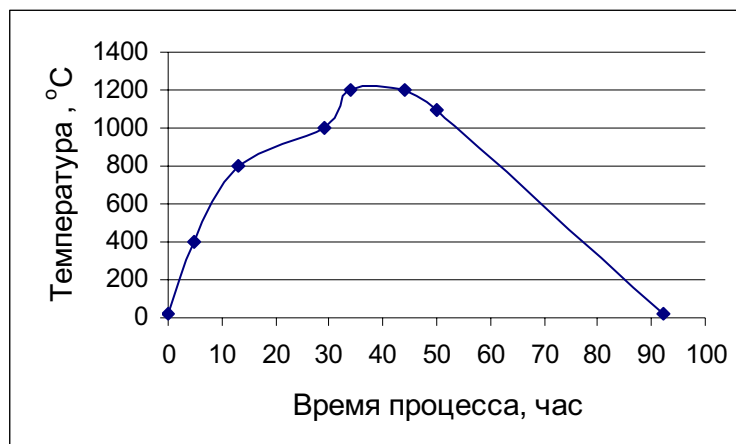


Рис. 6.3. График изменения температуры при обжиге кордиеритовых блоков

Второй вариант технологии применяется при необходимости увеличить канальную пористость стенок блоков. В этом случае в технологическую схему производства должна быть введена дополнительная операция сжигания нанодисперсного алюминия на воздухе (рис. 6.4).

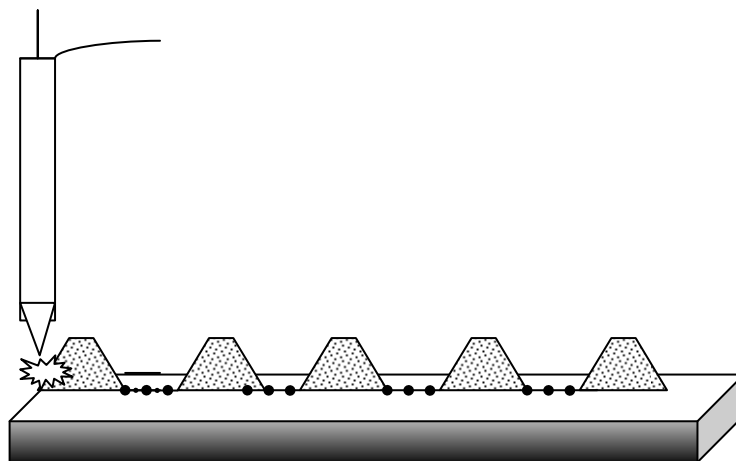


Рис. 6.4. Схема проведения процесса сжигания нанопорошка алюминия

Процесс горения осуществляется на бронеплите толщиной $10\text{--}15 \text{ мм}$ (ширина – 200 мм , длина – от 500 до 700 мм). Навески порошка металла по $5\text{--}10 \text{ г}$ в свободнонасыпанном состоянии раскладываются по длине бронеплиты на расстоянии $7\text{--}8 \text{ см}$ друг от друга в виде пирамид или конусов. Навески порошков соединяются между собой дорожками алю-

миния шириной около 5 мм. Поджигание крайней навески проводится нагретой нихромовой спиралью, далее процесс горения распространяется самопроизвольно. Выбор максимальной величины навески диктуется необходимостью соблюдения мер безопасности, минимальной – приближением к адиабатическому течению процесса.

Проведение процесса на бронеплите предотвращает перегрев материала, который сопровождается разложением нитрида алюминия. После охлаждения сожженной смеси порошок просеивают через сито 050 и вводят в шихту в количестве 2 мас. %. Следующие этапы технологической схемы аналогичны процессу (схема 1 на рис. 6.1) с добавкой металлического алюминия.

После обжига материал носителей катализаторов характеризуется: значением предела прочности при сжатии по боковой грани – 5000 Н, значением удельной поверхности – $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$, температурой ликвидуса – $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Основной кристаллической фазой материала является кордиерит (82–85 %). Суммарный объем пор составляет $0,29 \text{ см}^3/\text{г}$. Пористость, благодаря окислительному разложению нитевидных кристаллов нитрида алюминия, имеет характер разветвленной сети каналов. Средний размер пор в стенке блока – $0,44 \text{ мкм}$. Линейная усадка – 2,5 %. ТКЛР в диапазоне $20\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ – $2,98\text{--}3,12 \text{ град}^{-1}$.

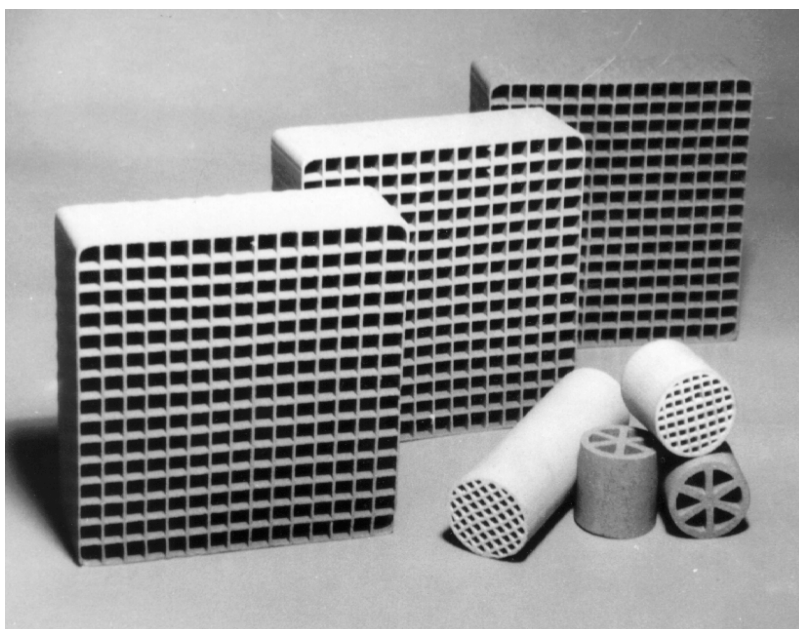


Рис. 6.5. Фотография готовых керамических блоков носителей катализаторов

6.2. Стеклокерамический фильтрующий материал

Стеклокерамические тонкопористые фильтры (рис. 6.6) являются составной частью фильтрующих колонок аппаратов, используемых в медицине, химии и биологии. В некоторых случаях для изготовления фильтрующих элементов предпочтительным является применение кварцевого стекла. Этот материал, по сравнению с другими видами стекол, химически более устойчив в агрессивных средах и мало подвергается изменениям структуры под действием гамма-излучения. Поэтому при изготовлении фильтров на основе кварцевого стекла вместо традиционных содержащих щелочные элементы добавок-плавней предложено применять нанодисперсный порошок алюминия, полученный электрическим взрывом проводников. Предварительная термообработка алюминия на воздухе обеспечивает образование кристаллов нитрида алюминия (47–50 % от общей массы порошка), большинство из которых имеют игловидную или нитевидную форму. При последующей термообработке происходит реакция окисления нитрида с образованием оксида алюминия и выделением азота. Процесс сопровождается образованием проникающих пор диаметром ≤ 1 мкм с одновременным упрочнением стеклокерамической матрицы. Процесс окисления введенной добавки идет с увеличением удельного объема, что препятствует сокращению размеров изделия. Следствием этого является практически беззусадочное спекание фильтров. В шихту для синтеза вводится 0,5–2 мас. % добавки, полученной термообработкой нанодисперсного порошка алюминия. Это обеспечивает снижение температуры спекания изделия примерно на 150 °С, увеличение общей и канальной пористости на 10–30 %, соответственно, повышение доли капиллярных пор на 50 %. Технологическая схема изготовления кварцевых фильтров показана на рис. 6.7.

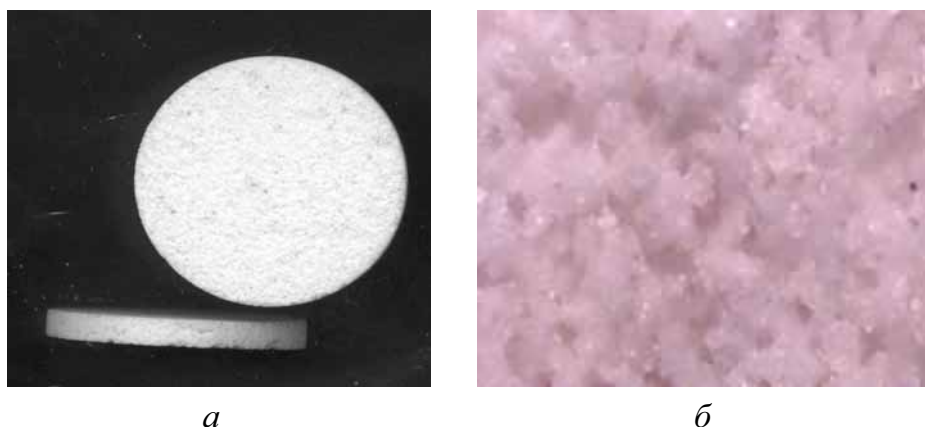


Рис. 6.6. Кварцевые фильтрующие элементы:

а) фото в натуральную величину; б) оптическая микроскопия $\times 200$

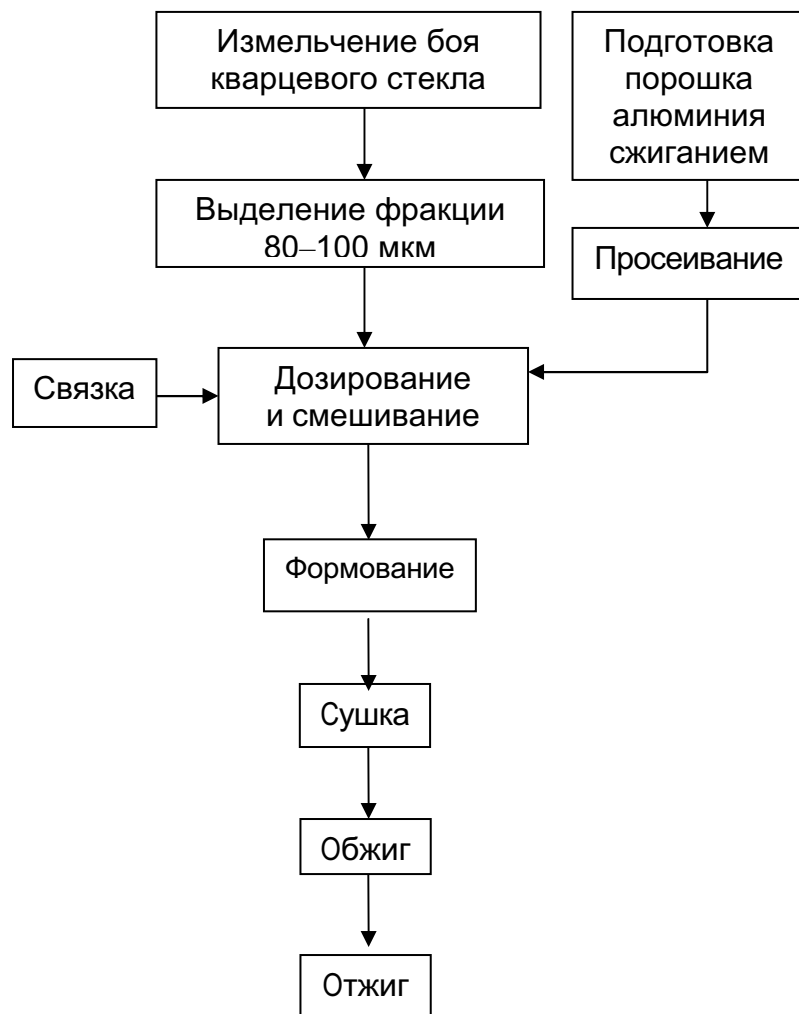


Рис. 6.7. Схема изготовления стеклокерамических фильтров для генератора радиофармпрепарата

6.3. Исследование возможности применения наноразмерного алюминия в качестве антиоксиданта в углеродсодержащих огнеупорах

Антиоксидантное действие добавок алюминия в графитсодержащих огнеупорных материалах основано на преимущественном взаимодействии с кислородом металлического алюминия и образовании при высокой температуре на поверхности графита защитной пленки оксида алюминия [3]. Исходя из этого, можно предположить, что более активный, по сравнению со всеми видами пудр, нанопорошок алюминия должен более эффективно связывать кислород, адсорбированный дисперсными компонентами спекаемого огнеупора, тем самым предотвращая окисление графита до CO и CO_2 . Кроме того, при одинаковом содержа-

нии более дисперсный компонент имеет преимущество в распределении по объему и поверхности оксидного и углеродного компонентов.

Для сравнительного анализа антиоксидантного действия нанопорошка алюминия электровзрывного синтеза и алюминиевой пудры (ГОСТ 5494–71) в периклазографитовых огнеупорах были взяты следующие компоненты шихты: периклазовый порошок плавленный (производства Китай) фракция 1–0; графит крупночешуйчатый также китайского производства; малофенольное связующее – СФП-0125М Уральской химической компании. Компонентный состав двух экспериментальных шихт, при обработке которых отчетливо выявлены различия действия антиоксидантных добавок, представлен в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Компонентный состав шихт

Вид алюминиевого порошка, вводимого в массу	Компонентный состав шихты, мас. %			
	Периклаз	Графит	Алюминий	СФП
Пудра (ПАП-2)	89	10	1	1
НП А1	89	10	1	1

Фенольная связка вводилась сверх 100 %.

Для приближения гранулометрического состава образцов к реально применяемому на производстве 79 мас. % периклаза вводилось в виде предварительно измельченного порошка со средним размером зерна 10 мкм, 10 % MgO вводилось в виде крупнокристаллического материала со средним размером частиц 0,5 мм. В качестве временной связки вводилась смесь (50 м. ч. этиленгликоля + 10 м. ч. полиакриламида) и этиловый спирт для облегчения прессуемости образцов. Образцы в виде цилиндров формовались полусухим прессованием при удельном давлении 35 МПа. Спекание образцов в лабораторной муфельной печи до температуры 700 °С проводилось в угольной засыпке для создания восстановительной среды, при более высокой температуре – на воздухе. При 300–700 °С образцы выдерживались 2,5 часа с интервалом в 100 °С, а при температуре 800 °С – 3 часа. Внешний вид образцов до и после термообработки показан на рис. 6.8, 6.9, 6.11.

Как видно из рис. 6.8–6.9, форма образцов при нагревании от комнатной температуры до 1300 °С практически не изменилась. Цвет материала менялся в процессе термообработки. Сырые образцы – черного цвета, после обжига при температуре 1300 °С желто-песочного цвета, после обжига при температуре 1500 °С – коричневого цвета. Изменение цвета свидетельствует об окислении металлического алюминия и, возможно, о выгорании углерода с поверхности образцов. До температуры

300 °С потери массы в композициях с нанодисперсным алюминием в среднем больше, чем в образцах с добавкой алюминиевой пудры (1,50 % и 0,86 %, соответственно). Расчет производился по формуле

$$\Delta m = (m_k - m_n) \cdot 100/m_n, \quad (6.1)$$

где Δm – изменение массы образца, %; m_k и m_n – масса (г) при конечной и начальной температуре обжига.

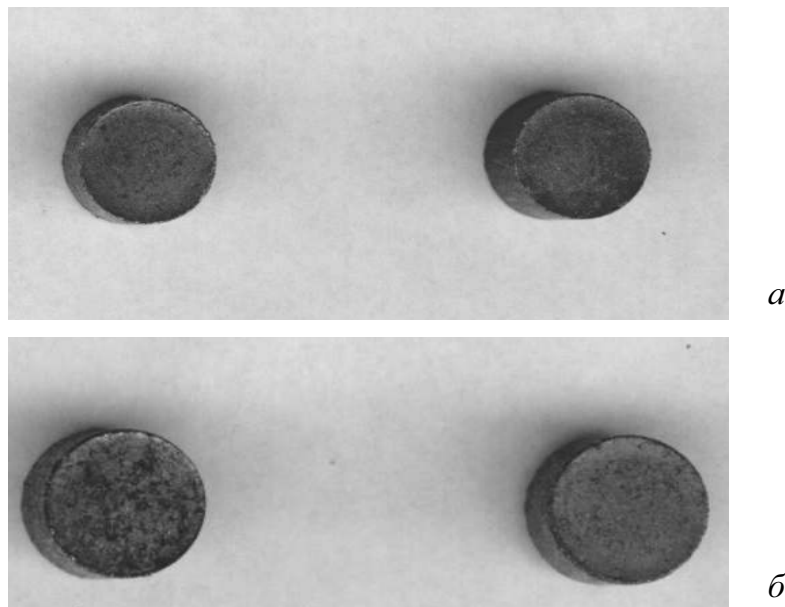


Рис. 6.8. Образцы в сыром виде (а) и после нагрева в угольной засыпке до 800 °С (б) (слева – с добавкой ПАП-2, справа – нанодисперсного алюминия)

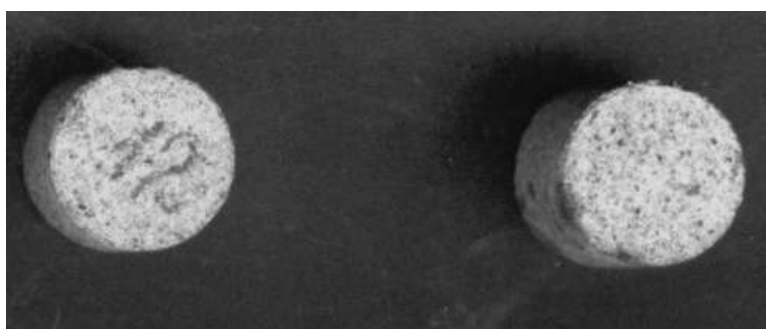


Рис. 6.9. Образцы после нагрева на воздухе при 1300 °С (слева – с добавкой ПАП-2, справа – нанодисперсного алюминия)

Основная потеря массы графита при нагревании его на воздухе происходит в диапазоне температур 600–800 °С (рис. 6.10).

Увеличенное значение потерь массы в образцах с нанодисперсным порошком металла свидетельствует о выгорании пластификатора (смесь этиленгликоля с полиакриламидом и этиловым спиртом), объем кото-

рого в этих образцах больше, чем в образцах с крупнодисперсным алюминием. Нанодисперсная составляющая экспериментальных шихт в большей степени удерживает эти продукты во время сушки. Этим объясняются относительно более высокие потери массы при нагревании до 300 °С. Однако после выгорания летучих связок и пластификаторов в интервале температур 300–800 °С составы с нанодисперсным алюминием более стабильны, изменения их массы практически не наблюдается (рис. 6.11).

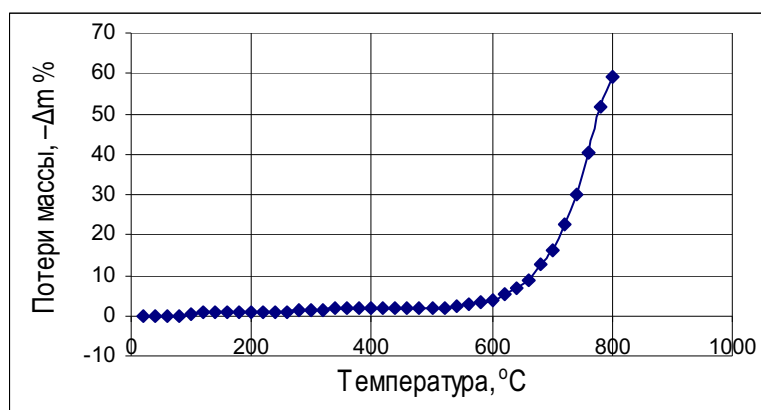


Рис. 6.10. Потери массы графита при нагревании на воздухе

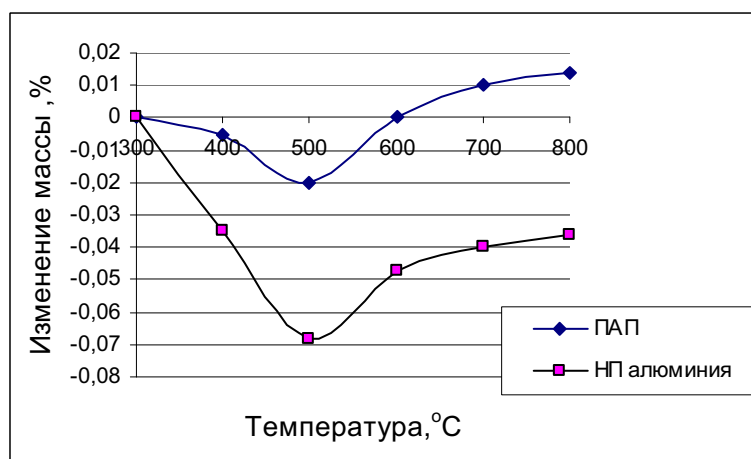


Рис. 6.11. Измерение массы образцов периклазоуглеродистых огнеупоров при спекании в интервале температур 300–800 °С

Испытание на шлакоустойчивость проводилось следующим образом: в образцах, спеченных до температуры 800 °С (по 10 параллельных измерений), просверливаются углубления, в которые засыпается металлургический шлак (состав шлака приведен в табл. 6.2). Эти образцы обжигались при температуре до 1000 °С в угольной засыпке с выдерж-

кой 30 мин при конечной температуре. После охлаждения шлак досыпали, вновь уплотняли и обжигали до температуры 1300 °С (рис. 6.11), затем так же до 1500 °С без выдержки при конечной температуре (рис. 6.13).

Таблица 6.2

Химический состав гранулированного доменного шлака

Содержание оксидов, мас. %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
36,86	8,12	0,85	36,86	7,63	1,28	не опр.

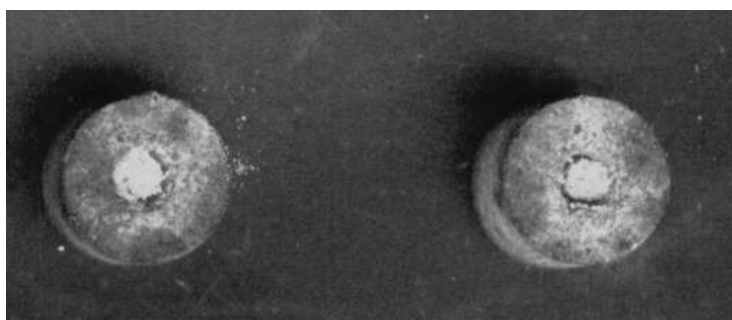


Рис. 6.12. Образцы с металлургическим шлаком после нагрева на воздухе при 1300 °С (слева – с добавкой ПАП-2, справа – нанодисперсного алюминия)



Рис. 6.13. Образцы с металлургическим шлаком после нагрева на воздухе при 1500 °С (слева – с добавкой ПАП-2, справа – нанодисперсного алюминия)

Изучение внешнего вида образцов (рис. 6.12, 6.13) показывает, что металлургический шлак в большей степени смачивает поверхность образцов с добавкой алюминиевой пудры. При этом по краю углубления в образцах с ПАП имеется явно выраженная белая кайма, которая свидетельствует о химическом взаимодействии и повышенной адгезии в месте контакта огнеупора с расплавом шлака.

Для уточнения поведения системы в неокислительной атмосфере термическому анализу были подвергнуты одно-, двух- и трехкомпонентные смеси в атмосфере N₂ со скоростью подъема температуры 20 градусов в минуту (табл. 6.3, 6.4). Съемка произведена на DSK-термоанализаторе (фирмы Шимадзу).

Таблица 6.3

*Результаты термогравиметрического анализа порошков
в атмосфере азота*

Состав образца, мас. %	Температурный интервал, °С	Изменение массы, %
НП Al	20–440	– 0,557
	440–900	+ 30,212
Al–ПАП-2	20–440	– 1,271
	440–900	+ 9,887
Графит (С) – 90 НП Al – 10	20–445	– 0,262
	445–750	+ 1,994
	750–820	– 1,269
	820–900	+ 0,745
Графит (С) – 90 Al – ПАП-2 – 10	20–750	+ 2,846
	750–900	– 2,777
Периклаз (MgO) – 89 Графит (С) – 10 НП Al – 1	20–455	– 0,180
	455–810	+ 0,397
	810–900	+ 0,340
Периклаз (MgO) – 89 Графит (С) – 10 Al – ПАП-2 – 1	20–440	+ 0,394
	440–670	– 0,470
	670–785	+ 0,356
	785–820	– 0,763
	820–900	+ 0,318

В отсутствии атмосферного кислорода уменьшение массы образцов также фиксируется, однако и в этом случае потери массы в смесях с нанодисперсным порошком алюминия незначительно, по сравнению с ПАП-2 и смесями с его участием. Величина эндоэффекта плавления при нагревании нанодисперсного алюминия примерно в 2,5 раза ниже. Большие экзоэффекты (около 813 °С), наблюдаемые при нагревании чистых металлов в среде азота, сопровождаются увеличением массы и относятся к образованию нитрида алюминия. Вследствие значительно более высокой реакционной способности нанодисперсного алюминия экзоэффект при его нагревании превосходит аналогичный при нагревании ПАП в 60 раз.

Таблица 6.4

Данные дифференциально-термического анализа порошков
в атмосфере азота

Состав образца, мас. %	Температур- ный интервал, °С	Тепло- вой эффект	T _{max} эффекта, °С	ΔH, Дж/г
НП Al	557,59–622,33	эндо	612,78	– 158,55
	641,96–667,18	эндо	659,04	– 157,23
	789,40–830,73	экзо	813,18	+ 2920
Al–ПАП-2	660,90–676,67	эндо	669,87	– 403,12
	808,11–839,49	экзо	823,80	+ 48,74
Графит (С) – 90 НП Al – 10	649,42–669,03	эндо	639,76	– 10,13
Графит (С) – 90 Al–ПАП-2 – 10	657,76–670,26	эндо	663,94	– 46,59
Периклаз (MgO) – 89 Графит (С) – 10 НП Al – 1	–	–	–	–
Периклаз (MgO) – 89 Графит (С) – 10 Al–ПАП-2 – 1	657,64–669,71	эндо	663,51	– 4,97

При введении нанопорошка алюминия в состав шихты (периклаз–графит–Al) тепловые эффекты не фиксируются. На кривой ДТА для нанопорошка алюминия при нагревании на воздухе, в отличие от ПАП, наблюдается большой экзоэффект при температуре 580 °С и незначительный эндоэффект при температуре 640 °С (табл. 6.5).

Таблица 6.5

Данные дифференциально-термического анализа порошков на воздухе

Образец	Температурный интервал, °С	Тепловой эффект	T _{max} эффекта, °С
Наноразмерный алюминий	490–598	экзо	580
	610–665	эндо	660
	650–900	экзо	790
Пудра алюминиевая, ПАП-2	580–665	экзо	620
	665–780	эндо	690
	895–1150	экзо	930

Приведенные данные исследования поведения порошков при нагревании на воздухе показывают, что окисление нанодисперсного порошка алюминия начинается при более низкой температуре, чем промышленно выпускаемой алюминиевой пудры. При этом практически

отсутствует эффект плавления НП Al. Образование оксида алюминия в данном случае на 100 °С предшествует активному окислению графита, что является предпосылкой к защите материала огнеупора от окисления. В случае применения алюминиевой пудры первый экзоэффект окисления начинается при температуре на 90 градусов выше и переходит в эндоэффект плавления. При спекающей термообработке в азоте нанодисперсный алюминий образует нитрид алюминия, также способствующий защите графита от окисления.

При введении нанодисперсного алюминия в состав шихты периклазоуглеродистого состава форма образцов сохраняется без изменения вплоть до температуры 1500 °С. Масса образцов с нанодисперсным алюминием, в отличие от составов с алюминиевой пудрой, при нагревании от 300 до 1300 °С остается практически постоянной. Составы с нанодисперсным алюминием в меньшей степени подвержены смачиванию и разрушению расплавом металлургического шлака.

Таким образом, нанодисперсный электровзрывной порошок алюминия может быть перспективным компонентом антиоксидантов в периклазоуглеродистых огнеупорах.

Несколько возможных перспективных направлений использования сверхтонких металлических порошков показано на схеме (рис. 6.14) и рис. 6.15.



Рис. 6.14. Схема вариантов применения нанодисперсного алюминия в технологии керамики

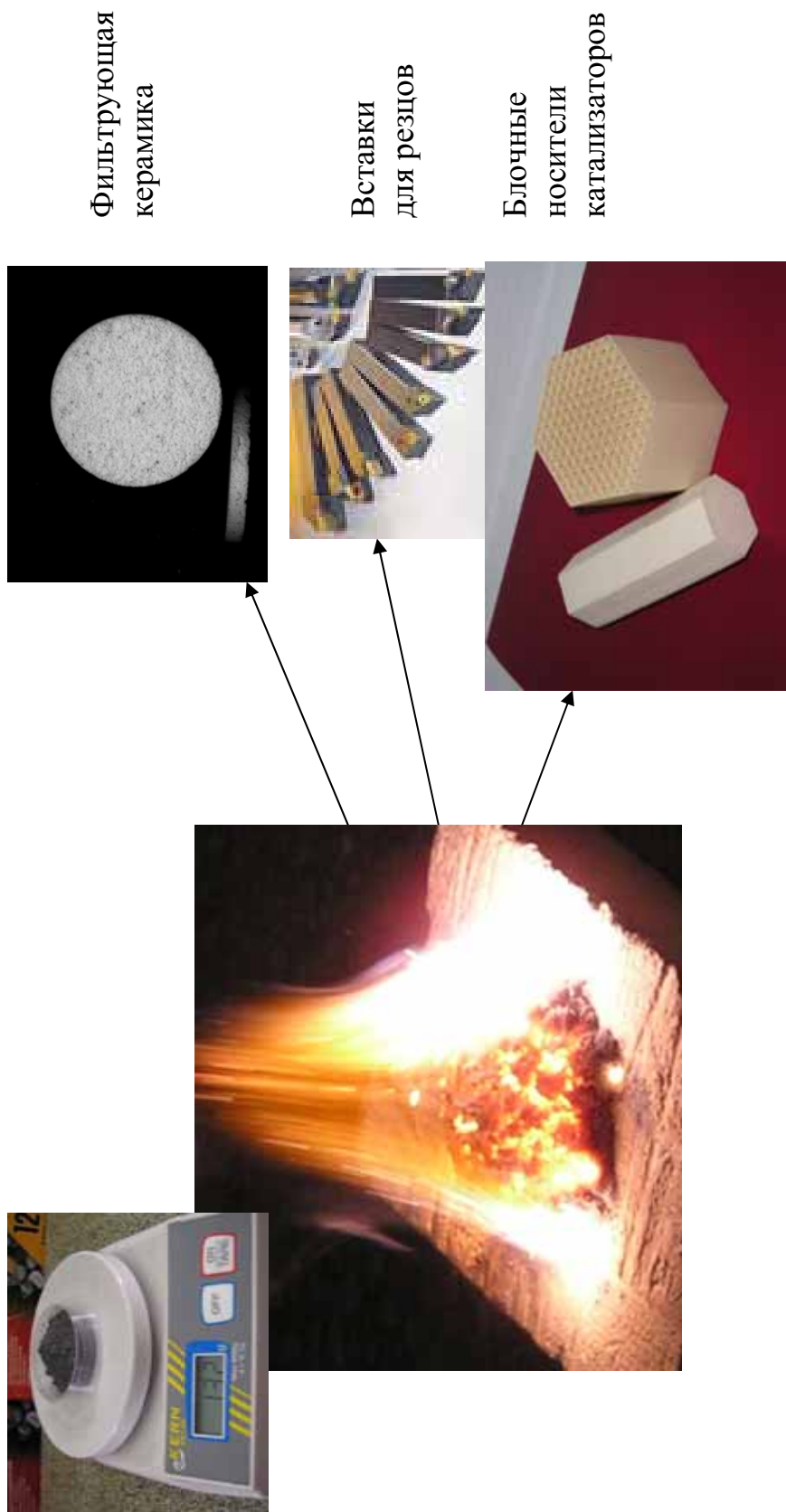


Рис. 6.15. Перспективные направления применения прекурсоров керамических материалов, полученных синтезом при сжигании нанопорошков металлов и металломинеральных смесей

Контрольные вопросы к главе 6

1. Назовите основные технологические стадии изготовления керамических носителей катализаторов из шихт на основе природного минерального сырья.
2. Какую функцию в получении этого материала выполняет металлический алюминий? Возможно ли применение для той же цели металлического крупнодисперсного порошка?
3. Для чего в состав шихты для изготовления пористой керамики вводится продукт горения алюминия?
4. Какой химический процесс лежит в основе образования тонкопористой структуры керамических и стеклокристаллических материалов?
5. Зачем в состав шихты для периклазоуглеродистых огнеупоров вводится металлический алюминий?
6. Почему применение нанопорошка алюминия в некоторых технологических процессах, в частности при изготовлении углеродсодержащих материалов, предпочтительнее?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список литературы к главе 1

1. *Очагова И.Г.* Шпинели как огнеупорное сырьё. Реферат // Новые огнеупоры. – 2002. – № 2. – С. 48–49.
2. Химическая технология керамики / под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО «РИФ "Стройматериалы"», 2003. – 496 с.
3. *Mackenzie J.D.* Application of sol-gel methods for glass and ceramics processing // *Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses and composites.* – New York: e. a., 1984. – P. 15–26.
4. *Мияшита Т.* Технология передовой керамики // *Curr. Adv. Mater. and process.* – 1988. – М. 1. – № 2. – P. 422–423.
5. *Семченко Г.Д.* Золь-гель-процесс в керамической технологии. – Харьков: Бизнес-Информ, 1997. – 143 с.
6. *Попович Н.В.* Низкотемпературный синтез аморфных и стеклокристаллических силикатных материалов // *Стекло и керамика.* – 1993. – № 9–10. – С. 11–14.
7. *Семченко Г.Д.* Конструкционная керамика и огнеупоры. – Харьков: Штрих, 2000. – 304 с.
8. *Скородумова О.Б.* Получение ультратонких муллитовых порошков и прочной конструкционной керамики золь-гель-методом / О.Б. Скородумова, Г.Д. Семченко, Я.М. Питак и др. // В кн.: Качество огнеупоров – путь к энергосбережению и эффективности. – Харьков: УГНИИО, 1995. – С. 137–141.
9. *Ulrich D.R.* Potential impact of ultrastructural processing on government and industry // *Ultrastruct. Process. Ceram. Classes and Composites.* – New York: e. f., 1974. – P. 6–11.
10. *Yoshihiro, Hirata.* Preparation and sinterability of mullite powder from mixed alkoxides / Hirata Yoshihiro, Shimada Kinij // *Mem / Fac. Eng. Kagoshima Univ.* – 1987. – № 22. – P. 83–105.
11. *Соколовский, А.Е.* Исследование условий синтеза исходных веществ при химическом осаждении из растворов для получения алюмошпинелей / А.Е. Соколовский, Н.М. Бобкова, Е.В. Радион // *ЖПХ.* – 2003. – Т. 76. – Вып. 3. – С. 360–364.
12. *Бобкова Н.М.* Получение керамики на основе химически осажденной шпинели / Н.М. Бобкова, Е.В. Радион, Н.Ф. Поповская // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2004. – № 7. – С. 29–33.
13. *Дзисько В.А.* Химический и фазовый состав и величина поверхности алюмомагниевого системы / В.А. Дзисько, А.С. Иванова, Л.М. Плясова и др. // *Изв. АН СССР, сер. «Хим. науки».* – 1978. – № 5. – С. 983–986.
14. *Бобкова Н.М.* Фазовые превращения в химически осажденных смесях для алюмомагниевого шпинели / Н.М. Бобкова, Е.В. Радион, А.Е. Соколовский и др. // *Стекло и керамика.* – 2004. – № 8. – С. 25–28.

15. *Лукин Е.С.* О влиянии методов синтеза и условий подготовки порошков оксидов в технологии высокоплотной и прозрачной керамики // Труды МХТИ. – 1982. – Вып. 123. – С. 5–16.
16. Чернов В.М., Литвин В.И., Миронюк И.Ф., Цырина В.В. Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 7. – С. 1019–1023.
17. *Кашеев И.Д.* Синтез шпинели из каустического магнезита и пыли производства глинозема / И.Д. Кашеев, В.А. Каменских, К.Г. Земляной и др. // Новые огнеупоры. – 2003. – № 8. – С. 17–21.
18. *O'Driscoll, M.* Spinel. The steel and cement specialist // Industrial Minerals. – 2001. – November. – P. 40–41. (Новые огнеупоры. – 2002. – № 2. – С. 48–49).
19. *Ашимов У.Б.* Синтез и комплексное исследование поведения электроплавленного кордиеритового стекла при нагревании / У.Б. Ашимов, О.З. Арымбаев, Ю.А. Болотов и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1994. – № 5. – С. 11–13.
20. *Стрелов К.К.* Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. – М.: Металлургия, 1996. – 608 с.
21. *Васильева В.А.* Способы изготовления магнезиальной шпинели и её твердых растворов на основе синтетических и природных материалов / В.А. Васильева, В.В. Ипатов, А.Н. Алексеева // Труды Института огнеупоров. – 1971. – Вып. 42. – С. 137–159.
22. *Бакунов В.С.* Керамика из высокоогнеупорных окислов / В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов. – М: Металлургия, 1997. – 304 с.
23. *Кульков С. Н.* Технологические свойства ультрадисперсных плазмохимических порошков / С.Н. Кульков, А.Г. Мельников, С.П. Андриец и др. // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 20–22.
24. Trends in powder technology // Prof. Eng. – 1989. – V. 2. – № 2. – P. 16–17.
25. *Аввакумов Е.Г.* Мягкий механохимический синтез – основа новых химических технологий // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – Т. 2. – № 2. – С. 541–558.
26. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.
27. *Аввакумов Е.Г.* Новый механохимический метод приготовления кордиерита и носителя на его основе / Е.Г. Аввакумов, Е.Т. Девяткина, Н.В. Косова и др. // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – № 5. – С. 722–725.
28. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 307 с.
29. *Будников П.П.* Влияние примесей некоторых элементов на спекание спектрально чистой окиси магния / П.П. Будников, Т.Н. Кешишян, В.К. Яновский // ДАН СССР. – 1961. – Т. 138. – № 2. – С. 365–368.
30. *Будников П.П.* Новая керамика / П.П. Будников, И.А. Булавин, Г.А. Выдрик и др. – М.: Изд. лит-ры по строительству, 1969. – 309 с.
31. *Павлушкин Н.М.* Спеченный корунд. – М.: Госизд. лит-ры по строительству, 1961. – 209 с.

32. *Полубояринов Д.Н.* Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / Д.Н. Полубояринов, В.Л. Балкевич, Р. Я. Попильский. – М.: Госстройиздат, 1960. – 232 с.
33. *Тресвятский С. Г.* Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов / С. Г. Тресвятский, А.М. Черепанов. – М.: Metallurgia, 1964. – 400 с.
34. *Верещагин В.И.* Структурно-энергетические критерии модифицирования микродобавками керамических материалов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$: автореф. дис... докт. техн. наук. – Ленинград, 1982. – 36 с.
35. *Верещагин В.И.* Влияние микродобавок на синтез, спекание, структуру и свойства материалов в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / В.И. Верещагин, П.Г. Усов // Сб. рефератов докладов II Менделеевского съезда. – М.: Наука, 1975.
36. *Верещагин В.И.* Физико-химические критерии оценки и прогнозирования действия модифицирующих добавок в силикатных и оксидных системах // Известия ТПУ. – 2000. – Т. 303. – Вып. 1.
37. *Гусев А.А.* Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики / А.А. Гусев, Е.Г. Аввакумов, О.Б. Винокурова и др. // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 23–25.
38. *Шильцина А.Д.* Исследование процессов получения вакуум-плотной алюмооксидной керамики с содержанием окиси алюминия более 99 %: автореф. дисс... канд. техн. наук. – Томск, 1974. – 15 с.
39. *Зелинский В.Ю.* Исследование влияния вида исходного сырья и способов его обработки на закономерности процессов получения алюмомагнезиальной шпинелевой керамики из оксидов: Автореф. дисс... канд. техн. наук. – Ленинград, 1979. – 24 с.
40. *Верещагин В.И.* Условия низкотемпературного синтеза $MgAl_2O_4$ из окислов / В.И. Верещагин, В.Ю. Зелинский, В.М. Погребенков // ЖПХ. – 1979. – Т. 52. – С. 964–970.
41. *Амелина В.А.* Исследование влияния микродобавок на шпинелеобразование и на температуру получения шпинелевой керамики: автореф. дис... канд. техн. наук. – Томск, 1973. – 22 с.
42. *Хабас Т.А.* Влияние гетерофазных добавок на модификационные превращения и синтез в системе $MgO-Al_2O_3$: дисс... канд. хим. наук. – Томск, 1982. – 183 с.
43. *Дудкин Б.Н.* Влияние оксидов 3d-элементов на свойства муллитовой керамики / Б.Н. Дудкин, И.В. Клочкова, З.И. Кормщикова // Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства: тез. докл. IV Всероссийской конференции, Сыктывкар, 2001. – Сыктывкар, 2001. – С. 34–35.
44. *Тахер Е.А.* Плотноспекшаяся кордиеритовая керамика с расширенным интервалом спеченного состояния / Е.А. Тахер, Э.П. Дайн, Т.И. Федосеева, Л.И. Шворнева, М.Г. Лукоперова // Стекло и керамика. – 1976. – № 10. – С. 24–26.

45. *Аввакумов Е.Г.* Кордиерит – перспективный керамический материал / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. – 166 с.
46. *Гусев А.А.* Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики / А.А. Гусев, Е.Г. Аввакумов, О.Б. Винокурова, В.П. Салостий // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 23–25.
47. А. с. 1011602 СССР, МКИ³ С04 В 35 / 10. Керамическая масса / В.Ю. Зелинский, Т.А. Хабас, В.А. Лиенко(СССР). – Опубл. 30.07.83. – Бюл. № 14.
48. *Верещагин В.И.* Роль микродобавок в формировании структуры керамических материалов системы MgO–Al₂O₃ / В.И. Верещагин, Т.А. Хабас, В.Ю. Зелинский // Неорганические диэлектрики: тез. докл. научно-техн. конф. – Новосибирск, 1978. – С. 3–4.
49. *Хабас Т.А.* Исследование процесса стабилизации Al₂O₃ методом рентгенофазового анализа / Т.А. Хабас, В.Ю. Зелинский // Молодые ученые и специалисты в развитии производительных сил Томской области: материалы III Регион. научно-практ. конф. – Томск, 1980. – С. 47–49.
50. *Верещагин В.И.* Особенности фазовой трансформации оксида алюминия в присутствии некоторых добавок / В.И. Верещагин, Т.А. Хабас, В.Ю. Зелинский // VIII Всес. совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: тез. докл. – Черногоровка, 1982. – С. 193–195.
51. А. с. № 1131853 СССР, МКИ³ С04 В 35 / 44. Способ получения керамических изделий / Т.А. Хабас, В.Ю. Зелинский, Р.А. Арефьева, Ю.П. Чернокульский (СССР). – Опубл. 30.12.84. – Бюл. № 48.
52. *Claussen Nils.* Metalle verbessern mechanische Eigenschaften von Keramiken / Nils Claussen, Helge Prielipp, Jürgen Rödel // Spektrum der Wissenschaft, Beitragstyp academie spectrum. – Januar 1993. – S. 107–111.
53. *Claussen N.* Directional Solidification of Unstabilized HfO₂-Ta / N. Claussen, J. Jahn // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. – 59. – P. 182.
54. *Claussen N.* Hochschmelzende Keramik–Metall–Eutektika / N. Claussen, G. Petzow, J. Jahn // Vorabdrucke zum 7. Plansee–Seminar, Reutte. – 1974. – В. II. – № 45. – P. 2873.
55. *Борисова А.Л.* Совместимость тугоплавких соединений с металлами и графитом. – Киев: Наукова думка, 1985. – 247 с.
56. *Бакунов В.С.* Керамика из высокоогнеупорных окислов / В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов. – М: Металлургия, 1997. – 304 с.
57. *Allameh S.M.* The Oxidative Transformation of Solid, Barium–Metal–Bearing Precursors into Monolithic Celsian with a Retention of Shape, Dimensions, and Relative Density / S. M. Allameh, K. H. Sandhage // J. Mater. Res. – 1998. – 13 [5]. – P. 1271–1285.
58. *Schmutzler H.J.* The Fabrication of Dense, Shaped Barium Cerate by the Oxidation of Solid Metal-Bearing Precursors / H.J. Schmutzler, K.H. Sandhage, J.C. Nava // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – 79 [6]. – P. 1575–1584.
59. *Sandhage K.H.* The Fabrication of Alkaline-Earth-Bearing Ceramics by the Oxidation of Solid, Metal-Bearing Precursors," pp. 103–126 in "Innovative

- Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses, and Composites // Ceram. Trans. – 1997. – Vol. 85, Eds. N.P. Bansal, K.V. Logan, J.P. Singh, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1997.
60. Moffatt's Handbook of Binary Phase Diagrams, Ed. J.H. Westbrook, Genium Publishing Corp., Schenectady. – New York, 1992.
 61. *Yurek G.J.* Direct Synthesis of Metal. Superconductor Oxide Composite by Oxidation of a Metallic Precursor / G.J. Yurek, J.B. Vander Sande, W.-X. Wang, D.A. Rudman // J. Electrochem. Soc. – 1987. – 134 [10]. – P. 2635–36.
 62. *Matsuzaki K.* High- T_c Superconductor Produced by Oxidation of Melt Spun Ag–Ho–Ba–Cu Alloy Ribbon / K. Matsuzaki, A. Inone, and T. Masumoto // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – 27[2]. – P. 195–198.
 63. *Sandhage K.H.* Synthesis of Ba–Pb–Bi–O / Ag Superconducting Composite by the Oxidation of a Ba–Pb–Bi–Ag precursor / K.H. Sandhage, W. Carter, L. Masur, C. Joshi, H. Hsu, and G.J. Yurek // Physica C. – 1991. – 177. – P. 95–100.
 64. *Sandhage K.H.* The Preparation of Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ / Ag Micro-laminates by an Oscillating Oxidation Scheme // J. Electrochem. Soc. – 1992. – 139[6]. – P. 1661–1671.
 65. *Saw E.* Synthesis of Hydroxyapatite by the Oxidation of Solid Metal-Bearing Precursors / E. Saw, K.H. Sandhage, P.K. Gallagher, A.S. Litsky // pg. 328 in *Trans. Fifth World Biomaterials Congress*, Univ. Toronto Press, Toronto, Canada, 1996.
 66. *Breslin M.C.* Processing, Microstructure, and Properties of Co-Continuous Alumina–Aluminum Composites / M.C. Breslin, J. Ringnalda, L. Xu, M. Fuller, J. Seeger, G.S. Daehn, T. Otani, and H.L. Fraser // Mater. Sci. Eng A. – 1995. – 195 [1–2]. – P. 113–119.
 67. *Loehman R.E.* Synthesis of Alumina–Al composites by Reactive Metal Penetration / R.E. Loehman, K. Ewsuk, A.P. Tomsia // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – 79 [1]. – P. 27–32.
 68. *Aghajanian M.K.* The Fabrication of Metal Matrix Composites by a Pressureless Infiltration Technique / M.K. Aghajanian, M.A. Rocazella, J.T. Burke, S.D. Keck // J. Mater. Sci. – 1991. – V. 26. – P. 447–454.
 69. *Munir Z.A.* Synthesis Of High Temperature Materials By Self-Propagating Combustion Methods // Ceramic Bulletin. – 1988. – V. 67. – 2. – P. 342–349.
 70. *Claussen N.* Low-Shrinkage Reaction-Bonded Alumina / N. Claussen, T. Le, S. Wu // J. Eur. Ceram. Soc. – 1989. – 5. – P. 29–35.
 71. *Wu S.* Fabrication and Properties of Low-Shrinkage Reaction-Bonded Mullite / S. Wu and N. Claussen // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – 74. – P. 2460–2463.
 72. *Claussen N.* Tailoring of Reaction-Bonded Al_2O_3 (RBAO) Ceramics / N. Claussen, N. A. Travitzky, S. Wu // Ceram. Eng. Sci. Proc. – 1990. – 11. – P. 806–820.
 73. *Wu S.* Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Aluminum Oxide Ceramics / S. Wu, D. Holz, N. Claussen // J. Am. Ceram. Soc. – 1993. – 76[4]. – P. 970–980.

74. *Зелинский В.Ю.* Спекание мехактивированного корунда с добавкой ультрадисперсного порошка алюминия / В.Ю. Зелинский, Ю.П. Чернокульский // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: тез. докл. XII Всерос. конф. – Обнинск. – 1990. – Ч. 1. – С. 108.
75. *Sinha S.N.* Композиционные материалы Al_2O_3 –5 % Al на основе синтезированного прекурсора, полученные спеканием с взаимопроникновением фаз. Al_2O_3 –5 wt. % Al composites by ICP Sintering of synthe-sized precursor / S.N. Sinha, S.H. Kim // J. Mater. Sci. – 1994. – 29. – № 24. – P. 6604–6610.
76. Заявка 2182923 GB. МКИ 4 С 04 В 35 / 00. Электропроводный керамический материал. – Оpubл. 28.05.1987. – Бюл. № 21.
77. А. с. 1440897 СССР. Огнеупорная масса / В.В. Чунаев, Л.Н. Лошкарева, А.Н. Постников и др. – Оpubл. 30.11.1988. – Бюл. № 41.
78. А. с. 1 165 666 СССР. МКИ 4 С04 35 / 48. Огнеупорная масса / С.А. Суворов, Л.Т. Олейник, С.Л. Коробкин и др. – Оpubл. 07.07.1985. – Бюл. № 25.
79. А. с. 1188148. СССР МКИ 4 С04 В 35/48. Огнеупорная масса для получения пористого материала / С.П. Шептицкий и др. – Оpubл. 30.10.1985. – Бюл. № 40.
80. Заявка 3 512 379 ФРГ МКИ 4 С 04 В 35 / 76. Углеродсодержащие огнеупорные материалы. – Оpubл. 09.10.1986. – Бюл. № 41.
81. Заявка ФРГ 4302721 ФРГ, МКИ⁵ С04 В 35 / 109, 35 / 50. Verfahren zur Herstellung von teilkornigen Al_2O_3 enthaltenden keramischen Formkorporen unter Verwendung von pulverformigen aluminiummetall. Способ изготовления керамических изделий, содержащих тонкозернистый Al_2O_3 , с использованием порошкообразного металлического алюминия.
82. *Мержанов А.Г.* Твердопламенное горение. – Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 2000. – 224 с.
83. *Leverkoehne M.* Phase Development of ZrxAl_y– Al_2O_3 Composites During Reaction Sintering of Al / ZrO_2 / Al_2O_3 Powder Mixture / M. Leverkoehne, R. Janssen, N. Claussen // J. Mat. Sci. Lett. – 2002. – № 21. – P. 179–183.
84. *Wu Suxing.* Fabrication and Properties of Al-Infiltrated RBAO-Based Composites / Suxing Wu, Adam J. Gesing, Nahum A. Travitzky, and Nils Claussen // J. Europ. Ceram. Soc. – 1991. – № 7. – P. 277–281.
85. *Abe Osami.* Toughening of NiAl-alumina composites by self-constructed compressive surface layers under oxidation / Osami Abe, Satoshi Takata, Yoshitaka Ohwa // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24. – P. 489–494.
86. *She Jihong.* Reaction-Bonded Three-Layer Alumina-Based Composites with Improved Damage Resistance / Jihong She, Sven Scheppokat, Rolf Janssen, Nils Claussen // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81. – № 5. – P. 1374–76.
87. *Кульков С. Н.* Технологические свойства ультрадисперсных плазмохимических порошков / С.Н. Кульков, А.Г. Мельников, С.П. Андриец и др. // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 20–22.
88. *Зелинский В.Ю.* Дефекты строения механически активированной алюмомагнезиальной шпинели / В.Ю. Зелинский, Т.А. Хабас, Ю.П. Чернокульский,

Р.А. Арефьева // Химия и химическая технология. – 1985. – Т. 8. – Вып. 8. – С. 33–37.

89. Физическая энциклопедия. – М.: Изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1998.

Список литературы к главе 2

1. *Gleiter H.* Materials with ultrafine grains size. In: Proc. 2d Riso Int. Symp. Metall. Mater. Sci. (Eds. N. Hansen, T. Leffers and H. Lilholt) Roskilde, Denmark: RISO Nat. Lab., 1981. – P. 15–21.
2. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 48. – P. 1–29.
3. *Андриевский Р.А.* Основные проблемы наноструктурного материаловедения // *Химия твердого тела и функциональные материалы*. – 2004: тез. докл. Всерос. конф. – Екатеринбург, 2004. – С. 15.
4. *Андриевский Р.А.* Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 224 с.
5. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. М. Роко, З. Уильямса, П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002.
6. *Петрунин В.Ф.* Ультрадисперсные порошки и нанокристаллы – два типа ультрадисперсных систем / сб. науч. трудов V Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем». – Екатеринбург, 2001. – С. 5–11.
7. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
8. *Charles P.* Introduction to Nanotechnology / P. Charles, Jr. Poole, Frank I. Owens / Hoboken, New Jersey, USA: Wiley Interscience, 2003. – 388 p.
9. *Петрунин В.Ф.* Тенденции развития научно-технического направления «Ультрадисперсные (нано-)материалы и нанотехнологии» // *Физикохимия ультрадисперсных (нано) систем: матер. VI Всерос. (международ.) конф.* – Томск. – М: МИФИ, 2002. – С. 19–23.
10. *Тананаев И.В.* Успехи физикохимии энергонасыщенных сред / И.В. Тананаев, В.Б. Федоров, Е.Г. Калашников // *Успехи химии*. – 1987. – Вып. 2. – С. 193–215.
11. *Морохов И.Д.* Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
12. *Савицкий Е.М.* Перспективы развития металлургии. – М.: Металлургия, 1973. – 204 с.
13. *Морохов И.Д.* Размерный вакансионный эффект / И.Д. Морохов, С.П. Чижик, Н.Т. Гладких // *ДАН СССР*. – 1979. – Т. 248. – № 3. – С. 603–506.
14. *Морохов И.Д.* Фазовый размерный эффект в высокодисперсных системах / И.Д. Морохов, С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др. // *ДАН СССР*. – 1978. – Т. 243. – С. 917–920.

15. *Лидоренко Н.С.* О роли размерных факторов в сдвигах химического равновесия / Н.С. Лидоренко, С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др. // ДАН СССР. – 1981. – Т. 157. – № 5. – С. 1114–1116.
16. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. – М.: Изд-во КДУ, 2006. – 336 с.
17. *Гольдинер М.Г.* О размерном эффекте при диффузии в тонких пленках / М.Г. Гольдинер, В.Б. Сапожников // Физика твердого тела. – 1982. – Т. 24. – Вып. 8. – С. 2511.
18. Физикохимия и технология дисперсных порошков. – Киев: ИПМ АН УССР, 1984. – С. 121.
19. *Морохов И.Д.* Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.И. Лаповок. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
20. *Алехина В.Д.* Изменение удельной поверхности и фазового состава продуктов окисления УДП сплавов на основе алюминия / В.Д. Алехина, И.Н. Латош, Н.В. Лукин и др. // Химия твердого тела и функциональные материалы. – 2004: тез. докл. Всерос. конф. – Екатеринбург, 2004. – С. 9.
21. *Байрамов Р.К.* Влияние рабочей среды на электроискровое диспергирование алюминия / Р.К. Байрамов, А.И. Михайличенко // Химия твердого тела и функциональные материалы. – 2004: тез. докл. Всерос. конф. – Екатеринбург, 2004. – С. 30.
22. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
23. *Бальджинимаяев Б.С.* Структурные и каталитические свойства энергетически насыщенных ультрадисперсных металлов // Российский химический журнал. – 2001. – № 3. – Т. 45. – С. 59–65.
24. Exploding Wires. Ed. W.G. Chance, H.K. Moore. – N.Y., 1959.
25. *Бурцев В.А.* Электрический взрыв проводников / В.А. Бурцев, Н.В. Калинин, А.В. Лучинский. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
26. *Месяц Г.А.* Эктоны. – Екатеринбург: Наука, 1993. – 184 с.
27. *Котов Ю.А.* Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников / Ю.А. Котов, Н.А. Яворовский // Физика и химия обработки материалов. – 1978. – № 4. – С. 24–29.
28. *Яворовский Н.А.* Получение ультрадисперсного порошка металлов методом электрического взрыва // Изв. вузов. – Физика. – 1996. – № 4. – С. 114–135.
29. *Седой В.С.* Получение высокодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – Вып. 14. – С. 81–84.
30. *Семкин Б.В.* Электрический взрыв в конденсированных средах. – Томск: ТПИ, 1979. – 90 с.
31. *Чейз В.* Краткий обзор исследований по взрывающимся проволочкам / Взрывающиеся проволочки. – М.: Иностранная литература, 1963. – С. 9–17.
32. *Азаркевич Е.И.* Электровзрывной синтез ультрадисперсных порошков, сплавов и интерметаллических соединений / Е.И. Азаркевич, А.П. Иль-

- ин, Д.В. Тихонов, Г.В. Яблуневский // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 4. – С. 85–88.
33. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 3. – С. 94–97.
 34. Mench M.M. Comparison of Thermal Behavior of Regular and Ultra-fine Aluminum Powders (Alex) Made from Plasma Explosion Process / M.M. Mench, K.K. Kuo, C.L. Yeh, Y.C. Lu // Combust Sci. and Tech. – 1998. – V. 135. – P. 292.
 35. Иванов Г.В. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков / Г.В. Иванов, Н.А. Яворовский, Ю.А. Котов, В.И. Давыдович, Г.А. Мельников // докл. АН СССР. – 1984. – Т. 275. – № 4. – С. 873–875.
 36. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: дисс... к. х. н. – Томск, 1982.
 37. Ilyin A. Characterization of Aluminum Powders. 1. Parameters of Reactivity of Aluminum powders / A. Ilyin, A. Gromov, V. An, F. Faubert, C. de Izarra, A. Espagnacq, L. Brunet // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2002. – V. 27. – Is. – 6. – P. 361–364.
 38. Шевченко В.Г. Физико-химические свойства сплавов Al–PЗМ и реакционная активность их ультрадисперсных порошков / В.Г. Шевченко, И.Н. Латош, И.А. Чупова и др. // Химия твердого тела и функциональные материалы. – 2004. – Тез. докл. Всерос. конф. – Екатеринбург, 2004. – С. 446.
 39. Ильин А.П. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, А.А. Громов. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – 154 с.
 40. Ильин А.П. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–35.
 41. Иванов В.Г. Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов / В.Г. Иванов, О.В. Гаврилюк // Физика горения и взрыва. – 1999. – № 6. – С. 53–60.
 42. Ильин А.П. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // ФГВ. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–74.
 43. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: дис... канд. техн. наук. – Томск, 1988. – 178 с.
 44. Иванов В.Г. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия водой в жидкой фазе / В.Г. Иванов, М.Н. Сафронов, О.В. Гаврилюк // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 57–61.
 45. Liddiard P.D. Aluminum powder metallurgy in perspective // Powder Metallurgy. – 1984. – V. 27. – № 4. – P. 193–200.
 46. Зелинский В.Ю. Структурное состояние алюминиевых частиц, полученных методом электрического взрыва / В.Ю. Зелинский, Н.А. Яворовский,

- Л.Т. Проскуровская, В.И. Давыдович // Физика и химия обработки материалов. – 1983. – № 1. – С. 57–59.
47. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: дис... канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 237 с.
48. Бурцев В.А. Электрический взрыв проводников и его применение в электрических установках / В.А. Бурцев, Н.В. Калинин, А.В. Лучинский. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
49. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 431–448.

Список литературы к главе 3

1. Лукин Е.С. Технический анализ и контроль производства керамики / Е.С. Лукин, Н.Т. Андрианов. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.
2. Штернбачек З. Перемешивание в химической промышленности / З. Штернбачек, П. Тауск. – Л.: Госуд. научн.-тех. изд-во химической литературы, 1963. – 416 с.
3. А. с. СССР № 347070, кл. В 01 F 3/18.1971. Способ определения качества смешивания сыпучих материалов.
4. Пат. РФ № 2022253, G01N21/64, В 01 F 3/18. Способ определения качества смешения материалов.
5. Берри Л. Минералогия / Л. Берри, Б. Мейсон, Р. Дитрих. – М.: Мир, 1987. – 593 с.
6. Кашеев И.Д. Испытание и контроль огнеупоров / И.Д. Кашеев, К.К. Стрелов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 286 с.
7. Петров М.Н. Компьютерная графика / М.Н. Петров, В.П. Молочков. – М.: Изд-во «Питер», 2002. – 735 с.
8. Ермолаева Н.П. Изучение неоднородности наполненных композиционных материалов / Н.П. Ермолаева, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин // Материаловедение. – 2004. – № 12. – С. 9–13.
9. Пат. РФ № 2267117, G01N 21/85. Способ определения времени смешивания сыпучих материалов / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен, В.И. Верещагин. – Оpubл. 27.12.2005. – Бюл. № 36.

Список литературы к главе 4

1. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
2. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 1. – 472 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – Кн. 1. – 440 с.
5. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.

6. Лидоренко Н.С. О роли размерных факторов в сдвигах химического равновесия / Н.С. Лидоренко, С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др. // ДАН СССР. – 1981. – Т. 157. – № 5. – С. 1114–1116.
7. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 3. – С. 94–97.
8. Химическая технология керамики / под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО «РИФ "Стройматериалы"», 2003. – 496 с.
9. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев. – М.: Metallurgy, 1996. – 608 с.
10. Орданьян С.С. Термостойкая керамика на основе муллит-кордиерит и муллит-сподумен / С.С. Орданьян, А.М. Васильева, Е.К. Степаненко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 11. – С. 24–27.
11. Sivakumara R. Processing of mullite molybdenum graded hollow cylinders by centrifugal molding technique / R. Sivakumara, T. Nishikawa, S. Honda, H. Awaji, F.D. Gnanam // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – 23. – P. 765–772.
12. Хабас Т.А. Синтез сложных соединений в бинарных и тройных оксидных системах с добавками нанодисперсного алюминия / Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, О.В. Неввонен // Новые огнеупоры. – 2003. – № 6. – С. 35–38.
13. Хабас Т.А. Энергонасыщенные ультрадисперсные порошки металлов в технологии керамических материалов // Стекло и керамика. – 1997. – № 11. – С. 27–30.
14. Хабас Т.А. Интенсификация процессов фазообразования и формирования структуры керамических материалов в системе MgO–Al₂O₃–SiO₂–C с добавками нанодисперсных порошков металлов: автореф. дис... докт. техн. наук. – Томск, 2005. – 42 с.
15. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / под ред. Д.Н. Полу-бояринова и Р.Я. Попильского. – М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1972. – 351 с.
16. Бессонов А.Ф. Влияние добавок на процессы образования, рекристаллизации и спекания муллита / А.Ф. Бессонов, Е.В. Бессонова // Известия АН СССР, сер. «Неорг. материалы». – 1980. – Т. 16. – № 5.
17. Дятлова Е.М. Интенсификация спекания муллит-кордиеритовой керамики с применением минерализаторов / Е.М. Дятлова, Г.Я. Миненкова, Т.В. Колонтаева // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 24–28.
18. Ganesh A.A. New sintering aid for magnesium aluminate spinel / A. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, Y.R. Mahajan // Ceramics International. – 2001. – 27. – P. 773–779.
19. Kleebe H.-J. Conversion of Al₂O₃–SiO₂ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram / H.-J. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger, G. Ziegler // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – 21. – P. 2521–2533.
20. Кайнарский И.С. Корундовые огнеупоры и керамика / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева, И.Г. Орлова. – М.: Metallurgy, 1981. – 167 с.

21. Вакалова Т.В. Использование минерального сырья Сибирского региона в технологиях огнеупорных материалов / Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин, Т.А. Хабас, О.А. Черноусова // в сб. «Физикохимия и технология оксидно-силикатных материалов». Матер. Межд. науч.-техн. конф. – 17–19 февраля 2000. – Екатеринбург: Вестник УГТУ, 2000. – № 1. – С. 26–28.
22. Вакалова Т.В. Структурно-фазовые превращения при обжиге нового керамического сырья топазсодержащих пород / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, О.А. Черноусова // Стекло и керамика. – 2002. – № 6. – С. 24–27.
23. Вакалова Т.В. Особенности процессов фазообразования в огнеупорных глинах в присутствии топаза / Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, О.А. Черноусова // Стекло и керамика. – 2001. – № 4. – С. 5–9.
24. Vakalova T.V. Features of Mullite Synthesis in Fireclays on Addition of natural Topaz Components / T.V. Vakalova, T.A. Habas, O.A. Chernousova, G.A. Venykova // The 5th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology, 2001. – P. 191–193.
25. Вакалова Т.В. Исследование процессов фазовых превращений в топазсодержащих керамических массах / Т.В. Вакалова, О.А. Черноусова, Т.А. Хабас // Матер. научн.-практ. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2000. – С. 36–37.
26. Хабас Т.А. Синтез муллита в присутствии нанодисперсного металлического алюминия / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен, В.И. Верещагин // Новые огнеупоры. – 2004. – № 11. – С. 28–33.
27. Васильева В.А. Способы изготовления магнезиальной шпинели и её твердых растворов на основе синтетических и природных материалов / В.А. Васильева, В.В. Ипатов, А.Н. Алексеева // Труды Института огнеупоров. – 1971. – Вып. 42. – С. 137–159.
28. Дегтярева Э.В. Магнезиально-силикатные и шпинельные огнеупоры / Э.В. Дегтярева, И.С. Кайнарский. – М.: Металлургия, 1977. – 169 с.
29. Аввакумов Е.Г. Кордиерит – перспективный керамический материал / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. – 166 с.
30. Гусев А.А. Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики / А.А. Гусев, Е.Г. Аввакумов, О.Б. Винокурова, В.П. Салостий // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 23–25.
31. Аветиков В.Г. Магнезиальная электротехническая керамика / В.Г. Аветиков, Э.И. Зинько. – М.: Изд-во «Энергия», 1973. – 184 с.
32. Хабас Т.А. Активирование синтеза алюмомагнезиальной шпинели добавками электровзрывного алюминия // материалы Всерос. научн.-техн. конф.: Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (Третьи Ставеровские чтения). – Красноярск, 2003. – С. 70–71.

33. Хабас Т.А. Твердофазовый синтез и спекание в оксидно-металлических смесях высокодисперсных порошков // *Стекло и керамика*. – 2002. – № 12. – С. 18–22.
34. Хабас Т.А. Перспективы использования сверхтонких порошков металлов в керамических технологиях / Т.А. Хабас, В.И. Верещагин // *Сборник «Опыт инновационных предприятий по коммерциализации нанотехнологий»*. – М.; Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – С. 38–43.
35. Хабас Т.А. Применение сверхтонких металлических порошков при формировании структуры керамических материалов / Т.А. Хабас, А.П. Ильин, В.И. Верещагин, Т.В. Вакалова // *Труды XVI научн.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов»*. – Обнинск, 2001. – С. 22–23.
36. Верещагин В.И. Исследование ультрадисперсных оксидов алюминия и циркония в качестве сырья для керамических материалов / В.И. Верещагин, Т.А. Хабас, Е.А. Кустова, А.П. Ильин // *Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных и порошковых материалов: сб. докл. Российской конф.* – Томск, 1993.
37. Хабас Т.А. Активирование процесса минералообразования добавками ультрадисперсного порошка алюминия / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен // *Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: матер. II Всерос. научн. конф.* – Томск, 2002. – С. 111–112.
38. Хабас Т.А. Сверхтонкие металлические порошки в технологии керамических материалов / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен // *Современные техника и технологии: Труды VII Междунар. науч.-практ. конф.* – Томск, 2002. – С. 75–76.
39. Хабас Т.А. Применение наноразмерного металлического алюминия в синтезе тугоплавких керамических материалов / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен, А.П. Ильин // *Новые перспективные материалы и технологии их получения*. – 2004. – Сборник научных трудов Межд. научн. конф. – Волгоград, 2004. – С. 147–149.
40. Хабас Т.А. Перспективы использования сверхтонких порошков металлов в керамических технологиях // *Физикохимия ультрадисперсных систем: материалы VI Всерос. конф.* – Москва. – 2002. – С. 317.
41. Хабас Т.А. Процессы синтеза и спекания оксидных материалов с участием металла-активатора / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен // *Сб. научн. трудов «Строительство и образование»*. – Вып. 6. – «Физикохимия и технология оксидно-силикатных материалов». – Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 2003. – С. 142–146.
42. Хабас Т.А. Активирование синтеза алюмомагнезиальной шпинели добавками нанодисперсного алюминия / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен, Е.С. Захарова // *Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: труды Междунар. научн.-практ. конф.* – Москва, 2003. – Т. 2. – С. 277–281.

43. Квеско Н.Г. Весовой седиментометр для автоматизированного измерения гранулометрического состава порошков / Н.Г. Квеско, А.Т. Росляк // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2000. – № 7. – С. 37–40.
44. Пат. № 2211199 РФ. МКИ С 04 В 35/18. Состав шихты для получения кордиеритовой керамики / Т.А. Хабас, Е.А. Костяная, В.И. Верещагин, А.П. Ильин, Т.В. Вакалова // Заявлено 30.04.2002. – Опубл. 27.08.2003. – Бюл. № 24.
45. Третьяков Ю.Д. Твердофазовые реакции. – М.: Химия, 1978. – 359 с.

Список литературы к главе 5

1. Горение порошкообразных металлов в активных средах / под ред. П.Ф. Похила, А.Ф. Беляева, Ю.В. Фролова, В.С. Логачева, А.И. Короткова. – М.: Наука, 1972. – 294 с.
2. *Шидловский А.А.* Основы пиротехники. – М.: Оборонгиз, 1964.
3. *Gross A.U., I.V. Conway* // *Ing. Eng. Chem.*, 50, 663 (1958).
4. *Юсупов Р.А.* Керамические фильтрующие элементы для промышленной очистки газов и жидкостей / Р.А. Юсупов, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов // Проблемы и пути эффективного освоения минерально-сырьевых ресурсов Сибири и Дальнего Востока: материалы Юб. научн.-практ. конф. – Томск: СТТ, 2000. – С. 283–284.
5. *Исмаилов М.Б.* СВС огнеупорных материалов / М.Б. Исмаилов, Ж.А. Габбаев // Инж.-физ. журнал. – 1993. – Т. 65. – № 5. – С. 610–612.
6. *Плинер Ю.Л.* Восстановление окислов металлов алюминием / Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко. – М.: Металлургия, 1967. – 234 с.
7. *Кирдяшкин А.И.* Закономерности технологического горения порошковых систем на минеральной основе при получении пористых композиционных материалов / А.И. Кирдяшкин, Р. А. Юсупов, Ю.М. Максимов // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38. – № 5. – С. 85–89.
8. *Филимонова Н.В.* Изучение возможности воспламенения шихты огнеупорного мертеля Фурнон-ЗХП при использовании алюминиймагниевого восстановителя / Н.В. Филимонова, А.Б. Иванов, З.В. Третьякова // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 10. – С. 20–21.
9. *Иванова Н.О.* Силонсодержащий СВС-огнеупор / Н.О. Иванова, Т.А. Бойко, Г.И. Ксандопуло // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 10. – С. 20–21.
10. *Лорян В.Э.* О горении алюминия в азоте / В.Э. Лорян, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39. – № 5. – С. 45–54.
11. *Попенко Е.М.* Горение в воздухе смесей промышленных порошков алюминия со сверхтонкими порошками алюминия и оксида алюминия / Е.М. Попенко, А.П. Ильин, А.М. Громов, С.К. Кондратюк, В.А. Сургин, А.А. Громов // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 36–41.
12. *Ильин А.П.* Горение аэрогелей смесей сверхтонких порошков алюминия и бора / А.П. Ильин, Г.В. Яблуновский, А.А. Громов и др. // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 61–64.

13. Процессы массопереноса при спекании / под ред. В.В. Скорохода. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 152 с.
14. *Ильин А.П.* Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, А.А. Громов. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – 154 с.
15. *Ильин А.П.* Характеристики горения в воздухе агломерированных сверхтонких порошков алюминия / А.П. Ильин, Е.М. Попенко, А.А. Громов, Ю.Ю. Шамина // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38. – № 6. – С. 66–70.
16. *Карпетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
17. *Лисачук Г.В.* Прогнозирование равновесного состава продуктов высокотемпературного взаимодействия в сложных оксидных системах / Г.В. Лисачук, Н.В. Трусов, Ю.Д. Трусова и др. // Стекло и керамика. – 2003. – № 8. – С. 24–27.
18. *Дегтярева Э.В.* Магнезиально-силикатные и шпинельные огнеупоры / Э.В. Дегтярева, И.С. Кайнарский. – М.: Металлургия, 1977. – 169 с.
19. *Sato Tadao.* Microwave joining of alumina to magnesia / Sato Tadao, Takahashi Norihiro, Shimakage Kazuyoshi // Nippon Seramikkusu Kuokoi gakujutsu rondunshi. J. Ceram. Soc. Jap. – 1996. – 1214. – P. 905–907.
20. *Бундина Н.М.* Керамика из ультрадисперсных порошков алюмомагнезиальной шпинели / Н.М. Бундина, Н.Т. Андриянов, Т. Д. Николаева и др. // Тез. докл. V Междунар. конф. «Наукоемкие химические технологии». – Ярославль, 1998. – С. 270–272.
21. *Морозова Э.В.* Низкотемпературные методы синтеза алюмомагнетитовой шпинели и влияние на процесс ее спекания оксида иттрия / Э.В. Морозова, Т.И. Панова, А.Е. Лапшин // Журнал прикладной химии. – 1999. – № 4. – С. 547–551.
22. *Лисаченко Г.В.* Синтез кордиерита в условиях горения / Г.В. Лисаченко, А.Т. Владул, А.Ф. Ли // Стекло и керамика. – 1989. – № 7. – С. 14–15.
23. *Иванова Н.О.* Получение алюмомагнезиальной шпинели в режиме СВЧ / Н.О. Иванова, А.Б. Иванов // Огнеупоры и техническая керамика. – 1994. – № 12. – С. 10–12.
24. *Hong Sik Park.* Effect of silica surface dopants on the formation of alumina / aluminum composites by the directed metal oxidation of an aluminum alloy / Park Hong Sik, Kim Do Kyung // J. Amer. Ceram. Soc. – 2001. – 84. – № 11. – P. 2526–2537.
25. Химия синтеза сжиганием / под ред. Коидзуми; пер. с японск. – М: Мир, 1998. – 247 с.
26. *Стрелов К.К.* Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. – М.: Металлургия, 1996. – 608 с.
27. *Гусев А.А.* Кордиерит – перспективный керамический материал / А.А. Гусев, Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск, 1999. – 166 с.
28. *Лисаченко Г.В.* Синтез кордиерита в условиях горения / Г.В. Лисаченко, А.Т. Владул, А.Ф. Ли // Стекло и керамика. – 1989. – № 7. – С. 14–15.

29. *Хабас Т.А.* Синтез керамических прекурсоров кордиерит-нитридного состава // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 12. – С. 28–33.
30. *Хабас Т.А.* Синтез керамических порошков в режиме горения алюминия с силикатными материалами / Т.А. Хабас, А.П. Ильин, В.И. Верещагин и др. // Труды Всерос. конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». – Москва. – 2002. – С. 497–500.
31. *Хабас Т.А.* Активирование процесса минералообразования добавками ультрадисперсного порошка алюминия / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: матер. II Всерос. научн. конф. – Томск, 2002. – С. 111–112.
32. *Хабас Т.А.* Сверхтонкие металлические порошки в технологии керамических материалов / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен // Современная техника и технологии: труды VII Междунар. научн.-практ. конф. – Томск, 2002. – С. 75–76.
33. *Ильин А.П.* Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // ФГВ. – 1990. – Т. 26. – С. 71–72.
34. *Хабас Т.А.* Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен // Керамические материалы: производство и применение: Материалы V Научн.-практ. конф. – Москва, 2003. – С. 58–60.
35. *Хабас Т.А.* Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения / Т.А. Хабас, А.Г. Мельников, А.П. Ильин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 11. – С. 14–19.
36. *Хабас Т.А.* Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения / Т.А. Хабас, О.В. Неввонен // Керамические материалы: производство и применение: материалы V Научн.-практ. конф. – Москва, 2003. – С. 58–60.
37. *Хабас Т.А.* Активирование синтеза алюмомагнезиальной шпинели добавками электровзрывного алюминия // материалы Всерос. научн.-техн. конф.: Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (Третьи Ставеровские чтения). – Красноярск, 2003. – С. 70–71.
38. *Аввакумов Е.Г.* Новый механохимический метод приготовления кордиерита и носителя на его основе / Е.Г. Аввакумов, Е.Т. Девяткина, Н.В. Косова и др. // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – № 5. – С. 722–725.
39. *Ganesh A.* A new sintering aid for magnesium aluminate spinel / A. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, Y.R. Mahajan // *Ceramics International*. – 2001. – 27. – P. 773–779.
40. *Дятлова Е.М.* Интенсификация спекания муллито-кордиеритовой керамики с применением минерализаторов / Е.М. Дятлова, Г.Я. Миненкова, Т.В. Колонтаева // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 24–28.
41. *Kleebe H.-J.* Conversion of Al_2O_3 - SiO_2 powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram / H.-J. Kleebe, F. Siegelin,

- T. Straubinger, G. Ziegler // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – 21. – P. 2521–2533.
42. *Тахер Е.А.* Плотносспекшаяся кордиеритовая керамика с расширенным интервалом спеченного состояния / Е.А. Тахер, Э.П. Дайн, Т.И. Федосеева, Л.И. Шворнева, М.Г. Лукоперова // Стекло и керамика. – 1976. – № 10. – С. 24–26.
43. *Гусев А.А.* Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики / А.А. Гусев, Е.Г. Аввакумов, О.Б. Винокурова, В.П. Салостий // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 23–25.
44. Пат. № 2211199 РФ. МКИ С 04 В 35/18. Состав шихты для получения кордиеритовой керамики / Т.А. Хабас, Е.А. Костяная, В.И. Верещагин, А.П. Ильин, Т.В. Вакалова // Заявлено 30.04.2002. – Оpubл. 27.08.2003. – Бюл. № 24.
45. *Хабас Т.А.* Синтез керамических порошков в режиме горения алюминия с силикатными материалами / Т.А. Хабас, А.П. Ильин, В.И. Верещагин, Е.М. Попенко // Труды Всерос. конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорган. материалов». – Москва, 2002. – С. 497–500.
46. *Сабельфельд К.К.* Компьютерный комплекс для синхронной видеосъемки и регистрации параметров процесса горения сверхтонких порошковых материалов / К.К. Сабельфельд, А.В. Сергиенко, А.В. Долгов, Е.М. Попенко // Физикохимия ультрадисперсных систем: сборник научных трудов VI Всерос. конференции. – Москва, 2003. – С. 408–415.
47. *Аветиков В.Г.* Магнезиальная электротехническая керамика / В.Г. Аветиков, Э.И. Зинько. – М.: Изд-во «Энергия», 1973. – 184 с.

Список литературы к главе 6

1. *Хабас Т.А.* Керамические термостойкие носители катализаторов / Т.А. Хабас, Т.В. Вакалова, А.П. Ильин // Сб. «Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки». – Томск, 1996.
2. *Хабас Т.А.* Блочные носители сотовой структуры на основе природного минерального сырья Сибири / Т.А. Хабас, Т.В. Вакалова, В.И. Верещагин // Всерос. конф. «Материалы Сибири». – Новосибирск, 1995.
3. *Кащеев И.Д.* Оксидно-углеродистые огнеупоры. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 265 с.

Учебное издание

ХАБАС Тамара Андреевна

НАНОПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

Учебное пособие


Редактор *М.В. Пересторонина*
Компьютерная верстка *В.П. Аршинова*
Дизайн обложки *А.С. Пыжик*

Подписано к печати 24.12.2009. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 13,38. Уч.-изд. л. 12,10.
Заказ 1770-09. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822) 56-35-35, www.tpu.ru