

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ КОМПОЗИТЫ Si/Al₂O₃, ПОЛУЧЕННЫЕ КОМБИНИРОВАНИЕМ МЕТОДОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Т. Ф. Григорьева¹, Т. Л. Талако², М. Р. Шарафутдинов¹,
Ю. Д. Каминский¹, И. А. Ворсина¹, С. В. Цыбуля³, А. П. Барина¹,
Н. З. Ляхов¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, grig@solid.nsc.ru

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, 220071 Минск, Беларусь

³Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

Методами ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа и рентгеновской дифракции исследована механическая активация смеси оксида кремния с алюминием. Показано, что при использовании в качестве прекурсора механокомпозита SiO₂/Al методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза можно получить композит Si/Al₂O₃ с высокой дисперсностью и равномерным распределением компонентов.

Ключевые слова: механическая активация, механокомпозиты, оксид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление оксидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) давно используется в промышленной практике [1]. Такие реакции вследствие их высокой экзотермичности могут быть осуществлены и механохимически, например, восстановление оксида меди алюминием [2]. Исследовано также механохимическое восстановление оксида железа алюминием с целью получения прекурсоров различного состава для СВС композитов интерметаллид/оксид [2–5].

Оксид кремния в промышленности восстанавливается углеродом при температуре ≈1800 °С. Эта система не обладает большой избыточной энергией, и попытка провести реакции механохимически, а также методом СВС с механохимически активированным прекурсором была безуспешной.

В работе [6] сообщается о создании керамических композитов в несколько стадий: сна-

чала оксид кремния механохимически обрабатывали в среде органического соединения, затем полученный материал прокаливали (карбонизовали) при ≈850 °С и далее смесь карбонизованного оксида кремния с алюминием подвергали СВС.

Цель нашей работы — исследование возможности применения механохимической обработки для получения композитов кремний/оксид алюминия методом СВС.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проведения экспериментов использовали порошок алюминия марки ПА-4 и оксид кремния марки «Аэросил» с размером частиц ≈3 нм.

Смесь оксида кремния и алюминия стехиометрического состава обрабатывали в шаровой планетарной мельнице с водяным охлаждением АГО-2 (объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ≈1000 об/мин).

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Specord IR 75, образцы для съемки пресовали с прокаленным бромистым калием.

Процесс СВС изучался в динамике с использованием дифракции синхротронного излучения и однокоординатного детектора ОД-3.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 98 «Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами», программы фундаментальных исследований Президиума РАН 8.15 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», а также государственной комплексной программы научных исследований Республики Беларусь «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание 2.09).

Образцы для СВС готовили в виде таблеток диаметром 20 мм и толщиной $1 \div 2$ мм прессованием под давлением 200 атм. Полученные образцы помещали на керамическую пластинку так, чтобы они находились в центре гониометра. Поджиг осуществлялся нихромовой спиралью. Одновременно с началом горения таблетки запускался детектор ОД-3 в режиме «быстрого кино». Время одного «кадра» составляло 0.5 с, их количество — 128. Длина волны излучения 1.527 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала была сделана попытка прямого механохимического восстановления оксида кремния алюминием. Изучение этого процесса показало, что в течение 6 мин механоактивации химической реакции восстановления SiO_2 не происходит. В ИК-спектре исходной смеси имеются четкие полосы поглощения с максимумами 1005 и 480 см^{-1} (валентные и деформационные колебания связи Si—O тетраэдров SiO_4 кремнекислородного каркаса) и два максимума в области $900 \div 670 \text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями мостиков Si—O—Si . В процессе механоактивации наблюдались только постепенное уменьшение интенсивности и уширение характеристических полос связи Si—O (рис. 1).

Рентгенограммы активированной смеси также не зафиксировали появления никаких новых продуктов (рис. 2).

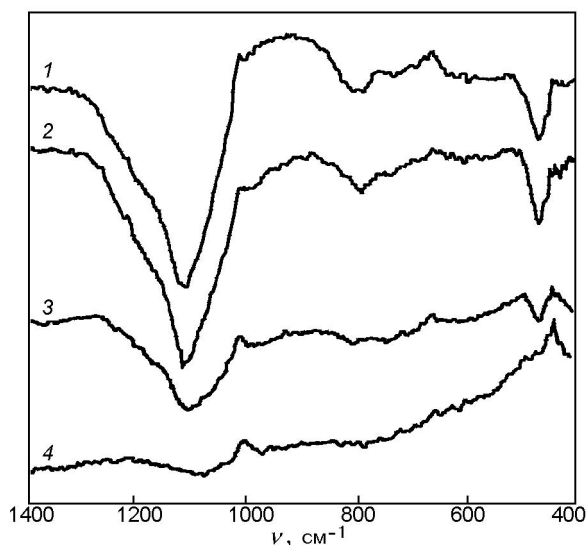


Рис. 1. ИК-спектры смеси $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ до (1) и после механической активации в течение 30 с (2), 1 (3) и 6 (4) мин

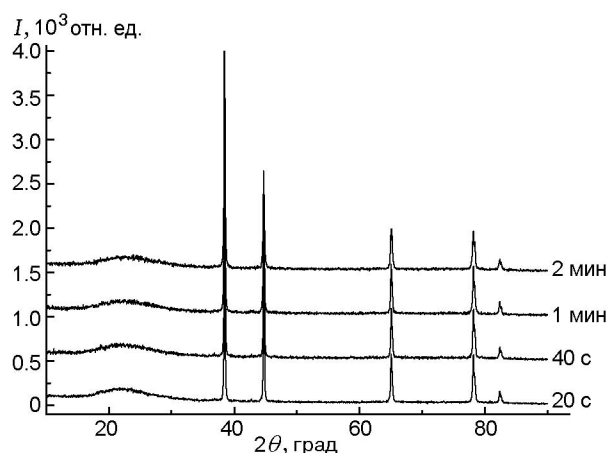


Рис. 2. Рентгенограммы активированной смеси $\text{SiO}_2 + \text{Al}$

Можно предположить, что интенсивная пластическая деформация приводит только к «окутыванию» и смачиванию алюминием частиц аморфного оксида кремния.

Электронно-микроскопическое исследование механокомпозита SiO_2/Al , полученного после 1 мин механоактивации, в характеристическом излучении показало очень высокую дисперсность и гомогенность распределения компонентов в механокомпозите.

По данным дифференциального термического анализа (ДТА) даже кратковременная активация этой смеси существенно влияет на ее термические характеристики. Если для исходной смеси реальное химическое взаимодействие проходит при температуре $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{max}} = 1083.6 \text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 3, а), т. е. существенно выше температуры плавления алюминия, то для смеси, подвергнувшейся механоактивации в течение 20 с, картина меняется. Появляются два резко выраженных экзопика: первый — $621.7 \div 648.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{max}} = 632.7 \text{ }^\circ\text{C}$), второй — $992.1 \div 1075.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{max}} = 1029.2 \text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 3, б). Для смеси, активируемой 40 с, первый пик лежит в диапазоне $604.5 \div 636.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{max}} = 612 \text{ }^\circ\text{C}$), второй пик очень размыт — $816.1 \div 1111.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{max}} = 1038.1 \text{ }^\circ\text{C}$).

Такой результат можно объяснить тем, что уже за 20 с механоактивации между частью ультрамелкодисперсного непластичного оксида кремния и пластичным алюминием создается плотный контакт, алюминий как бы «смачивает» оксид кремния, в результате чего часть оксида кремния начинает взаимодействовать с алюминием при температуре $T = 621.7 \text{ }^\circ\text{C}$, ко-

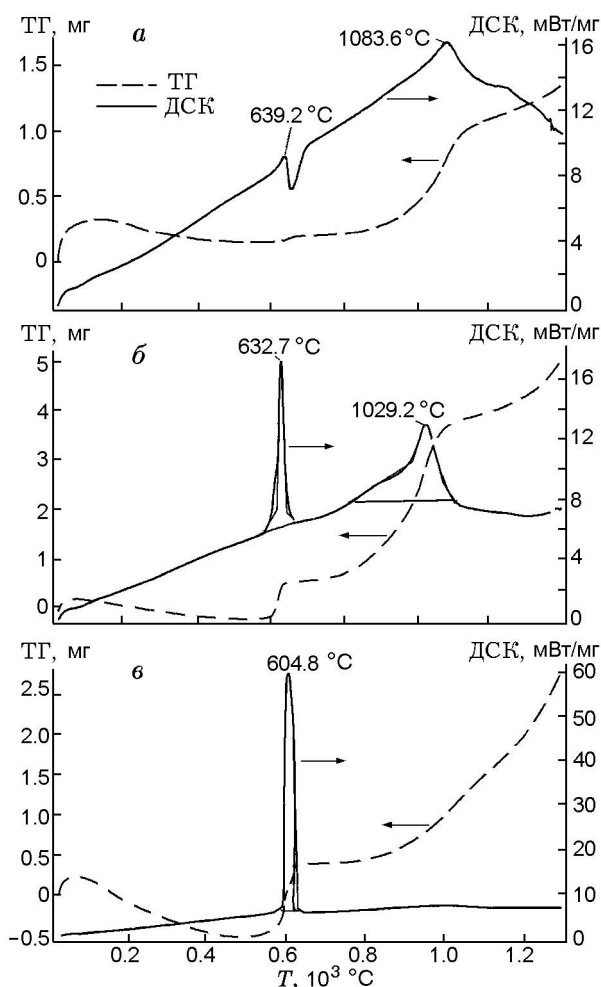


Рис. 3. Результаты исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) смеси $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ до (а) и после механической активации в течение 20 с (б) и 1 мин (в)

торая ниже температуры плавления последнего. При продолжении механоактивации алюминий также диспергируется до наноразмеров, в такой контакт вовлекается всё большая часть компонентов смеси, поэтому температура начала взаимодействия снижается и после 1 мин активации оно начинается уже при $T = 539.9^\circ\text{C}$ и заканчивается при $T = 630.3^\circ\text{C}$ (рис. 3, в). На кривой этого образца, полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), имеется только один экзопик, т. е. весь процесс проходит при температуре ниже температуры плавления алюминия. Более длительная активация еще немного снижает температуру начала реакции (см. таблицу), но существенных изменений параметров систе-

Параметры экзопиков на кривых ДТА образцов $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ после механической активации

Длительность активации	Температура, $^\circ\text{C}$	
	начало реакции	конец реакции
1 мин	593.0	630.3
1 мин 20 с	588.7	625.7
2 мин	587.1	624.3
4 мин	586.7	629.1
6 мин	587.0	625.8

мы, определяемых с помощью ДТА, далее не происходит.

Длительность механохимической обработки была ограничена 6 мин, поскольку:

— ИК-спектры уже после 4 мин настолько размыты, что не позволяют извлечь новой информации (см. рис. 1);

— рентгенофазовый анализ не показывает никаких изменений после 2 мин механоактивации (см. рис. 2);

— ДТА-исследования не обнаруживают существенного изменения термических характеристик системы после 1 мин механоактивации (см. таблицу);

— механохимические воздействия всегда должны быть минимальными для минимизации возможных загрязнений продуктов намолом.

Таким образом, исследование механически активированных смесей $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ показало, что в процессе механоактивации восстановления кремния не происходит, однако экзотермическая реакция в активированных смесях может идти при значительно более низких температурах. В научной литературе, к сожалению, мы не обнаружили описания попыток проведения классического СВС в этой системе, хотя термодинамически эта реакция вполне осуществима в таком режиме: $\Delta H(3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}) \approx -150$ ккал/моль.

Было проведено исследование СВС с использованием в качестве прекурсоров механокомпозигов SiO_2/Al . Опыт показал, что для инициирования горения требуется предварительный прогрев образца примерно до 200°C .

Общая картина фазовых превращений показана на рис. 4, а. Однако для анализа удобнее воспользоваться ее проекцией на плоскость

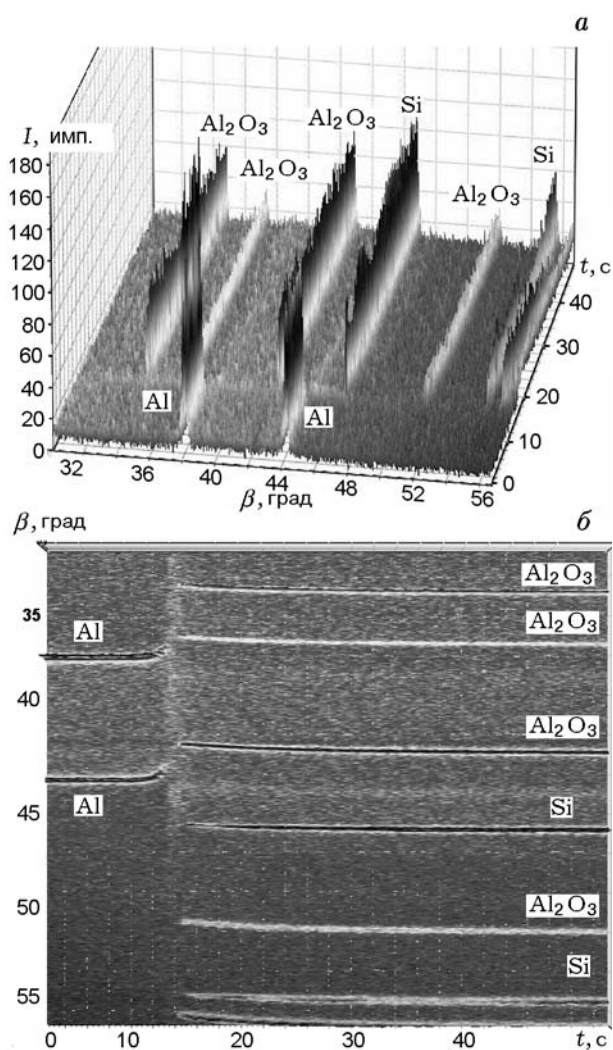


Рис. 4. Динамика фазовых превращений в механокомпозите Al + SiO₂ в режиме СВС:

a — трехмерное изображение, *b* — проекция на плоскость «угол дифракции — время»

«угол дифракции (β) — время» (рис. 4, *b*). Ввиду рентгеноаморфности использованного в этих экспериментах оксида кремния — аэросила, изначально наблюдаются только пики алюминия. Хорошо видно, как при подходе волны горения происходит его разогрев — пики смещаются в область меньших углов, т. е. больших межплоскостных расстояний. Затем их интенсивность резко падает, что, по видимому, связано с плавлением. За время двух кадров (≈ 1 с) не обнаружено никаких кристаллических фаз. Появление пиков корунда (Al₂O₃), на наш взгляд, начинается чуть раньше, чем пиков кремния. Можно предположить,

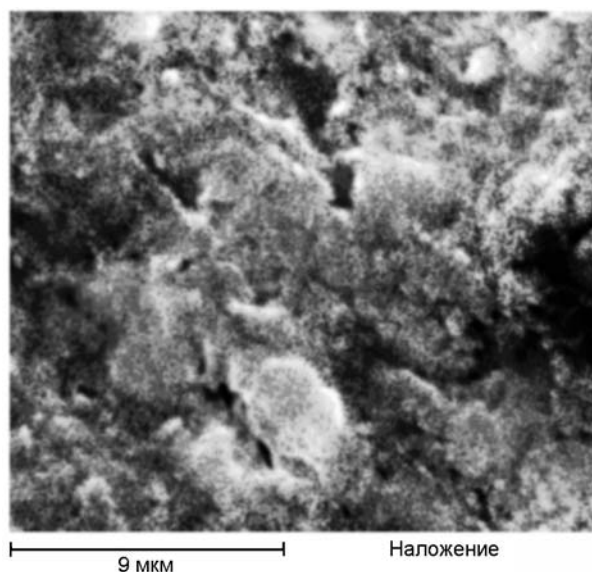


Рис. 5. Микрофотографии продукта СВС системы SiO₂ + Al, предварительно активированной в течение 1 мин, в характеристическом излучении

что это связано с более низкой температурой плавления кремния (1410 °C) по сравнению с корундом (2050 °C).

Электронно-микроскопическое изучение продукта СВС системы SiO₂ + Al, прошедшей 1-минутную активацию, в характеристическом излучении (рис. 5) показало достаточно равномерное распределение и высокую дисперсность всех элементов в системе, в том числе и образующегося кремния.

ВЫВОДЫ

Таким образом, хотя непосредственно при механической активации оксид кремния не восстанавливается алюминием, использование полученного механокомпозита в качестве прекурсора СВС позволяет получить высокодисперсный композит кремний/оксид алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. 40 лет СВС: счастливая судьба научного открытия. — Черногловка, 2007.
2. Grigoryeva T. F., Petrova S. A., Vorsina I. A., Barinova A. P., Ancharov A. I., Zakharov R. G., Bodrova L. E., Pastukhov E. A., Lyakhov N. Z. Mechanochemical reduction of a copper oxide // The optimization of

- the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials: The 6th Israeli-Russian bi-national workshop. — Jerusalem, 2007. — P. 197–204.
3. Grigoryeva T. F., Talako T. L., Novakova A. A., Vorsina I. A., Barinova A. P., Kiseleva T. Yu., Sepelak V., Becker K. D., Lyakhov N. Z., Vityaz P. A. MA and MA SHS production of nanocomposites metal/oxides and intermetallics/oxides // Ibid. — P. 139–148.
 4. Ляхов Н. З., Витязь П. А., Григорьева Т. Ф., Талако Т. Л., Баринаева А. П., Лецко А. И. Механохимически синтезируемые прекурсоры СВС для получения нанокomпозитов интерметаллид/оксид // Докл. АН. — 2005. — Т. 406, № 6. — С. 776–778.
 5. Talaka T., Grigorieva T., Vitiaz P., Lyakhov N., Letsko A., Barinova A. Structure peculiarities of nanocomposite powder Fe₄₀Al/Al₂O₃ produced by MA SHS // Mater. Sci. Forum. — 2007. — V. 534–536. — P. 1421–1424.
 6. Mansurov Z. A., Abdulkarimova R. G., Mofa N. N., Umarova N. K., Shabanova T. A. SHS of composite ceramics from mechanochemically treated and thermally carbonized SiO₂ powders // Intern. J. SHS. — 2007. — V. 16, N 4. — P. 213–217.

Поступила в редакцию 18/II 2009 г.