

Р. Г. Абдулкаримова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА**

Учебное пособие

ҚАЗАҚ
ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫ



Р. Г. Абдулкаримова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА

Учебное пособие

Алматы
«Қазақ университеті»
2018

УДК 544 (075)

ББК 24.5 я 73

А 13

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химической технологии
и РИСО КазНУ имени аль-Фараби
(протокол №7 от 05.07.2018 г.);
УМО РУМС по специальностям химической технологии,
профессионального обучения, культуры и услуги МОН РК
при ЮКГУ им. М. Ауэзова
(протокол №5 от 10-11.05.2018 г.)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **А.К. Оспанова**
доктор химических наук, профессор **Г.Ж. Елигбаева**
доктор химических наук, профессор **Н.Н. Мофа**

Абдулкаримова Р.Г.

А 13 **Физико-химические основы самораспространяющегося
высокотемпературного синтеза: учеб. пособие / Р.Г. Абдул-
каримова. – Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 180 с.
ISBN 978-601-04-3646-6**

Учебное пособие посвящено новому технологическому процессу получения материалов, основанному на самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) твердых химических соединений при проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения.

В учебном пособии приводятся физико-химические основы, особенности и преимущества метода СВС перед традиционными методами получения материалов. Рассматривается теория процессов СВС: химические реакции, термодинамика, закономерности и механизмы горения и образования продуктов СВС. Особое место отводится роли ученых Республики Казахстан в становлении и развитии СВС-технологий.

Учебное пособие рассчитано на студентов, магистрантов и докторантов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям «Нanomатериалы и нанотехнологии», «Химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств», «Химическая технология неорганических веществ», «Химия», а также на широкий круг специалистов в этой области.

УДК 544 (075)

ББК 24.5 я 73

ISBN 978-601-04-3646-6

© Абдулкаримова Р.Г., 2018

© КазНУ имени аль-Фараби, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. ПРОЦЕССЫ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА (СВС)	7
1.1. Общая характеристика СВС-процессов.....	7
1.2. Химические классы СВС-процессов.....	9
1.2.1. Безгазовые системы.....	9
1.2.2. Фильтрационные системы.....	10
1.2.3. Газовыделяющие системы.....	12
1.2.4. Системы с восстановительной стадией.....	12
1.3. Классы продуктов СВС.....	14
1.4. Элементарные основы теории горения.....	15
2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ В СВС-СИСТЕМАХ	28
2.1. Безгазовые системы.....	28
2.2. Системы твердое-газ.....	42
3. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА СВС-РЕАКЦИЙ	53
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВС-ПРОЦЕССОВ	59
5. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СВС	71
6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СВС-ПРОЦЕССОВ	83
6.1. СВС-технология порошков.....	83
6.2. СВС-спекание.....	89
6.3. Силовое СВС-компактирование. Общая характеристика технологии.....	91
6.4. СВС-сварка.....	102
6.5. Технология газотранспортных СВС-покрытий.....	106
6.6. СВС-металлургия.....	110
7. НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ И ПРОДУКТАМИ СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ	117

8. ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА СТАЛЬНЫХ ОСНОВАХ	129
9. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ	134
10. ВКЛАД КАЗАХСТАНСКИХ УЧЕНЫХ В СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ СВС-ТЕХНОЛОГИЙ	144
10.1. Огнеупоры семейства «Фурнон»	144
10.2. СВ-синтез наноразмерных материалов	150
10.3. СВС композиционных систем на основе термически зауглероженного диоксида кремния	152
10.4. СВС керамических материалов на основе боридов	161
11. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СВС-ТЕХНОЛОГИЙ	165
11.1. Органический самораспространяющийся высокотемпературный синтез	165
11.2. СВС в растворе Solution combustion	170
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	177
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	178

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современный этап развития науки и техники предполагает интенсивное создание материалов с качественно новым уровнем эксплуатационных свойств. Это можно реализовать, используя нетрадиционный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС – это разновидность горения, в результате которого в короткий промежуток времени образуются ценные в практическом отношении твердые вещества и материалы. Развитие работ основано на научном открытии советских ученых А.Г. Мержанова, В.М. Шкиро и И.П. Боровинской «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций», сделанном в 1967 году.

Сущность процесса СВС заключается в самопроизвольном распространении химической реакции в средах, способных к выделению химической энергии с образованием ценных конденсированных продуктов. Процесс возможен в системах с различным агрегатным состоянием (смеси порошков, гибридные системы твердое-газ, твердое-жидкость и др.), имеет тепловую природу. Главное предназначение СВС – синтез веществ и материалов в волне горения, создание новых технологических процессов и организация новых производств.

В последнее время комплексное использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с предварительной механохимической активацией (МА) сырьевого материала для направленного изменения состояния и структуры составляющих компонентов является одним из эффективных подходов при создании новых композиционных материалов, в том числе наноструктурированных с набором уникальных свойств. СВС повлиял не только на теорию и практику процессов горения, но и на химию и технологию неорганических материалов, важных проблем материаловедения. Некоторые СВС-технологии

дошли до промышленного уровня, что подразумевает подготовку специалистов-инженеров, технологов.

В учебном пособии приводятся физико-химические основы, особенности и преимущества метода СВС перед традиционными методами получения материалов. Рассматривается теория процессов СВС: химические реакции, термодинамика, закономерности и механизмы горения и образования продуктов СВС. Детально излагаются конкретные технологии СВС: реакторной порошковой, спекания, силового компактирования, литья и наплавки, сварки, газотранспортных покрытий. Приводится обзор рудование, в котором происходит процесс СВС, новейшие технологии СВС в растворе-Solution combustion, органический СВС. Особое место в работе отводится роли ученых Республики Казахстан в становлении и развитии СВС-технологий.

Учебное пособие рассчитано на студентов, магистрантов специальности «Химическая технология неорганических веществ», а также широкий круг специалистов: исследователей, инженеров и производителей в области порошковой металлургии, технической керамики, огнеупоров, композиционных материалов.

1

ПРОЦЕССЫ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА (СВС)

1.1. Общая характеристика СВС-процессов

Среди различных направлений в химической физике изучение процессов горения занимает особое место. Возможность быстрого достижения высокотемпературного состояния вещества, сопровождающееся разнообразными физико-химическими, фазовыми и структурными превращениями в волне горения, в сочетании с высокой информативностью измеряемых характеристик процесса, сделали горение не только объектом, но и одним из перспективных методов физико-химических исследований. Ярким примером этого положения служит изучение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

СВС, по своей сути, является одним из разновидностей процессов горения, а, следовательно, имеет тепловую природу. Явление СВС было впервые обнаружено в 1967 г. А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро (академгородок Черноголовка, Московская обл.) при изучении безгазового горения смесей порошков металлов и неметаллов. В качестве горючего в них выступали металлы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др.), а в качестве окислителя – неметаллы (B, C, Si). С помощью локального инициирования были реализованы волновые (самораспространяющиеся) режимы, в которых химическое превращение сосредоточено в зоне, перемещающейся по смеси порошков. Характерной особенностью первых исследований является то, что в ходе процесса практически отсутствует газовыделение и образуются полностью конденсированные продукты, причем в конденсированной фазе

могут развиваться очень высокие температуры (до 4000 °C). Возможность такого безгазового горения обусловлена большим тепловыделением при химическом взаимодействии реагентов и термической стабильностью продуктов.

По смеси распространяется волна горения, необычность этого горения заключалась в отсутствии пламени, то есть газообразных продуктов сгорания. Исходные реагенты, промежуточные и конечные продукты реакции находятся в конденсированном (твердом или жидком) состоянии. Но не этот факт вызвал особый интерес исследователей, так как и до этого были известны металло-термические процессы и другие виды горения с малым газовыделением. Преимущество состояло в том, что продукты горения представляли собой высококачественные тугоплавкие соединения. Известно, что для синтеза этих соединений традиционными печными методами требуются часы, затраты электроэнергии, волна горения справляется же с этой задачей за секунды. При этом не требуется ни сложного оборудования, ни больших энергозатрат. Кроме того, чистота продукта ограничивается лишь чистотой исходных реагентов. Во многих случаях продукт содержит меньше примесей, чем исходная смесь, так как летучие примеси «выгорают» в волне СВС, процессы СВС характеризуются высокой температурой (1 500 – 4 000 °C) и большой скоростью распространения фронта горения (0,5 – 15 см/с). Большие скорости горения обеспечивают высокую производительность процесса. Естественно, что эти преимущества делают весьма перспективным использование процессов СВС для синтеза многих тугоплавких соединений и материалов, таких как керамика, керметы, твердые сплавы, покрытия и другие.

В основе метода СВС лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающая в режиме направленного горения. Следуя классической модели горения, после локального инициирования реакции процесс взаимодействия реагентов осуществляется в тонком слое и распространяется по всей системе благодаря тепlopередаче от горячих продуктов в зоне реакции к холодным слоям исходного вещества. Скорость распространения реагирующего слоя и температура реакции зависят от целого ряда физико-химических параметров. К ним относятся:

– термодинамические параметры (теплота образования конечных продуктов синтеза, теплоемкости продуктов реакции, начальная температура процесса, состав исходной смеси);

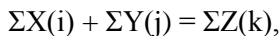
– физические параметры (теплопроводность исходной смеси, форма и размер частиц порошков, плотность образца, внешнее давление газа, полидисперсность порошков, дефектность структуры частиц компонентов, наличие внешних воздействий);

– технологические параметры (равномерность перемешивания исходных компонентов смеси, степень активации порошков);

– химические параметры (степень увлажнения порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и растворенных газов).

1.2. Химические классы СВС-процессов

Схему процесса СВС можно представить в следующем виде:



где $X(i)$ – металл в твердом состоянии, например, Mg, Al, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb, Cr, Mo, Ni и др.; $Y(j)$ – неметалл или металл в твердом, жидком или газообразном состоянии, например, C, B, Si, S, Se, N₂, O₂, H₂; $Z(k)$ – продукты синтеза: соответственно карбиды, бориды, силициды, сульфиды, селениды, нитриды, оксиды, гидриды, твердые растворы, интерметаллиды (если в качестве $Y(j)$ выступает металл). В зависимости от химической природы ведущей реакции горения и агрегатного состояния компонентов, все СВС системы можно разделить на четыре основных класса: безгазовые, фильтрационные, газовыделяющие системы и системы металлотермического типа (с восстановительной стадией).

1.2.1. Безгазовые системы

В таких системах исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном (твердом или расплавленном) состоянии. При этом выделение газов практически

ки отсутствует (небольшое газовыделение обычно связано с самоочисткой от примесей при высоких температурах). Состав продуктов и параметры горения слабо зависят от внешней среды, поэтому процесс синтеза можно проводить в вакууме или в среде инертного газа при разных давлениях. Основными факторами, управляющими синтезом, являются: состав смеси исходных порошков, соотношение и размер частиц реагентов, плотность смеси, диаметр образца и др. По схеме безгазовых синтезов получают бориды, карбиды, силициды, интерметаллиды, другие соединения, состоящие из термически устойчивых при высоких температурах элементов. На основе метода СВС решаются задачи синтеза твердых растворов, нестехиометрических карбидов, боридов, карбоборидов, твердых сплавов, пористых изделий.

1.2.2. Фильтрационные системы

Фильтрационные синтезы проводят в гибридных системах металл-газ. Их главная особенность – сильная зависимость состава продуктов и параметров горения от давления и состава газовой среды, от диаметра брикета и его проницаемости.

Большое значение имеет способ доставки газового реагента к зоне горения: самопроизвольная фильтрация (при этом зона горения выполняет роль «насоса», всасывающего газ-реагент), продувка (сверхадиабатический режим в том числе).

Особенностью фильтрационных синтезов является то, что уменьшение температуры и скорости горения приводит к увеличению как количества связанного газа в продукте, так и к равномерности его распределения по объему образца. Эта особенность вызвана возможным расплавлением полупродуктов реакции, ухудшением проницаемости образца и отсутствием процессов догорания. Возможным способом избежать этих нежелательных процессов и улучшить качество продуктов является разбавление шихты или реагирующего газа инертными продуктами и газами.

Качество синтезированных продуктов фильтрационных процессов зависит от соотношения характерных времен фильтрации (t_f), химической реакции (t_R) и тепловой релаксации продукта (t_0).

В случае малых времен фильтрации $t_f \ll t_R \ll t_0$ до начала основной реакции в зоне прогрева газ успевает продиффундировать на всю глубину пористого образца. При этом процессы догорания успевают завершиться до полного охлаждения продуктов.

Условию $t_f \ll t_R$ соответствует, так называемый послойный режим горения. При соотношении $t_f \gg t_R$ горение протекает в поверхностном режиме, когда центральная часть образца остается недогоревшей.

В работах И.П. Боровинской с соавторами введен критерий фильтрационного горения K_1 , равный отношению характерных времен фильтрации и химической реакции в виде:

$$K_1 = t_f / t_R = 4vRT_0 / (\pi^2 \mu) \times U_m d / k P_0^2,$$

где R – газовая постоянная; μ – молекулярный вес (г·моль⁻¹); v – показатель степени в законе $U_m \approx P^v$; U_m – скорость поглощения газа в образце (г·с⁻¹·см⁻¹); P_0 – давление газа (атм); d – диаметр образца (см); T_0 – температура холодного торца (К); k – коэффициент проницаемости (см³·с⁻¹·атм⁻¹).

Важным для фильтрационных синтезов является процесс догорания. Поскольку для самопроизвольного распространения волны горения достаточно 30-50%-го превращения, то последующее дореагирование возможно лишь при существовании стадии догорания. Ввиду высоких температур, развиваемых в зоне горения, может быть реализовано условие $T_r > T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления продуктов синтеза; T_r – температура горения), при котором полупродукты расплавляются, и существенно снижается проницаемость образца. Газообразный реагент по механизму реакционной диффузии насыщает только поверхностные слои образца, а внутренняя часть остается недореагировавшей.

В практике фильтрационных синтезов зачастую в исходные компоненты добавляют некоторое количество конечных продуктов горения (например, при синтезе нитрида титана по реакции $2Ti + N_2 \rightarrow 2TiN$ к титану добавляют TiN), что позволяет избежать плавления полупродуктов синтеза и сохраняет достаточную для догорания проницаемость.

Следует отметить, что фильтрационные факторы, важные при синтезе нитридов, играют менее существенную роль в процессах синтеза гидридов из-за высокой диффузионной подвижности водорода, и условие однородности практически всегда выполняется.

1.2.3. Газовыделяющие системы

К этому классу относятся системы с легколетучими компонентами – серой, фосфором, селеном, теллуром, а также со сжиженными газами (жидким азотом). Основная трудность в проведении таких синтезов связана с потерями реагента в окружающую среду. Наиболее простое решение заключается в использовании герметических сосудов, полностью заполненных шихтой. В этом случае испаряющийся реагент не покидает реакционный объем, а заполняет лишь поровое пространство. Потери реагента можно регулировать давлением внешнего газа. Таким образом, получают качественные сульфиды, селениды, теллуриды, фосфиды и другие халькогениды.

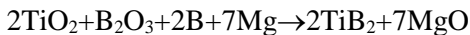
1.2.4. Системы с восстановительной стадией

Горение в таких системах имеет две принципиально различные химические стадии – восстановление элементов из оксидов, взаимодействие элементов между собой и с добавками. Наиболее известны магниетермические и алюминотермические СВС-процессы.

Химическую схему магниетермических СВС-процессов в общем виде можно привести следующим образом:



где X, Y – химические элементы, составляющие тугоплавкое соединение; μ , ν , m , n – стехиометрические коэффициенты. Примером является реакция:

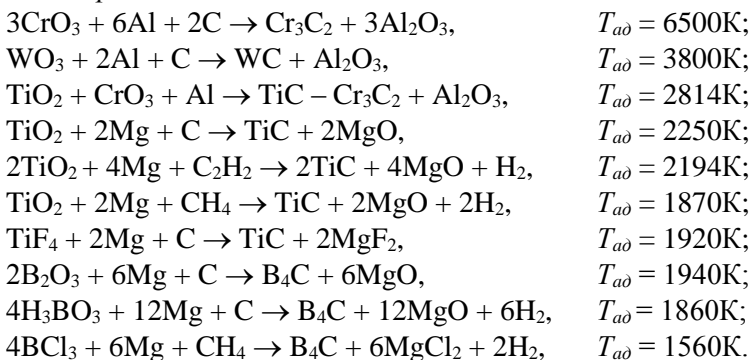


Продукт горения является двухфазным, а оксид магния равномерно распределена в продукте горения. Поэтому для отделения целевого продукта от оксида магния вводят дополнительную технологическую стадию химической отмывки, если целью синтеза является получение диборида титана.

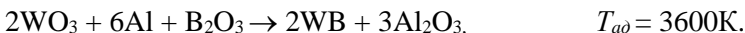
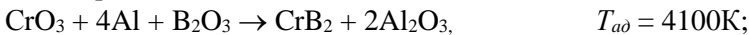
Химическая схема алюминотермических СВС-процессов аналогична вышеприведенной с той лишь разницей, что вместо Mg используют Al. Особенность состоит в том, что у большинства систем температура горения значительно превышает температуру плавления продуктов реакции. В связи с этим продуктом горения является многокомпонентный высокотемпературный расплав. В расплаве под действием гравитации происходит фазоразделение – легкий оксид алюминия всплывает, а тяжелое тугоплавкое соединение тонет. Поэтому в отличие от магниетермических процессов проблема выделения целевого продукта решается. Напротив, в ряде случаев стоят задачи получения литых керамик типа $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_x\text{C}_y$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_x\text{B}_y$. При этом процесс фазоразделения затормаживают либо уменьшают характерное время тепловой релаксации, ускоряя кристаллизацию расплава продуктов химической реакции до завершения фазоразделения.

В большинстве же процессов СВС восстановительная (термитная) стадия дополняется стадией образования тугоплавких соединений восстановленных элементов (стадия собственно СВС):

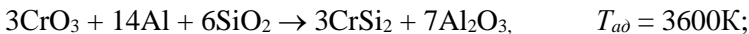
СВС карбидов:



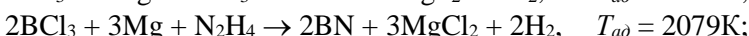
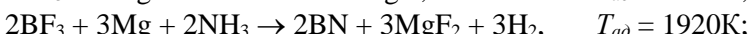
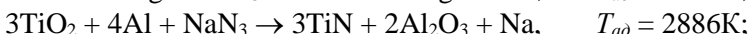
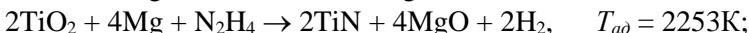
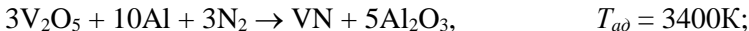
СВС боридов:



СВС силицидов:



СВС нитридов:



1.3. Классы продуктов СВС

Как отмечалось выше, метод СВС впервые был применен для синтеза тугоплавких неорганических соединений. За последующие годы круг продуктов СВС настолько расширился, что вряд ли кто-нибудь сегодня может назвать точное количество соединений, материалов, изделий, которые были получены методом СВС в лабораторных или промышленных условиях. Ясно лишь, что счет тут идет на сотни. Поэтому в современном, сильно расширенном толковании, СВС представляет собой процессы горения любой химической природы, приводящих к образованию ценных в практическом отношении конденсированные продуктов (материалов). Среда, способная реагировать в режиме СВС, может быть самой разной: твердой, жидкой, газообразной, смешанной. Важно лишь, чтобы остывший продукт горения представлял собой твердое вещество и вызывал интерес для дальнейшего использования.

Из всего многообразия процессов и продуктов СВС можно выделить следующие основные классы.

Карбиды: TiC_x , ZrC_x , HfC , VC , NbC , Nb_2C , TaC , SiC , WC , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Mo_2C , другие.

Бориды: TiB_2 , TiB , ZrB_2 , ZrB_{12} , HfB_2 , VB_2 , VB , NbB , NbB_2 , TaB , TaB_2 , CrB_2 , CrB ,

MoB , MoB_2 , WB_2 , другие.

Нитриды: BN , TiN , ZrN , HfN , VN , NbN , TaN (куб), TaN (гексагональный), Ta_2N , другие.

Силициды: TiSi , TiSi_2 , ZrSi_2 , ZrSi , WSi , другие.

Халькогениды: TiSe_2 , NbSe_2 , TaSe_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , другие.

Твердые растворы: $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2$, TiC-WC , TiC-TiN , NbC-NbN , $\text{MoS}_2\text{-NbS}_2$, TaC-TaN ,

$\text{Nb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_{1-y}$, другие.

Интерметаллиды: Ni_3Al , NiAl , TiAl , TiNi , Cu_3Al , TiCo , CoAl , Nb_3Al , другие.

Оксиды: алюминаты (YAlO_3 , MgAl_2O_4), ниобаты (LiNbO_3 , NaNbO_3 , BaNb_2O_6), гранаты ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), ферриты (CoFe_2O_4 , BaFe_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$), титанаты (BaTiO_3 , PbTiO_3 , др.), молибдаты (BiMoO_6 , PbMoO_4 , др.), сверхпроводящая оксидная керамика ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, др.).

Керамики в системах на основе:

BN , TiC-TiB_2 , $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN-BN , AlN-TiB_2 , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-SiC}$, SiAlO_xN_y , другие.

Керметы: TiC-Ni-Mo , $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, $\text{TiC-TiN-NiAl-Mo}_2\text{C-Cr}$, TiB-Ti , другие.

Список продуктов СВС постоянно пополняется не только за счет новых химических составов, но и благодаря синтезу материалов с необычной структурой. Например, в последнее время появились сообщения о синтезе высокопористых пеноподобных материалов в условиях невесомости, о получении нанокристаллических порошков и другие.

1.4. Элементарные основы теории горения

Наибольшее влияние на становление СВС было оказано теорией и практикой горения, особенно таких конденсированных

систем, как взрывчатые вещества, пороха, ракетные топлива. Из этой области знания были заимствованы способы экспериментального изучения распространения фронта горения в «бомбе постоянного давления» с фоторегистрацией процесса, термоэлектрические и оптические методы измерения температуры горения, калориметрирование и термодинамический анализ процессов горения, базовые уравнения для описания волн горения и др. Теория горения и химия тугоплавких соединений обеспечили устойчивое развитие исследований в области СВС. В то же время следует отметить, что СВС имеет собственный научный аппарат. Он отличается от обычных процессов горения тем, что учитывает важную стадию структурообразования в продуктах, а от синтетической химии материалов – автоволновым характером и малыми характеристическими временами синтеза. Развитие СВС привело к созданию в теории горения нового крупного раздела, получившего название «твердопламенное горение».

Рассмотрим проблему, которая встает перед каждым химиком и материаловедом, начинающим исследования в области СВС. Проблема эта – кажущаяся «неуправляемость» СВС. Действительно, после инициирования волна горения распространяется самопроизвольно. Скорость ее распространения, температура, концентрации в каждой точке волны СВС определяются внутренними параметрами системы, запасом химической энергии, кинетикой реагирования, теплопроводностью и т.п. Можно ли в этих условиях управлять процессом синтеза? Возможно ли получение заданного состава, структуры и свойств продукт СВС? И достижима ли высокая стабильность результатов? Как нам кажется, вся 30-летняя история развития СВС представляет собой поиск ответов на эти вопросы. В одних конкретных случаях ответы найдены, а в других – исследования продолжаются. Успех этих исследований зависит от понимания механизмов процессов, происходящих в волне СВС. Чтобы понять природу СВС, необходимо ознакомиться хотя бы с элементарными основами теории горения.

Распространение волны горения является одним из возможных режимов, в котором могут протекать экзотермические химические реакции. При распространении волны горения исходная смесь реагентов отделена сравнительно узкой зоной горения от

продуктов реакции, как показано на рис. 2а. Начальная температура вещества T_0 – сравнительно низкая (например, комнатная), а температура продуктов, называемая *температурой горения*, достигает тысяч градусов Кельвина. В стационарных условиях зона горения перемещается в сторону исходной смеси с постоянной скоростью U , называемой *нормальной скоростью горения*. Поскольку эта скорость постоянная, мы сможем совместить систему координат с зоной горения. Тогда эта зона будет неподвижной, а вещество будет втекать в зону горения со скоростью U и вытекать из нее с той же скоростью (мы пренебрегаем изменением объема вещества вследствие реакции). Профили температуры в этой волне выглядят так, как показано на рис. 2 б. Будем рассматривать одномерный случай в предположении, что скорость тепловыделения зависит только от температуры. Тогда процесс распространения стационарной волны горения описывается уравнением теплопроводности:

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - c\rho U \frac{dT}{dx} + Q\Phi(T) = 0 \quad (1)$$

с граничными условиями

$$x \rightarrow -\infty : T = T_0; \quad x \rightarrow +\infty : T = T_c. \quad (2)$$

Здесь T – текущая температура, x – пространственная координата, T_0 – температура исходной смеси, T_c – температура продуктов горения, Q – теплота химической реакции, $\Phi(T)$ – функция, описывающая скорость химического превращения в зависимости от температуры.

Физические параметры λ (теплопроводность), C (теплоемкость) и ρ (плотность), а также Q (теплота реакции) и $\Phi(T)$ (скорость реакции) являются свойствами реакционной смеси. Кроме них, в уравнение входит неизвестная линейная скорость горения U , которая должна быть определена из решения задачи. Существование единственного при данных физических параметрах значения U будет означать, что в каждой точке среды скорость волны горения, а, следовательно, и ее структура (как будет видно из

дальнейшего) остаются постоянными. Применительно к волне СВС – это гарантия стабильности условий синтеза по всему объему реакционной смеси. Однозначная зависимость U от физических параметров позволит также управлять процессом СВС, так как указанные параметры мы можем варьировать в сравнительно широких пределах. Вот почему так важно определить скорость горения из решения этой задачи.

Между тем, на первый взгляд может показаться, что (1) имеет решение при любых значениях U , т. к. это уравнение второго порядка. Соответственно, имеются два граничных условия для определения двух произвольных констант интегрирования. Но это не так. Дело в том, что граничные условия заданы при $x = \pm\infty$. Поэтому решение является инвариантным относительно сдвига координат, то есть если некоторая функция $T_0(x)$ является решением (1), то решением будет и функция $T_0(x+C_1)$, где C_1 – произвольная константа. Таким образом, одну из констант интегрирования определить невозможно принципиально, и в этом смысле одно из граничных условий является «лишним». Из-за такой переопределенности задачи решение (1) удовлетворяет граничным условиям только при каком-то определенном значении U . Таким образом, вследствие сдвиговой инвариантности параметр U выступает как собственное решение задачи (1). В связи с этим возникают вопросы: 1) существует ли решение такой задачи на собственные значения и 2) единственно ли это решение. Теория горения дает положительные ответы на эти вопросы при условии, что, во-первых, $\Phi(T_0)=0$ и, во-вторых, ведущей волну горения является одна химическая реакция. Строго говоря, условие $\Phi(T_0)=0$ не может быть выполнено (хотя оно и является всего лишь следствием граничного условия $x \rightarrow -\infty$: $T=T_0$) при значениях T_0 , отличных от абсолютного нуля. Из химии известно, что реакции происходят при любых, даже очень низких температурах, но скорость реакции при этом очень мала. Поэтому существует значительный диапазон температур, в котором можно пренебречь реакцией. Например, большинство СВС-смесей могут храниться при комнатной температуре практически неограниченное время без каких-либо следов реакции.

Таким образом, теория горения гарантирует нам, что если мы возьмем стабильную при комнатной температуре горючую смесь,

в которой нет конкурирующей реакции, то независимо от способа зажигания в этой смеси установится стационарная волна горения. Структура волны горения и скорость ее распространения будут постоянны во времени и зависеть только от физических параметров смеси.

Чему же будет равна эта постоянная скорость горения? Получить простое аналитическое решение для этого можно, введя следующие предположения:

1. Выделение тепла в волне горения происходит одностадийно, например, вследствие протекания только одной химической реакции.

2. Ввиду сильной зависимости скорости реакции от температуры в волне горения можно пренебречь скоростью тепловыделения всюду за исключением узкой зоны вблизи температуры горения T_c , называемой *зоной реакции*.

Введем новые переменные. В качестве независимой переменной возьмем температуру T , а в качестве зависимой – тепловой поток

$$q = \lambda \frac{dT}{dx} . \quad (3)$$

Тогда уравнение теплопроводности примет вид:

$$q \frac{dq}{dT} - c\rho U q + \lambda Q\Phi(T) = 0 , \quad (4)$$

$$T = T_0 : q = 0; \quad T = T_c : q = 0 .$$

Согласно сделанным допущениям, в зоне прогрева, предшествующей зоне реакции, тепловыделение отсутствует. Отсюда:

$$\frac{dq}{dT} - c\rho U \approx 0; \quad T = T_c : q = 0 . \quad (5)$$

Интегрируя от начальной температуры до T , получаем

$$q \approx c\rho U (T - T_c) . \quad (6)$$

В зоне реакции, вблизи температуры горения, градиент температуры (и тепловой поток) очень быстро падает до нуля, поэтому в этой области можно пренебречь вторым членом уравнения (1–4):

$$q \frac{dq}{dT} \approx -\lambda Q \Phi(T), \quad (7)$$

откуда

$$q \approx \sqrt{2Q \int_{T_0}^T \lambda \Phi(T) dT}. \quad (8)$$

Приравнявая тепловые потоки q , задаваемые формулами (6) и (8), на границе зон прогрева и реакции (ввиду узости зоны реакции для вычисления q на границе зон прогрева и реакции можно в (5) приближенно принять $T=T_c$), получим основную формулу для скорости горения в приближении узкой зоны реакции, которую часто называют *формулой Зельдовича*, по имени выдающегося российского физика, впервые получившего ее для газовых пламен (*Зельдович, 1938*):

$$U = \frac{1}{c\rho(T-T_0)} \sqrt{2Q \int_{T_0}^{T_c} \lambda \Phi(T) dT}. \quad (9)$$

Проинтегрируем (6) уравнение и получим:

$$T = T_0 + (T_c - T_0) \exp\left(\frac{U_x}{\alpha}\right).$$

Здесь C – постоянная интегрирования, которая из граничных условий и равна

$C = (T_c - T_0)$, $\alpha = \lambda/c\rho$ – температуропроводность среды, отсюда:

$$T = T_0 + (T_c - T_0) \exp\left(\frac{U_x}{\alpha}\right). \quad (10)$$

Эта формула, применяемая для пламени впервые В.А. Михельсоном, описывает стационарный температурный профиль зо-

ны прогрева. Величина $l \sim \alpha/U$, имеющая размерность длины, называется *толщиной прогретого слоя*, а интервал времени $\tau = l/U = \alpha/U^2$ характеризует время нагрева смеси в предпламенной зоне.

Перейдем теперь из системы координат, связанной с волной горения, вновь к системе координат, привязанной к какой-либо точке реагирующей среды (рис. 3). Эта точка «не знает» о том, что по среде распространяется волна горения, о форме этой волны. Пусть в начальный момент времени ($t=0$) выбранная точка находилась на расстоянии x_0 от зоны реакции волны горения. Тогда очевидно, что со временем температура в этой точке будет изменяться по закону:

$$\left. \begin{aligned} T &= T_0 + (T_c - T_0) \exp\left(\frac{U(Ut - x_0)}{\alpha}\right) \quad \text{при } t < x_0/U \\ T &= T_c \quad \text{при } t \geq x_0/U \end{aligned} \right\}. \quad (11)$$

Эта зависимость, представленная на рис. 1, является, по существу, температурным режимом высокотемпературного синтеза в волне горения. В чем основные отличия этого способа нагрева от традиционных способов печного нагрева? Выделим три из них.

Во-первых, это чрезвычайно высокие скорости нагрева, достигающие 10^5 - 10^6 К/с. Другими способами достичь таких скоростей нагрева массивных объектов практически невозможно.

Во-вторых, температура горения T_c достигает высоких значений, до 3000 – 4000 К. Получение таких температур в печах требует сложного оборудования и больших энергозатрат, поэтому зачастую оказывается экономически нецелесообразным.

В-третьих, нагрев происходит одинаково в каждой точке (в отличие от внешнего прогрева) за счет теплоты реакции, но при этом различные пространственные области заготовки (среды) нагреваются не одновременно.

Все эти особенности указывают на необходимость искать нетрадиционные способы управления процессом синтеза. При этом мы можем воздействовать как на участок нагрева (фронт горения), так и на длительность изотермической выдержки и ско-

рость охлаждения. Рассмотрим вначале особенности температурных профилей волны горения, характерные для СВС-систем. Дело в том, что приведенная выше структура волны горения строго реализуется лишь в предварительно перемешанных газовых пламенах. Анализ применимости такого подхода к гетерогенным средам (в особенности, к СВС-смесям) был проведен Б.И. Хайкиным и А.Г. Мержановым. Было показано, что теорию тепловых волн в гомогенных схемах можно применять к гетерогенным смесям в тех случаях, когда температуропроводность среды много больше коэффициентов диффузии реагентов. Это условие означает, что температура соседних частиц реагента выравнивается гораздо быстрее, чем протекает реакция между ними. Тогда мы можем приближенно рассматривать гетерогенную смесь как гомогенную в тепловом отношении среду. Куда же «прячутся» при этом особенности, связанные с гетерогенностью смеси? В рамках данной модели все эти особенности выражаются через вид функции тепловыделения $F(T, \eta)$.

В общем виде эту функцию можно записать как

$$F(T, \eta) = Q\varphi(\eta) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + L\psi(T, \eta). \quad (12)$$

Обратим внимание, что здесь учитывается зависимость скорости реакции не только от температуры (закон Аррениуса), но и от глубины превращения (функция $\varphi(\eta)$). Глубина превращения определяется как $\eta = (C_0 - C)/C_0$, где C_0 – исходная концентрация реагента, C – его текущая концентрация в ходе реакции. Кроме того, в выражении (12) учитывается возможность выделения или поглощения тепла в результате фазового перехода (плавление, кристаллизация и др.): здесь L – теплота фазового перехода, функция $\psi(T, \eta)$ описывает кинетику перехода. Анализ уравнений горения с источником вида (12), в том числе компьютерное моделирование, и сопоставление с результатами экспериментальных исследований структуры волны горения позволили А.Г. Мержанову с соавторами предложить обобщенную формулу для скорости распространения фронта горения:

$$U2 = A(T_*, \eta_*) \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right). \quad (13)$$

где T^* и η^* – некоторые промежуточные значения температуры и глубины превращения, которые определяются из дополнительных соображений в каждом конкретном случае, $A(T^*, \eta^*)$ – слабая степенная функция.

Вот несколько примеров определения T^* , η^* и соответствующих им структур волны горения:

а. Для уже рассмотренного выше горения с узкими зонами (модель Зельдовича – Франк-Каменецкого) то есть скорость горения определяется конечной температурой горения. Структура волны горения с узкими зонами показана на рис. 1а.

$$\eta_* = 1; \quad T_* = T_c \approx T_0 + Q/C, \quad (14)$$

б. Рассмотрим горение с широкими зонами. Концепция широких зон реакции предложена в 1972 г. Б.И. Хайкиным, А.Г. Мержановым, А.П. Алдушиным на основе анализа особенностей безгазового горения смесей порошков металлов и неметаллов. Сильное торможение реакции взаимодействия компонентов, полидисперсность смесей и другие особенности приводят к сильному уширению зоны реакции. В этом случае

$$T_* \approx T_0 + (Q/C)\eta_*. \quad (15)$$

а η^* вычисляется из условия

$$(Q/C)F_T'(T_*, \eta_*) + F_\eta'(T_*, \eta_*) = 0. \quad (16)$$

Структура волны показана на рис. 1б. Ширина зоны реакции больше, чем зоны прогрева. Максимум скорости тепловыделения находится при температурах, существенно меньших T_c , и степенях превращения, существенно меньших единицы. В результате зона реакции оказывается разбитой на две подзоны. В одной происходит быстрое тепловыделение, в другой – медленное. Параметры на границах этих зон T^* и η^* определяют скорость горения.

в. Еще один пример сложной структуры волны горения, характерной для многих СВС-систем, представляет горение с фазовым переходом. Остановимся на фазовых переходах первого рода – таких как плавление. Если плавление протекает одновременно с химической реакцией (что весьма характерно для СВС-смесей), то на температурном профиле может образоваться плато (изотермическая площадка) с температурой фазового перехода $T^* = T_{пл.}$ (рис. 1в). Наличие площадки выражает тепловой баланс – химическое тепловыделение полностью расходуется на фазовое превращение. В этом случае T^* и η^* определяются легко:

$$T^* = T_{пл.}; \quad \eta^* = (C/Q)(T_{пл.} - T_0). \quad (17)$$

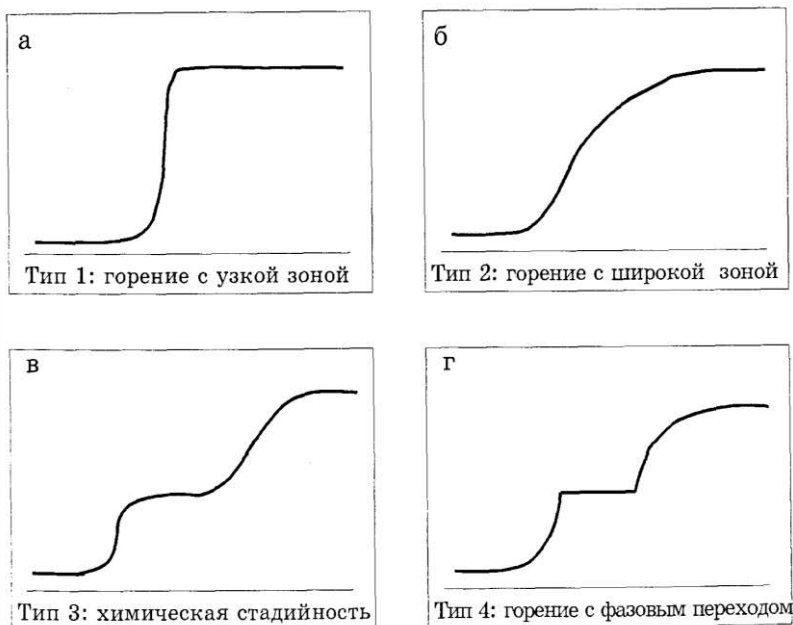


Рис. 1. Типы температурных профилей при СВС

г) Очень часто на характер температурного профиля волны горения оказывает влияние химическая стадийность взаимодействия реагентов. Полное химическое превращение происходит в

несколько стадий, каждой из которых соответствует теплота реакций Q_i и свой промежуточный продукт. Эти стадии могут быть пространственно разделены в волне горения (так называемый режим «отрыва»). Структура волны горения имеет в этом случае вид, показанный на рис. 1г для двухстадийной реакции. В этом режиме

$$\eta_*' = 1; T_* = T_C \approx T_0 + Q_i / C, \quad (18)$$

где Q_i – тепловой эффект низкотемпературной стадии, η_*' – глубина превращения на первой стадии.

Все рассмотренные виды структур волны горения могут быть реализованы в экспериментах по СВС. В некоторых системах наблюдаются весьма сложные температурные профили, имеющие перегибы, изотермические площадки и другие особенности (измерены с помощью микротермопар), связанные с различными фазовыми переходами, образованием промежуточных продуктов и т. п., как это видно, например, на рис. 2.

Резюмируя содержание данного раздела, мы приходим к выводу о том, что нагрев реагентов в волне СВС может происходить как по простому, так и по весьма сложному закону. Скорость нагрева может в каждый момент времени изменяться в очень широком диапазоне от 0 до 10^6 К/с, который не доступен другим методам. Регулировка (управление) профиля нагрева возможна с помощью задания начальной температуры, пористости среды, разбавления конечным или промежуточным продуктами, подбором дисперсности реагентов и использованием реагентов различной природы. Например, мы можем вводить в реакционную смесь углерод в виде различных марок саж, графита или же углеводородов. При этом в каждом конкретном случае мы будем получать свой температурный профиль. Не менее важную роль в синтезе играет и скорость охлаждения продукта, которая сравнительно легко может регулироваться посредством изменения условий теплоотвода.

Таким образом, синтез в волне горения представляет собой не пожар, не хаотическое сгорание чего-то с чем-то. Это управляемый процесс, строго подчиняющийся своим внутренним зако-

номерностям. Изучение этих закономерностей и разработка методов управления синтезом продукта составляет один из основных вопросов науки об СВС.

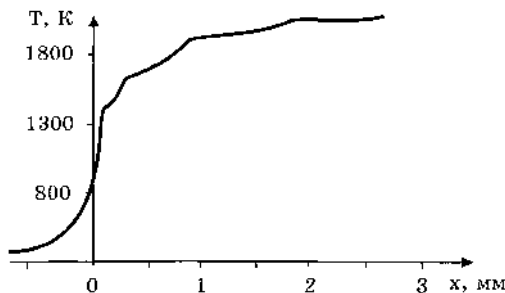


Рис. 2. Пример температурного профиля в системе $\text{Ti}+3\text{Si}$

Исследования структуры волны горения, сочетающие температурные измерения с определением профилей концентраций реагентов и продуктов, позволяют наиболее достоверно разобраться в сложной картине превращений веществ и понять механизм процессов СВС.

Такие исследования показали, что в СВС – процессах структура волны горения более сложная, чем описанная выше классическая структура волны горения, состоящая только из двух зон: прогрева и реакции, разделенных фронтом горения с температурой $T_{фр}$. (температуру фронта горения $T_{фр}$). В СВС – системах за фронтом горения формируется несколько зон (рис. 3). Непосредственно к фронту горения примыкает зона химического превращения III с основным выделением тепла. Именно эта зона основных реакций горения определяет скорость горения. Далее идут зона догорания III, α с побочными химическими реакциями, глубина химического превращения в которой может быть значительной. Важной особенностью СВС – процессов является наличие широкой зоны IV фазовых и структурных превращений в первичных продуктах горения, когда химические процессы уже завершены. Зона IV определяет структуру конечных продуктов и играет важную роль в формировании свойств синтезируемого материала. В зоне остывания продуктов V темп охлаждения может влиять на упорядочение структуры образовавшегося про-

дукта. При медленном остывании происходит автоотжиг, и продукт получает равновесную структуру. При быстром остывании происходит закалка, и продукт остается с неравновесной структурой.

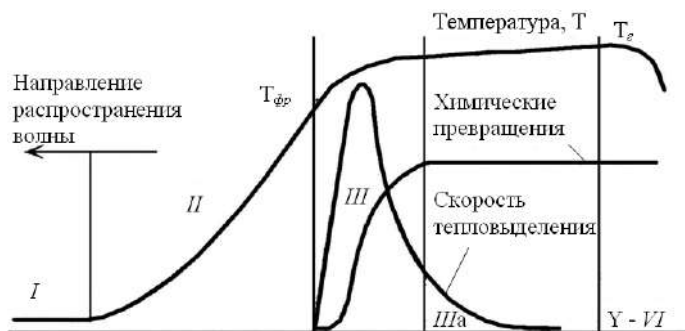


Рис. 3. Волновой комплекс в СВС-системе по пространственной координате вдоль стационарной волны горения: I – исходные реагенты, II – волна горения, III – основная зона тепловыделения, IIIa – зона догорания, IV – образование фаз и структур в первичных продуктах, V – охлаждение продуктов, VI – конечные СВС – продукты

Таким образом, скорость распространения СВС – процессов определяется выделением и распространением тепла в основных зонах горения II и III, а характеристики конечных продуктов зависят от последующих зон III, a – V, в которых протекают пост-процессы догорания, фазо– и структурообразования, охлаждения.

Вопросы для контроля

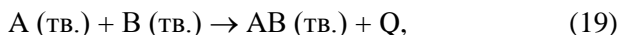
1. Физико-химические основы СВС-процессов.
2. Общая характеристика СВС-процессов.
3. Закономерности горения в СВС-системах. Зависимость скорости горения от различных параметров.
4. Структура волны горения. Виды температурных профилей.
5. Элементарные основы теории горения и применение к СВС-процессам.

2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ В СВС-СИСТЕМАХ

2.1. Безгазовые системы

Рассмотрим первый из классов СВС-процессов – безгазовое горение, вернее, одну из его разновидностей – синтез из элементов в безгазовом режиме. Химическая сущность этого процесса выражается следующей схемой:



то есть в смеси твердых в исходном состоянии продуктов происходит химическая реакция в виде волны горения с тепловыделением Q . Разумеется, повышение температуры в волне может привести к плавлению одного или обоих реагентов, продукт реакции также может образовываться частично или полностью в виде расплава. Принципиальным для данной модели является, во-первых, отсутствие газофазных реагентов или продуктов и, во-вторых, то, что при нормальных условиях реагенты и остывший продукт находятся в твердом состоянии.

Заметим, что закономерности и механизм горения очень сильно зависят от того, плавится или нет хотя бы один из компонентов смеси. Рассмотрим вначале случай, когда один из реагентов плавится. В качестве примера удобно взять СВС-систему Ti-C, которая достаточно хорошо изучена и в то же время представляет практический интерес. На рис. 4 показаны зависимости скорости распространения СВС в смесях титана и углерода от различных экспериментальных параметров (по данным работы

В.М. Шкиро, И.П. Боровинской). Прежде всего мы видим, что в смеси титана и углерода СВС реализуется в весьма широком диапазоне концентраций. Быстрее всего распространяется волна синтеза по стехиометрической смеси (моль углерода на моль титана), при этом горение стационарное, то есть скорость продвижения фронта СВС по образцу одинакова в любой момент времени. В диапазоне молярных отношений C/Ti от 0,4 до 0,8 мы сталкиваемся с новым явлением – автоколебательным, или пульсирующим горением. В этом режиме волна горения продвигается по реакционной смеси как бы толчками – за периодом быстрого горения следует остановка фронта, затем цикл повторяется. Более подробно мы рассмотрим этот режим позднее и для другой системы.

При молярном соотношении C/Ti , равном 0,32, наступает предел горения. Скорость горения в системе $Ti+C$ очень слабо зависит от диаметра образца. Это объясняется высокой теплотой реакции титана с углеродом, которая значительно превышает уровень теплопотерь даже при малых диаметрах образцов. Однако для многих других СВС-систем теплопотери начинают сказываться при размерах образца порядка 1 см и менее, приводя к снижению скорости горения и недогоранию. Скорость горения, как видно из рисунка, не зависит от давления инертного газа (Ar), в котором проводят процесс. Это является основным признаком безгазового режима горения, когда исходные вещества и конечные продукты в процессе горения не переходят в газовую фазу. (Как будет показано в дальнейшем, это не означает полного отсутствия газофазных процессов в среде, по которой распространяется волна горения).

Еще одна зависимость на рис. 4 показывает, как уменьшается скорость горения с увеличением размера частиц титана. Интересно, что вплоть до размеров частиц 100 мкм скорость горения практически постоянна. Эта способность становится понятной при изучении механизмов взаимодействия: она объясняется растеканием жидкого титана в волне горения (подробнее об этом эффекте мы скажем позже). Подчеркнем еще раз, что вид приведенных здесь зависимостей характерен для многих безгазовых СВС-систем, различаются, главным образом, лишь абсолютные значения U .

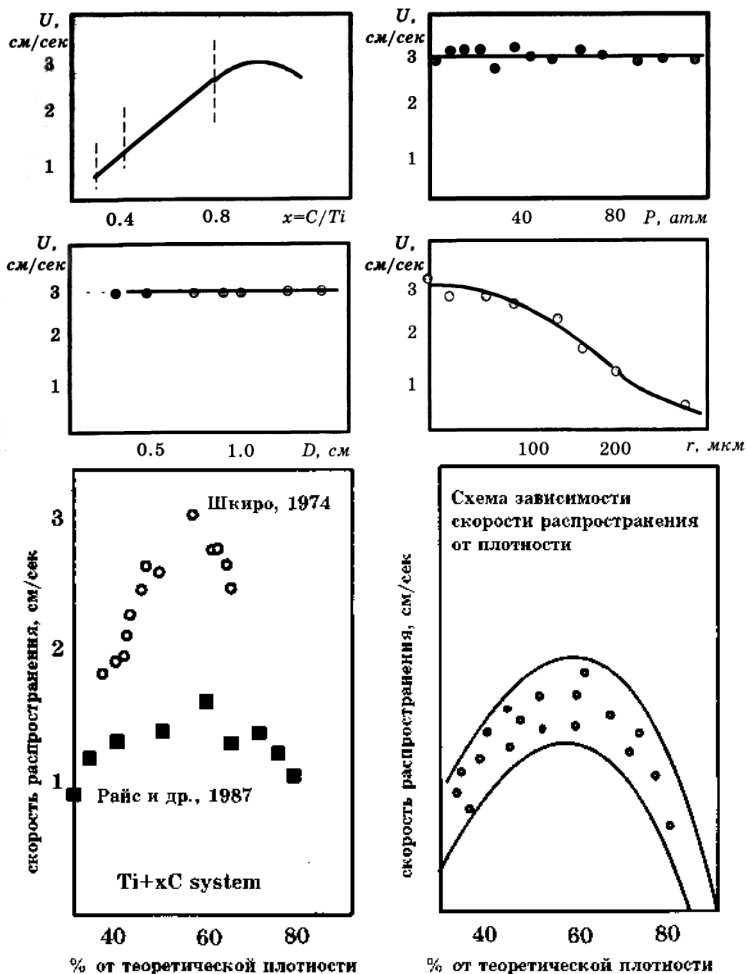


Рис. 4. Зависимости скорости горения в системе $Ti+xC$ от соотношения реагентов (x), давления газа (P), диаметра образца (D), размера частиц титана (r) и относительной плотности

На рис. 4 также показана зависимость скорости от плотности смеси (В.М. Шкиро, И.П. Боровинская, 1975). Как видим, эта зависимость имеет максимум вблизи плотности около 60% от теоре-

тической. Аналогичная зависимость получена позже Р. Райсом и Г. Ричардсоном с соавторами. Если увеличение скорости горения с ростом плотности легко объяснить улучшением контакта между компонентами и теплопроводности от горячего продукта, то объяснить падение скорости горения не так просто. По-видимому, здесь сказывается резкое увеличение теплоотвода из зоны реакции в исходную реакционную смесь. Райс и Ричардсон обобщили результаты экспериментов со смесями титана, углерода/Сопоставление закономерностей горения различных смесей показало, что скорость распространения волны СВС вначале возрастает с ростом плотности смеси, достигая максимума в диапазоне от 50 до 70% теоретической плотности, и затем быстро падает при дальнейшем увеличении плотности. Образцы с большой плотностью (порядка 90% от теоретической и выше) обычно не удается поджечь, либо горение в таких смесях затухает. Определение оптимальной плотности для распространения процесса СВС в пределах 50-70% приводит нас к одному очень важному в практическом отношении выводу. А именно: при получении беспористых материалов стадия уплотнения (например, горячее прессование) должна следовать за волной СВС, так как преждевременное уплотнение среды может привести к гашению процесса синтеза.

Наблюдается расхождение в абсолютных значениях скорости, полученных различными авторами. Это расхождение не случайно. На рис. 5 представлены зависимости скорости горения от разбавления конечным продуктом (TiC). Абсолютные значения скорости, полученные разными исследователями, различаются в несколько раз, а именно: смеси, приготовленные С. Данмедом и Дж. Холтом с соавторами, горят в несколько раз медленнее. Между тем сопоставление дисперсностей реагентов и других условий синтеза позволяет скорее ожидать обратного эффекта – эти смеси должны гореть быстрее, как более тонкодисперсные. По-видимому, здесь все дело в термовакuumной обработке, которой подвергают реакционную смесь американские исследователи. Эта обработка состоит в том, что образец перед поджигом нагревают до 500 °С в вакууме при непрерывной откачке в течение 5 часов, после чего вновь охлаждают до комнатной температуры. В результате такой обработки из смеси удаляются при-

месные газы, в основном водород, которые содержались в исходных порошках (до 1% по массе). Проведенные сотрудниками ИСМАН опыты подтвердили, что дегазация исходных порошков снижает скорость горения в несколько раз. Таким образом, примесные газы, хотя и не участвуют в реакции горения, но все же воздействуют на процесс взаимодействия реагентов. Как это происходит? По-видимому, мы сможем ответить на этот вопрос после рассмотрения механизмов образования продукта в волне СВС.

Продолжая начатую схему, рассмотрим вначале механизм безгазового горения в системах с плавящимися реагентами на примере системы – титан плюс углерод. Температура плавления титана равна 1940 К, то есть ниже температуры горения, которая для данной системы достигает 3000 К и выше. Следовательно, частицы титана должны плавиться во фронте горения.



Рис. 5. Зависимость скорости горения Ti+C от разбавления конечным продуктом

Исследования В.М. Шкиро и И.П. Боровинской показали, что расплавленный титан очень быстро растекается по поверхности углеродных частиц. Авторы опубликованной в 1976 году работы назвали это явление капиллярным растеканием. Приведенные на рис. 6 микроструктуры иллюстрируют данный эффект. Для наглядности использованы частицы титана сферической формы. Видно, что после горения в продукте остаются поры на месте металлических частиц, образовавшиеся в результате плавления и растекания титана. Форма и размеры пор соответствуют форме и размерам исходных частиц титана.

Явление капиллярного растекания приводит к резкой смене масштаба гетерогенности реагирующей смеси от крупных частиц титана до очень мелких частиц углерода (обычно используется сажа). Это приводит к сильной интенсификации процесса горения и объясняет загадочную на первый взгляд природу больших скоростей безгазового горения (которая не может быть объяснена с позиций диффузионного насыщения частиц титана углеродом). Учет капиллярного растекания приводит нас к пониманию того, что движущей силой процесса СВС в системе Ti+C является взаимодействие углеродной частицы с металлическим расплавом. Разные исследовательские группы по-разному подходят к рассмотрению механизмов этого взаимодействия, по-разному строят структуру реакционной ячейки.



Рис. 6а. Капиллярное растекание (впитывание) в системе Ti-C: исходная смесь



Рис. 6б. Капиллярное растекание (впитывание) в системе Ti-C: зона реакции

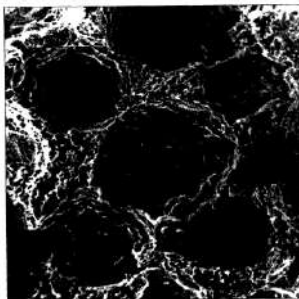


Рис. 6в. Капиллярное растекание (впитывание) в системе Ti-C: продукт

В работах томских исследователей (*Е.А. Некрасов, В.К. Смоляков, Ю.М. Максимов, 1981*) для описания реакционной ячейки используется схема диффузии углерода через слой продукта, которая применяется в металлургии для описания взаимодействия графита с металлическим расплавом. Эта схема показана на рис. 7.

Известно, что коэффициент диффузии титана в карбиде титана на несколько порядков меньше коэффициента диффузии углерода. Поэтому поток атомов направлен в одну сторону – атомы углерода диффундируют через слой карбида титана и затем растворяются в расплаве. Условия на границах слоев задаются в соответствии с диаграммой состояния титан-углерод: состав карбида по границе с углеродом стехиометрический $\text{TiC}_{1,0}$; на границе с расплавом соответствует линии солидуса, а состав расплава на границе с карбидом определяется линией ликвидуса.

Введя ряд упрощающих допущений, авторы решили систему уравнений диффузии совместно с уравнениями волны горения на ЭВМ. Полученные зависимости скорости распространения фронта горения от соотношения реагентов, начальной температуры, разбавления – качественно согласуются с экспериментальными результатами. Таким образом, в соответствии с данной моделью, продукт СВС образуется в виде слоя карбида на поверхности частицы углерода, а лимитирующей стадией процесса является диффузия углерода через этот слой. Но возникает естественный вопрос: насколько правомерно использование этой модели для микроскопических частиц углерода?

Действительно, в этой модели ничего не говорится о микроструктуре карбидного слоя. Неявно предполагается, что поликристаллическую структуру карбида можно не учитывать ввиду того, что толщина слоя многократно превышает размер кристаллитов. Это верно, когда речь идет о сравнительно крупных частицах углеродного материала (порядка 1 мм и более). Если же рассматривать частицы углерода порядка 1 микрометра и менее, то механизм воздействия может оказаться совершенно другим.

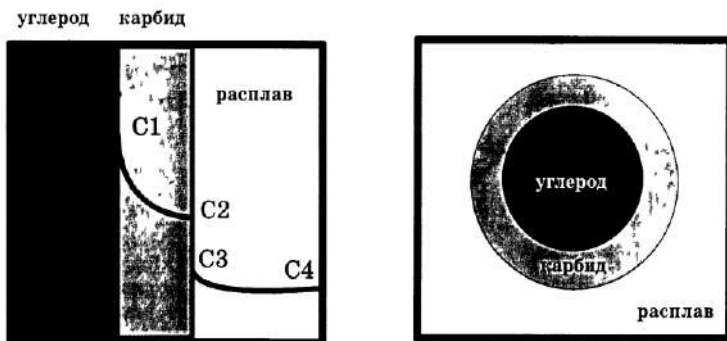


Рис. 7. Схема реакционной ячейки

На рис. 8 показано взаимодействие тонких углеродных волокон с расплавом титана (волокна были использованы для получения более наглядной картины). Диаметр волокна равен 6 мкм, что соответствует размеру частиц углерода, при котором возможна реакция СВС. Мы видим, что карбидный слой на поверхности волокна состоит всего лишь из нескольких кристаллов карбида титана. Следовательно, мы обязаны учитывать микроструктуру этого слоя. Оказывается, что на таких размерах частиц важную роль играют, во-первых, проникновение расплава по границам зерен и, во-вторых, так называемый «арочный эффект», который можно объяснить, как «расталкивание» растущих кристаллов карбида, приводящее к отрыву карбидного слоя от поверхности углерода. Таким образом, кристаллы карбида периодически отрываются от поверхности углерода и переходят в расплав, а на их месте зарождаются новые кристаллы. В результате толщина

карбидного слоя никогда не превышает размеров одного кристалла карбида, и микроструктура образующегося продукта принципиально отличается от ранее рассмотренной модели.

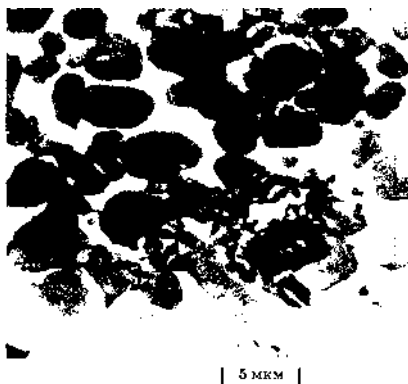


Рис. 8. Взаимодействие углеродных нитей с титановым расплавом

Наконец, возможен такой случай, когда карбидный слой вообще не образуется – происходит прямое растворение. В системе титан-углерод реализация такого режима возможна при некотором избытке титана и дополнительном подогреве. Например, к выводу о прямом растворении углерода пришли В.А. Князик, А.Г. Мержанов и А.С. Штейнберг в работе 1988 года, на основе анализа экспериментов по так называемому электротепловому взрыву. В основе этой методики лежит нагрев образца пропусканием через него электрического тока вплоть до воспламенения и регистрацию во времени температуры образца. В процессе электротеплового взрыва осуществляется равномерное по объему смеси протекание реакции, в результате чего появляется возможность количественного расчета кинетических параметров по экспериментальным термограммам. Обработка термограмм ЭТВ позволила построить зависимость мощности химического тепловыделения от температуры образца. Эта зависимость для системы титан-сажа в аррениусовской анаморфозе, а также результаты по кинетике взаимодействия в системе титан-графит приведены на рис. 9. Видно, что при температурах выше точки плавления титана реакция слабо зависит от температуры, то есть термически

неактивирована. Следовательно, диффузия углерода в твердом слое карбида не может быть лимитирующей стадией реагирования, так как этот процесс является сильно активированным. По мнению авторов, лимитирующей стадией при высоких температурах является растворение углерода в жидком титане, так как для процессов растворения в металлических расплавах характерно отсутствие термической активации и заметного автозамедления.

Аналогичный вывод – о переходе горения в режим прямого растворения углерода – был сделан А.И. Кирдяшкиным, Ю.М. Максимовым и Е.А. Некрасовым при изучении горения смесей $Ti+0,5C$, предварительно подогретых до температуры выше $500\text{ }^{\circ}C$. Подробнее мы коснемся этих работ при рассмотрении эффективной кинетики процессов СВС.

Обобщая вышеизложенное, надо сказать, что взаимодействие тугоплавкой частицы с расплавом возможно в трех режимах: взаимодействие через нарастающий слой продукта; периодическое образование и срыв этого слоя; и прямое растворение в расплаве без образования твердого продукта.

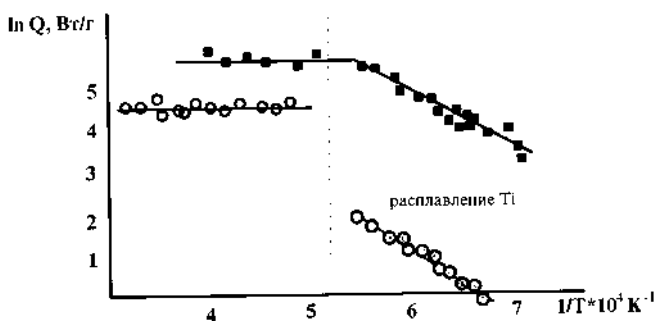


Рис. 9. Зависимость логарифма скорости тепловыделения от обратной температуры при электротепловом взрыве (по данным В.В. Князика, А.Г. Мержанова, А.С. Штейнберга, 1988 г.)

Рассмотрим процессы безгазового горения в системах, в которых ни один из компонентов или продуктов не плавится вплоть до максимальной температуры горения. В качестве примера будем рассматривать систему тантал + углерод. Температура плав-

ления тантала ($3014\text{ }^{\circ}\text{C}$), как и температура эвтектики $\text{Ta-Ta}_2\text{C}$ ($2840\text{ }^{\circ}\text{C}$), ниже, чем температура горения смеси $\text{Ta}+0,5\text{C}$ ($2300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Поэтому ясно, что основные реагенты и продукт реакции в волне горения находятся в твердом состоянии. Некоторые закономерности горения смеси $\text{Ta}+\text{C}$ приведены на рис. 10 по данным В.М. Широко с соавторами. Во всем диапазоне соотношения реагентов горение происходит в автоколебательном режиме, поэтому наряду со средней скоростью указана частота колебаний скорости, то есть число всплесков и депрессий за секунду. Максимум скорости горения приходится на мольное отношение $\text{C/Ta} \approx 0,8$. При этом абсолютные значения скорости горения U примерно на порядок меньше по сравнению с системой $\text{Ti}+\text{C}$. «Безгазовый» режим горения, когда скорость не зависит от давления инертного газа, наступает, как видно из рисунка, при сравнительно больших значениях давления. Отметим также высокую (по сравнению с $\text{Ti}+\text{C}$) чувствительность скорости горения к уровню теплопотерь, который задается изменением диаметра образца. Лишь при диаметре образца около $2,0\text{ см}$ зависимость скорости горения выходит на «плато», то есть теплопотери становятся незначительными по сравнению с тепловыделением. Критический диаметр для смеси $\text{Ta}+\text{C}$ равен $0,7\text{ см}$ – образцы с меньшим диаметром не горят.

На зависимости скорости горения от относительной плотности присутствует только падающая ветвь зависимости. Этот результат покажется менее неожиданным, если вспомнить, что в системах с плавящимся реагентом начало снижения скорости связано с переходом горения в автоколебательный режим.

Явное отсутствие плавления, капиллярного растекания и подобных эффектов, казалось бы, должно упростить механизм взаимодействия в системах твердое-твердое. Взаимодействие реагентов возможно только путем твердофазной диффузии. И действительно, такой механизм горения реализуется, но при двух условиях: размер частиц тантала и углерода должен быть порядка одного микрометра; и между частицами реагента должен быть очень хороший контакт (например, частицы Ta плакированы углеродом). Но в реальных смесях эти условия часто не выполняются, однако горение происходит. Проведенные исследования показали, что в реальных системах механизм взаимодействия до-

вольно сложен и включает, по крайней мере, на некоторых стадиях, не только твердофазную диффузию. Откровенно говоря, мы и сегодня не до конца понимаем, почему происходит процесс СВС в тех системах, где отсутствует плавление хотя бы одного компонента. Тем не менее, попробуем привести некоторые соображения. Как стало ясно из исследования микроструктуры продуктов СВС в системе Та-С, карбидообразование происходит по всей поверхности частиц тантала, а не только в местах его непосредственного контакта с углеродом. Это заставляет предположить, что существует перенос углерода на поверхность тантала через газовую фазу.

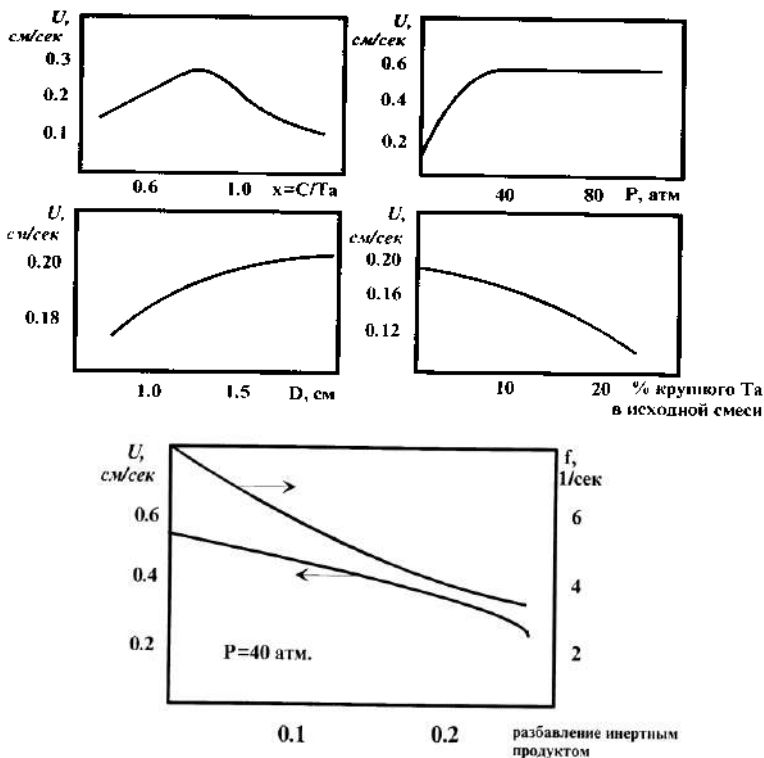


Рис. 10. Зависимость скорости горения системы Та+хС от соотношения реагентов (x), давления газа (P), диаметра образца (D), содержания крупного тантала в смеси и разбавления (В.М. Шкиро и др.)

Прямые эксперименты подтвердили эти предположения. Внутри образца, спрессованного из смеси Ta+C, делались маленькие полости (диаметром 1-2 мм), в которые помещалась танталовая нить (50 мм в диаметре) без контакта со стенками полостей.

После прохождения волны СВС на поверхности нити образовался продукт с характерной микроструктурой. Поверхность нити приобретает золотистый оттенок, типичный для монокарбида TaC. Аналогичная микроструктура обнаружена в «замороженной волне горения». Здесь эта микроструктура образуется на низкотемпературной границе зоны реакции, затем она переходит в глобулярную структуру. Таким образом, углерод переносится через газовый зазор на поверхность тантала. Каков же механизм этого переноса? Учитывая, что танталовый порошок содержит 0,3% кислорода, а углеродный материал – от 0,4 до 2,0% кислорода, можно предположить, что перенос происходит посредством окислов углерода CO и CO₂. Термодинамические расчеты и кинетические оценки показали, что перенос может происходить по схеме, проиллюстрированной на рис. 11:

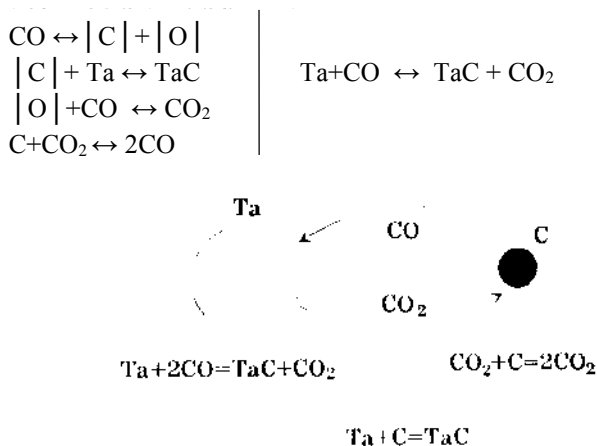


Рис. 11. Схема газозафазного механизма в системе тантал-углерод

Первые три элементарные акта происходят на поверхности тантала и дают в сумме брутто-реакцию образования TaC и CO₂.

Протекание этой реакции в прямом направлении возможно благодаря тому, что диоксид углерода CO_2 удаляется от поверхности тантала и восстанавливается на поверхности углерода по реакции Будуара. Заметим, что хотя предложенная схема и объясняет механизм переноса углерода на поверхность тантала, она вовсе не исключает необходимости твердофазной диффузии через слой продукта реакции. Иными словами, газофазный перенос реализует одно из условий твердофазного горения – хороший контакт реагентов. Второе условие – малые размеры частиц – достигается использованием металлических порошков с очень развитой поверхностью. Обычно используемый в процессах СВС порошок тантала имеет удельную поверхность около $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствовало бы размеру частиц менее 1 мкм , если бы все частицы были сферической формы.

Разумеется, механизм газового переноса углерода может появляться не только в системе $\text{Ta}+\text{C}$. Например, С. Адаши, И. Миямото с соавторами предложили этот механизм для горения смесей титана с углеродными волокнами. Основанием для такого предположения послужило наличие зазора между поверхностью углеродной нити и слоем карбида титана, окружающем эту нить (диаметр углеродного волокна 7 мкм). Возможен газообразный перенос и в других системах, однако сопоставление скоростей транспорта реагентов в результате растекания расплава и газофазного переноса показывает, что в тех системах, где один из реагентов плавится и растекается по тонкодисперсному тугоплавкому реагенту, процессы газофазного переноса не играют существенной роли в образовании продукта реакции. Напротив, газофазный перенос начинает заметно проявляться в отсутствие интенсивного плавления.

В заключение скажем еще несколько слов о составе газов, образующихся в процессах СВС. Как показали эксперименты, при горении конденсированных смесей металлов и неметаллов основными компонентами газовой фазы, заполняющей поры горящего образца, являются водород и CO . На рис. 12 показано относительное количество H_2 и CO , образующихся при горении различных систем. Логично предположить, что газофазный перенос углерода происходит в системах, при горении которых выделяется большое количество CO и сравнительно мало H_2 . Как ви-

дим, это предположение не противоречит экспериментальным данным. Большое количество водорода, выделяющееся при горении многих смесей, влияет не только на механизм горения (как мы видели раньше), но и на формирование пористой структуры продуктов. Это влияние изучено в настоящее время недостаточно. Требуются дополнительные исследования, если мы хотим иметь надежный способ получения в режиме СВС материалов с контролируемой пористостью, в том числе и абсолютно беспористых материалов.

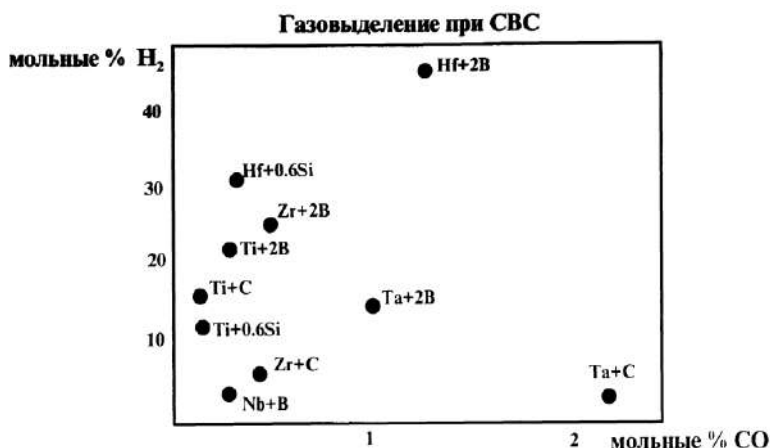


Рис. 12. Относительное содержание водорода и угарного газа в газообразных продуктах, образующихся при СВС

2.2. Системы твердое-газ

Фильтрационное горение – очень широкое понятие, охватывающее большой круг промышленных процессов и природных явлений. Например, наибольшее количество работ по моделированию фильтрационного горения выполнено применительно к внутрислоистовому горению нефтенасыщенных пород. К числу объектов фильтрационного горения относятся также доменная выплавка чугуна, обжиг и агломерация руд, регенерация катализаторов методом выжигания коксовых отложений. Однако как

самостоятельный раздел в науке о горении теория фильтрационного горения сформировалась именно в ходе исследований процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Этому способствовало два обстоятельства. Во-первых, в фильтрационных вариантах СВС-процесс фильтрационного горения проявляется в непосредственном виде. Конечным результатом процесса является сам продукт реакции. Пространственно-временные характеристики волн горения в СВС-системах позволяют проводить их всестороннее лабораторное исследование (в отличие, например, от горения нефтеносных пластов). Второе обстоятельство, отличающее СВС-исследования фильтрационного горения, связано с тем, что эти исследования с самого начала проводились с идейно-методичных позиций классической теории горения. Итак, рассмотрим фильтрационное горение в СВС-системах.

По определению, фильтрационное горение представляет собой распространение волны экзотермического превращения в пористой среде при фильтрации газа. Одним из реагентов является сама эта пористая среда, которую получают обычно прессованием порошка соответствующего состава. Это может быть металлический порошок, кремний, бор, сплав или соединение – в зависимости от конкретной решаемой задачи. В качестве второго реагента (окислителя) выступает газовая атмосфера, в которую помещается пористый образец. Состав газа определяет состав продукта СВС: в азоте получают нитриды, в водороде – гидриды, в кислороде – оксиды, в СО и СО₂ – карбиды и т. д. Фильтрацию газообразного реагента в зону реакции волны горения можно организовать различным образом, как это показано на рис. 13. На практике чаще других, пожалуй, применяется первый вариант, когда образец с полностью открытой поверхностью помещен в среду газообразного окислителя. При этом фильтрация осуществляется как через исходную смесь, так и через продукты горения. Этот вариант наиболее труден для теоретического анализа, так как структура волны горения здесь существенно трехмерная. Поэтому в лабораторных условиях часто применяются три других варианта, основанных на бронировании части поверхности образца газонепроницаемой оболочкой. При этом реализуется плоская волна горения с одномерной структурой, а подвод

газообразного реагента в зону реакции может осуществляться либо путем спутной фильтрации, либо посредством встречной фильтрации через конденсированный реагент, или же, наконец, путем двухсторонней фильтрации. Математическая модель фильтрационного горения даже в простейшей одномерной постановке должна учитывать большое число реальных процессов: гетерогенное взаимодействие конденсированного горючего с окислителем; различие температур газа и конденсированной фазы; теплообмен в газовой фазе, в пористой среде и между ними, перепад концентрации окислителя на реакционной поверхности и в объеме и т. п. В приближении однотемпературной модели (температуры газовой и конденсированной фаз равны) при встречной фильтрации газа фильтрационное горение описывается следующей системой уравнений.

Очень многие интересные особенности фильтрационного горения связаны с механизмом фильтрации газообразного окислителя. Различают естественную и вынужденную фильтрацию. В первом случае (естественная фильтрация) необходимый для течения газа перепад давлений образуется в результате поглощения газа в зоне реакции. Например, при синтезе нитрида алюминия каждый грамм металла связывает половину грамма азота. Может ли такое количество газообразного окислителя находится в порах исходного образца?

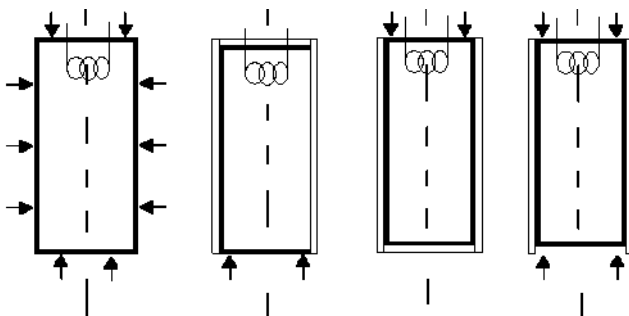


Рис. 13. Схемы фильтрации газа в системе твердое-газ

Как мы увидим в дальнейшем, такой режим реализован в некоторых системах, однако он требует использования очень высо-

ких давлений газа (тысячи атмосфер). При давлениях в десятки и даже сотни атмосфер образование конденсированных продуктов (нитридов, оксидов и др.) возможно лишь при условии непрерывного подвода газа из внешней среды в зону реакции. Причем скорость этого подвода регулируется самой химической реакцией: если связывание газа в конденсированный продукт очень быстро, давление в зоне реакции может упасть практически до нуля, и в эту зону интенсивно устремляется газ из внешней среды. Если же реакция медленная, перепад давлений меньше, соответственно меньше и поток окислителя в зону реакции. Таким образом, как и в других СВС-системах, мы имеем дело с самоорганизующимся процессом, характеристики которого могут быть однозначно заданы с помощью регулирования экспериментальных параметров (размер частиц, давление газа, разбавление, пористость и др.).

Дополнительные возможности для управления процессом СВС предоставляет метод вынужденной фильтрации газа. На рис. 14 представлен случай одномерного горения пористой среды с вынужденной продувкой окислителя или инертного газа через продукты сгорания (спутная фильтрация). Скорость продувки задается каким-либо внешним устройством и непосредственно не зависит от кинетики реагирования.

Анализируя эту модель, А.П. Алдушин и Б.С. Сеплярский (1978) пришли к выводу о существовании двух интересных режимов распространения и соответствующих им структур волны горения. В одном режиме имеет место нормальное распространение пламени, но с аномально высокой (сверхадиабатической) температурой горения. В этом режиме фильтрующийся газ отбирает тепло от продуктов горения, повышая температуру горения. Если скорость продувки еще больше увеличивается, может возникнуть второй режим горения – с аномально широким прогретым слоем и быстрой завалкой продуктов горения. При этом тепло отбирается не только у продуктов горения, но и из зоны реакции, поэтому температура горения в этом случае ниже адиабатической. Такой режим авторы называли «инверсной волной горения».

Экспериментальные исследования фильтрационных СВС-процессов привели к обнаружению ряда весьма интересных явлений. Рассмотрим некоторые из них.

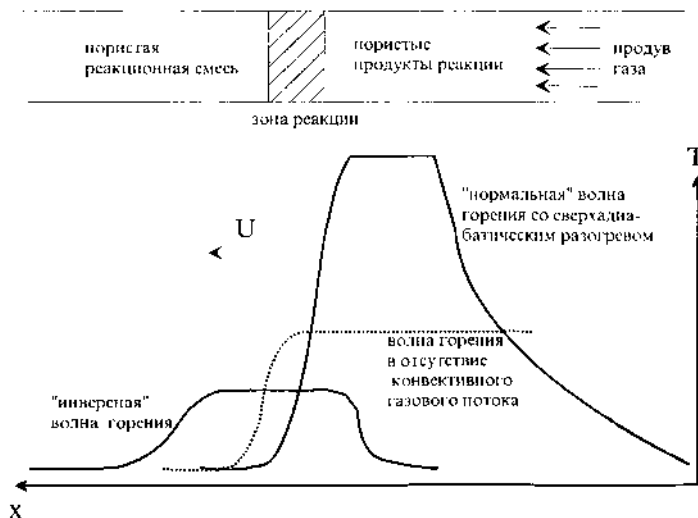


Рис. 14. Нормальная и инверсная волны горения при продуве газа через пористую среду

При исследовании горения спрессованных образцов металла в азоте в 1973 году А.Г. Мержанов, А.К. Филоненко и И.П. Боровинская обнаружили, что при некоторых условиях после зажигания цилиндрического образца на его боковой поверхности возникает светящееся пятно небольшого диаметра, которое движется по боковой поверхности несгоревшей части образца по спирали, оставляя за собой яркий след догорания, постепенно сливающийся с таким же следом от предыдущего витка. На рис. 15 показана кинограмма такого процесса, получившего название *спиновое горение*. Видно, что очаг давления появляется из-за невидимой стороны цилиндрического образца, перемещается поперек главного направления распространения горения и исчезает из поля зрения. Направление вращения пятна (вправо, влево) – произвольно. Иногда наблюдаются несколько пятен,двигающихся в одном направлении или навстречу друг другу, исчезающих и возникающих вновь.

Интересный эффект раздвоения плоского фронта фильтрационного горения был установлен А.Н. Питюлиным и И.П. Боровинской с соавторами.

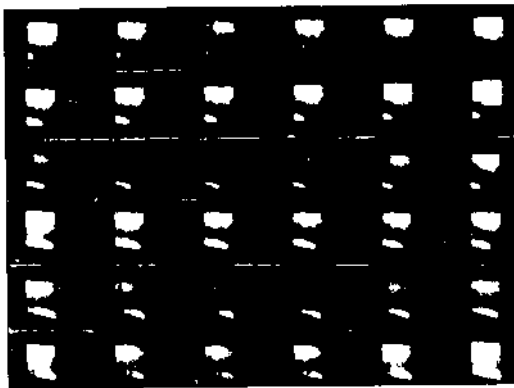


Рис. 15. Кинокадры спинного горения гафния в азоте

Как ясно из схемы, показанной на рис. 16, они изучали горение цилиндрических образцов с бронированной боковой поверхностью. Эффект раздвоения состоит в том, что от ярко светящегося фронта отрывается слабосветящийся фронт, который с ускорением «убегает» от основного фронта. Исследование закаленных образцов показало, что в первом фронте горения происходит неполное превращение реагентов (рис. 16). В определенных условиях этот эффект наблюдается в системах Ta-N₂, Ti-N, Hf-N. Распространение плоского фронта горения в фильтрационных СВС-системах (их называют гибридными или системами твердое-газ) возможно и без бронирования поверхности образцов. С этой точки следует упомянуть работы А.С. Мукасяна с соавторами (1985) по горению пористых образцов бора в азоте при давлениях от 100 до 2 000 атм (2,0 кбар). При давлениях выше 500 атм азота, содержащегося в порах образца, оказывается достаточно для распределения фронта, как это показано на рис. 17. Глубина превращения в этом фронте меньше единицы, но это значение постоянно по всему сечению образца. И только после прохождения фронта горения и практически полного поглощения азота в порах, с боковой поверхности образца начинает распространяться сравнительно медленная волна догорания за счет фильтрации азота из внешней среды. Максимальные температуры горения в системе В-N₂ зависят от давления азота, эта зависи-

мость также показана на слайде. Совершенно необычные и даже парадоксальные закономерности горения наблюдаются в системе кремний – азот. На рис. 18 приведены, по данным А.С. Мукасьяна, зависимости скорости и температуры горения кремния в атмосфере азота в зависимости от степени разбавления конечным продуктом – нитридом кремния. Как видим, температура горения не изменяется при разбавлении реакционной среды инертном, а скорость горения даже растет.

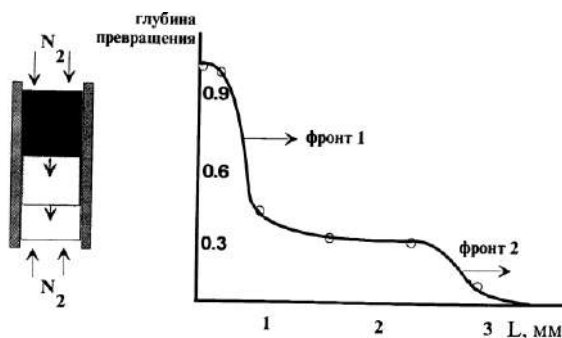


Рис. 16. Образование двух фронтов при горении тантала в азоте

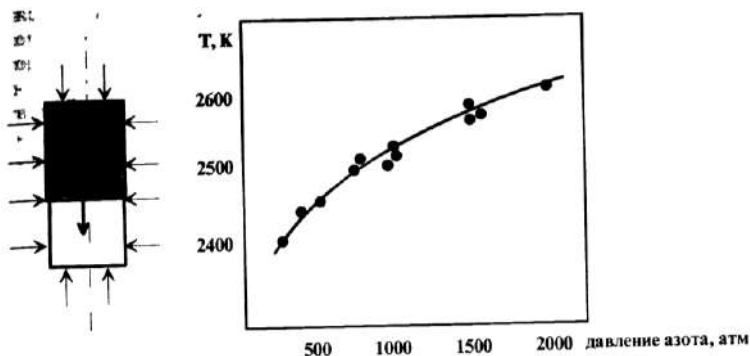


Рис. 17. Особенности горения бора в азоте: фронты послойного горения и фильтрационного догорания в образце и зависимость температуры горения от давления азота

Анализ показал, что постоянство температуры горения объясняется интенсивной диссоциацией нитрида кремния при

температуре около 2 200 К. Процесс диссоциации препятствует дальнейшему образованию продукта и росту температуры. Ведущей температурой при этом становится температура диссоциации Si_3N_4 , а глубина реагирования в зоне реакции существенно меньше единицы. Легко увидеть, что разбавление порошка кремния инертным продуктом приводит лишь к увеличению глубины превращения в зоне реакции, так как образование продукта идет до тех пор, пока вся среда не нагреется до температуры интенсивной диссоциации.

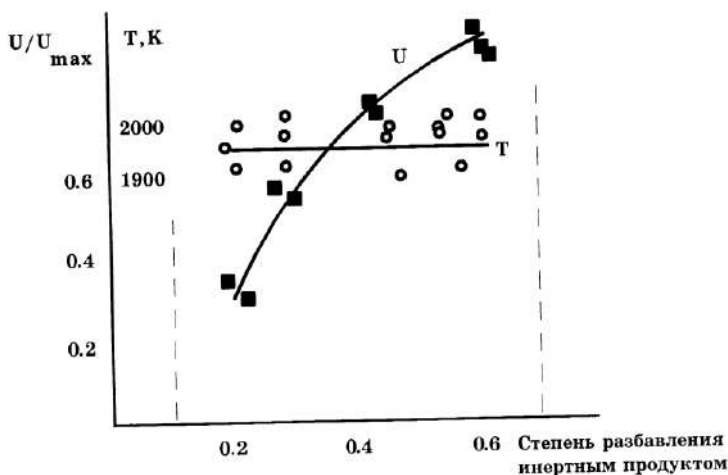


Рис. 18. Зависимость скорости и температуры горения кремния в азоте от разбавления кремниевого порошка конечным продуктом (нитридом кремния)

Такой режим горения описывается моделью горения с высокотемпературной диссоциацией. Но и эта модель не объясняет возрастания скорости горения. Понять этот эффект удалось только после исследования микроструктуры «замороженной» волны СВС и учета плавления твердофазного реагента в зоне прогрева. Оказалось, что частицы кремния плавятся и коагулируют в зоне прогрева волны СВС, что существенно замедляет реакцию и уменьшает скорость горения. Разбавление конечным продуктом препятствует коагуляции, что и объясняет увеличение скорости горения.

Коагуляция капель кремния может приводить к образованию даже микроскопических пленок кремния, блокирующих фильтрацию азота и переводящих горение в автоколебательный режим. При этом продукт состоит из чередующихся слоев нитрида кремния и элементарного кремния. Первый образуется в результате горения во время вспышки, а примыкающий к нему слой кремния не прореагировал с азотом из-за интенсивной коалесценции, которая имела место во время депрессии.

Ограниченные рамки этой книги, к сожалению, не позволяют нам рассмотреть закономерности горения с другими газами – водородом, кислородом, окислами углерода, хотя они представляют не меньший интерес. Мы должны сейчас перейти к рассмотрению механизмов реакций в волне СВС с участием газообразного реагента.

Предложенные механизмы горения переходных металлов в азоте имеют много общего с механизмами взаимодействия в системах металл-углерод. Напомним, что образование карбидов может происходить как путем нарастания карбидного слоя на границе раздела фаз, так и в результате прямого растворения углерода в металле с последующей кристаллизацией. Для систем типа металл-газ и подобных им еще в 1975 г. И.П. Боровинской был предложен и экспериментально обоснован механизм распространения волны СВС за счет прямого насыщения металлических частиц неметаллом (азотом, водородом, бором и др.), без образования фазы конечного продукта тугоплавкого соединения. Конечный продукт образуется уже в зонах догорания структурообразования. Наряду с этим может реализоваться и механизм взаимодействия газа с металлом через слой конечного продукта. Интенсивное объединение этих механизмов для системы Ti-N₂ предложено в работе З. Мунира с соавторами. Они показали, что на первых стадиях взаимодействия реагентов происходит очень быстрое образование слоя нитрида толщиной до нескольких микрон, но тепловыделение при образовании этого слоя и ведет горение. Но затем, в зоне догорания, происходит не нарастание, а растворение нитридного слоя в металлической фазе, приводящее к объемному насыщению титана азотом. Конечный нитрид титана кристаллизуется в объеме расплава.

Вероятно, в наиболее «чистом» виде механизм прямого растворения газообразного реагента в металле осуществляется при горении в водороде. Это горение происходит часто в условиях очень сильной диссоциации. При этом в волне образуется не гидрид, а только твердый раствор водорода в металле, при этом полнота гидрирования составляет всего 20%. Исследования, проведенные С.К. Долуханяном и М.Д. Нерсисяном с соавторами, показали, что гидридная фаза образуется при остывании образца за счет смещения равновесия. Подобный механизм объясняется чрезвычайно высокой диффузионной подвижностью водорода в металлах.

Принципиально иной механизм взаимодействия имеет место при образовании неметаллических нитридов, например, Si_3N_4 , в волне СВС. Для системы кремний – азот объемное азотирование частиц кремния невозможно вследствие пренебрежимо малой растворимости азота как в твердом, так и в расплавленном кремнии. Поэтому образование продукта происходит на поверхности конденсированных частиц. Однако и механизм нарастания пленки нитрида, через которую диффундирует азот, не позволяет объяснить наблюдаемые скорости нитридообразования. Оценки показывают, что толщина слоя нитрида, который может образоваться по данному механизму, не превышает 0,5 мкм, что значительно меньше действительно образующихся в волне СВС кристаллов Si_3N_4 .

В работах А.С. Мукасяна и Б.В. Степанова с соавторами (1990) был предложен следующий механизм СВС в системе кремний – азот. Кристаллы Si_3N_4 в зоне реакции растут по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК). В пользу этого механизма говорит и микроморфология конечных и закаленных продуктов реакции. Обычно продукт представлен столбчатыми кристаллами с выраженной огранкой, нередко наблюдается двойникование кристаллов. Перенос кремния на растущую грань кристалла происходит за счет испарения кремния. Скорость испарения и газофазной диффузии паров кремния, согласно оценкам авторов этого механизма, обеспечивает рост кристаллов Si_3N_4 со скоростью порядка 1 мкм/с, что соответствует экспериментальным резуль-

татам. Реализации механизма ПЖК способствует присутствие небольшого количества примесей Fe, Ca, Zn, Al. Эти примеси образуют устойчивые капельки эвтектического расплава с кремнием, которые являются центрами зародышеобразования продукта и ускоряют процесс нитридообразования.

Вопросы для контроля

1. Механизмы горения в безгазовых СВС-системах с плавящимися реагентами на примере системы **Ti-C**.
2. Механизмы горения в безгазовых СВС-системах с неплавящимися реагентами и продуктами на примере системы **Ta-C**.
3. Фильтрационное горение с растворением газа.
4. Системы твердое тело-газ: синтез нитридной керамики.
5. Опишите фазообразование в процессе СВС на примере системы **Ti-C**

3

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА СВС-РЕАКЦИЙ

Для проведения процессов СВС необходимо, чтобы при синтезе выделялось большое количество тепла. Это тепло разогревает зону реакции до высокой температуры и поддерживает распространение волны горения. Возникает естественный вопрос: насколько существенно ограничивает применение метода СВС это требование. Ведь не всякая же реакция сопровождается тепловыделением, значит, не всякий продукт может быть получен в режиме СВС. Поэтому в самом начале исследований, более 50-ти лет назад, всякая новая экспериментально найденная СВС-система вызывала повышенный интерес. Когда число этих систем перевалило за несколько десятков, стало очевидным, что здесь действует определенная закономерность, и необходимо вести широкомасштабный поиск систем, способных реагировать в режиме СВС. Это стало одной из первых задач термодинамики СВС-процессов.

Наиболее надежный способ предсказать возможность проведения СВС в какой-либо смеси – это рассчитать адиабатическую температуру горения данной смеси. Эта температура должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить интенсивную гетерогенную реакцию. Желательно, чтобы адиабатическая температура горения была выше точки плавления хотя бы одного из компонентов. Итак, рассмотрим кратко методику и результаты расчета температуры горения. Расчет температур горения смеси различных элементов и соединений проводят, как правило, в предположении адиабатичности процесса (отсутствия теплопотерь из зоны реакции) для случая полного превращения реагентов. Процессы, приводящие к неполноте превращения – диссо-

циация продуктов реакции или недогорание исходных веществ – также могут быть заложены в термодинамическую модель расчета и учтены. Основным условием для расчета адиабатической температуры горения T_{ad} является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре T_{ad} :

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_0)]_i = Q, \quad (20)$$

(где T_{ad} – адиабатическая температура горения, T_0 – начальная температура, Q – тепловой эффект реакции, суммирование ведется по всем продуктам реакции) означает, что все выделившееся при реакции тепло идет на нагрев продуктов горения от начальной температуры T_0 до температуры горения T_{ad} .

Уравнение (20) можно представить в виде

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT = Q - \nu L, \quad (21)$$

где $c(T)$ – теплоемкость продукта, L – теплота плавления, а ν – доля жидкой фазы в продукте горения. Последний член учитывает долю тепла, расходуемого на плавление части или всего конечного продукта реакции. Значения $c(T)$, Q и L находят из справочных данных. Обычно значение T_{ad} находят из решения уравнения (24). Используя выражение для средней теплоемкости и теплового эффекта процесса, находим:

$$\bar{c} = \frac{1}{T_{ad} - T_0} \int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT; \quad \bar{Q} = Q - \nu L,$$

Уравнение (21) можно переписать в виде:

$$T_{ad} \approx T_0 + \frac{\bar{Q}}{\bar{c}}. \quad (22)$$

Этот сравнительно несложный метод расчета был использован Н.П. Новиковым, И.П. Боровинской и А.Г. Мержановым (1975) для оценки температур процессов СВС из элементов, с его помощью было проанализировано большое число систем.

В ряде работ С.С. Мамяна, И.П. Боровинской и А.Г. Мержанова использовался более общий подход, рассматривающий химическое и фазовое равновесия в многокомпонентных продуктах горения и позволяющий рассчитывать не только температуру горения, но и состав продуктов. Для безгазового горения с однофазным продуктом оба подхода дают одинаковый результат.

В Таблице 1 приведены результаты расчета T_{ad} некоторых боридов. Как видим, некоторые температуры горения довольно высоки и лежат в интервале 1400 – 3500 К. Наиболее высокие T_{ad} для реакций образования боридов металлов IV группы периодической системы, при переходе к металлам V и VI групп они убывают. Тепловыделение (удельное) соответствующих реакций также падает в этом ряду.

Таблица 1

Адиабатические температуры СВС некоторых боридов

Реакция горения	T_{ad} , К
$Ti+B=TiB$	3350
$Ti+2B=TiB_2$	3190
$Zr+2B=ZrB_2$	3310
$Hf+2B=HfB_2$	3520
$Nb+2B=NbB_2$	2400
$Ta+2B=TaB_2$	2700
$Mo+B=MoB$	1800

Расчетные температуры горения смесей металлов с углеродом приведены в Таблице 2. Наибольшие температуры горения, как и в случае боридов, соответствуют реакциям с участием металлов IV группы, при переходе к карбидам металлов VI группы T_{ad} понижается. Для некоторых карбидов (B_4C , SiC , WC) адиабатическая температура настолько мала, что вызывает сомнения возможность горения соответствующих смесей. Для получения этих карбидов методом СВС необходимо либо предвари-

тельно подогреть реакционную смесь, либо изменить схему реакции.

Таблица 2

Адиабатические температуры СВС некоторых карбидов

Реакция горения (СВС)	T_{ad} , К
$Ti+C=TiC$	3210
$Zr+C=ZrC$	3400
$Hf+C=HfC$	3900
$Nb+C=NbC$	2800
$2Ta+C=Ta_2C$	2600
$Ta+C=TaC$	2700
$Si+C=SiC$	1800
$4B+C=B_4C$	1000

Интересны результаты расчетов адиабатических температур реакций образования нитридов (Таблица 3). Очень высокие температуры объясняются не только большой теплотой образования нитридов, но также тем, что при расчете не учитывалась диссоциация продуктов. Степень диссоциации и, следовательно, температура горения должны зависеть от давления азота P_{N_2} . Результаты, полученные без учета диссоциации, относятся к предельному случаю $P_{N_2} \rightarrow \infty$. Экспериментально измеренные температуры горения в фильтрационных системах, как мы уже видели в прошлой лекции, значительно ниже адиабатических. Например, температура горения кремния в азоте при средних давлениях азота составляет 2200-2400 К и ограничивается диссоциацией Si_3N_4 .

Таблица 3

Адиабатические температуры СВС некоторых нитридов

Реакции горения (СВС)	T_{ad} , К	Реакции горения (СВС)
$Ti+0.5N_2=TiN$	4900	$Ti+0.5N_2=TiN$
$Nb+0.5N_2=NbN$	3500	$Nb+0.5N_2=NbN$
$Ta+0.5N_2=TaN$	3360	$Ta+0.5N_2=TaN$
$3Si+2N_2=Si_3N_4$	4300	$3Si+2N_2=Si_3N_4$
$B+0.5N_2=BN$	3700	$B+0.5N_2=BN$
$Al+0.5N_2=AlN$	2900	$Al+0.5N_2=AlN$

Для некоторых других систем расчетные температуры горения приведены в Таблицах 4 и 5. Сравнение температуры горения реакций образования различных классов соединений показывает, что наибольшие T_{ad} наблюдаются при образовании нитридов, наименьшие – силицидов. Карбиды и бориды занимают промежуточное положение. В тех случаях, когда тепловыделение при синтезе из элементов недостаточно для распространения волны горения, возможен синтез с восстановительной стадией – из оксидов или других соединений. В некоторых случаях используют дополнительный металл-восстановитель – то есть процесс СВС включает в себя металлическую стадию.

Таблица 4

Адиабатические температуры СВС некоторых силицидов

Реакция горения (СВС)	T_{ad} , К
$5Ti + 3Si = Ti_5Si_3$	2500
$Ti + Si = TiSi$	2000
$5Zr + 3Si = Zr_5Si_3$	2800
$Ta + 2Si = TaSi_2$	1800
$Mo + 2Si = MoSi_2$	1900

Таблица 5

Адиабатические температуры горения некоторых СВС-систем с использованием соединений в качестве исходных реагентов

Реакция горения (СВС)	T_{ad} , К
$3TiO_2 + 10B = 3TiB_2 + 2B_2O_3$	1400
$6WO_2 + 11 B = 3W_2B + 4B_2O_3$	2400
$WO_3 + 3B = WB + B_2O_3$	2900
$La_2O_3 + 14B = 2LaBe + B_2O_3$	1300
$2Ti + C_2H_2 = 2TiC + H_2$	3260

Сопоставление расчетных температур с экспериментально измеренными для некоторых систем приведено в таблице 6. Как можно увидеть из этой таблицы, совпадение весьма неплохое в тех случаях, когда не оказывает существенного влияния на температуру какой-либо неучтенный в расчетах фазовый переход (плавление, диссоциация и др.). Таким образом, анализ адиабатических температур образования различных соединений приводит нас к мысли, что возможность реализации процесса СВС являет-

ся не экзотическим исключением, а правилом для очень многих тугоплавких соединений. Почти каждое тугоплавкое соединение металла и неметалла, устойчивое при высоких температурах, образуется из элементов с сильным тепловыделением, и, следовательно, может быть получено с помощью СВС.

Таблица 6

Сопоставление расчетных (адиабатических) и экспериментально измеренных температур горения для некоторых СВС-систем

Реакция горения (СВС)	Расчетная $T_{ад}$, К	Измеренная $T_{ад}$, К $T_{ад-э}$, К
$Ni+Al=NiAl$	1 910	1 910
$Co+Al=CoAl$	1 900	1 880
$Ti+Si=TiSi$	2 000	1 850
$Ti+2Si=TiSi_2$	1 800	1 770
$Nb+2Si=NbSi_2$	1 900	1 880
$Mo+2Si=MoSi_2$	1 900	1 920
$5Ti+3Si=Ti_5Si_3$	2 500	2 350
$Nb+C=NbC$	2 800	2 650
$2Ta+C=Ta_2C$	2 600	2 550

Вопросы для контроля

1. Термодинамика СВС-реакций.
2. Кинетика СВС-реакций.
3. Дайте определение адиабатической температуры.
4. Методика расчета адиабатической температуры.
5. Рассчитайте адиабатическую температуру для системы **Ti-C**.
6. Рассчитайте адиабатическую температуру для системы **Ti-B**.

4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВС-ПРОЦЕССОВ

Первые опыты в области СВС проводились на установке, называемой бомбой постоянного давления. Многие из подобных установок в модифицированном виде используются и сегодня. На рис. 19 показана схема бомбы постоянного давления. Основная идея этого устройства состоит в том, что ввиду очень большого различия объемов камеры и образца давление газа не изменяется при горении. Камера рассчитана на давление до 250 атм, но могут удерживать и вакуум порядка 10^{-3} торр. Оптические иллюминаторы служат для фоторегистрации скорости горения, пирометрии, спектральных измерений. Установка вы выпускается небольшими сериями для исследовательских лабораторий.

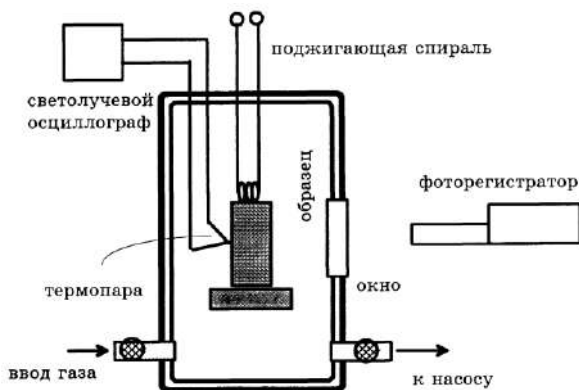


Рис. 19. Схема реакционной камеры для лабораторного исследования СВС-процессов

В ней можно производить горение образцов массой до нескольких десятков граммов. Сравнительно мощные токовводы позволяют не только производить измерения внутри бомбы (например, термпарные), но и нагревать образцы с помощью печей сопротивления.

Почти все исследования макроскопических характеристик горения осуществлялись на установках подобного типа или аналогичных им. Это, прежде всего, зависимости средней скорости горения и максимальной температуры горения от различных параметров. На рис. 20 показаны обобщенные зависимости скорости горения, полученные из анализа большого количества экспериментальных работ по СВС (*А.Г. Мержанов, 1986*). Интересно, что приведенные зависимости качественно совпадают для различных СВС-систем, являясь как бы визитной карточкой этого процесса.

Наиболее распространенный способ измерения максимальных температур горения в настоящее время – термпарный. Применяются вольфрам-рениевые термпары (BP5/BP20) диаметром 100 – 200 мкм. В Таблице 6 были приведены некоторые результаты термпарных измерений, в сравнении с расчетными температурами горения. Как показали исследования стабильности неизолированных вольфрам-рениевых термпар, они обладают высокой стабильностью вплоть до 2 600 – 2 800 К в течение короткого времени (до 15 с). Повторные измерения температуры горения, не превышающей 2 800 К, с одной и той же термпарой дают расхождение на 30 – 40 К, что вполне приемлемо. При этом металлографические исследования использованных термпар показали, что заметного взаимодействия материала термпары с продуктами горения не наблюдается. Однако в случае более высокотемпературных систем, таких как Ti-C, Zr-C, Ti-B, Hf-C, наблюдается разрушение термпар, связанное, по-видимому, с взаимодействием материала термпары с расплавами металлов или углеродом в зоне реакции. Поэтому в высокотемпературных системах с интенсивным плавлением возможно лишь однократное использование термпары, а погрешность измерения оценивается в 100 – 200 К, если измерение вообще возможно.

В области высоких температур применяются оптические методы: измерение яркостной или цветовой температуры. Опти-

ческая пирометрия более удобна по сравнению с термопарными измерениями, но погрешности ее больше: они связаны, во-первых, с отсутствием точных данных об излучательных способностях СВС-систем, и, во-вторых, с различием температуры излучающей поверхности и температуры в области образца.

В последние годы повысился интерес к процессам, происходящим на микроскопическом уровне в волне горения. Если рассмотренные выше методики позволяют определять среднюю скорость и максимальную температуру горения, то сейчас мы переходим к методикам определения локальной скорости и температуры. Локальную скорость горения можно определить с помощью микровидео съемки. При рассмотрении волны горения даже с небольшим увеличением удастся увидеть, что фронт СВС почти никогда не представляет собой идеальную плоскость. Поверхность фронта искривлена, можно различить отдельные горячие очаги. Если же выделить произвольную точку на фронте и померить скорость этой точки в разные моменты времени, то окажется, что эта локальная мгновенная скорость совершает очень сильные колебания относительно средней скорости горения. Очевидно, что микронеоднородности волны СВС связаны с микроструктурой гетерогенной среды, по которой распространяется волна.

Для измерения распределения температур в различных зонах волны СВС применяется микротермопарная методика. Температурные профили, полученные этим методом, мы уже рассмотрели ранее. Что же касается самой микротермопарной методики, разработанной под руководством профессора А.А. Зенина, то, несмотря на кажущуюся простоту, она требует от экспериментатора высочайшего мастерства. Прежде всего необходимо изготовить вольфрамо-ренийевую термопару толщиной 5-7 мкм. Для этого существует специальная методика сварки и прокатки. Чтобы избежать взаимодействия термопары с окружающими ее реагентами, она покрывается тонким слоем нитрида бора, и лишь после этого запрессовывается в образец, как показано на рис. 21. Обработка результатов производится при помощи компьютерной системы «ИКАРОС», разработанной для данной методики.

Измерения температуры и скорости горения дают хотя и важную, но косвенную информацию о кинетике превращения в волне СВС.

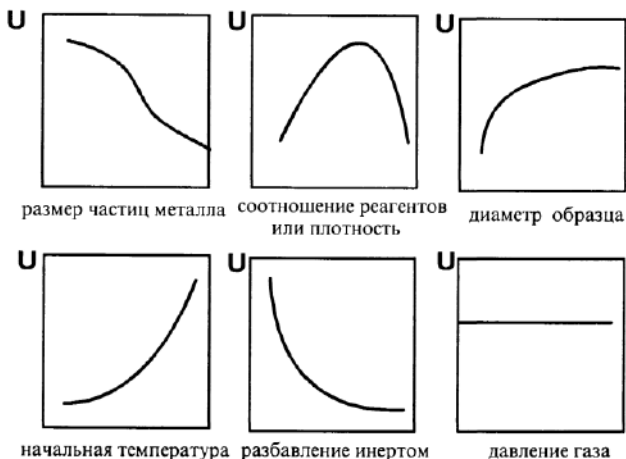


Рис. 20. Схематические зависимости скорости горения от экспериментальных параметров

Важным этапом в развитии экспериментальных исследований СВС-процессов стала разработка методик, позволяющих проследить за процессами фазообразования и структурообразования в волне горения.

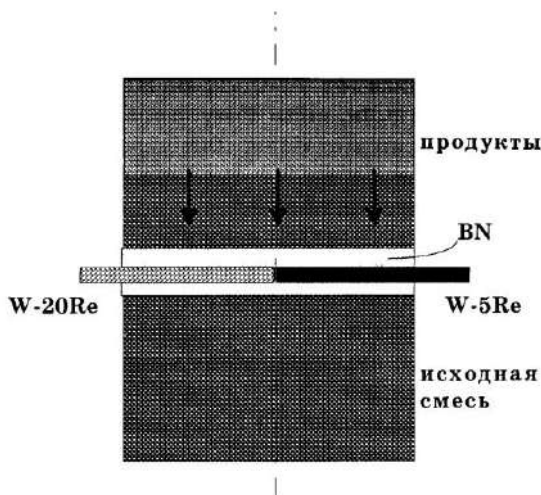


Рис. 21. Метод микротермопарного измерения температуры (толщина термопары 7 – 10 мкм) (А.А. Зенин)

Здесь, прежде всего, следует остановиться на использовании динамического рентгенофазового анализа на дифрактометре синхронного излучения. Схема этих экспериментов, впервые осуществленных В.В. Александровым с коллегами в Новосибирске, представлена на рис. 22. Источником синхронного излучения служил накопитель электронов Института ядерной физики Сибирского отделения Академии наук СССР. Большая мощность излучения позволила сократить время набора рентгенограммы до 0,5-1,0 с, что позволяет проследить за динамикой фазообразования в зоне догорания. Для покадровой съемки рентгенограмм авторы использовали однокоординатный детектор с записью информации на ЭВМ. Промежуток между кадрами составлял 0,3 с.

Образцы, имеющие прямоугольную форму (19х15х70), помещались на платформу, закрепленную на стойке гониометра, и поджигались. Поверхность образца, с которой снимались рентгенограммы, обдували гелием. При сближении фронта горения с точкой падения пучка (сечением 1х10 мм) включался затвор синхронного излучения, и снижалась последовательность дифрактограмм, отражающая динамику измерения фазового состава: своеобразное «рентгенофазовое кино». Заканчивая разговор об этой методике, необходимо отметить, что она является в настоящее время единственной возможностью определения фазового состава и кристаллической структуры непосредственно в волне горения. И несмотря на это, данная методика не получила повсеместного распространения. Причины очевидны: далеко не каждая лаборатория и каждый институт располагают синхротроном с накопителем электронов.

Поэтому принципиально важным развитием данного метода стало создание лабораторной установки для динамического рентгенофазового анализа на базе стандартной рентгеновской трубки. Эта работа выполнена в лаборатории В.И. Пономарева в Институте Структурной Макрокинетики и Проблем Материаловедения РАН (Черноголовка), совместно с Институтом Ядерных Исследований (Дубна). Таким образом, в настоящее время появилась возможность следить за изменениями фазового состава и кристаллической структуры реагирующей среды непосредственно в процессе СВС.

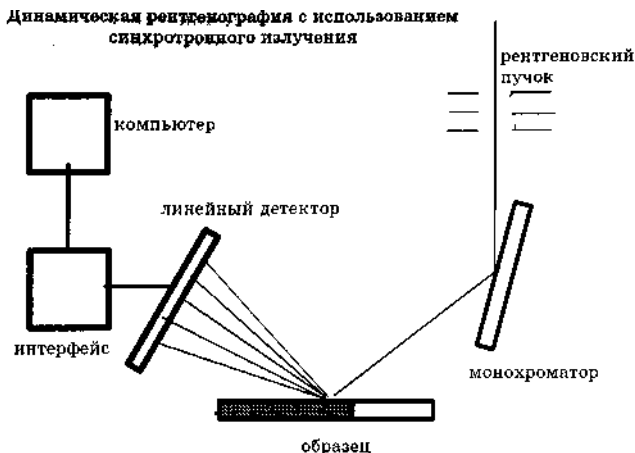


Рис. 22. Схема установки для динамической рентгенографии

Не меньший интерес, чем формирование кристаллической структуры фаз, представляет вопрос об образовании микроструктуры продуктов и материалов в волне СВС. Микроструктура формируется в результате разрушения структурных составляющих исходной реакционной смеси, зарождения и роста зерен (кристаллов) продуктов, рекристаллизации, спекания и других процессов. Для исследования микроструктурных превращений методами оптической и электронной металлографии, микрозондового анализа необходимо «закалить» волну горения таким образом, чтобы зафиксировать промежуточные микроструктуры в разных зонах волны. Понятно, что «заморозить» все структурные составляющие, присутствующие в зоне реакции и догорания, практически невозможно. Например, не удастся избежать кристаллизации металлических расплавов при охлаждении, так как для получения аморфных металлов необходимы очень высокие скорости охлаждения – более 10^6 К/с. Тем не менее, существующие методы закалки процессов СВС позволяют получать достаточно достоверную картину микроструктурных превращений в волне СВС. Рассмотрим некоторые из этих методов.

Первым методом закалки СВС-волны было погружение горящего образца в жидкий аргон. После падения горящего образца в жидкий аргон процесс горения затухает, фронт как бы «останав-

ливается», не дойдя до конца образца. Однако, как показали эксперименты А.С. Мукасьяна с соавторами, скорость охлаждения в жидком аргоне невелика (-10^2 К/с). Причина этого в том, что вокруг раскаленного образца после его погружения в жидкий аргон образуется слой газообразного аргона с низкой теплопроводностью. Поэтому закалка в сжиженных газах или других жидкостях (например, в воде) позволяет останавливать сравнительно медленные процессы структурообразования.

Гораздо выше темп охлаждения при использовании контакта с холодной металлической стенкой. На рис. 23 показан вариант такого метода закалки, нашедший широкое применение: закалка в клинообразном вырезе массивного медного блока. Реакционная смесь поджигается у широкого края этого клина, и по мере горения удельные теплотери возрастают, приводя, в конце концов, к погасанию. Таким образом, удается достичь скоростей закалки до нескольких тысяч градусов в секунду, время закалки при этом составляет десятые доли секунды. Такие параметры позволяют в принципе «замораживать» процессы структурообразования даже на начальных этапах с минимальными искажениями промежуточных микроструктур. Значительная часть экспериментальных данных по формированию микроструктуры получена именно этим методом. К его преимуществам относятся также относительная простота и дешевизна методики, возможность регулировать уровень теплотери, изменяя угол раствора клина или плотность реакционной смеси.

Разработка новых методов закалки продолжается с целью увеличения скорости остывания. Следует здесь отметить методики закалки с использованием ударных волн, разрабатываемые Ю.А. Гордополовым с соавторами. Металлическая капсула с СВС-шихтой помещается в цилиндрический канал внутри заряда взрывчатого вещества. Детонация взрывчатого вещества приводит к схлопыванию металлической оболочки и резкому уплотнению реагирующей среды. Интересно, что, подбирая параметры ударной волны, можно добиться как заморозки, так и ускорения процесса химического взаимодействия и структурообразования. Совершенствование данной методики продолжается.

В Белорусском Институте Тепло- и Массообмена на основании теоретических расчетов пришли к выводу, что наибольшую

скорость заделки может дать все же использование жидкого охлаждающего агента.

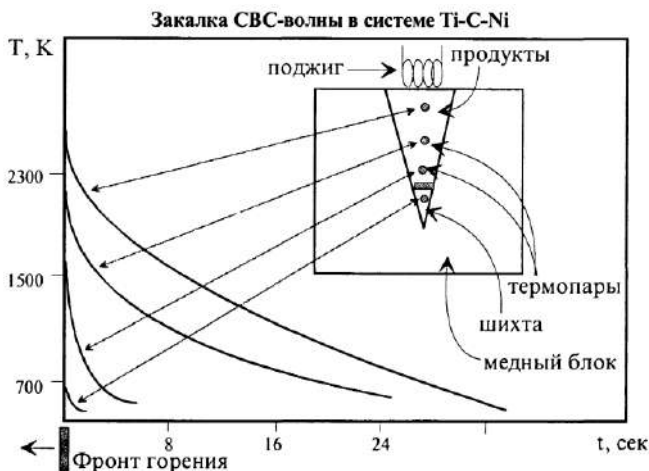


Рис. 23. Схема закалки волны СВС в медном блоке и кривые охлаждения

Чтобы избежать образования теплоизолирующей газовой прослойки, предлагается направлять сильную струю жидкости на горящий образец, как показано на рис. 24. Скорость струи должна быть достаточно велика для того, чтобы «сдуть» газовую прослойку и обеспечить непосредственный контакт потока жидкости с образцом. В институте проводились опыты с водяными струями, скорость которых достигает 150 метров в секунду, то есть 540 км/час. При этом достигнут темп закалки на образце $\text{Ti}+\text{C}$ $1,6 \cdot 10^4$ K/c (16 килоКельвинов в секунду).

Еще одно важное направление исследования СВС связано с экспериментальным моделированием как макроскопических, так и микроскопических процессов, происходящих в волне СВС. С некоторыми из этих методов мы уже сталкивались, например, с методикой электротеплового взрыва (В.А. Князик, А.С. Штейнберг). Нагрев образца осуществляется электрическим током со скоростями, сравнимыми со скоростью нагрева в волне горения. Температура при этом фиксируется фотодатчиком. Когда в образце начинается реакция, теплота химического тепловыделе-

ния добавляется к электрической мощности, что проявляется в изломе на экспериментальной кривой. Компьютерная обработка этих данных позволяет судить о кинетике взаимодействия в волне горения.

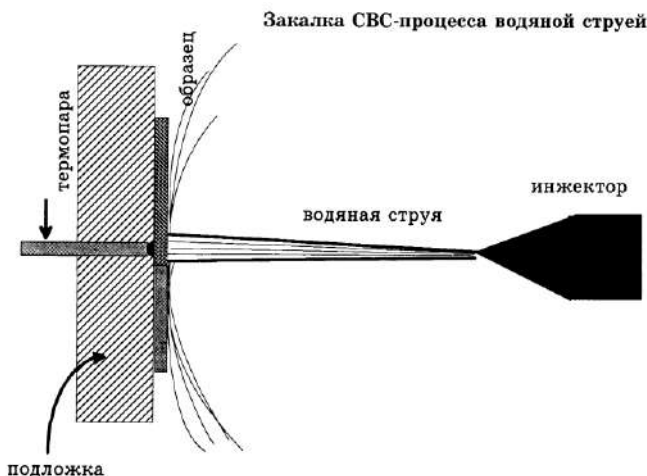


Рис. 24 Схема закалки волны СВС струей воды

В электротермографической методике нагреву подвергается не шихтовая смесь, а тонкая металлическая нить. С помощью этой методики, разработанной под руководством профессора Ю.М. Григорьева, можно проследить за кинетикой химического превращения по изменению электрического сопротивления нити, вызванному нарастанием слоев продукта. Закалка нитей и их металлографическое исследование позволяют также изучать процессы формирования микроструктуры продуктов. Электротермограф позволяет работать как в режиме постоянной температуры (благодаря обратной связи и фотодатчику), так и в режиме постоянной мощности тепловыделения. Данная методика наиболее применима к системам твердое-газ, когда один из реагентов твердый, а другой – газообразный. Использование методики электротермографа позволило получить ряд интересных результатов о взаимодействии переходных металлов с азотом, водородом и углеводородами.

Дальнейшим развитием перечисленных методик стала методика экспериментального моделирования процессов взаимодействия микроскопических частиц, включая гетерогенные системы с интенсивным плавлением. На рис. 25 представлена схема этой методики на примере системы ниобий-бор. Частицы бора помещаются на поверхности ниобиевой фольги, которая нагревается электрическим током со скоростью, равной скорости нарастания температуры в волне горения. Малая толщина фольги позволяет очень быстро охлаждать ее на различных стадиях взаимодействия с тем, чтобы изучать микроструктуру продуктов на стадии их образования.

Взаимодействие частицы с подложкой как способ моделирования СВС-процессов был разработан также в Новосибирске (В.В. Александров с соавторами). Особенность этого способа в том, что частица нагревается электронным пучком (рис. 26), и этот же пучок используется для получения изображения, так как весь процесс происходит в камере электронного микроскопа.

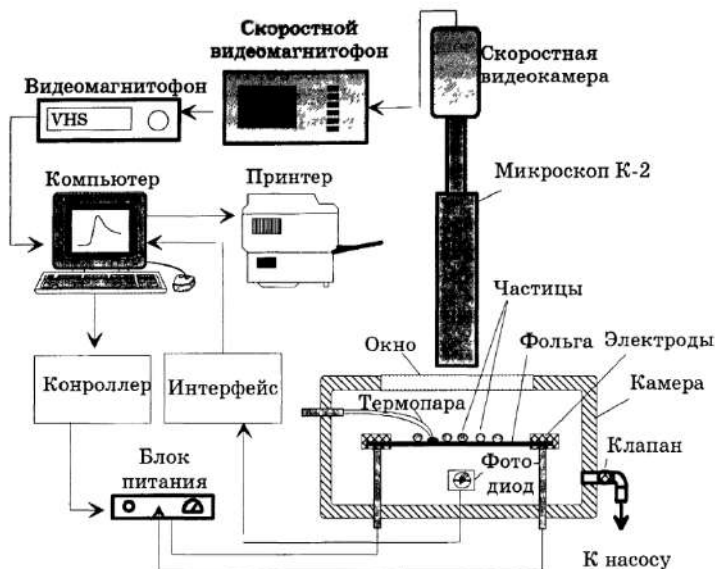


Рис. 25. Схема установки для экспериментального моделирования реакционной ячейки (эксперименты «частица-фольга»)

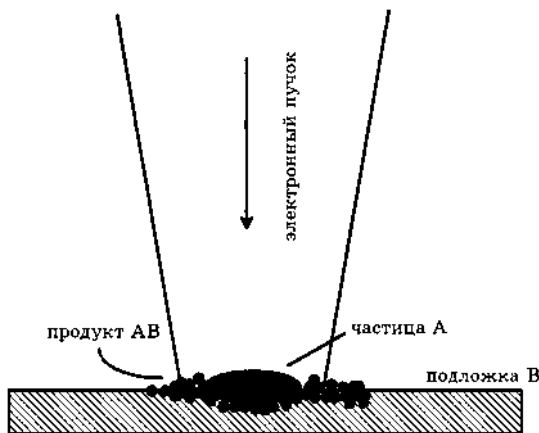


Рис. 26. Схема модельного эксперимента с нагревом частицы на подложке электронным лучом

Таким образом, в сгоревшей части образца оказываются «замороженными» структуры, возникающие в разное время в процессе вторичного структурообразования, т. е. можно проследить постепенный переход от первичной структуры в зоне реакции к конечной структуре продукта. Для исследования закаленных образцов применяется весь спектр современных методов, включая растровую и просвечивающую электронную микроскопию, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, электроннозондовый микроанализ и другие.

В последние годы возрос интерес к исследованию газовой выделения при СВС и состава образующихся при горении газов. Схема установки для отбора газовых проб показана на рис. 27. Непрерывная запись давления в камере сгорания позволила обнаружить интересный эффект: выделившиеся при горении газы сравнительно быстро поглощаются продуктом синтеза, причем скорость поглощения и количество поглощенных газов зависит от состава продукта. Состав газовых проб исследуется, как правило, с помощью масс-спектрометров. Как уже отмечалось ранее, основными газовыми примесями являются водород и монооксид углерода. Непосредственно во время горения возможно определение состава газов с помощью спектральных методов.

В заключение надо сказать, что мы рассмотрели только оригинальные методики, специально разработанные для исследования процессов и продуктов СВС. Однако для тех же целей широко используются известные химические и физические методы исследований, подробно останавливаться на которых нет смысла именно из-за их общеизвестности. Например, многие результаты были получены с помощью оптической и электронной микроскопии, микрозондового рентгеновского анализа, дифференциального термического анализа и гравиметрии, Оже-спектроскопии и других известных методов. При этом круг исследовательских методик постоянно расширяется, включая в себя как новые известные методы (например, туннельный и атомно-силовой микроскоп), так и разрабатываемые специально для исследования СВС оригинальные методики.



Рис. 27. Схема установки для исследования примесного газовыделения при СВС

Вопросы для контроля

1. Экспериментальные методы исследования СВС-процессов: закалка волны СВС в медном блоке и кривые охлаждения.
2. Опишите метод закалки волны СВС струей воды.
3. Схема установки для экспериментального моделирования реакционной ячейки (эксперименты «частица-фольга»).
4. Опишите метод закалки волны СВС в жидком аргоне.
5. Схема установки для исследования примесного газовыделения при СВС.

5

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СВС

При рассмотрении методов экспериментального исследования СВС-процессов можно было заметить, что многие из них направлены на изучение структуры продуктов. Это не случайно: структура продукта определяет его свойства, в особенности, если речь идет о конструкционном или инструментальном материале. Переход к непосредственному синтезу материалов и изделий в волне горения чрезвычайно повышает требования к методам управления структурой продуктов, которая определяет свойства материалов. Короткие времена и экстремальные условия, характерные для волны горения, препятствуют выполнению этих требований. Решение проблемы следует искать, очевидно, на пути изучения закономерностей и механизмов формирования структуры продуктов в волнах СВС. Эта задача пересекается с проблемой исследования микроструктуры самой волны горения, являющейся одной из фундаментальных в теории горения. Действительно, распространение волны горения по гетерогенной среде приводит к разрушению исходной структуры и формированию новой структуры продуктов сгорания; но и структурные превращения, со своей стороны, оказывают определяющее влияние на механизм распространения фронта горения. Таким образом, развитие исследований и углубление знаний в области СВС привело к необходимости совместного рассмотрения механизмов горения и процессов структурообразования в рамках единого научного направления – *структурной макрокинетики*. Оно объединило в себе химическую кинетику, теорию тепло- и массоперенос. Можно без преувеличения сказать, что задача управления структурой продукта является важнейшей для дальнейшего

развития СВС. При этом под структурой понимается широкий круг характеристик, включающих:

- макроструктуру (распределение состава, макроскопические дефекты);

- микроструктуру (взаимное расположение фаз и кристаллитов, зернистое строение продуктов, локализация примесей, пористость);

- кристаллическую структуру (тип и параметры кристаллической решетки, ее дефектность, упорядочение с образованием сверхструктур, количество и распределение дислокаций).

Для управления структурой необходимо глубокое знание закономерностей и механизмов эволюции структуры в волне горения на всех структурных уровнях: макроструктуры, микроструктуры, атомно-кристаллической структуры. Осознание этой необходимости и привело в начале 80-х годов к возникновению нового научного направления, получившего название «структурная макрокинетика». Впервые этот термин был использован А.Г. Мержановым в его пленарном докладе «Макроскопическая кинетика и ее роль в современной химии», прочитанном на I-м Всесоюзном Симпозиуме по макрокинетики и физической газодинамике в 1984 году (г. Алма-Ата).

Структурная макрокинетика изучает эволюцию структуры среды в ходе химических превращений с учетом процессов тепло- и массообмена. Для наглядности можно привести следующие формулы, определяющие структурную макрокинетику и ее взаимосвязи с классической макрокинетики:

классическая =	химическая + теория тепло
макрокинетика	кинетики и массообмена

структурная =	классическая + кинетика структурных
макрокинетика	макрокинетики превращений

Изучение химических превращений с учетом кинетики реакции, процессов тепло- и массопереноса, а также динамики структурных превращений среды составляет предмет исследования структурной макрокинетики. В настоящее время наибольшая информация имеется для связи между структурными характерис-

тиками продуктов СВС с параметрами шихты и условий горения. Собран большой эмпирический материал, не претендующий на расшифровку механизма и динамики структурообразования. Такой подход, называемый иногда «структурной статикой», по существу является прикладным материаловедением СВС-продуктов. Второй подход, называемый «структурной динамикой», направлен на изучение эволюции структурной среды в волне СВС. Для этого используется как закалка процессов горения и промежуточных продуктов, так и непосредственные измерения во время горения.

Формирование микроструктуры наиболее изучено для двухкомпонентных смесей металлов и неметаллов. Как показали исследования закаленных образцов Ti+C, первые признаки образования продукта удается зарегистрировать там, где появился металлический расплав. Этот расплав очень быстро растекается по поверхности углерода в виде тонкой пленки (если поверхность достаточно протяженная, т.е. частицы углеродного материала достаточно крупные). Структура этой пленки весьма примечательна, она показана схематически на рис. 28а. На границе расплава с углеродом (графитом) образуется слой кристаллов карбида. Толщина этого слоя соответствует примерно размеру одного кристалла и обычно не превышает 1 мкм. В то же время протяженность слоя по поверхности может в тысячи раз превышать его толщину, если поверхность границы раздела достаточно большая. Реакция карбидообразования протекает на периферии растекающегося слоя, так что непосредственный контакт расплава с углеродом осуществляется только в этой области. Очень быстрая закалка (-10^3 - 10^4 К/с) позволяет наблюдать распространение этого слоя по частицам углеродного реагента в СВС-смеси. Одна из таких микроструктур показана на рис. 28 б.

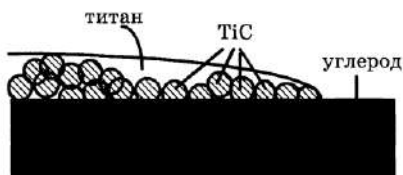


Рис. 28а. Схема распространения слоя карбида при взаимодействии расплавленной частицы титана с углеродной подложкой

Здесь видны зерна карбида титана, образующие монослой на поверхности частицы графита (слой металлического титана растворен кислотой для наглядности).



Рис. 28 6. Микроструктура образовавшегося слоя

Интересно, что размеры карбидных зерен (кристаллов) распределены в сравнительно узком интервале, как это показано на рис. 29. Представленная микроструктура является первичной структурой продукта СВС. То обстоятельство, что размер первичных карбидных зерен не связан непосредственно с размерами частиц, исходных реагентов, имеет принципиальное значение для выборов способов управления структурообразованием. Например, если при спекании структура материала очень сильно зависит от дисперсности исходных порошков, то при СВС структура конечного продукта определяется параметрами зоны горения и догорания: температурой, продолжительностью догорания, скоростью охлаждения и т. п.

Размеры зерен или кристаллов конечного продукта могут быть как много больше, так и много меньше размеров частиц реагентов (металлов, углерода и др.).

Наиболее наглядно образование слоя первичных кристаллов можно наблюдать в случае неограниченно большой протяженности углеродной поверхности, например, в случае, когда частица титана растекается по нагретой пластине графита. Образующиеся при этом структуры показаны на рис. 30.

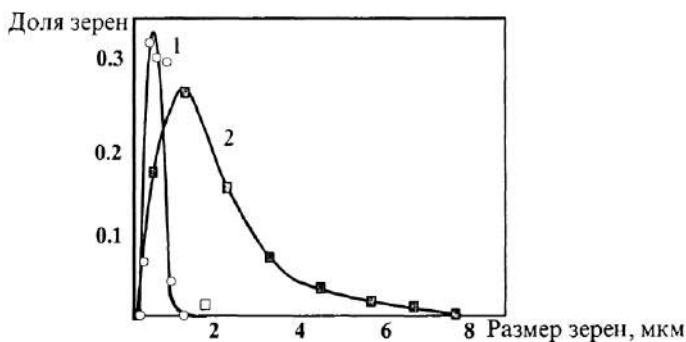


Рис. 29. Распределение размеров первичных зерен карбида титана 1 – закаленный фронт горения, 2 – модельный эксперимент частица-фольга

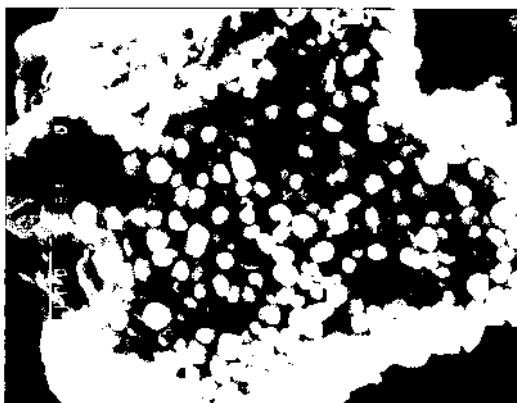


Рис. 30. Микроструктура первичных зерен карбида титана

Дальнейшее развитие микроструктуры продуктов зависит от размера частиц углеродного компонента, количества расплава и температуры. В настоящее время можно выделить четыре возможных «сценария» структурообразования. Если размеры углеродных частиц имеют порядок 10^3 мкм и более, то после насыщения расплава углеродом образуется слой карбида на границе раздела. Этот слой имеет поликристаллическое строение и растет по параболическому закону. Такая микроструктура наблюдалась в опытах по взаимодействию углерода с расплавами (плавление

металлов в графитовых тиглях), поэтому подробно не стоит на ней останавливаться. Интересные особенности структурообразования, характерные для СВС, начинают проявляться при размерах частиц углеродного компонента в несколько микрометров, то есть тогда, когда диаметр частиц углерода становится сопоставим с размером кристаллов карбида в первичном слое. Кристаллы карбида отделяются от поверхности углерода и переходят в расплав под действием сил смачивания и кристаллизационного давления. После того, как прореагирует весь углерод, образуется дисперсия мелких карбидных кристаллов, разделенных прослойками расплава. Эта структура реализуется на границе зоны горения и догорания и служит исходной точкой для процессов рекристаллизации, которые формируют уже структуру конечного продукта. Третий «сценарий» первичного структурообразования реализуется при размерах частиц углерода меньших 1 мкм. При этом первичные кристаллы карбида растут в объеме расплава, причем в этом же расплаве присутствуют и частицы углеродного компонента, служащие источником углерода. После полного растворения углерода образуется первичная микроструктура, показанная на рис. 39. Размер карбидных кристаллов 1-2 мкм.

Наконец, четвертый «сценарий» первичного структурообразования сводится к полному растворению углерода в расплаве без образования твердого продукта. В этом случае формирование структуры начинается после охлаждения расплава (в зоне структурообразования), когда температура продукта опустится ниже кривой ликвидуса.

Итак, первичной структурой, образующейся в зоне реакции, может быть либо расплав, либо дисперсия субмикронных и микронных зерен в расплаве. На рис. 31 представлена приблизительная кинетика роста карбидных зерен в зоне вторичного структурообразования волны СВС. Линейная скорость роста среднего диаметра зерен, по оценкам, равна 1-30 мкм/с. Увеличение среднего размера происходит вследствие растворения мелких кристаллов и роста за счет этого крупных (Оствальдское созревание).

Здесь же показано изменение состава карбидных зерен. Результаты микроанализа отдельных зерен ложатся внутри заштрихованного «коридора». По всей ширине зоны структурообразования состав карбида ближе к стехиометрии, чем было бы при

кристаллизации из расплава. Структура конечного продукта показана на рис. 32.

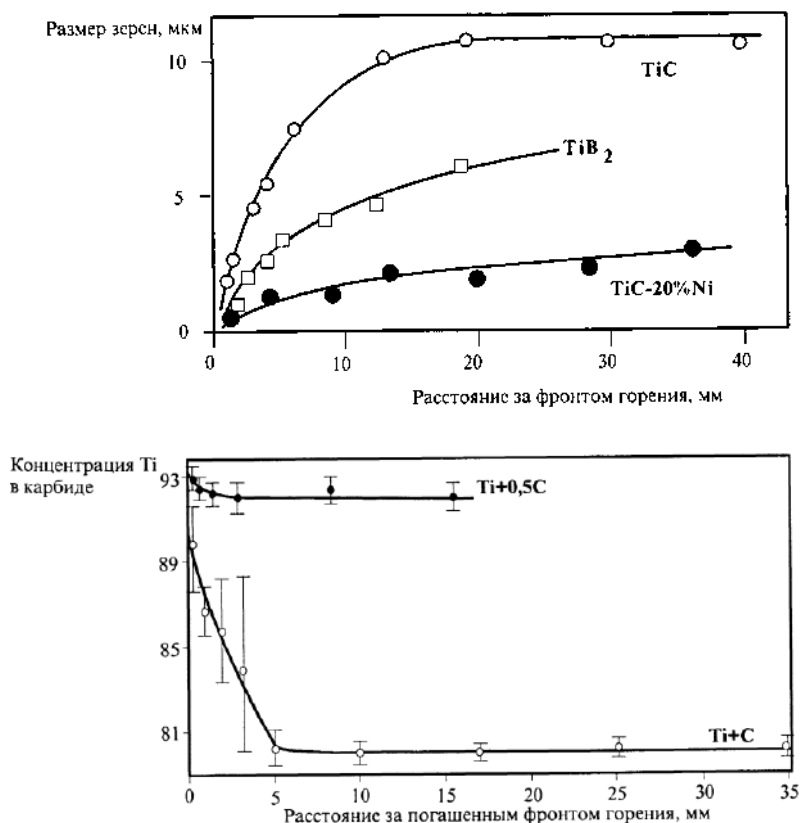


Рис. 31. Зависимость размеров и состава зерен продукта от расстояния за фронтом горения

Карбидные зерна имеют округлую форму, характерную для роста кристаллов в расплаве. Если доля расплава мала, карбидные зерна имеют форму неправильных многогранников: плоские грани соответствуют границам между зёрнами, а свободная поверхность имеет округлую форму.

Структурообразование в системах металл-бор во многом аналогично структурообразованию в системах металл-углерод.

Различие же состоит в том, что в этих системах могут плавиться в волне горения оба реагента. Поэтому, в зависимости от соотношения точек плавления, либо металл растекается по твердому бору (система типа Ti-B), либо расплавленный бор растекается по поверхности металла.

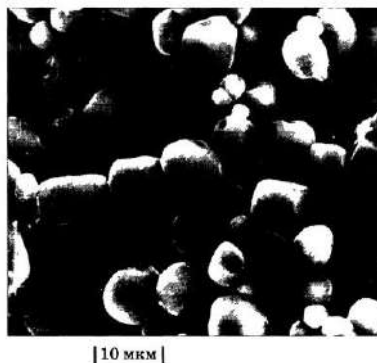


Рис. 32. Зерна карбида титана после вторичного структурообразования

Например, на рис. 33а показано растекание частицы бора по поверхности ниобия. Как показали рентгенофазовый и рентгеновский микрозондовый анализы, при растекании образуется сразу слой высшего бориды NbB_2 . Если рассмотреть образовавшиеся «пятна» продукта с большим увеличением, оказывается, что они состоят из мелких округлых зерен, очень похожих на зерна, которые мы видели в слое карбида титана (рис. 32). Видно, что на периферии зерна более мелкие, чем в центре. Распределение среднего размера зерен по диаметру слоя первичного продукта показано на рис. 33: как видим, рост зерен происходит на протяжении 10 мкм от края пятна, в центральной же области размер кристаллов практически постоянный. Аналогичный процесс – распространения тонкого слоя бора по поверхности ниобия с одновременным образованием дибориды – происходит также в смеси порошков ниобия и бора при СВС. В этом случае тонкий слой продукта образуется на поверхности частицы ниобия.

Первичный продукт, образовавшийся в зоне реакции (на границе с зоной догорания) в системах металл-бор, характеризуется

размером зерен 1-2 мкм, независимо от размеров исходных реагентов. Типичная микроструктура первичного продукта СВС показана на рис. 33, на примере системы В-Nb. Кинетика роста зерен за фронтом горения (в зоне догорания), изученная методами закалки, показана на рис. 34. Обратим внимание на постоянство параметров кристаллической решетки диборида на всем протяжении зоны догорания.

Обратимся к системе металл-газ, например, к системе титан-азот. В работе С. Диви и З.А. Мунира предложена и обоснована модель, согласно которой распространение волны СВС происходит в результате образования тонкого слоя нитрида титана TiN на поверхности металлической частицы. Этот первичный слой может затем растворяться в металлической фазе, образуя твердый раствор, а после пересыщения раствора – выпадая в виде зерен нитрида в объеме металла. При дальнейшем взаимодействии образуется

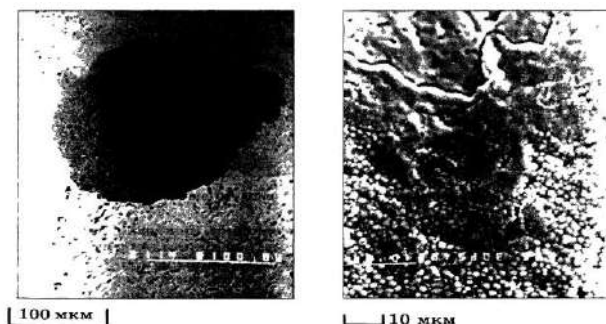


Рис. 33. Взаимодействие частицы бора с подложкой (ниобий):
а) пятно продукта (в центре – недореагировавшая частица бора),
б) микроструктура слоя продукта NbB₂

В работах А. Мукасяна с соавторами подтверждена возможность распространения волны СВС в системе Ti-N за счет образования тонкого (толщиной 1-2 мкм) слоя нитрида на поверхности металлических частиц, и исследована микроструктура этого слоя. Оказалось, что он состоит из округлых зерен нитрида и по своей структуре очень напоминает уже рассмотренные нами карбидные и боридные слои.

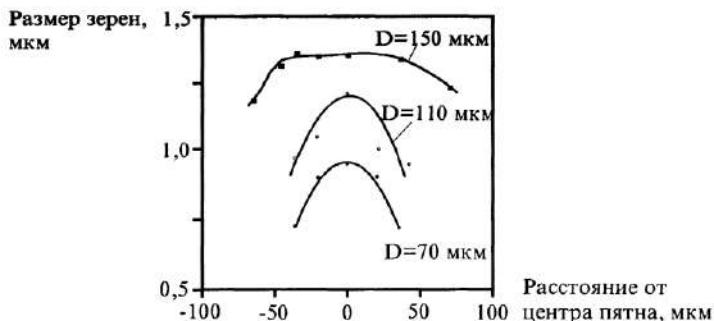


Рис. 34. Распределение размеров зерен NbB₂ по диаметру пятна продукта

Таким образом, формирование микроструктуры продукта в СВС-системах включает в себя три стадии:

- образование тонкого (≤ 1 мкм) слоя кристаллов продукта на поверхности частиц реагентов;
- образование мелких первичных кристаллов (1-2 мкм) по всему объему реакционной среды (зоны реакции);
- рост кристаллов вследствие рекристаллизации (Оствальдовское созревание) и коалесценции.

Сходство механизмов структурообразования в СВС-системах с интенсивным плавлением реагентов приводит к сходству микроструктур конечного продукта. Разумеется, распространенные схемы структурообразования не описывают всего многообразия продуктов СВС. В системах без интенсивного плавления могут образовываться совершенно иные микроструктуры, например, в системах Ta-C, Mo-B. Иной механизм структурообразования наблюдается в системах с восстановительной стадией в гидридных, интерметаллидных и других системах.

Кристаллическая структура продуктов формируется как на стадии первичного, так и вторичного структурообразования. Для изучения данного процесса используются три метода:

- 1) послойный рентгеноструктурный анализ закаленных образцов;
- 2) динамическая рентгенография с использованием рентгеновской трубки;

3) динамическая рентгенография с использованием синхротронного излучения.

Измерение относительной интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов и межплоскостных расстояний в закаленной волне горения системы $Ti + C$ показывает, что упорядочение кристаллической структуры карбида титана завершается уже во фронте горения, а при догорании заметных превращений кристаллической структуры не происходит. Некоторые изменения в начале зоны догорания связаны с отмеченным ранее отклонением химического состава от стехиометрии. Аналогичная картина наблюдается и при горении смеси $Ti + 2B$. Эти экспериментальные данные позволяют заключить, что тугоплавкие соединения типа карбидов и боридов переходных металлов образуются в волне горения практически с равновесной кристаллической структурой, что объясняется их простой структурой и очень сильными межатомными связями.

Более сложная картина формирования кристаллической структуры наблюдается в системах интерметаллидного типа. Эти соединения, называемые также *упорядоченными сплавами*, могут существовать как в разупорядоченном, так и в упорядоченном состоянии. Информацию о процессах упорядочения кристаллической структуры позволяет получить метод динамического рентгеноструктурного анализа.

В настоящее время самораспространяющийся высокотемпературный синтез, основанный на процессах горения, используется как высокоэффективный метод получения тугоплавких неорганических соединений, а также опытно-промышленного и промышленного производства керамических и металлокерамических порошков и материалов различного назначения. Однако параметры СВС-процессов близкие к экстремальным (высокие температуры синтеза и скорости нагрева вещества, возможность быстрой закалки промежуточных продуктов и др.) делают эти процессы удобными для создания «нестандартных» условий формирования фаз и структуры продуктов горения. Экспериментальные исследования последовательности структурных и фазовых превращений при СВС от образования аморфных неупорядоченных структур, метастабильных и низкотемпературных фаз до

хорошо закристаллизованных высокотемпературных модификаций тугоплавких соединений позволяет использовать этот метод как «инструмент» конструирования структур материалов с заранее заданными свойствами.

Вопросы для контроля

1. Структурная макрокинетика. Структурообразование продуктов СВС.
2. Кто и когда ввел термин Структурная макрокинетика?
3. Как происходит формирование микроструктуры продукта в СВС-системах?
4. Опишите механизмы структурообразования в СВС-системах.
5. Опишите механизмы структурообразования в СВС-системах по работам А. Мукасяна.

6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СВС-ПРОЦЕССОВ

В настоящее время СВС сформировался как крупное технологическое направление, способное решать комплекс задач по получению:

- химических продуктов заданного состава;
- материалов заданной структуры;
- деталей определенной формы и размеров, в том числе с покрытиями;
- изделий с требуемым уровнем эксплуатационных свойств.

Сегодня можно выделить 6 различных технологических типов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза:

1. СВС-технология заготовок и порошков.
2. СВС-спекание.
3. Силовое СВС-компактирование.
4. СВС-металлургия.
5. СВС-сварка.
6. Технология газотранспортных СВС-покрытий.

Рассмотрим все 6 технологических типов СВС.

6.1. СВС-технология порошков

Технология основана на сжигании шихты в специальных реакторах емкостью до 30 л. СВС-продукт, получаемый в таких условиях, представляет собой бесформенную массу – спек или слиток, имеющий практическое значение. Например, азотированные лигатуры, полученные сжиганием ферросплавов в азоте, используются для введения азота в сталь. Синтез шихтовых

брикетов, прошедших термовакуумную обработку, в вакууме приводит к получению пористых заготовок с размером и формой этих брикетов. Данный технологический прием позволяет получать широкую гамму простых и сложных пористых изделий, в том числе фильтров, поршней, пар трения электроконтактов, катализаторов из интерметаллидов. Материал пористого изделия выбирается, исходя из конкретных требований к его эксплуатации.

Изменяя условия горения с помощью различных физико-химических и технологических параметров, можно решать задачи по регулированию структуры и свойств порошков. По данной технологии в Институте Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения РАН налажено производство различных порошков: β - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , TiC, TiB_2 , TiN, TiC_xN_y , SiC, B_4C , AlN, SiAlO_xN_y и другие.

Продукты горения обычно представляют собой пористые спеки, которые подвергаются последующей механической или химико-термической переработке для получения порошков различного назначения.

Общая схема СВС-технологии производства порошков представлена на рис. 35. Она включает в себя следующие операции:

- подготовка шихты: рассев, измельчение, сушка компонентов, смешивание;
- заполнение реактора шихтой и газами, или создание вакуума в реакторе;
- синтез после кратковременного теплового инициирования;
- последующая переработка продуктов синтеза, которая зависит от вида синтеза: элементный или магнийтермический. В случае элементного синтеза продукт подвергается только механической переработке: зачистке, измельчению, рассеву. В случае СВС-магнийтермии продукт синтеза измельчается и подвергается кислотному обогащению для удаления оксида магния из продукта, а затем сушке.

Технология получения карбида титана разработана в Институте структурной макрокинеки и проблем материаловедения РАН (ИСМАН).



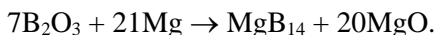
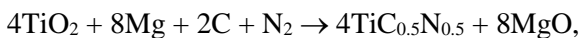
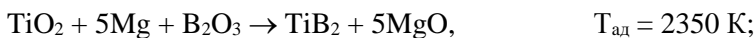
Рис. 35. Схема СВС-технологии производства порошков

Технология основана на проведении реакции $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ в режиме горения смеси порошков титана и углерода. Согласно этому стехиометрическому уравнению смесь исходных порошков (шихта) должна состоять по массе на 80,0% из порошка титана и на 20,0% из порошка углерода. Содержание связанного углерода в стехиометрическом продукте – карбиде титана – должно составлять теоретически 20,0% масс. После реального синтеза содержание связанного углерода обычно меньше, чем теоретическое содержание $C_{\text{связ}} = 20,0\%$. Кроме того, в реальном продукте содержится обычно некоторое количество свободного, непрореагировавшего углерода $C_{\text{своб}}$. Сумма содержаний связанного и свободного углерода дает общее содержание углерода в продукте $C_{\text{общ}}$. Чем ближе содержание связанного углерода в реальном продукте к теоретическому 20,0% и чем меньше содержание свободного углерода в нем, тем качественнее продукт

синтеза, тем качественнее сам синтез. На качество продукта влияет также содержание кислорода в нем: чем меньше кислорода – тем качественнее и продукт синтеза. Поэтому стремятся уменьшить содержание кислорода в исходных реагентах и не допустить появления кислорода в продукте во время синтеза, для чего синтез проводят или в атмосфере инертного газа, или в вакууме.

Технология магнийтермического получения порошков разработана в ИСМАН, она сокращенно обозначается как технология СВС-М.

В основе этой технологии лежат следующие реакции СВС с восстановительной стадией, в которых в качестве как горючих, так и окислителей используются не сами элементы, а их оксиды вместе с магнием в качестве металла-восстановителя:



Целевыми продуктами здесь являются порошки карбида титана TiC, диборида титана TiB₂, карбида бора B₄C, нитрида бора BN, карбонитрида титана TiC_{0.5}N_{0.5} и термобора MgB₁₄, которые называются *порошками тугоплавких соединений* марки СВС-М.

В качестве исходных порошковых реагентов в технологии СВС-М применяются:

- порошок магния марок МПФ-2 и МПФ-3 с размером частиц менее 0,12 мм;
- двуокись титана пигментная марки Р-1;
- углерод технический (сажа) марки ПМ-15ТС;

– ангидрид борный молотый с размером частиц менее 0,1 мм или ангидрид борный гранулированный с размером гранул 0,8 – 3,2 мм.

Перед использованием в шихте гранулированный борный ангидрид размалывается в шаровой мельнице в порошок с размером частиц менее 0,25 мм.

Шихты состояются из порошков исходных реагентов и разбавителя (если необходимо) и смешиваются в сухом виде в шаровой мельнице в течение 2 – 8 часов. Разбавление применяется в шихтах для получения карбида титана, карбонитрида титана и нитрида бора. В качестве разбавителя (его берут в количестве 10%) используются конечный продукт, полупродукт и оксид магния. В универсальный СВС-реактор шихты для получения нитрида бора и карбонитрида титана загружаются в насыпном виде, а остальные шихты – в виде уплотненной засыпки.

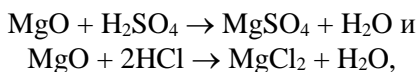
В связи с тем, что в горении магниитермических систем участвуют легколетучие компоненты (магний и борный ангидрид B_2O_3 с температурами плавления и кипения 924 и 1380, 563 и 2373 К соответственно), синтез проводят при повышенных давлениях инертного газа (аргон, 0,5 – 4,0 МПа) или реагирующего (азот, 5 – 9 МПа) газов. Для большинства систем, несмотря на увеличение температуры горения с ростом давления, линейные скорости горения падают, что объясняется проникновением испаряющегося магния в поры несгоревшей шихты и увеличением содержания восстановителя перед фронтом горения. Во время горения давление сбрасывается до 0,5-1,0 МПа в случае синтеза карбида титана, диборида титана и карбида бора, но поддерживается достаточно высоким (7 – 20 МПа) в случае синтеза термобора MgB_{14} , нитрида бора и карбонитрида титана.

После остывания в реакторе спек продукта горения вынимается. По существу, он является полупродуктом, так как наряду с целевым конечным продуктом (тем или иным тугоплавким соединением) содержит и побочный продукт – оксид магния MgO . Специфической особенностью технологии СВС с магниитермическим восстановлением является необходимость выделения целевого продукта из полупродукта, для чего продукт горения должен подвергаться кислотной или щелочной обработке, чтобы растворить MgO . В рассматриваемой технологии СВС-М

нашел применение метод кислотного обогащения для отмывки полупродукта от оксида магния.

Сначала проводится механическая зачистка полупродукта, для чего поверхностный непрореагировавший слой спека, не более 5% по массе, снимается металлическим скребком и щеткой. Снятый слой является отходом полупродукта. Зачищенный полупродукт дробится в щековой дробилке, затем измельчается в барабане шаровой мельницы. Измельченный полупродукт отсеивается на эксцентриковом грохоте, и минусовая фракция поступает на стадию кислотного обогащения, а плюсовая фракция – на повторное измельчение.

При кислотном обогащении полупродукт обрабатывается в растворах минеральных кислот: серной H_2SO_4 или соляной HCl . Согласно реакциям:



оксид магния растворяется, а целевой продукт остается в остатке. Для обогащения используются разбавленные кислоты: серная с разбавлением от 1:5 до 1:10, соляная – от 1:1 до 1:3.

Обогащение проводится в специальном эмалированном химическом реакторе. В реактор заливается вода, включается мешалка, в воду всыпается измельченный полупродукт и медленно вливается из дозатора рассчитанное количество концентрированной кислоты. Приготовленная пульпа перемешивается 1,0-1,5 часа, отфильтровывается на вакуумном фильтре и промывается 4-5 раз горячей водой, а затем этиловым спиртом.

Целевой продукт, отмывтый от оксида магния, выгружается и сушится в сушильном шкафу на противнях при 50 – 200 °С. После контроля химического состава готовый основной продукт упаковывается.

Побочный продукт, сульфат или хлорид магния, подвергается утилизации. Для этого используются вакуумный фильтр и шкаф сушильный паровой. На вакуумном фильтре отфильтровывается маточный раствор, остывший до 20 – 40 °С. Готовый побочный продукт упаковывается в полиэтиленовые мешки.

Промывные воды нейтрализуются и сбрасываются в канализацию.

6.2. СВС-спекание

Цель – реализация спекания как в волне горения, так и в разогретых (еще не остывших) продуктах горения. Исходная смесь порошков для синтеза формируется в виде изделия заданной формы. Горение организуется таким образом, чтобы в ходе процесса форма и размеры заготовки не искажались. Продукт горения представляет собой готовое изделие с пористостью обычно 5 – 50%. Но в специальных условиях может быть достигнута как очень малая, практически нулевая пористость, так и наоборот – очень большая, до 96%.

СВС-спекание проводится в термовакуумных камерах, на открытом воздухе и в специальных СВС-газостатах. По этой технологии получают пористые изделия, огнеупорные материалы и высокоплотные керамические изделия.

Большинство разработок по СВС-спеканию выполнено в ИСМАН.

Одна из перспективных задач – организация спекания образующегося в ходе СВС твердого продукта с целью получения изделий заданной формы и размеров.

Традиционные способы спекания керамических изделий (горячее прессование, газостатическое горячее прессование) отличаются высокими материальными и энергетическими затратами.

Большой интерес представляет получение керамических материалов и изделий прямым синтезом металла или неметалла с газом в режиме горения, минуя стадию предварительного приготовления керамических порошков и последующего уплотнения до заданной формы и размеров. Такой вариант реализуется в специальных СВС-газостатах, позволяющих проводить синтез конечных продуктов и одновременное формирование изделий при давлениях активного газа до 8 000 атм и температурах 1 000 – 3 000 °С, развивающихся за счет тепла экзотермической реакции.

Основными технологическими параметрами являются следующие: давление газа-реагента; степень разбавления шихты конечными продуктами. Эти параметры позволяют обеспечить режим послойного фильтрационного горения и требуемую пористость материала. Пористость может варьировать в широких пределах: 10 – 50 %.

Одной из первых работ, положившей начало технологии СВС-спекания, была работа И.П. Боровинской по синтезу нитридов переходных металлов и бора при горении пористых образцов в газообразном азоте. В дальнейшем были проведены подробные исследования влияния высоких давлений азота на химический, фазовый состав и структуру материалов на основе нестехиометрических и близких к стехиометрии нитридов титана, циркония, тантала, а также разработан метод прямого синтеза в режиме СВС изделий заданного состава и требуемой формы.

Примерами газостатической СВС-технологии являются получение материалов из бескислородной керамики на основе нитрида кремния – β - Si_3N_4 , высокожаропрочной керамики Si_3N_4 - SiC , производство изоляционных втулок из BN для печей направленной кристаллизации, лопаток турбин из Si_3N_4 -TiN-TiC, металлопроводов из керамики на основе TiB_2 -AlN для заливки сталей и шлаков.

К направлению СВС-спекания относится технология производства огнеупорных СВС-материалов и оксидов.

Огнеупорные материалы и изделия предназначены для сооружения печей и других агрегатов, работающих при высоких температурах. Они должны обладать достаточной огнеупорностью, термостойкостью и механической прочностью. *Огнеупорность* – это способность огнеупорных материалов и изделий противостоять воздействию высоких температур, не теряя формы и не размягчаясь, т.е. не переходя в пластичное или жидкотекучее состояние. Термостойкость характеризует способность огнеупорного материала выдерживать, не разрушаясь, резкие колебания температур; оценивается числом теплосмен (нагрев до 1300 °C – резкое охлаждение в воде 18 °C) до разрушения.

Выбор состава исходной шихты осуществляется, исходя из требований, предъявляемых к огнеупорам (огнеупорность, термостойкость) и требований достаточной экзотермичности шихты, небольшой усадки и малой потери массы во время горения. Огнеупорные изделия готовят из смеси хромата щелочноземельного металла (MgCrO_4 , CaCrO_4 , BaCrO_4), металла-восстановителя (Al, Mg) и огнеупорного оксида (Al_2O_3 , MgO, CaO). Смесь формируют, размещают в специальные формы и инициируют реакцию горения на воздухе.

Так получают огнеупорные кирпичи пористостью 30 – 40% и огнеупорностью до 1 900 °С. Достижением данного направления явилась возможность нанесения огнеупорных покрытий на поверхности сложного профиля, а также разработка технологий получения пористых плит из композиционных материалов (по реакции типа $TiO_2 + B_2O_3 + ZnO_2 + Al$) и сложных оксидов для электронной техники – титанаты, цирконаты, ниобаты, ферриты и т. д.

Сущность технологии производства огнеупорных защитных покрытий заключается в приготовлении смеси, ее увлажнении раствором связки (обычно используются водные растворы минеральных солей), нанесении увлажненной массы на защищаемую поверхность, сушку и инициирование процесса горения в смеси. Выбор связки предопределяет режимы сушки, характеристики формовки и свойства (прочность, пористость) конечных изделий.

В Институте проблем горения Республики Казахстан разработана целая серия огнеупорных СВС – материалов марки «Фурнон», которые могут применяться как:

1. Кладочные растворы (сварочный состав) для высокоогнеупорных и шамотных изделий.
2. Огнеупорный бетон (набивная масса).
3. Огнеупорная обмазка.

6.3. Силовое СВС-компактирование.

Общая характеристика технологии

Это тип технологии, в котором не успевшие остыть горячие пористые продукты СВС уплотняются внешними силовыми воздействиями (прессованием, экструзией, прокаткой, обработкой взрывом). Цель – получение беспористых материалов и изделий заданной формы, используя пластические свойства продукта горения при высоких температурах. Силовое СВС-компактирование получило наибольшее развитие для изготовления изделий из твердых сплавов: режущих пластин, штампов, валков, электродов для наплавки и электроискрового легирования, мишеней для магнетронного и катодного распыления и т.д. Особенно перспективно силовое СВС-компактирование для заполнения рынка изделий из новых безвольфрамовых твердых сплавов.

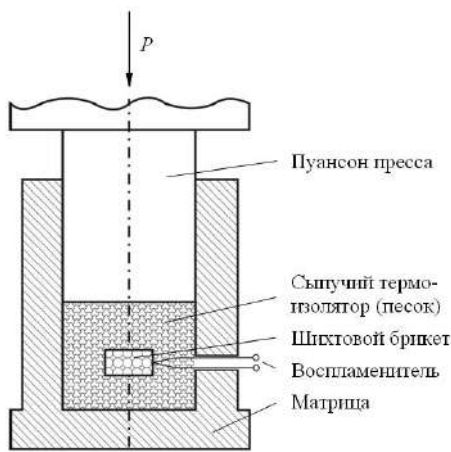
Большинство разработок в области силового СВС-компактирования выполнено в ИСМАН.

Для получения твердых сплавов используются порошки металлов (Ti, Cr, Ni, Mo, Si и др.) и неметаллов (C, B и др.). Иногда используются порошки сталей и тугоплавких соединений (TiN, AlN, NbC). Исходная смесь – шихта – составляется таким образом, чтобы СВС-процесс осуществлялся за счет сильноэкзотермической реакции, например, $Ti + C \rightarrow TiC$ или $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$, а остальные компоненты играли роль связующих и легирующих добавок. Поскольку образование твердых сплавов при силовом СВС-компактировании протекает в экстремальных условиях синтеза ($T = 2000 - 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,5 - 15\text{ с}$), их фазовый состав и структура практически не имеют аналогов среди известных промышленных твердых сплавов, получаемых при спекании порошков тугоплавких соединений и металлической связки. Поэтому новые безвольфрамовые твердые сплавы, синтезируемые при СВС-компактировании, получили название *СТИМ-синтетические твердые инструментальные материалы*. Их основу составляют карбиды, бориды, нитриды, карбонитриды и другие соединения тугоплавких металлов (Ti, Zr, Nb, Ta и других). В зависимости от поставленных задач в ИСМАН были разработаны несколько марок сплавов СТИМ, отличающихся друг от друга составом, механическими свойствами и поведением в различных условиях эксплуатации.

Наряду с однородными твердыми сплавами группы СТИМ в технологии силового СВС-компактирования освоено изготовление функционально-градиентных материалов (ФГМ), т.е. материалов с переменным по объему составом, марки СИГМА. Получены твердосплавные градиентные пластины состава TiC–Ni двух типов: с симметричным и асимметричным распределением связующего Ni (СИГМА-1 и СИГМА-2). При сохранении высокой твердости они отличаются значительно большей ударной вязкостью.

Если процесс получения твердосплавных изделий методами порошковой металлургии является многостадийным и длительным: синтез тугоплавких соединений, формование, спекание, то в технологии СВС-компактирования он является одностадийным и быстрым, так как здесь синтез тугоплавких компонентов твер-

дых сплавов и уплотнение горячих продуктов синтеза до беспористого состояния совмещены в одной технологической стадии. Это позволяет не только синтезировать новые твердые сплавы, но и значительно увеличить производительность по сравнению с промышленными способами спекания и горячего прессования. Экономический анализ показывает, что СВС-компактирование наиболее эффективно для получения крупногабаритных и уникальных изделий. Причина в том, что габариты и масса получаемых изделий при силовом СВС-компактировании не имеют принципиального значения, так как здесь нет необходимости использования внешних нагревательных устройств, что упрощает и удешевляет применяемое оборудование, а высокие скорости и температуры химического взаимодействия обуславливают быстрый и равномерный нагрев даже больших масс материала.



СВС-прессование является наиболее разработанным способом в силовом СВС-компактировании. Схема проведения процесса СВС-прессования представлена на рисунке 36.

Для осуществления СВС-прессования используются следующие операции. Из порошков металлов и неметаллов готовится многокомпонентная реакционная шихта СВС. Предварительно в отдельной пресс-форме прессуется шихтовый бри-

кет (шихтовая заготовка). Брикет помещается в реакционную пресс-форму в инертную порошковую среду сыпучего теплоизолятора, в качестве которого чаще всего используется речной песок. Песок хорошо отводит выделяющиеся при горении газы и равномерно передает давление на прессуемый брикет. Пропусканием электрического тока через воспламенитель инициируется горение шихтового брикета. Время прохождения волны горения по шихтовой заготовке определяет время синтеза (реакции) $t_R = 0,5 - 15$ с. По окончании горения через определенное время задержки прессования (1 – 5 с), необходимое для отвода примесных газов, начинается приложение давления прессования (компактирования) P_k и выдержка прессуемого образца под этим давлением. Время выдержки определяет время компактирования $t_K = 3 - 120$ с. Спрессованное изделие извлекается из пресс-формы и охлаждается. Весь процесс СВС-прессования, включая сборку и разборку пресс-формы, протекает за 2–3 минуты.

Представленная на рисунке 37 схема СВС-прессования применяется для получения малогабаритных плоских твердосплавных заготовок, масса которых не превышает 1 кг, отношение толщины к диаметру (длине) D меньше $1/4$, а габаритный размер $D < 100$ мм. Наличие теплоизолятора обязательно для малогабаритных заготовок, которые имеют малое время остывания t_0 продуктов СВС после окончания горения. Без теплоизоляции такие заготовки остывают за счет теплоотвода в стальную пресс-форму быстрее, чем происходит процесс уплотнения продуктов СВС за счет компактирования, т.е. $t_0 < t_K$. В результате остаточная пористость продуктов СВС остается высокой, и беспористое состояние твердосплавной заготовки не достигается.

Из приготовленной смеси исходных порошков прессуется шихтовый брикет или шихтовая заготовка. Ее относительная плотность оказывает заметное влияние на размер зерна карбидной фазы компактированного материала. Как видно из рисунка, эта зависимость носит экстремальный характер, и размер зерна становится минимальным при определенном (оптимальном) значении относительной плотности находящемся в интервале от 0,60 до 0,65. В соответствии с этим подбирается и давление прессования шихтовой заготовки, чтобы обеспечить оптимальное значение её относительной плотности.

Последовательность операций в технологии СВС-прессования строится в соответствии с временной диаграммой СВС-прессования (рисунок 37).



Рис. 37. Временная диаграмма процесса СВС-прессования

Время зажигания t_1 варьируется в пределах 0,3-0,7 с и зависит от мощности электрического импульса на зажигающую спираль и от экзотермичности шихты.

Время прохождения по шихтовой заготовке волны горения t_2-t_1 составляет 0,5 – 15,0 с и определяется теплофизическими и химико-кинетическими характеристиками шихты.

Время задержки прессования t_3-t_2 составляет 1 – 5 с и связано с временами протекания процессов дегазации и остывания прессуемой массы шихты. Задержка прессования необходима, в первую очередь, для прохождения процессов дегазации продуктов СВС перед их уплотнением. Раннее начало деформирования пористой горячей заготовки приводит к закупориванию газов, выделяющихся из абсорбированного и растворенного состояния, а также из газифицирующихся примесей. Такое закупоривание препятствует эффективному уплотнению материала, увеличивает его остаточную пористость и изменяет его химический состав. При слишком больших значениях времени задержки температура пористых продуктов СВС может снизиться так значительно, что частично или полностью затвердеет жидкая фаза в них и станет невозможным их полное уплотнение.

Время выдержки горячего синтезированного образца под давлением t_4-t_3 зависит от состава шихты, скорости охлаждения образца и составляет 120 с. Увеличение времени выдержки под давлением улучшает физико-механические свойства компакти-

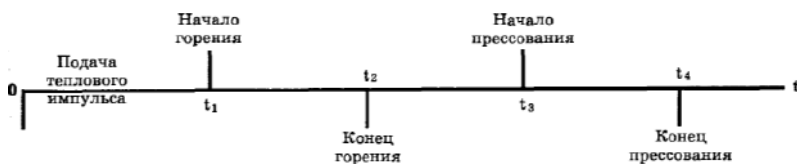
рованного СВС-материала. Однако, в отличие от методов традиционной порошковой металлургии, при СВС-компактировании для каждого материала существует вполне определенное значение времени выдержки, превышение которого приводит к разрушению образца. Это объясняется тем, что синтезированная заготовка в процессе прессования находится в существенно неизотермических условиях. Коэффициенты термического расширения отдельных фаз синтезированного композиционного материала различны, вследствие чего при быстром и неоднородном понижении температуры происходит переход материала в область хрупкого разрушения и растрескивание заготовки.

Таблица 7

Характеристики технологии СВС-компактирования

Параметр	Диапазон времен, с
Время инициирования (t_1)	0,3-0,7
Время горения ($t_2 - t_1$)	0,5-15,0
Время задержки прессования ($t_3 - t_2$)	1-10
Время прессования и выдержки под давлением ($t_4 - t_3$)	30-80
Время разгрузки прессформ	3-120
Общее время процесса	35-225

Для получения беспористых изделий был разработан комплекс приемов, в которых разогретый волной горения СВС-продукт подвергается уплотнению путем обработки давлением. В основу рассмотрения положена временная диаграмма процесса:



Условие однородности заготовки:

$$t_1 \ll t_2$$

$$t_2 - t_1 \ll t_p,$$

где t_p – время тепловой релаксации образца.

Условия получения материалов и изделий с наименьшей пористостью при сохранении формы и размеров:

$t_d = t_3 - t_2 = (t_{\text{опт}})_1$ – время задержки прессования;

$t_p = t_4 - t_3 = (t_{\text{опт}})_2$ – время выдержки под давлением;

$P = P_{\text{опт}}$,

«опт» – оптимальное значение.

Количественные соотношения характерных времен СВС-компактирования приведены в Таблице 8.

Таблица 8

Характеристики технологии СВС-компактирования

Параметр	Диапазон времен, с
Время иницирования (t_i)	0,3-0,7
Время горения ($t_2 - t_1$)	0,5-15,0
Время задержки прессования ($t_3 - t_2$)	1-10
Время прессования и выдержки под давлением ($t_4 - t_3$)	30-80
Время разгрузки прессформ	3-120
Общее время процесса	35-225

Наиболее важной характеристикой процесса для достижения минимальной пористости является время задержки (t_d). Зависимость остаточной пористости от t_d носит явно экстремальный характер. Имеет место кривая с минимумом при некотором оптимальном значении $(t_{\text{опт}})_1$. Рост пористости при $t_d(t_{\text{опт}})_1$ связан с потерей пластичности продукта при переходе его в упругое состояние.

Поиск оптимальных значений параметров – времени задержки, времени выдержки и давления – представляет собой конкретную задачу экспериментальных исследований. Каждый из этих параметров оказывает влияние на структуру и свойства компактного СВС-материала. Наиболее сильное влияние на твердость, прочность сплавов оказывает время задержки.

Способ силового СВС-компактирования представляет большой интерес для проблемы создания уникальных материалов, в особенности безвольфрамовых твердых сплавов с метастабильной структурой. Разработан ряд новых составов в широком диапазоне физико-механических свойств. СВС-сплавы имеют

высокую чистоту по примесям, совершенную монокристалличность зерен. Эти сплавы получили название СТИМ – синтетические твердые инструментальные материалы.

Достоинством указанного способа является простота проведения процесса. Принципиальные схемы проведения процесса СВС-прессования приведены на рис. 38. После приложения к продуктам горения внешнего давления прессования происходит уплотнение (усадка). Механизм уплотнения продуктов синтеза принципиально определяется составом конечных продуктов. Очевидно, что наибольшее уплотнение происходит в случае прессования продуктов, содержащих жидкий расплав одного из компонентов (связки), как это видно из рис. 47. Наличие связки значительно ускоряет скольжение карбидных зерен, а жидкая связка выполняет роль смазки. Если продукт синтеза находится в твердом агрегатном состоянии (как в случае $Ta+C \rightarrow TaC$), то уплотнение возможно только за счет скольжения карбидных зерен и диффузионного залечивания пор. Наконец, при компактировании продукта взаимодействия титана и углерода ($Ti+C \rightarrow TiC$) уплотнение осуществляется в несколько стадий: 1 – скольжение зерен; 2 – пластическая деформация зерен; 3 – диффузионное залечивание пор.

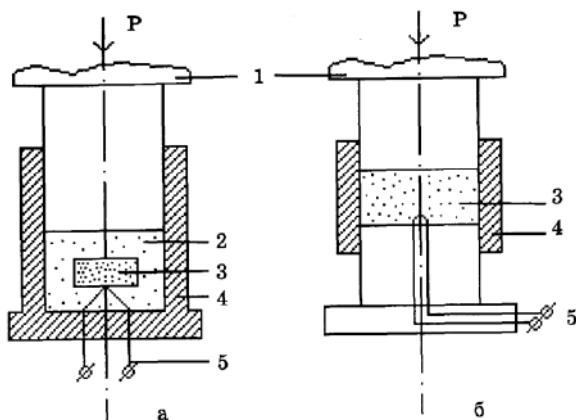


Рис. 38. Принципиальные схемы проведения процесса СВС-прессования:
а – для тонких заготовок; б – для крупногабаритных заготовок.
1 – пуансон; 2 – теплоизолятор; 3 – шихта СВС; 4 – пресс-форма;
5 – инициирующее устройство.

Технология СВС-прессования используется для получения твердосплавных изделий – валков, фильер, прессоснастки, режущих пластин, мишеней для магнетронного и катодного распыления, электродов для электроискрового легирования, др. Для интенсификации процессов СВС-компактирования используют ультразвуковое поле. Как показано в работах Е.А. Левашова с соавторами, ультразвук интенсифицирует все три стадии компактирования: ускоряет скольжение зерен; снижает предел текучести материала; ускоряет массоперенос в результате повышения концентрации объемных вакансий кристаллической решетки и линейных дефектов – дислокаций.

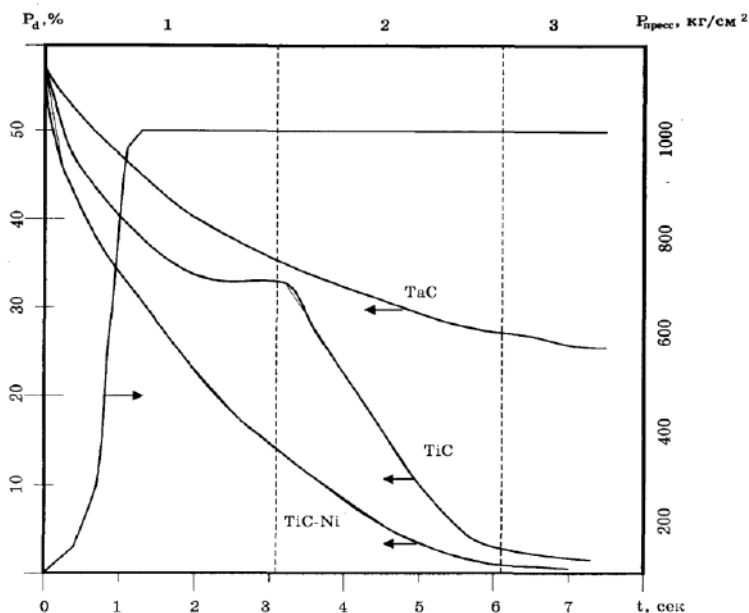


Рис. 39. Механизм уплотнения продуктов горения в процессе СВС-компактирования: 1 – зона скольжения зерен; 2 – область пластической деформации зерен; 3 – область диффузионного залечивания пор.

В качестве примера приведены некоторые эффекты ультразвукового воздействия на процесс СВС-прессования компактных

твердых сплавов марок СТИМ-2 и СТИМ-3 (Таблица 9). Ультразвук приводит к уменьшению размеров карбидных зерен, снижению дисперсии твердости по объему твердосплавной заготовки, увеличению предела прочности на изгиб.

Это тип технологии, в котором не успевшие остыть горячие пористые продукты СВС уплотняются внешними силовыми воздействиями (прессованием, экструзией, прокаткой, обработкой взрывом). Цель – получение беспористых материалов и изделий заданной формы, используя пластические свойства продукта горения при высоких температурах. Силовое СВС-компактирование получило наибольшее развитие для изготовления изделий из твердых сплавов: режущих пластин, фильер, штампов, валков, электродов для наплавки и электроискрового легирования, мишеней для магнетронного и катодного распыления и т.д.

Таблица 9

Влияние ультразвуковых полей на свойства сплавов марки СТИМ

Марка сплавов	Свойства сплавов, полученных без ультразвукового поля				Свойства сплавов, полученных в ультразвуковом поле			
	Размер зерна, мкм	Дисперсия твердости, HRA	$\sigma_{изг}$, кгс/мм ²	Условные единицы износоустойчивости при резании	Размер зерна, мкм	Дисперсия твердости, HRA	$\sigma_{изг}$, кгс/мм ²	Условные единицы износоустойчивости при резании
СТИМ-2	6,0	0,18	110	-	3,5	0,07	130	–
СТИМ-3	3,2	-	88	1	2,5	-	110	1,7

Особенно перспективно силовое СВС-компактирование для заполнения рынка изделий из новых безвольфрамовых твердых сплавов.

Большинство разработок в области силового СВС-компактирования выполнено в ИСМАН.

Для получения твердых сплавов используются порошки металлов (Ti, Cr, Ni, Mo, Si и др.) и неметаллов (C, B и др.). Иногда используются порошки сталей и тугоплавких соединений

(TiN, AlN, NbC). Исходная смесь-шихта составляется таким образом, чтобы СВС-процесс осуществлялся за счет сильноэкзотермической реакции, например, $Ti+C \rightarrow TiC$ или $Ti+2B \rightarrow TiB_2$, а остальные компоненты играли роль связующих и легирующих добавок. Поскольку образование твердых сплавов при силовом СВС-компактировании протекает в экстремальных условиях синтеза ($T=2000-3000^\circ C$, $t=0,5-15$ с), их фазовый состав и структура практически не имеют аналогов среди известных промышленных твердых сплавов, получаемых при спекании порошков тугоплавких соединений и металлической связки. Поэтому новые безвольфрамовые твердые сплавы, синтезируемые при СВС-компактировании, получили название СТИМ-синтетические твердые инструментальные материалы. Их основу составляют карбиды, бориды, нитриды, карбонитриды и другие соединения тугоплавких металлов (Ti, Zr, Nb, Ta и других). В зависимости от поставленных задач в ИСМАН были разработаны несколько марок сплавов СТИМ, отличающихся друг от друга составом, механическими свойствами и поведением в различных условиях эксплуатации.

Высокотвердые сплавы марок СТИМ-1Б/3 состава $(TiC-TiB_2)+Cu$, СТИМ-3Б состава $(TiC-Cr_3C_2)+Ni$ и СТИМ-5 состава $(TiC-TiN)+(Ni-Mo)$ имеют твердость от 91,5 до 93,5 HRA и применяются для изготовления режущих пластин с высокой режущей способностью. Высокопрочные сплавы марок СТИМ-2 состава $TiC+Ni$ и СТИМ-2А состава $TiC+(Ni-Mo)$ имеют прочность на изгиб от 1000 до 1800 МПа и применяются для изготовления бронепластин и штампового инструмента. Сплав СТИМ-3В состава $(TiC-CrC_2)$ – сталь обладает высокой окалиностойкостью, а сплав СТИМ-4 состава $TiB-Ti$ обладает высокой стойкостью к тепловому удару, поэтому эти сплавы применяются для изготовления инструмента для горячей обработки давлением.

Наряду с однородными твердыми сплавами группы СТИМ в технологии силового СВС-компактирования освоено изготовление функционально-градиентных материалов (ФГМ), т.е. материалов с переменным по объему составом, марки СИГМА. Получены твердосплавные градиентные пластины состава $TiC-Ni$ двух типов: с симметричным и асимметричным распределением связующего Ni (СИГМА-1 и СИГМА-2). При сохранении высо-

кой твердости они отличаются значительно большей ударной вязкостью.

Кроме твердосплавных материалов и изделий технология ТТ-3 успешно используется для производства в одну стадию мишеней для напыления покрытий, для создания и использования жаростойких конструкционных материалов на основе TaC, HfC, высокотемпературных нагревателей из MoSi₂ и т.д.

Если процесс получения твердосплавных изделий методами порошковой металлургии является многостадийным и длительным: синтез тугоплавких соединений, формование, спекание, то в технологии СВС-компактирования он является одностадийным и быстрым, так как здесь синтез тугоплавких компонентов твердых сплавов и уплотнение горячих продуктов синтеза до беспористого состояния совмещены в одной технологической стадии. Это позволяет не только синтезировать новые твердые сплавы, но и значительно увеличить производительность по сравнению с промышленными способами спекания и горячего прессования. Экономический анализ показывает, что СВС-компактирование наиболее эффективно для получения крупногабаритных и уникальных изделий. Причина в том, что габариты и масса получаемых изделий при силовом СВС-компактировании не имеют принципиального значения, так как здесь нет необходимости использования внешних нагревательных устройств, что резко упрощает и удешевляет применяемое оборудование, а высокие скорости и температуры химического взаимодействия обуславливают быстрый и равномерный нагрев даже больших масс материала.

6.4. СВС-сварка

Основной задачей является прочное неразъемное соединение тугоплавких деталей из разнородных или однородных материалов с помощью процессов и продуктов СВС. СВС является источником высокой температуры, а продукт СВС является сварочным материалом.

Обычно для осуществления сварки СВС-процесс проводится в зазоре между свариваемыми деталями так, чтобы образовы-

вался высокотемпературный расплав. Для увеличения мощности тепловыделения через шихту обычно пропускают электрический ток и осуществляют электротепловой взрыв.

Хороший контакт продуктов горения с деталями обеспечивается поджатием деталей небольшими усилиями. Основное достоинство СВС-сварки – способность осуществлять неразъемное соединение трудносвариваемых материалов, таких как графит, титан, сталь, вольфрам, молибден и др. Прочность шва находится на уровне прочности свариваемых материалов.

С помощью СВС можно осуществлять неразъемное соединение деталей (сварку), проведя этот процесс в зазоре между свариваемыми деталями. Здесь процесс СВС используется в качестве мощного источника тепла, источника высокой температуры, необходимой для сварки, а продукт СВС – в качестве сварочного материала. Условие сварки – образование в зазоре высокотемпературного расплава, который вступает во взаимодействие со свариваемыми материалами, образуя шов. По достижении расплавленного состояния СВС-продукт может быть удален из зазора (выдавлен при сжатии свариваемых деталей). Подбор шихты для сварки, обеспечивающей достаточно высокую прочность шва, является тонкой задачей, решаемой для каждого конкретного случая самостоятельно.

Однако сразу следует отметить, что, используя только химический источник тепловыделения реакции СВС, трудно получить качественное сварное соединение. Например, в Японии был проведен эксперимент по использованию процесса СВС для сварки молибденовых дисков. Смесь порошков титана, углерода или бора помещали между дисками и сжимали высоким давлением 3 ГПа. В ходе реакции был синтезирован тугоплавкий продукт СВС в виде карбида или диборида титана. Но, несмотря на высокое давление сжатия продукта СВС, прочность составила всего 10 МПа. низкая прочность соединения связана с формированием пористого шва.

Сочетание процесса СВС с дополнительным нагревом от внешнего источника тепла позволяет повысить прочность соединения. СВС-сварка различается способами подвода дополнительной энергии (печной, джоулевой, индукционный нагревы). Чаще всего используется дополнительное джоулевое тепло электричес-

кого нагрева (СВС-электросварка). Закономерности процесса и технология СВС-электросварки исследованы и разработаны в ИСМАН.

СВС-сварку осуществляют следующим образом. Из приготовленной смеси порошков металлов и неметаллов прессуют шихтовую заготовку и помещают в зазор между свариваемыми деталями, которые сжимают определенным усилием. На рис. 40 представлен образец, демонстрирующий СВС-сварку кирпичей, полученный сотрудниками Института проблем горения (Алматы).

Пропуская электрический ток от сварочного агрегата через эту сборку, нагревают шихту до температуры воспламенения, при которой начинается экзотермическое взаимодействие реагентов в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ). Дальнейшее увеличение температуры в зоне сварки обусловлено выделением тепла в ходе экзотермической реакции. Состав реакционной смеси и режим нагрева подбирают таким образом, чтобы максимальная температура синтеза превышала температуру плавления конечного продукта. Образовавшийся расплавленный продукт СВС растекается по поверхности соединяемых материалов и выдавливается из зоны сварного шва под действием сжимающего усилия. После кристаллизации расплава образуется неразъемное соединение.

Сочетание электрического и химического нагрева имеет следующие преимущества. Во-первых, комбинированный способ нагрева (СВС+ЭТВ) позволяет получить очень большие удельные мощности тепловыделения в объеме сварного шва и достичь очень высоких температур в нем.

Это делает возможной сварку самых тугоплавких материалов. Кроме того, локализация выделения тепла в зоне сварного шва уменьшает влияние термического воздействия на свариваемые материалы. Во-вторых, процесс СВС позволяет получить в зоне шва самые разнообразные материалы (твердые растворы, карбиды, бориды, интерметаллиды и т.п.) и подобрать материалы с характеристиками, близкими или плавно изменяющимися при переходе от одного свариваемого материала к другому. Это позволяет уменьшить влияние термических напряжений, что особенно важно при сварке разнородных материалов. Необходимо под-

черкнуть, что для соединения тугоплавких материалов должен быть сформирован соответствующий шов также из тугоплавкого материала. В-третьих, СВС-электросварку можно осуществить, используя оборудование для контактной электросварки.

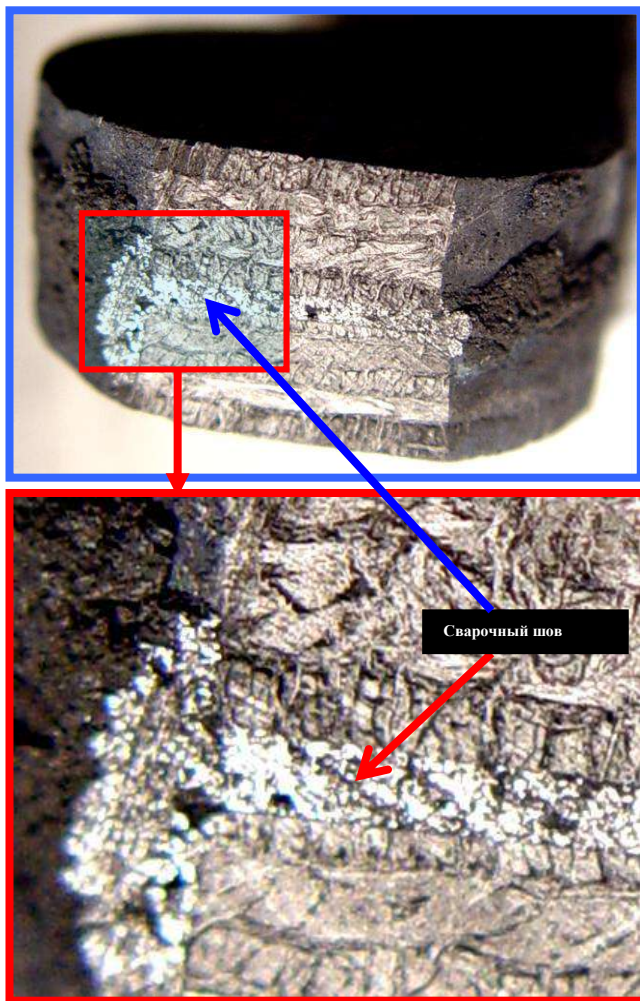


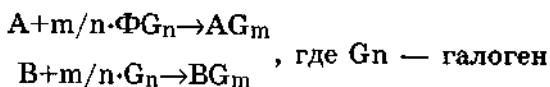
Рис. 40. Поперечное сечение СВС-сварки углеродных материалов

Способом СВС-электросварки получены неразъемные соединения таких тугоплавких и разнородных материалов, как графит, вольфрам, молибден, твердый сплав и т.п. При этом прочность сварных соединений соответствует прочности соединяемых материалов.

6.5. Технология газотранспортных СВС-покрытий

Данный технологический тип предназначен для нанесения тонких (5 – 150 мкм) покрытий на детали, помещенные в СВС-шихту. Для этого в последнюю вводят газотранспортные добавки в виде галогенов (например, иода) или галогенидов (например, NH_4Cl). В волне горения эти добавки образуют летучие (газообразные) соединения с исходными реагентами. Соединения переносятся на поверхность деталей, распадаются и покрывают детали пленкой целевого продукта. В данной технологии СВС-процесс совмещается с химическими транспортными реакциями. Газотранспортная СВС-технология является эффективным методом нанесения износостойких покрытий из металлов и их тугоплавких соединений (нитридов, боридов, силицидов и интерметаллидов) на самые разные материалы, в том числе стали, твердые сплавы, керамику и графит.

В процессе горения осуществляется газотранспортный перенос реагентов к поверхности, на которой происходит химическая реакция (такая же, как и в основной массе вещества) с образованием целевого СВС-продукта в виде покрытия. За счет основной твердофазной реакции СВС между элементами А и В распространяется фронт горения со скоростью U_r по порошковой смеси. При этом в зоне прогрева волны горения могут протекать реакции типа:



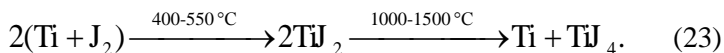
При низких температурах образуются газообразные соединения, а при высоких – эти соединения распадаются. Газообразные

соединения вначале осаждаются на поверхности изделия, а образование исходного покрытия A_xB_y происходит при высоких температурах. При этом длина диффузионного пути летучего галогенида одного порядка с шириной зоны прогрева и составляет $\sim 0,1$ мм.

Совмещая различные носители, регулируя состав шихты и стадийность ее реагирования, можно в одном процессе получить сложные многокомпонентные покрытия (бориды, силициды, интерметаллиды, другие) толщиной 5 – 150 мкм.

В настоящее время реализованы два способа нанесения покрытий в режиме горения: реакторный и открытый. Каждый из них имеет свои достоинства. Реактор используется для подачи к смеси инертного газа, предотвращающего от окисления покрытие. В открытом способе используются системы, которые не требуют инертной среды и могут быть реализованы на воздухе. К ним относятся, в первую очередь, алюмино-магнетермические системы. Технология получения хромборидных покрытий на стали базируется на проведении процесса в режиме теплового самовоспламенения смесей на основе оксида хрома, оксида бора и алюминия.

Технология получения титановых покрытий основана на использовании химической транспортной реакции в системе Ti–J₂:



Согласно этой реакции, в области от 400 до 550 °C образуется низший иодид титана TiJ₂ в твердом состоянии, который при дальнейшем повышении температуры сублимирует в газовую фазу, переносится к покрываемой поверхности и диспропорционирует с выделением активного атомарного титана и газообразного высшего тетраиодида TiJ₄.

Процесс нанесения титановых покрытий организуется следующим образом. Трубчатый вертикальный реактор заполняется порошком титана и продувается снизу смесью аргона с иодом при внешнем нагреве до заданной температуры, при которой он выдерживается определенное время.

Было проведено исследование зависимости толщины титанового покрытия от температуры нагрева ($500 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), времени, концентрации иода и расхода газа, и определены оптимальные условия проведения процесса.

В зависимости от расхода газа осуществлялся или режим фильтрации газа через слой порошка (небольшие расходы), или режим псевдооживления (кипящего слоя) при больших расходах. Зависимость толщины покрытия от времени для этих разных режимов показана на рис. 41. В пределах режима фильтрации толщина покрытия слабо возрастает с увеличением расхода газа. При переходе к псевдооживлению толщина покрытия резко увеличивается. Но при слишком больших расходах газа наблюдается падение толщины.

Влияние концентрации иода при подаче его в смеси с аргонном имеет максимум для всех случаев при 2-3% масс.

Оптимальный режим для получения титановых покрытий толщиной более 10 мкм соответствует режиму псевдооживления с активированным порошком титана при нагреве до температуры $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Разработана также технология нанесения газотранспортных СВС-покрытий на основе *нитрида титана* в проточном порошковом реакторе при внешнем нагреве. Процесс в системе $\text{Ti}-\text{N}_2-\text{TiN}-\text{J}_2$ может проводиться как в режиме самовоспламенения, так и в режиме фильтрационного горения.

Порошковая смесь состава – титан, нитрид титана, кристаллический иод – продувается снизу азотом. В порошковую смесь погружаются детали для нанесения покрытий. При включении внешнего нагрева происходит испарение иода и взаимодействие его с титаном: в области температуры до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ образование летучего TiI_2 , перенос его к поверхности деталей, осаждение и в дальнейшем диспропорционирование с выделением Ti и газобразного TiI_4 . При дальнейшем нагреве до температуры воспламенения $T_{\text{в}}$ в системе начинается интенсивное тепловыделение вследствие экзотермического взаимодействия титана с азотом, сопровождающееся скачком температуры, т.е. происходит самовоспламенение или тепловой взрыв. Величина скачка, т.е. максимальная температура $T_{\text{макс}}$, определяется теплосодержанием смеси, а также условиями теплоотвода. После достижения макси-

мального значения температура в реакторе падает и охлаждение проводится в токе азота при отключенном нагреве.

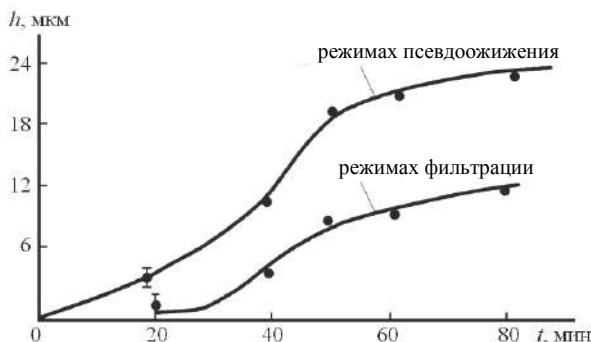


Рис. 41. Зависимость толщины титанового покрытия от времени при разных режимах фильтрации газа аргона

Данный режим протекания процесса — режим (само) воспламенения при внешнем нагреве. Его основные характеристики: температура воспламенения T_v и максимальная температура T_{\max} определяются составом смеси, темпом нагрева и условиями теплоотвода. При увеличении содержания титана в смеси от 10 до 30% масс. возрастает и величина T_{\max} от 980 до 1200 °С. Оптимальным является содержание титана 10% масс., когда реализуется режим вырожденного теплового взрыва и достигается $T_{\max} = 980$ °С. Аналогичное влияние на тепловую картину процесса оказывает и количество транспортного агента — иода — в смеси от 1 до 15% масс, относительно титана.

Процесс может быть реализован и в режиме фильтрационного горения. Способ его проведения состоит в том, что начальный прогрев проводится в токе инертного газа — аргона. Затем при определенной температуре включается азот. Температура включения азота должна быть не ниже значения T_v при данном темпе нагрева для режима воспламенения (оптимально включение азота при 870 °С). При подаче азота экзотермическое взаимодействие титана с азотом начинается снизу. Создается фронт реакции, который медленно движется по реактору со скоростью, определяемой подачей азота и поглощением его порошком

титана. Максимальная температура, достигаемая во фронте, существенно зависит от содержания иода. При содержании иода 5% масс. происходит переход от вырожденного режима горения к нормальному.

Основное применение данной технологии нанесения покрытий на основе нитрида титана заключается в повышении режущих свойств твердосплавных и керамических режущих пластин, которые допускают нагрев до температуры не выше 1150 °С, что и определяет верхний предел температуры для данного процесса (оптимально – не выше 1070 °С).

При реализации газотранспортных СВС-покрытий используется различное сырье. Условно его можно разбить на три класса:

1. Элементы в виде смеси металлов и металла с неметаллом (Ni+Al, Ti+Al, Ti+B, Zr+Si).
2. Оксидные системы ($\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$, $\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$).
3. Руды и отходы производства.

6.6. СВС-металлургия

Широкий круг смесей оксидов металлов с восстановителем и неметаллом способен гореть. Продуктами их горения являются карбиды, бориды, силициды, нитриды, простые и композиционные оксиды, твердые сплавы, керметы. Для смесей, у которых тепловой эффект >1000 кал/г, температура горения превышает температуру плавления продуктов горения, и поэтому после кристаллизации они получаются в литом виде.

Химическую схему получения литых тугоплавких соединений и твердых сплавов можно представить в виде:

$$\sum_{i=1}^{N_1} \vartheta_i A_i + \sum_{i=N_1+1}^{N_2} \vartheta_i A_i + \sum_{i=N_2+1}^{N_3} \vartheta_i A_i - > \sum_{j=1}^{M_1} \vartheta_j B_j + \sum_{j=M_1+1}^{M_2} \vartheta_j B_j + Q, \quad (24)$$

где $(i+1) \div N_1$ – исходные оксиды (CrO_3 , TiO_2 , Ni_2O_3 , MoO_3 , FeO),

$i = (N_1 + 1) \div N_2$ – металлы-восстановители (Al, Mg.....),

$i = (N_2 + 1) \div N_3$ – неметаллы (C, B, Si, N₂, SiO₂, B₂O₃.....),

$j = 1 \div M_1$ – карбиды, бориды, силициды, нитриды Cr, Ti, Ni, Mo ..., твердые сплавы и т.д.

$j = (M_1 + 1) \div M_2$ – оксиды металлов-восстановителей (Al_2O_3 , MgO) и другие конденсированные и газообразные продукты горения.

Химическая схема получения литых композиционных оксидов имеет вид:

$$\sum_{i=1}^{N_1} \vartheta_i A_i + \sum_{i=N_1+1}^{N_2} \vartheta_i A_i - > \sum_{j=1}^M \vartheta_j A_j + Q, \quad (25)$$

где $i = 1 \div N_1$ – исходные оксиды; $i = (N_1 + 1) \div N_2$ – металлы-восстановители (Al, Mg, Ti.....); $j = 1 \div M_1$ – низшие оксиды и оксиды металлов-восстановителей. Например: $CrO_3 + C \rightarrow Cr_2O_3$, $2CrO_3 + 2Al \rightarrow Cr_2O_3 + Al_2O_3$ и т. д.

Технологическая схема подготовки, проведения экспериментов на опытно-промышленных установках и наработки для испытаний для всех вариантов синтеза одинакова и включает сушку компонентов, дозирование, смешение, засыпку в форму, синтез в реакторе (стационарном или центробежном), разборку формы и извлечение литого материала или изделия. При необходимости проводят механическую обработку слитков и изделий.

СВС литых тугоплавких материалов протекает стадийно. В общем случае можно выделить 4 основные стадии: горение, фазоразделение, остывание и кристаллизацию жидких продуктов, фазовые переходы.

Закономерности процесса

Горение в высококалорийных смесях оксидов металлов с восстановителями и неметаллами сопровождается сильным разбросом расплава и протекает во взрывоподобном режиме. Повышенное давление газа (аргона, азота, воздуха) подавляет разброс и переводит горение в управляемый стационарный режим, рис. 42, где $\eta_n = [(M_0 - M_k)/M_0]100\%$, M_0 и M_k – начальная и конечная масса. В условиях подавления разброса скорость горения можно изменять в несколько раз, варьируя давление, начальную температуру, состав смеси и дисперсность ее реагентов, рис. 50.

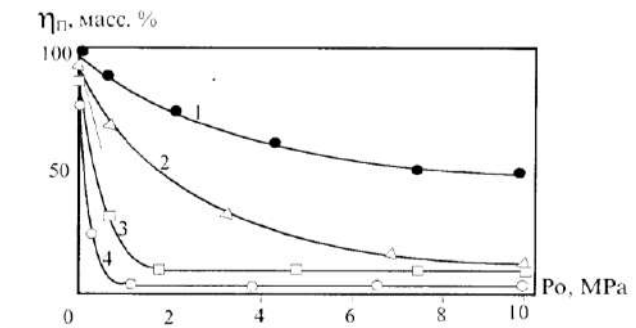


Рис. 42. Влияние начального давления аргона (P_0) на величину потери вещества при горении (η_n)

Исходные смеси:

1 – CrO_3 : Al: C, 2 – MoO_3 : Al: C, 3 – WO_3 : Al: C, 4 – V_2O_5 : B_2O_3 : Al.

Полнотой выхода «металлической» фазы (карбидов, боридов, твердых сплавов и т. д.) в слиток можно управлять, изменяя ее от расчетного значения до нуля за счет разбавления смеси «холодными» составами и инертными добавками, рис. 51. Это позволяет получать три класса материалов: разделенные, градиентные (частично разделенные) и керметные (перемешанные). Все три перечисленные возможности нашли использование в практике.

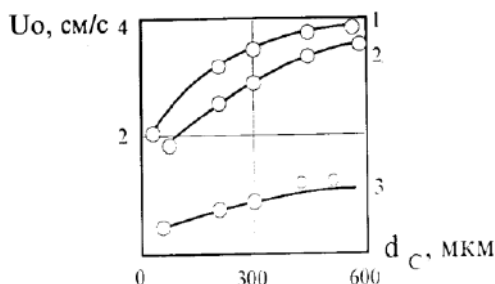


Рис. 43. Влияние дисперсности углерода (d_c) на линейную стационарную скорость горения (U_c). Исходные смеси:

1 – WO_3 : CoO : Al: C, 2 – WO_3 : Al: C, 3 – CrO_3 : Cr_2O_3 : Al: C

В общем случае при синтезе образуются три фазы: литой слой, диспергат и газообразные продукты. Для случая полного фазоразделения химический состав конденсированных фаз представлен на рис. 43.

Каждая из фаз содержит весь набор исходных элементов, но массовые доли их различны. Металлическая фаза содержит, главным образом, целевые элементы и в качестве основной примеси – Al. Оксидный слой и диспергат состоят в основном из Al_2O_3 . Хроматографический анализ показал, что газовая фаза продуктов горения в атмосфере аргона содержит после охлаждения CO и C_2H_2 . С ростом размера частиц углерода масса газа уменьшается.

Локальный анализ шлакового слоя показал, что целевые элементы в нем содержатся как в виде раствора исходного оксида в Al_2O_3 , так и в виде мелких металлических корочков.

Эксперименты в двухкомпонентных системах CrO_3 -Cr (Al, La, Ti и др.) с неполным восстановлением CrO_3 до Cr_2O_3 показали, что продуктами их горения являются литые оксидные материалы, в которых металлическая фаза практически отсутствует.

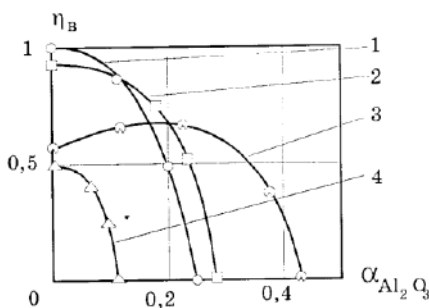


Рис. 44. Влияние массовой доли оксида алюминия в исходной смеси ($\alpha_{Al_2O_3}$) на полноту выхода металлической фазы в слиток (η_v). Исходные смеси: 1 – WO_3 : CoO: Al: C, 2 – MoO_3 : Al: C, 3 – CrO_3 : Al: C, 4 – V_2O_5 : Al: B_2O_3

Исследования выявили возможность осуществления СВС-литых материалов, в том числе карбидов хрома, в перемешанных (слоевых) системах, причем их химический состав мало отличается от состава литых продуктов, полученных в перемешан-

ных системах. Результаты химического анализа литых продуктов горения свидетельствуют о том, что «металлическая» фаза, как правило, содержит дефицит неметалла и примесь восстановителя (Al, Ti и др.). В связи с этим было предпринято исследование, направленное на получение высших фаз с необходимым содержанием неметалла и уменьшение содержания примесей в литых тугоплавких соединениях и твердых сплавах. Основное внимание уделено получению карбидных систем из смесей оксидов металлов с алюминием и углеродом.

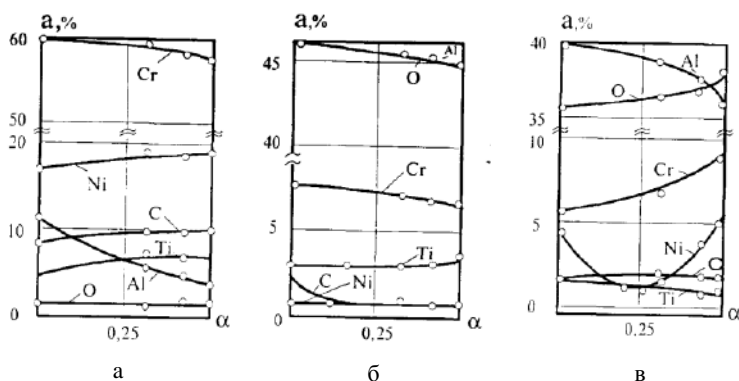


Рис. 45. Влияние состава исходной смеси а на химический состав металлической (а) шлаковой (б) и дисперсной (в) фаз.
Исходная смесь: (1 - α) (CrO₃+TiO₂+NiO+Al+C)+Cr₂O₃

Исследования показали, что основными приемами, позволяющими решить поставленную задачу для карбидных систем, являются использование в качестве углерода крупнодисперсного графита (40 – 500 мкм), создание дефицита алюминия в исходной смеси (5 – 10%), использование комплексного восстановителя (Al+Mg) и введение в исходную смесь окислителя (KC104). В рамках этих исследований были получены литые Cr₃C₂, Cr₇C₃, Mo₂C, Mo₃C₂, WC-W₂C, TiC-Cr₃C₂, VC, WC-Co, Cr₃C₂-TiC, Cr₃C₂-Ni и т.д. с содержанием примесного алюминия от 0,5 до 1% масс.

Еще одним приемом, позволяющим понизить содержание Al до 0,1% масс, является химическая обработка слитков соляной кислотой, в процессе которого происходит распад литого мате-

риала на зерна и очистка их поверхности от примесного алюминия. Полностью алюминий выводится из слитка при замене его в исходной шихте на Ti. Так были получены карбиды хрома и титано-хромовый карбид. Подходы, позволяющие получить чистые, практически однофазные, литые бориды (CrB_2 , $\text{CrB}_2\text{-TiB}_2$, CoB , NiB , MoB_2 и т. д.) и силициды (V_3Si , MoSi_2 , $\text{CrSi}_2\text{-TiSi}_2$ и т. д.) аналогичны рассмотренным выше.

Влияние внешних полей

В экспериментах было показано, что массовые электромагнитные и ультразвуковые поля заметно влияют на горение и состав продуктов СВС-металлургии: интенсифицируют горение и химическое превращение, расширяют пределы горения, позволяют использовать холодные смеси для получения литых материалов и защитных покрытий. Наиболее сильное влияние оказывают массовые силы (перегрузки).

Так, эксперименты, проведенные в центробежной установке при атмосферном давлении, показали, что с ростом перегрузки разброс смеси при горении сильно уменьшается, а скорость горения может меняться более чем на порядок (рис. 46). На возможность горения в поле центробежных сил и характер зависимости скорости горения от перегрузки оказывают влияние дисперсность неметалла и калорийность исходных составов.

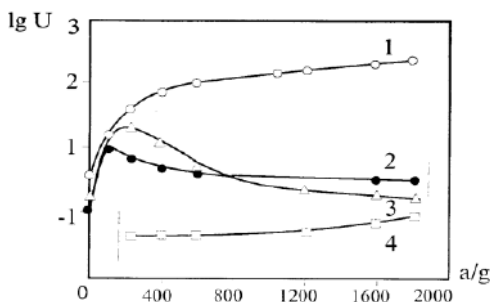


Рис. 46. Влияние перегрузки на скорость горения

Воздействие центробежной силой позволяет в широких пределах изменять полноту фазоразделения, а также осуществлять

его для «холодных» систем. Перегрузка оказывает слабое влияние на концентрацию металлических элементов в слитке, но заметно влияет на содержание углерода, причем тенденции влияния для составов с крупнодисперсным и мелкодисперсным углеродом противоположные. Центробежное ускорение оказывает заметное влияние на микроструктуру литых твердых сплавов, измельчая зерна карбидной фазы более чем в 3 – 5 раз.

Исходные смеси:

1- V_2O_5+Zr ;

2- $FeO+Al$;

3- $FeO+TiO_2+Cr_2O_3+Al+C$;

4- $FeO+Cr_2O_3+V_2O_5+Al+C$

Вопросы для контроля

1. Технологические типы СВС. СВС-компактирование.
2. Технологические типы СВС-порошковая технология.
3. Технология газотранспортных СВС-покрытий.
4. Технология СВС-сварки.
5. СВС-металлургия.
6. Технология СВС-спекания.

7

НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ И ПРОДУКТАМИ СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ

Создание научных принципов управления процессами и продуктами является важной и глобальной задачей, стоящей перед любой новой проблемой и новым явлением. Макрокинетические характеристики процессов СВС, структура и свойства продуктов синтеза определяются множеством физических, технологических и химических свойств порошков исходных реагентов и их экзотермических смесей, начальной температурой, размером шихтового брикета, давлением газа, составом и наличием внешних физических воздействий, другими параметрами, присущими конкретному технологическому типу СВС-процессов. Поэтому для разработки научных принципов управления процессами и продуктами СВС необходимо установить закономерности влияния перечисленных параметров на структуру и свойства целевого продукта.

Технология силового СВС-компактирования, состоящая в совмещении процесса горения с прессованием горячих продуктов синтеза, является одной из наиболее перспективных в области СВС. Значительный объем исследований посвящен разработке новых материалов на основе карбида и диборида титана по технологии СВС-компактирования.

Так, в работах Е.А. Левашова, А.Н. Питюлина, А.С. Рогачева экспериментально изучено влияние дисперсности исходного порошка титана (D), плотности реакционной смеси $Ti+C$ (θ) и начальной температуры смеси (T_0) на размер зерна карбида титана (r_k). В данных экспериментах использовалась сажа марки

П804Т. Дисперсность титана изменялась в широких пределах: от 2 – 20 мкм (магнетермический порошок ТМ-2Т) до 1 000 – 1 500 мкм (измельченная титановая губка по технологии гидрирования-дегидрирования ПТХ5-1).

Экспериментально установлено, что с ростом размера частиц титана средний размер карбидных зерен в компактированных продуктах синтеза увеличивается от 2-3 до 20 мкм (рис. 47а). Важным параметром синтеза является плотность исходной смеси титана с углеродом. Изменение ее в диапазоне 0,3-0,65 при любой дисперсности порошка титана приводит к экстремальной зависимости γ_k . Из рис. 47 б видно, что в указанном интервале плотностей шихты размер карбидных зерен изменяется вдвое.

Весьма важными для объяснения этих закономерностей явились исследования влияния предварительного подогрева шихтовых брикетов на размер зерна карбида титана. Прогрев шихты Ti+C до 300 °С привел к измельчению зерен от 5-6 до 1-2 мкм. Сравнивая полученные результаты с известными данными о влиянии D, θ , T_0 на макрокинетические параметры горения, отмечено, что параметры, увеличивающие глубину превращения во фронте горения, приводят к измельчению структуры синтезируемых продуктов. Напротив, факторы, приводящие к образованию нестехиометрического карбида титана, несмотря на более низкую температуру горения, способствуют формированию крупнозернистого карбида титана. Экстремум на зависимости γ_k (θ) определяется максимумом скорости, температуры горения, глубины превращения во фронте горения.

Выдвинутый тезис о структурировании карбида титана нашел дальнейшее подтверждение в исследованиях А.Н. Питюлина, А.С. Рогачева, Е.А. Левашова, выполненных в более сложных многокомпонентных системах на основе карбида титана: Ti-C-Ni (СТИМ-2), Ti-C-Ni-Cr (СТИМ-3Б), Ti-C-Mo-Ni-TiN-NbC-Co-Cr-Al (СТИМ-5).

Присутствие металла группы железа, например, никеля приводит к уменьшению степени дефектности карбида титана по углероду, поскольку при взаимодействии нестехиометрического карбида с расплавом никеля, избыток титана растворяется в никеле. Это способствует формированию мелкозернистого карбида

титана, т. к. зерна стехиометрического карбида титана менее склонны к коалесценции.

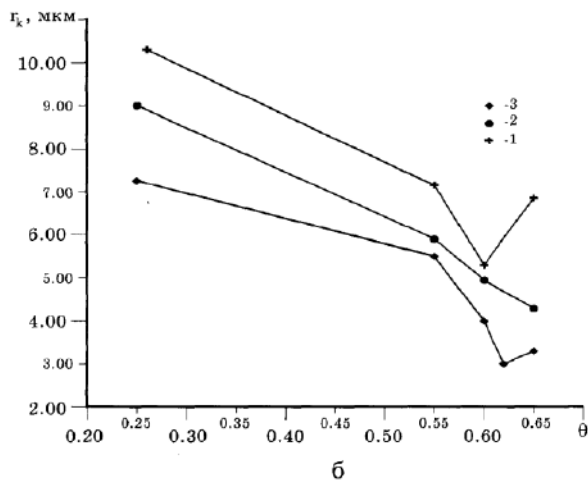
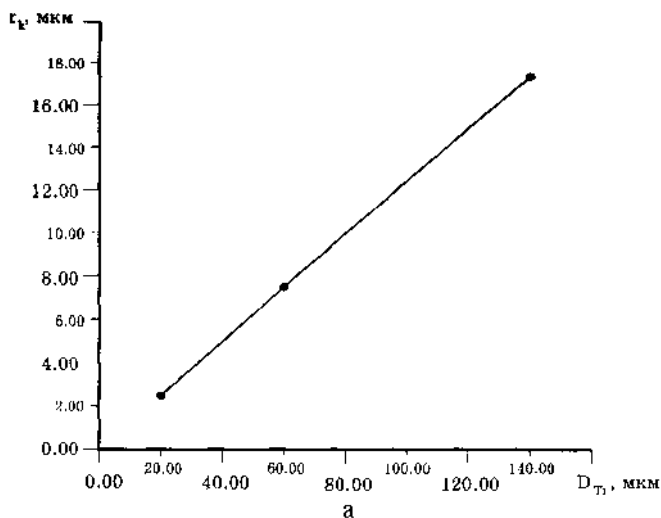


Рис. 47. Зависимости среднего размера зерна карбидной фазы в сплавах, полученных СВС-компактированием, от дисперсности порошка титана в смеси Ti+C (а) и от плотности θ шихтового брикета (б):

1 – Ti+C; 2 – Ti+C+20%Ni; 3 – Ti+C+Cr+10%Ni (СТИМ-ЗБ)

Монотонный характер зависимостей $\gamma_k(\theta)$ для сплавов СТИМ-2, СТИМ-3Б может быть связан с тем, что добавка никеля повышает стехиометричность первичных кристаллов карбида титана. Причем с ростом плотности шихтового брикета повышается концентрация металла группы железа в мелкодисперсной подструктуре расплава титана, никеля (хрома) с углеродом на ранней стадии структурообразования (первичная кристаллизация). В отличие от рассмотренных выше параметров СВС-процесса, режимы СВС-компактирования не оказывают существенного влияния на размер зерен продуктов реакции. В широком интервале значений (от 800 до 1 750 кгс/см²) заметного влияния давления компактирования на средний размер карбидных зерен и пористость сплавов СТИМ-2, СТИМ-3Б, СТИМ-5 не обнаружено. Однако по сравнению с пористым материалом, полученным без прессования, структура компактного продукта может измельчаться в 2-3 раза.

Влияние давления компактирования на размеры структурных составляющих проявляется, главным образом, на материалах, в которых отсутствуют связующие металлические компоненты с более низкой (по сравнению с карбидными и боридными составляющими) температурой плавления. Так, например, увеличение давления компактирования горячих продуктов синтеза сплава TiC-TiB₂ (СТИМ-1Б/3) от 870 до 1750 кгс/см² привело к измельчению карбидных зерен с 6,7 до 4,9 мкм.

Поиск эффективных способов управления макрокинетическими параметрами горения смеси привел к необходимости прямого наблюдения за стадийностью процессов, протекающих в волне горения реальных СВС-систем в областях порядка размера частиц плавящегося реагента. С этой целью можно эффективно использовать метод высокочастотной киносъемки, позволяющий наблюдать процессы формирования реакционной поверхности и химического реагирования в различных системах. Подобные исследования в 1991 году были проведены Е.А. Левашовым, А.А. Миловидовым в системах на основе Ti-C при использовании различных марок сажи.

С помощью высокочастотных камер Цейтлупа и СКС проводилась киносъемка СВС-процесса. Частота съемки изменялась от 2 000 до 6 000 кадр/с при масштабе 2:1, обеспечивающем

со-роакратное увеличение на проекционном экране монтажного столика Купова-16. В систему дополнительно подключался калибровочный отметчик времени с частотой 1 кГц. Исследовались системы Ti-C и Ti-C-Me. В качестве металлической связки использовались никель и хром. Характеристики углерода приведены в Таблице 12. Данный метод позволил осуществлять прямое наблюдение за распространением волны синтеза. При этом образуется некоторое количество газов, которые фильтруются в направлении волны горения, как через исходные компоненты, так и в поверхностном слое прессованного штабика, омывая негоревшую часть шихты. Скорость газового потока существенно превышает скорость распространения волны горения и достигает 70 м/с. Горячий газ, прогревая экзотермическую смесь порошков, повышает температуру горения смеси. Не исключено, что разогретые газы играют также решающую роль в восстановлении оксидных пленок на частицах металлов. Причем организация в шихтовой заготовке специальных каналов, облегчающих инфильтрацию горячих газов от зоны горения в исходные компоненты, существенно увеличивает скорость горения U.

Таблица 10

Некоторые характеристики используемых марок сажи

Марка высокоактивной сажи	S, м ² /г	d, мкм	Марка низкоактивной сажи	S, м ² /г	d, мкм
П514 (ПМ-50)	50-57	0,042	П705 (ПМ-3ОВ)	20-26	0,13
П324 (ПМ-75)	75-82	0,033	П803 (ПМ-15)	13-15	0,15
П234 (ПМ-100)	95-100	0,029	П804Т (ПМ-15ТС)	13-16	0,12
К354 (ДГ-100)	90-100	0,027	Т900 (ТГ-10)	12-16	0,31

Подтверждением интенсифицирующей роли газовыделения служат результаты киносъемки волны горения в брикете, содержащем расслой, параллельные и перпендикулярные направлению распространения. Скорость горения в параллельных каналах в среднем в 2 раза превышает скорость горения этой же смеси в объеме, не содержащем путей благоприятного отвода газов. Напротив, выход волны горения на канал, перпендикулярный направлению распространения, приводит к некоторой остановке и снижению величины U. Фронт горения вблизи параллельных

каналов выгибается, образуя клин устойчивой формы. Выходя на перпендикулярный канал, клин исчезает, восстанавливается относительно плоский фронт горения.

Структура волны горения смесей, включающих сажу марок П705, П803, П804Т, Т900, представлена четырьмя областями: исходные компоненты, области прогрева, реакции и дореагирования. Область реакции состоит из очагов, локализованных вблизи частиц легкоплавкого реагента, поскольку форма этих очагов зависит от размера и формы частиц Ti. Первоначально образуются серые области, а затем на их месте появляются яркие вспышки. С момента формирования серых областей (предочагов) до вспышки проходит в среднем $2 \cdot 10^{-3}$ с. По данным фотометрирования в системе Ti-C-Ni температура серых областей находится в пределах 1 400–1 700 К, в то время как в очаге она достигает 2 200 – 2 700 К.

Таким образом, если при малых увеличениях наблюдаемый фронт горения плоский, а горение характеризуется некоторой постоянной скоростью U, то при больших увеличениях в силу структурной неоднородности и гетерогенности шихты явно прослеживается нестационарность. После очередной вспышки и возникновения очага наступает период депрессии. Фронт как бы тормозится и «ждет», пока образуется поверхность, достаточная для реакции.

По данным киносъемки поверхности горящих образцов (независимо от формы и размеров исходного порошка титана), можно выделить три варианта возникновения очагов. В первом случае перед фронтом горения за время не менее $3 \cdot 10^{-4}$ с появляются предочаги округлой формы. Спустя 10^{-3} с на их месте возникают очаги в виде кольца или подковы. Во втором случае очаг полностью повторяет размер и форму округлых предочагов. Через $5 \cdot 10^{-3}$ с заметно падает температура этих очагов. Наконец, в третьем случае в зоне прогрева отмечаются яркие точечные вспышки. Стадия образования видимых предочагов отсутствует.

Максимальный размер очага R_0 зависит от дисперсности R_1 порошка титана. Так, при $R_1 < 50$ мкм, $R_0 = 120$ мкм, а при $R_1 > 160$ мкм, $R_0 = 300$ мкм. При использовании не рассеянного полидисперсного порошка титана ПТМ величина R_0 не изменяется и составляет 300 мкм. Примечательно, что в последнем случае

перед зоной горения первоначально образуются мелкие очаги с $R_0 = 120$ мкм. Далее в промежутках между мелкими очагами формируются более крупные, а за это время фронт из малых очагов убегает вперед.

Присутствие в экзотермической смеси плавящегося металлического порошка (Ni или Cr), имеющего сродство к углероду, меньшее, чем у титана, сказывается на яркости отдельных очагов. На одних и тех же составах яркости близких по размеру и форме очагов зачастую различаются. Указанная тепловая микрогетерогенность, вероятно, обусловлена разбавлением реакционной области относительно инертным компонентом.

При распространении фронта горения в смесях, содержащих сажи марок П514, П324, П234, К354, структура волны синтеза изменяется. В зоне прогрева предочаги данным методом не наблюдаются. Фронт представляет собой совокупность больших очагов ($R_0 \sim 1$ мм), растущих в сторону холодной шихты. Образующиеся предочаги – суть области капиллярного растекания расплава на основе титана. В связи с этим представим себе следующую схему размещения частиц титана в поверхностном слое шихтового брикета. Частица может располагаться на поверхности брикета или на некотором расстоянии от поверхности. Причем во втором случае область капиллярного растекания может пересекать поверхность брикета либо по плоскости, либо в точке. После расплавления частицы титана происходит стартовое капиллярное растекание, т. е. процесс смачивания, при котором не успевает начаться основное реагирование компонентов, хотя частичное растворение углерода с образованием тонких слоев первичных продуктов вполне допустимо. Полнота растекания определяется активностью углерода, размером частиц титана, пористостью брикета и др.

После стартового растекания образуется очаг, форма которого зависит от варианта размещения частицы Ti в поверхностном слое шихты. Если частица находится на поверхности брикета, то после капиллярного растекания в месте ее расположения образуется очаг кольцевой формы, во втором случае очаг округлой формы. Наконец, при пересечении области стартового растекания с плоскостью образца в точке наблюдается точечный очаг.

Формы очагов – прямое подтверждение стадийности элементарных процессов. Во всяком случае, процессы формирования реакционной поверхности и основного химического взаимодействия разделены во времени. Последующий рост очагов, очевидно, связан с продолжающейся фильтрацией металла-реагента к непрореагировавшей поверхности сажи.

Отсутствие областей стартового растекания в случае высокоактивных саж указывает на то, что формирование реакционной поверхности и химическое взаимодействие протекают при данном временном разрешении метода практически одновременно, по-видимому, из-за высокой скорости самого взаимодействия и относительно небольшой скорости формирования реакционной поверхности.

Поскольку реакционная поверхность в данных системах образуется в результате гидродинамического переноса легкоплавкого реагента к более тугоплавкому компоненту посредством сил поверхностного натяжения, нетрудно оценить характерное время капиллярного растекания:

$$\tau_k = 2 \mu l^2 / \sigma r_s, \quad (26)$$

где μ , σ – вязкость и поверхностное натяжение титанового расплава, соответственно; r_s – характерный размер капилляра; l – глубина стартового растекания.

Для оценки l обратимся к модели элементарной ячейки. В приближении полного растекания частицы величину l можно определить по формуле

$$l = R_s - R_l = R_l \{ [\rho_l / \rho_k (1 - \Pi) \varphi_l]^{1/3} - 1 \}. \quad (27)$$

Здесь R_s – размер элементарной ячейки; ρ_l – плотность Ti; ρ_k – плотность компактного материала заданного состава; Π – пористость брикета; φ_l – массовая доля Ti в смеси. После постановки в (27) известных величин ($\rho_l = 4,5$ г/см³, $\rho_k = 4,0$ г/см³, $\Pi = 0,4$, $\varphi_l = 0,6$) получим $l \approx 0,5 R_l$.

Характерный размер капилляра можно определить, как

$$r_3 = 2 / S_n \rho_k (1 / \rho_{отн} - 1). \quad (28)$$

Здесь S_n – удельная поверхность порошковой смеси, определяемая преимущественно удельной поверхностью сажи S ; $\rho_{отн} = 1 - \Pi$. Если подставить в (28) $S_n = 15 \text{ м}^2/\text{г}$, получим $r_3 \approx 10^{-5} \text{ см}$, а $\tau_k \approx 0,5 R_1^2$. Например, для $R_1 = 300 \text{ мкм}$, $\tau_k \approx 10^{-4} \text{ с}$. Последнее с точностью порядка совпадает с фактическим временем образования предочага ($3 \cdot 10^{-4} \text{ с}$). Близость этих времен подтверждает вывод о стадийности процесса в случае низкоактивных саж с $S = 15 \text{ м}^2/\text{г}$. Первичен процесс смачивания, а затем идет химическая реакция с выделением большого количества тепла.

Величина реакционной поверхности к моменту основного реагирования определяется соотношением скоростей смачивания и реакционного взаимодействия или соотношением их характерных времен. Если $\tau_k \ll \tau_p$ (τ_p – характерное время реакционного взаимодействия), то горение носит заметно стадийный характер. В противном случае ($\tau_k \gg \tau_p$) реакция протекает настолько быстро, что не удастся практически разделить смачивание и химическое взаимодействие.

Выразим предельное соотношение τ_k / τ_p через S . После подстановки (27), (28) в (26), а также с учетом того, что $\tau_p \sim r_3^2 / D(T)$, получим

$$\tau_k / \tau_p = 0,02 \mu R_1^2 D(T) S^3 \rho_a^3 / \sigma \Pi^3, \quad (29)$$

где ρ_a – абсолютная плотность смеси; $D(T)$ – коэффициент диффузии. Подставив численные значения параметров $R_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $\rho_a = 2,52 \text{ г/см}^3$, а также считая, что коэффициент диффузии не зависит от марки сажи и имеет порядок $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, найдем $\tau_k / \tau_p \approx 10^{-4} S^3$. Таким образом, двухстадийный характер может наблюдаться при $S \approx 10 \div 20 \text{ м}^2/\text{г}$. При переходе к углеродным материалам с $S = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ и выше, т. е. к высокоактивным сажам, характерное время формирования реакционной поверхности становится много больше времени реакционной диффузии, и разделить стадии с помощью использованной методики не представляется возможным. Данный вывод согласуется с экспериментом. Из (29) также следует, что перевести горение из диффузионного

режима (двухстадийный) в капиллярный можно путем увеличения размеров частиц титана R_1 .

Данный метод высокоскоростной визуализации нашел свое развитие в работах А.С. Рогачева и М. Вармы при изучении структуры волны горения в системах никель-алюминий и титан-алюминий.

При разработке многокомпонентных сплавов на основе карбида титана необходимо учитывать взаимосвязь макрокинетических параметров горения углеродосодержащих смесей со структурой и свойствами синтетических твердых инструментальных сплавов СТИМ, полученных по технологии СВС-компактирования. Поэтому важным вопросом, стоящим перед технологом, является изучение влияния марки углеродного материала (сажи) на параметры горения, структуру и свойства компактных сплавов.

Так, найдены экспериментальные зависимости $\ln C = f(\Pi)$ (где C – скорость звука; Π – остаточная пористость) для сплавов СТИМ-ЗБ, полученных с использованием различных марок сажи:

$$\Pi = 1/2,12 \ln (9430/C).$$

Подставляя в эти уравнения экспериментальные значения скорости звука (C), можно рассчитать пористость сплава. Наименьший размер карбидных зерен и наибольшие значения прочности, твердости, скорости звука (модуля упругости) и износостойкости сплава были получены при использовании сажи марок Т900, П804Т, П705. Именно в этих случаях глубина превращения в зоне реакции максимальна в связи с реализацией диффузионного двухстадийного режима горения.

Для силового СВС-компактирования представляет интерес совмещение процесса с действием ударных волн и взрывного нагружения. Динамическое компактирование приводит к существенному измельчению структурных составляющих и формированию неравновесных состояний.

Перспективным развитием направления технологии СВС-прессования является совмещение СВС с различными видами прокатки. Технология СВС-прокатки в вакууме, разработанная в Московском государственном институте стали и сплавов Э.Е. Осинным, В.Н. Чернышевым, Е.А. Левашовым, позволяет

получить различные изделия в виде полос, прутков, ступенчатых тел вращения из керамических, керамикометаллических и интерметаллидных материалов.

Разновидностью данного технологического направления является СВС-экструзия.

СВС-экструзия

Силовое СВС-компактирование в этом процессе завершается выдавливанием продукта СВС через фильеру. Особенно эффективна СВС-экструзия для получения длинномерных изделий.

С целью оптимизации технологических режимов получения качественных изделий в работах А.М. Столина с соавторами проведено моделирование тепловых процессов. Моделирование позволило разработать неизотермическую методику расчетов пресоснастки, учитывающую специфику процессов.

Методом СВС-экструзии получены электроды для наплавки из безвольфрамовых твердых сплавов, электроды для электроискрового легирования, заготовки для микрофрез, сверел, ступенчатых валиков, высокотемпературных нагревателей.

В настоящее время известен ряд воздействий общего характера на параметры СВС:

1. Управление на стадии подготовки шихты включает в себя правильный выбор химических реагентов (изменение соотношения между содержанием окислителей и восстановителей, изменение степени разбавления шихты конечным продуктом или инертным компонентом), изменение дисперсности исходных порошков, плотности исходного образца, начальных размеров образца и т. п. Все это может сильно повлиять на термокинетические характеристики процесса и, соответственно, на фазовый состав конечных продуктов. Достоинства этих методов на данной стадии СВС состоят в простоте изменения параметров, а недостатки в трудностях прогнозирования результата и, соответственно, в длительности процесса подбора упомянутых параметров.

2. Управление при проведении процесса может включать в себя изменения в составе газовой атмосферы, давлении реагирующих или инертных газов, а также термический подогрев системы. Это, в принципе, также влияет на фазовые и структурные превращения, приводящие к формированию структуры конечных

продуктов (что особенно важно для получения продуктов высокой однородности и чистоты, а также фаз высокого давления). Достоинства газовых методов заключаются в относительной легкости регулирования параметров атмосферы, а недостатки очевидны ввиду отсутствия быстрой адекватной реакции горящей, преимущественно гетерогенной среды на эти изменения из-за скоротечности СВС-процесса, не говоря уже о множестве случаев реализации малогазовых процессов. Термический подогрев СВС систем довольно инерционен.

3. Управление при охлаждении готовых продуктов также состоит в изменении температурного режима охлаждения и типа используемой атмосферы (что особенно важно для стадии дореагирования). Достоинства в возможности точной регулировки изменяемых параметров, а недостатки – в трудности контроля результатов воздействия без обязательного количественного анализа СВС продуктов.

Таким образом, универсальных методов общего управления СВС-процессами, пригодных для применения на его различных стадиях, пока не существует. Более того, обычно высокие значения температуры и скорости горения и малые времена синтеза, а также обязательное присутствие конденсированных фаз создают существенные трудности для прецизионного управления этими процессами. Здесь представляется интересным использование внешних физических воздействий, особенно бесконтактных. При механических воздействиях (прессовании, экструзии, перегрузках и невесомости) в основном происходит изменение площади контактов между реагентами, что объективно способствует изменению скорости химического реагирования на макроуровне. Здесь преимущества, как и недостатки, одновременно заключены в совмещении процессов синтеза продуктов и формирования необходимых изделий.

Вопросы для контроля

1. Каковы научные принципы управления процессами и продуктами СВС-компактирования?
2. От чего зависит форма очага?
3. СВС-экструзия.
4. Как определить размер капилляра?
5. Закономерности влияния перечисленных параметров на структуру и свойства целевого продукта.

8

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА СТАЛЬНЫХ ОСНОВАХ

Экспериментальные исследования показали, что при сжигании наиболее «горячих» смесей оксидов с алюминием и неметаллами под давлением газа на поверхности стального образца после горения и охлаждения расплава продуктов горения формируется литое покрытие, равномерно распределенное и прочно сцепленное с основой.

Из анализа шлифов наплавленных образцов следует, что покрытие формируется как за счет целевых элементов исходной смеси, так и за счет поверхностного слоя основы. Толщина расплавленного слоя основы, переходящего в состав покрытия, зависит от условий наплавки, соотношения масс шихты стальной основы, температуры горения и т. д.

На равномерность растекания по основе оказывают влияние масса исходной смеси, температура ее горения, формирование промежуточных слоев, давление газа и т. д. Минимальная толщина СВС-покрытий составляет 2-3 мм, а максимальная толщина образца ограничена расплавлением образца.

Методом СВС наплавки получен широкий круг покрытий: Cr, Cr-C-Ni, Cr-Ti-C-Ni, Cr-Ti-C-B-Ni-Mo, Cr-B, Cr-Ti-B и др. Химический и локальный рентгеноспектральный анализы «тонких» (2 – 5 мм) и «толстых» (8 – 25 мм) покрытий показали, что элементы, входящие в состав литого покрытия, равномерно распределены по его высоте, рис. 48. В толстых покрытиях содержание железа, попадающего в них из основы, достигает – 10% масс, в тонких – существенно больше (до 20 – 30%).

Металлографический и локальный рентгеновский анализы выявили в наплавке 2 зоны: собственно покрытие и переходная зона. Собственно покрытие состоит из карбидных, боридных фаз и матрицы на основе Ni и Fe. Зерна карбидной и боридной фаз являются носителями высокой твердости (от $1\,200$ до $2\,500 \cdot 10^7$ Н/м²). Микротвердость не имеет тенденций по высоте и длине покрытий и распределена статистически.

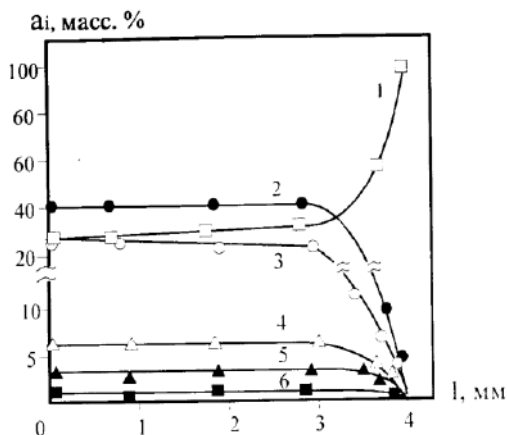


Рис. 48. Распределение элементов по толщине l «тонкого» литого покрытия. Исходные смеси: 1 – Fe, 2 – Cr, 3 – Ni, 4 – C, 5 – Ti, 6 – Al

Локальный химический и рентгенофазовый анализы наплавленных образцов выявили следующие карбидные фазы: TiC (раствор), $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$. Матрица представляет собой растворы на основе Ni и Fe.

Центробежная сила оказывает мощное воздействие на все стадии наплавки: фазоразделение; растекание по поверхности; формирование химического, фазового составов и микроструктуры литых покрытий. В первую очередь следует отметить, что под воздействием перегрузки были получены тонкие покрытия (до 1 мм), равномерно распределенные по основе. Кроме того, с ростом перегрузок содержание Fe в литом покрытии уменьшается от ~ 30 до 1% масс. (рис. 49). Вследствие этого в составе карбидных фаз содержание железа уменьшается практически до нуля, а микротвердость их возрастает.

Модели основных стадий СВС-металлургии

СВС литых тугоплавких материалов – сложный и многостадийный процесс. В нем можно выделить три основные стадии: горение, фазоразделение и охлаждение продуктов горения. Ниже рассмотрены механизмы процесса на каждой из стадий, и для первых двух предложены качественные элементарные математические модели. Основное внимание при анализе уделено трехкомпонентным системам типа оксид металла, алюминий и углерод.

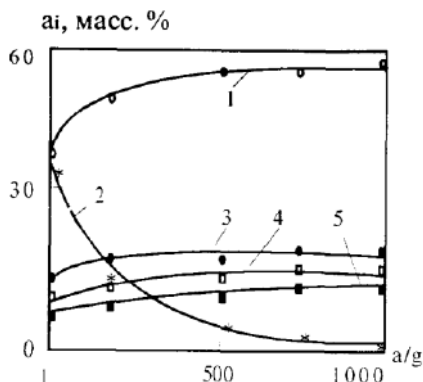
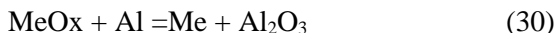


Рис. 49. Влияние перегрузки (a/g) на химический состав «тонкого» литого покрытия. Исходные смеси: 1 – Cr, 2 – Fe, 3 – N, 4 – C, 5 – Ti

Структурная схема химического превращения

В волне горения смесь исходных реагентов претерпевает ряд физических и химических превращений, рис. 50. При этом в зоне прогрева после плавления исходного оксида (MeO_x) образуется сплошная среда, в которой распределены капли Al и частицы C. В начале зоны химического превращения капли и частицы взаимодействуют с исходным оксидом независимо:



Затем, после образования между ними «мостика» из Al_2O_3 , протекают обменные реакции, и происходит карбидизация Me, восстановленного по реакции (30):



Таким образом, в рамках рассмотренной схемы образуются два конденсированных продукта – Me-C и Al_2O_3 , а также газ – CO . Реально, согласно термодинамическим данным, образуются и другие газы: пары металлов и суб-оксиды.

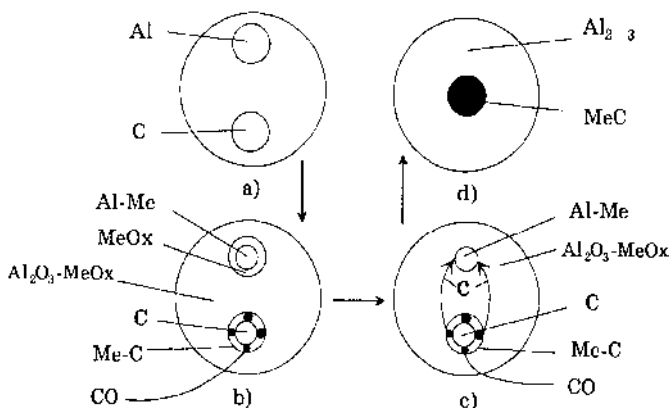


Рис. 50. Структурная схема химических превращений в элементарной ячейке в различные моменты времени

Горение

Связь линейной стационарной скорости горения (U_0) с размерами частиц алюминия (d_{Al}) и графита (d_{C}) для кинетического режима горения можно получить, решая систему уравнений, описывающую процесс горения, совместно с уравнением теплообмена частиц углерода с расплавом:

$$U_0^2 \approx \frac{1}{d_{\text{Al}}} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right), \quad (33)$$

где E – энергия активации химической реакции (1), T_m – температура горения, зависящая от d_{C} , R – газовая постоянная. Качественная зависимость T_m от d_{C} приведена на рис. 51. На рисунке можно выделить две области. В первой области частицы углерода

достаточно мелкие, активно участвуют в эндотермической реакции, оказывая конкуренцию алюминию в восстановлении исходного оксида. Во второй – крупные частицы углерода практически не участвуют в восстановлении исходного оксида, ведут себя в ведущей зоне как инертные, участвуя лишь в теплообмене и отнимая тепло на свой прогрев.

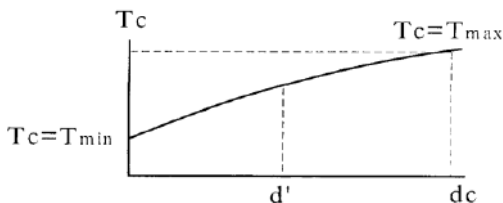


Рис. 51. Качественная зависимость температуры в ведущей зоне горения (T_c) от размера частиц углерода (d_c)

Проведенный анализ формул дает представление о механизме связи U_o с d_{Al} и d_c , полученной в экспериментах. Кроме того, из анализа следует, что оптимальным для получения однофазных карбидов является режим «отрыва», когда стадии (30) и (31) разведены в волне горения, а стадия (32) исключается. Для этого в исходной смеси необходимо выполнение соотношения $d_{Al} \ll d_c$. Целевые эксперименты, проведенные по методике вариации длительности стадий и соотношений d_{Al} и d_c , подтвердили этот вывод.

Анализ процессов горения систем с неполным восстановлением нестабильных оксидов, смесей с пространственно разделенными реагентами, а также влияния центробежного ускорения на процесс синтеза позволил создать элементарные модели, получить формулы, связывающие скорость с характеристиками горения, и объяснить экспериментальные результаты.

Контрольные вопросы

1. Приведите модели основных стадий СВС-металлургии.
2. Проанализируйте структурную схему химического превращения.
3. Проанализируйте структурную схему химического превращения в элементарной ячейке в различные моменты времени.
4. Приведите формулу линейной стационарной скорости горения (U_o).

9

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Одно из наиболее бурно развивающихся новых направлений в области синтеза материалов горением – это механическое активирование СВС-составов. Механическое активирование (или активация) горючих смесей представляет собой обработку в высокоскоростных планетарных шаровых мельницах, вибромельницах и других устройствах, в которых частицы смеси подвергаются механическому воздействию с силой, достаточной для раскалывания хрупких и пластической деформации вязких компонентов. Хрупкие реагенты размалываются до более мелких частиц, а пластичные реагенты (как правило, металлы) подвергаются многократному расплющиванию, образуя слоистые композиты, толщина слоев в которых уменьшается по мере возрастания продолжительности активации. Зачастую мелкие осколки хрупких компонентов смеси оказываются внутри частиц пластичных реагентов. При активации не только уменьшается размер реагентов, но и увеличивается площадь контакта между ними, происходит очистка поверхности контакта от оксидных пленок и других примесей, накапливаются дефекты кристаллической структуры, и все это приводит к возрастанию химической активности горючей смеси.

Механохимическая обработка является простым эффективным методом изменения физико-химических свойств и реакционной способности твердых тел и находит в последнее время все более широкое применение для модифицирования свойств различных материалов. Среди специальных приемов особо следует

выделить предварительное механическое активирование исходной реакционной шихты.

Механохимический синтез в условиях интенсивного механического активирования реакционной смеси широко применяют для получения различных соединений и материалов, в том числе с использованием метода СВС.

При совместной механической обработке нескольких компонентов смеси происходят деформационное перемешивание и механохимические реакции. Механический размол – производительный способ получения больших количеств нанопорошков различных материалов – металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. Также, приведена работа, в которой, используя механохимический способ было достигнуто формирование углеродных нанотрубок. В результате механического размола и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии реагентов, растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.

Механохимия – это область химии, изучающая химические и физико-химические изменения веществ во всех агрегатных состояниях под влиянием механической энергии. Механизмы механохимических реакций отличаются многостадийностью; их наиболее важные этапы следующие: начальная деформация кристаллической структуры реагентов, образование, накопление и взаимодействие точечных и линейных дефектов, измельчение вещества на отдельные агрегаты, образование метастабильных состояний в зоне контакта разных фаз, химическая гомогенизация и релаксация продуктов реакции до равновесного состояния.

Отличительной особенностью механохимических процессов являются высокая доза энергии, подводимая к обрабатываемому материалу за короткий промежуток времени. С помощью данной технологии можно получать тугоплавкие соединения, которые являются основой для получения конструкционной и инструментальной керамик, новых композиционных материалов, антикоррозионных и износостойких покрытий

Чисто физические процессы трения или измельчения, связанные с приложением механических сил, становятся причиной химических реакций или изменения реакционной способности

твердых веществ. Особый класс таких химических процессов был выделен В.Освальдом еще в 1887г., им же введен в литературу термин «механохимия». Если основная задача измельчения – получение максимальной поверхности порошка при минимальных затратах энергии, то задача активации – накопление энергии в кристаллах в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, которые позволили бы снизить энергию активации последующего химического превращения вещества или улучшили бы стерические условия для протекания процесса.

Суть механической активации (МА) заключается в том, что в условиях механической обработки происходят как уменьшение размера частиц и увеличение поверхности твердых реагентов, так и накопление дефектов в кристаллической решетке. Скорость твердофазных реакций, в которых один или несколько компонентов находятся в твердой фазе, определяется как величиной поверхности раздела реагирующих фаз, так и удельной реакционной способностью. Как следствие, после предварительной механической активации происходит ускорение химических реакций, кроме того наблюдается уменьшение начальной температуры твердофазных синтезов новых материалов.

Во многих обзорах и монографиях, известных на сегодняшний день, по механохимии дан подробный анализ исследований процесса измельчения твердых тел в его многоплановости проявления и многообразии физических и химических явлений, сопровождающих деформацию и разрушение. Как отмечалось в работах И.А. Хинта, сначала к механической активации разные исследователи относили различные явления: повышение скорости химических реакций, повышение каталитической активности, увеличение прочности и других характеристик у активированных материалов. Как показал накопленный опыт, во всех случаях механическая обработка приводит к значительному изменению структуры материала и изменению энергетического состояния вещества после его активации.

В последнем обзоре по механической активации твердых веществ обобщены результаты многолетних исследований по изучению природы механохимических процессов. Показано, что МА представляет собой совокупность явлений, заключающихся не только в количественном накоплении дефектов, но и приводящих

к коренному преобразованию структуры, сопровождающемуся существенным изменением состава и химических свойств. Из двух термодинамических параметров, реализующихся при воздействии мелющих тел на вещество, – температуры и давления, последнее играет решающую роль как причина активации. Учет межгранулярных взаимодействий при изучении влияния давления на смеси из твердых веществ, вступающих в твердофазную реакцию, важен. В работах Коматсу показано, что следует учитывать число и площадь контактов, поскольку именно они, а не соотношение площадей поверхности реагирующих частиц, определяют скорость твердофазной реакции, по крайней мере, в начале процесса. В некоторых случаях изменение скорости реакции и степени превращения под действием внешнего воздействия может рассматриваться как признак участия в процессе промежуточной газовой фазы. Результатом действия давления являются также изменения, которые происходят внутри самих твердых частиц.

Для измельчения и активации твердых тел находят применение аппараты различных конструкций, различающиеся видом механического воздействия на вещество: в одном случае это может быть раздавливание, в других – удар, раскалывание, истирание и т.д. В современных измельчителях обычно сочетаются два или более видов таких воздействий. Для хрупких материалов, как правило, преобладают раздавливающие и ударные воздействия, для мягких – истирание, для волокнистых материалов эффективны разрывающие усилия и т.д. Следует отметить, что и механика, и физика процессов, происходящих в таких аппаратах, до сих пор остаются предметом многочисленных исследований. В основу этих работ положены два основных принципа: импульсный характер процесса во времени – чередование процессов возникновения поля напряжения и его релаксации, и локальный характер механического воздействия на вещество при МА – поле напряжений возникает не во всем объеме твердой частицы, а на ее контакте с другой частицей или рабочим телом.

Если механически обрабатываемое вещество представляет одну фазу, то релаксация поля напряжений может происходить по разным каналам: выделение тепла, образование новой поверхности, образование различного рода дефектов кристаллов,

метастабильных полиморфных форм, аморфизация твердого вещества и химические превращения. Доля каждого канала зависит от условий нагружения (подведенной энергии, скорости нагружения), физических свойств твердого вещества, температуры обработки и т.д. Иногда канал релаксации может изменяться по ходу процесса. Так, например, увеличение скорости развития магистральной трещины при разрушении кристаллов солей кислородных кислот сопровождается сменой механизма их разложения в носке трещины – термическое разложение сменяется механохимическим. Изменение размеров частиц, подвергаемых механической обработке, сопровождается переходом от процесса измельчения к процессу пластической деформации. Факторы, оказывающие влияние на формирование поля напряжений и основные каналы, по которым происходит релаксация, приведены на рисунке 52. Левая часть схемы относится к процессам измельчения, процессы помещённые в правой части схемы обычно относят к механической активации.

Измельчение проводят с целью получения максимальной поверхности порошка при минимальных затратах энергии, а активацию с целью накопления энергии в виде дефектов или других изменений в твёрдом веществе, которые позволяют снизить энергию активации его последующего химического превращения или улучшить стерические условия протекания процесса.

Различают два случая механической активации. Первый – когда время механического воздействия и формирования поля напряжений и его релаксации больше, нежели время химической реакции. Такие процессы обычно принято называть механохимическими. И второй – когда, наоборот, время механического воздействия, формирования поля напряжений меньше, чем скорость химической реакции, или вообще когда эти два процесса разделены во времени.

Формы запасаения энергии при механической активации могут быть разными. Обычно все они сводятся к образованию в активируемых кристаллах дефектов. Часто результатом механической обработки является пластическая деформация и связанное с ней образование линейных дефектов – дислокаций, ионных и атомных вакансий, межузельных ионов. Кроме того, углы между связями могут изменяться, а также могут появляться оборванные

связи, которые в ковалентных кристаллах приводят к образованию свободных радикалов, а в молекулярных к аморфизации.

На примере диффузии атомов гелия в металлы и сплавы обнаружено, что захват и перенос атомов гелия в объем деформированных металлов происходит за счет динамического понижения химически возбужденных потенциальных барьеров на дефектных местах пластических сдвигов.



Рис. 52. Факторы, влияющие на формирование поля напряжений, и основные каналы релаксации напряжений

В работах новосибирских ученых приведены результаты исследования теплового взрыва смесей состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ после предварительной механической активации в планетарной шаровой мельнице. Установлено снижение температуры инициирования и эффективной энергии активации взаимодействия реагентов до аномально низких значений, что связано со структурными изменениями смеси. Определены режимы предварительной механической активации реакционной смеси и осуществления теплового взрыва, обеспечивающие твердофазный синтез монофазного интерметаллида Ni_3Al .

В динамике преобразования вещества под действием механического воздействия при активации роль свежееобразованной поверхности исключительно велика. Поверхность разрушения – это область активных центров, обусловленных разрывом связей и максимальной дефектностью вещества. Согласно волновой модели деформации и разрушения частиц при измельчении, на поверхности происходит разгрузка бегущей, “ударной” волны, в результате снижается плотность вещества, и происходит аморфизация поверхностного слоя. Разрыхленная поверхность активно взаимодействует с окружающей средой, например, поглощая пары воды и атмосферные газы

В процессе измельчения поверхность частиц постоянно находится в возбужденном высокоактивном состоянии. Исходя из представления об избыточной поверхностной энергии, П.Ю. Бутягиным была обоснована теория коротко живущих активных центров, возникающих в результате деформаций поверхностных зон разломов и трещин под действием механических нагрузок.

Приложение механического воздействия вызывает следующие физические явления:

- инициирует излучение электромагнитных волн в широком диапазоне, в том числе звуковых и световых;
- производит тепло, вызывающее разогрев измельчаемого материала;
- стимулирует эмиссию электронов и создает разность потенциалов;

- приводит к нарушению сплошности материала и увеличивает свободную поверхность вещества;

- вызывает упругие и пластические деформации. Релаксация деформаций и остаточных напряжений в твердых телах при высокой температуре протекает достаточно медленно, и, следовательно, вещество, подвергнутое действию механических сил, какое-то время обладает запасом «избыточной» энергии;

- искажает кристаллическую решетку минералов, является причиной возникновения точечных дефектов и линейных дислокаций, несущих соответствующий запас «избыточной» энергии;

- через нарушение сплошности измельчаемого материала приводит к разрыву химических связей вещества (механолиз, механокрекинг и т.п.). Образующиеся при этом некомпенсированные химические связи или свободные радикалы обладают запасом «избыточной» энергии;

- при тонком измельчении приводит, в конечном счете, к частицам такого размера, которые соизмеримы с параметрами кристаллической решетки. Дальнейшее диспергирование влечет за собой перестройку (изменение кристаллической решетки, аморфизацию) с соответствующим изменением всех термодинамических характеристик.

Изменение реакционной способности твердых материалов под влиянием механической активации является результатом всех перечисленных выше явлений.

Для измельчения и механической активации твердых тел используются аппараты, конструкция которых определяется видом механического воздействия на вещество: удар, раскалывание, истирание и т. д. Таких аппаратов множество, в зависимости от применения. Например, высокоэнергетическая планетарно-центробежная мельница (ПЦМ) «Пульверизетте 5» (рисунок 53) для сухого и мокрого помола. Вращающаяся платформа оснащена гнездами для двух размольных стаканов. Измельчаемый материал дробится и растирается измельчающими шарами в стаканах. На содержимое размольного стакана, состоящее из измельчаемой массы и мелющих шаров, действует как центробежная сила вращения стаканов вокруг собственной оси, так и центробежная

сила вращающегося опорного диска. Так как направление вращений размольных стаканов и опорного диска противоположны друг другу, центробежные силы действуют то в одинаковом, то в противоположных направлениях. При этом происходит процесс перекачивания мелющих шаров по внутренней крошке стакана (измельчение трением), а затем отрыв и свободное движение шаров и измельчаемого материала через размольный стакан с последующим ударом о противоположенную внутреннюю стенку (ударное воздействие). Благодаря результирующей центробежной силе мелющие шары достигают 40-кратного ускорения силы тяжести. Скорость вращения вращающегося опорного диска 380 об/мин. В ходе сверхтонкого измельчения происходит деформации и разрушение твердых тел, и накопление дефектов различного рода, образующиеся дефекты. Диспергирование и связанное с этим образование новой поверхности, является главными факторами, приводящими к изменению реакционной способности твердого тела.



Рис. 53. Планетарно-центробежная мельница

Подводя итоги данного раздела, можно констатировать, что практически все исследователи сходятся в том, что механическая

обработка снижает температуру воспламенения различных горючих систем, расширяет пределы горения, способствует более полному сгоранию, а в некоторых случаях приводит к росту скорости распространения волны горения.

Вопросы для контроля

1. Механохимический СВС.
2. В чем суть предварительной механической активации перед СВС?
3. Какие физические явления вызывает механическое воздействие?
4. Факторы, влияющие на формирование поля напряжений.
5. Как работает планетарно-центробежная мельница?

10

ВКЛАД КАЗАХСТАНСКИХ УЧЕНЫХ В СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ СВС-ТЕХНОЛОГИЙ

10.1. Огнеупорные семейства «Фурнон»

В Республике Казахстан работы по СВС были начаты под руководством Г.И. Ксандопуло с создания огнеупоров семейства «Фурнон». В настоящее время в Институте Проблем Горения успешно проводятся работы по получению различных композиционных материалов методом СВС.

Для удешевления продукции и расширения сырьевой базы технологии СВС в ИСМАН были начаты, а в Казахстане развиты исследования по применению минерального сырья (руд и промышленных отходов) в технологии СВС-огнеупоров. Применение природных и вторичных ресурсов (хромитовой руды, доломита, магнезита, отходов доменного и огнеупорного производства, окалины и т.п.) открывает перспективу получения недорогих огнеупорных материалов в больших количествах и их широкого применения в промышленности, где потребление различных огнеупоров составляет несколько миллионов тонн в год.

В Институте проблем горения Казахского национального университета им. аль-Фараби разработана целая серия огнеупорных СВС-материалов марки «Фурнон», которые могут применяться как:

1. Кладочные растворы (сварочный состав) для высокоогнеупорных и шамотных изделий.
2. Огнеупорный бетон (набивная масса).
3. Огнеупорная обмазка.

Несколько материалов основано на использовании хромитовой руды, в коммерческом концентрате которой содержится свы-

ше 50% масс. Cr_2O_3 и менее 5% масс. SiO_2 (большое содержание фазы SiO_2 нежелательно, так как ухудшается огнеупорность материала). Такие СВС-огнеупоры по своим показателям превосходят штатные высокоогнеупоры.

В качестве примера приведем состав соответствующего кладочного СВС-раствора (% масс.):

- хромитовый концентрат – 52,0;
- железная окалина – 25,0;
- алюминиевый порошок (ПА-4)–13,0;
- сернокислый магний ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)–10,0.

Хромитовый концентрат является основным окислителем в реакции СВС. Железная окалина выполняет роль энергетической добавки, обеспечивающей надежное прохождение синтеза по всему объему материала. Алюминиевый порошок выполняет роль восстановителя. Сернокислый магний является связующим компонентом, придающим кладочному раствору необходимую пластичность, а в процессе естественной сушки до проведения СВС, обеспечивающим всей конструкции футеровки печи необходимую строительную прочность.

Кладочный СВС-раствор готовится по следующей технологии. Компоненты сушат при температуре 400 °С в течение 2-х часов. Затем их измельчают в шаровой мельнице в течение 30 минут до фракции ≤ 100 мкм, причем остаток на сите 100 мкм не должен превышать 15%. В смеситель с принудительным перемешиванием в соответствии с рецептурой засыпается сернокислый магний и заливается водой до полного растворения при перемешивании. Затем засыпаются все остальные компоненты также в соответствии с рецептурой и перемешиваются до получения однородной пластичной массы консистенции густой сметаны в течение 40 – 60 минут. После этого кладочный раствор готов к употреблению в течение 3-х суток. Если он загустевает, то добавлением небольшого количества воды при перемешивании его приводят в работоспособное состояние.

Приготовленный кладочный СВС-раствор используется при кладке кирпичей в футеровке печи. Сложенная футеровка сначала сушится естественным образом. Затем начинается нагрев печи по стандартному режиму. При достижении температуры 800 –

950 °С происходит самовоспламенение и горение высушенного кладочного раствора с синтезом огнеупорного материала, который сваривает кирпичную кладку в монолит. Поскольку линейная скорость синтеза равна 2-3 мм/с, футеровка набирает необходимые параметры в течение 1 – 5 минут. Полученная футеровка имеет высокую термостойкость, шлакоустойчивость, теплоизоляционные свойства и удлинённый в 1,4 – 3 раза срок службы.

Эти огнеупоры сравнительно недороги и могут производиться в больших количествах, так как их изготовление основано на использовании минерального сырья (хромитовой руды, доломита, магнезита) и промышленных отходов (доменного и огнеупорного производства, окалины и т.п.).

СВС-огнеупоры марки «Фурнон» (первоначально они обозначались маркой «Термок») могут применяться в качестве:

- кладочных растворов (сварочных составов) для высокоогнеупорных и шамотных изделий;
- огнеупорные обмазки.

Эти огнеупорные материалы были испытаны на промышленных печах ряда предприятий и дали положительный. Огнеупоры «Фурнон-1, 2, 3, 4» разработаны на хромитовой основе и предназначены для работы в качестве огнеупорного бетона, набивной массы, кладочного раствора.

Огнеупорные бетоны «Фурнон» перспективны для снижения потребления высокоогнеупорных кирпичей и изделий. Это возможно за счет высокой прочности и высоких теплоизоляционных свойств этих СВС-материалов. Однако для этого надо организовать производство таких бетонов. Значительно проще организовать изготовление кладочного раствора. Поэтому кладочный (сварочный) раствор «Фурнон-3» более перспективен для применения. Он при кладке футеровки дает строительную прочность, а после сгорания (синтеза) сваривает кирпичи в монолит. Таким образом достигается значительное упрочнение огнеупорной конструкции (до 10 – 15 МПа при 1300 – 1700 °С) и увеличение срока ее службы в 1,8-2,0 раза. 1 тонна СВС-огнеупора сберегает 10 – 20 тонн высококачественного огнеупорного кирпича.

В целом все огнеупорные СВС-материалы семейства «Фурнон» представлены в таблице 11.

Таблица 11

Свойства и применение СВС–огнеупоров «Фурнон»

Огнеупорный материал	Термо-механические свойства		Область применения	Внедрены
	Огнеупорность, °С	$\sigma_{сж.}$, МПа		
Фурнон-1	1850	80 – 100	Набивная масса	Футеровка камер сгорания, сводов и арки электродуговых печей
Фурнон-2	1830	20	Обмазка	Футеровка пылеугольной форсунки
Фурнон-3	1800	50	Сварочный состав	Зоны вне контакта со сталью в металлургии, цементные печи и др.
Фурнон-4	1800	45	Бетон	Футеровка заслонок, порога, вельц-печи и др.
Фурнон-5	2000	35	Сварочный состав	Зоны контакта со сталью в печах, сталевыпускные желоба, ковш, рабочее пространство мартеновских печей
Фурнон-6	2100	35	—”—	—”—
Фурнон-7	1700	40	Сварочный состав	Для шамотных кирпичей
Фурнон-8	2100	20	Кирпич легко-весный	Тепло- и электроизоляция



Рис. 54. Фурнон для футеровки металлургических печей

Таблица 12

Результаты опытно–промышленного внедрения СВС-огнеупоров

Марка огнеупора	Место проведения промышленных испытаний	Срок службы при традиционной технологии	Срок службы при использовании технологии СВС	Увеличение срока службы, %	Экономический эффект
Фурнон-1	Алма-Атинский завод тяжелого машиностроения	30 – 34 суток	Стойкость свода увеличилась в 1,5 раза, стойкость арки и столбиков рабочего окна – в 2 раза	50 – 100%	Предварительный 30 тыс. руб.
Фурнон-2	Карагандацement	12 – 15 суток	Футеровка пылеугольной форсунки 60 – 64 суток	в 4 раза	Факт. годовая экономия 384 тыс. руб.
Фурнон-3	Карметкомбинат Карагандацement	160 сут. Ø3,6 м 60 сут. Ø7 м	346 сут. 120 сут.	Зона спекания в 2 раза	Ожидается 3 млн руб.
Фурнон-4	Карметкомбинат	4–5 суток (заслонка)	18 – 21 суток	в 3-4 раза	Факт. в 1987 г. 55 тыс. руб.
Фурнон-5	Карметкомбинат	80 – 100 плавов	220 – 240 сут.	в 2 раза	Ожидается в 1988 г. 8090 тыс. руб.
Фурнон-6	Карметкомбинат	Ковш (10 – 12 плавов)	14 плавов	25 – 30%	Не оценен

Вместе с тем огнеупорные материалы «Фурнон» на хромитовой основе оказались не универсальными по применению, например, в среде расплавленной стали и шлака они имеют низкую стойкость. Специально для зон контакта с расплавом шлака и стали разработаны «Фурнон-5» и «Фурнон-6» соответственно на доломитовой и магнезитовой основах. Эти материалы испытаны на желобах, участках мартеновских печей. Использование их для

шамотной кладки сталь-ковшей емкостью 5 т увеличило срок службы футеровки на 40%, а сталь-ковшей емкостью 300 т – на 20 – 30%. Показано, что стойкость футеровки сталь-ковшей лимитируется не стабильностью шва, а кирпича. Поэтому общая стойкость огнеупорной конструкции заметно возрастает, если использовать составы «Фурнон-5» и «Фурнон-6» как торкретмассу. Торкретирование стен перспективны не только для сталь-ковшей, но и для мартеновских печей и конверторов.

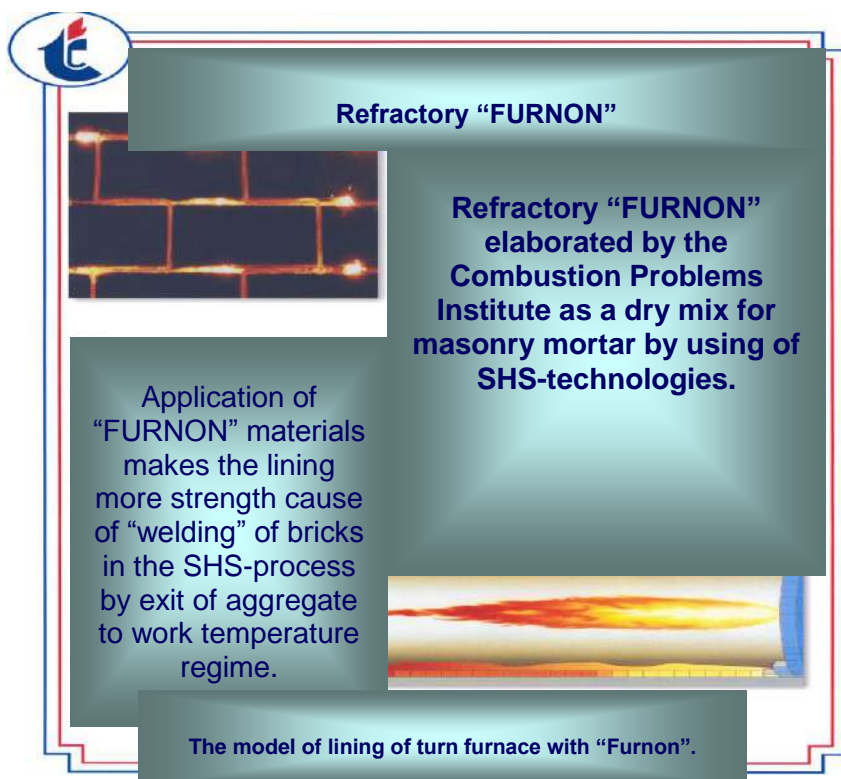


Рис. 55. Огнеупорный «Фурнон» создан в Институте проблем горения

Отметим высокотемпературный огнеупорный легковес «Фурнон-8» с плотностью 800 – 1500 кг/м³, открытый пористостью 56 – 88%, пределом прочности на сжатие 2,8 – 4,0 МПа и

коэффициентом теплопроводности $2 - 2,6 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Он может быть использован в качестве футеровки тепловых агрегатов с рабочей температурой до 2300°C при наличии агрессивной среды, а также как высокоогнеупорный теплоизоляционный материал в авиакосмической технике. СВС-процесс позволяет получать такой огнеупор в виде легких блоков-теплоизоляторов в одну стадию, сразу по месту расположения. По сравнению с огнеупорными жаропрочными кирпичами, традиционно получаемыми в результате длительного процесса отжига, компактирования и спекания, СВС-блоки существенно дешевле при более высоких эксплуатационных характеристиках.



а



б

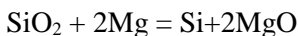
Рис. 56. Футеровка индукционной печи ИСТ-016

10.2. СВ-синтез наноразмерных материалов

В последние годы активно обсуждается вопрос о кремниевой промышленности и в Казахстане. Исходным сырьем для получения этого материала по традиционной технологии являются различные формы диоксида кремния (кварц, кварциты). Казахстан обладает громадными запасами различных видов кварцевого сырья. Кремний рассматривается как один из наиболее перспективных материалов XXI века.

Получение нанопорошка кремния, является важной задачей для различного рода применений, включая микроэлектронику,

солнечную энергетику и ракетные топлива. Сотрудниками Института проблем горения такой продукт был получен методом СВС, который является эффективной технологией получения различных материалов, отличающийся своей простотой и малыми энергозатратами. Показана принципиальная возможность получения чистого порошка кремния высокой удельной поверхностью, проведен сравнительный анализ продуктов полученных на основе трех различных видов оксида кремния. В основе метода лежит известный процесс магнийтермического восстановления оксида кремния, но проведенное в режиме самораспространяющейся реакции горения. В качестве исходного сырья использовался кварц казахстанского месторождения. Синтез проводился согласно следующей реакции:



В результате быстрого остывания микроструктура продукта представляет из себя мелкие (≤ 1 микрона) зерна MgO в матрице кремния. После химического удаления MgO получается очень пористый каркас кремния с характерным размером микроструктуры сравнимым с масштабом размера зерен кристаллов оксида магния.

Размер этих зерен определяется исключительно скоростью кристаллизации и температурными условиями в волне горения (скорее всего скоростью остывания продукта). Наблюдалась слабая зависимость микроструктуры синтезированного кремния от размера SiO_2 .

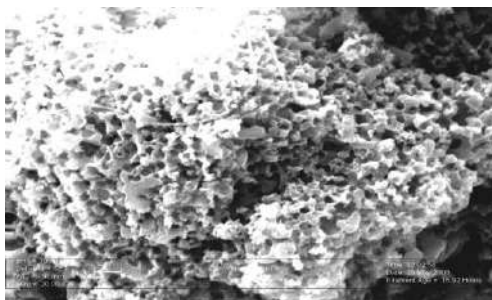


Рис. 57. Частицы синтезированного кремния

Химическая обработка в концентрированной соляной кислоте при нормальных условиях в течение трех часов дает возможность получить чистый продукт (спектр – РФА представлен на рисунке 58).

Углеродсодержащие материалы занимают совершенно особое положение среди других огнеупорных изделий благодаря своим исключительным свойствам. Они намного превышают качества всех остальных огнеупорных материалов по огнеупорности и точке размягчения. Кроме того, следует отметить и чрезвычайно высокую несмачиваемость расплавами и весьма высокую стойкость к воздействию шлаков. При этом эти материалы отличаются высокой прочностью в холодном и горячем состоянии и, как правило, высокой стойкостью против эрозии и абразивного воздействия

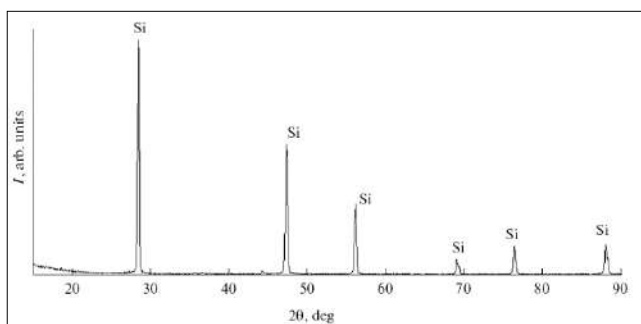


Рис. 58. спектр РФА кремния, синтезированного в режиме горения после химической обработки

10.3. СВС композиционных систем на основе термически зауглероженного диоксида кремния

Активированный в течение 5, 10, 15, 20 минут кварц и для сравнения аморфный диоксид кремния термически зауглероживали в токе углеводородов по методике, разработанной сотрудниками ИПГ, описанной выше. О степени зауглероживания судили по количеству углерода, определенного в образцах абсорбционно-весовым методом. Было установлено, что предва-

рительно механоактивированный кварц зауглероживается в большей степени (8 масс. %), чем аморфный диоксид кремния (6,5 масс. %), что, вероятно, связано с дефектностью структуры активированного кварца, а также с наличием включений железа, поступающего со стенок стального сосуда и размалывающих шаров при механической обработке абразивного кварцевого порошка в планетарно-центробежной мельнице, что показано методом РФА (таблица 13). Исследование проб, взятых со стенок кварцевого реактора показали, что, действительно, соединения железа в большем количестве оседают на стенках кварцевого реактора, а также содержатся в объеме зауглероженного образца в самом реакторе.

Таблица 13

Результаты полуколичественного анализа образцов

Образцы	τ , актив	Кварц, %	Цементит, %	Fe, %	Кварц L, Å
SiO ₂	10	97.9	1.2	0.9	730
SiO ₂ (со стенок реактора)	10	99.1	0.5	0.3	720
SiO ₂	15	98.2	1.3	0.5	675
SiO ₂ (со стенок реактора)	15	98.0	1.4	0.6	714
SiO ₂	20	97.9	1.3	0.8	660
SiO ₂ (со стенок реактора)	20	97.9	1.1	1.0	640
SiO ₂ (кварц)	неакт.	100	-	-	750
SiO ₂ (аморфный)	20	РАФ	-	-	-

Из таблицы 13 видно, что во всех активированных образцах кварца присутствуют железо, цементит, а в неактивированном кварце и активированном аморфном диоксиде кремния соединений железа не обнаружено. Следует отметить, что размер кристаллитов кварца при активации уменьшается (таблица 13).

Как показали электронно-микроскопические исследования (рисунок 59) отличительной чертой процесса зауглероживания

механоактивированного кварца оказалось образование различного вида петельчатых волокнистых структур углерода с множеством включений.

Наблюдается большое количество металлсодержащих частиц, закапсулированных в углеродную оболочку.

Часто углеродные частицы собраны в агрегаты (рисунок 59 г-е). На поверхности диоксида кремния образуются жесткие каркасные углеродные структуры, положительно влияющие на свойства синтезируемых на основе модифицированных шихтовых смесей СВС-материалов.

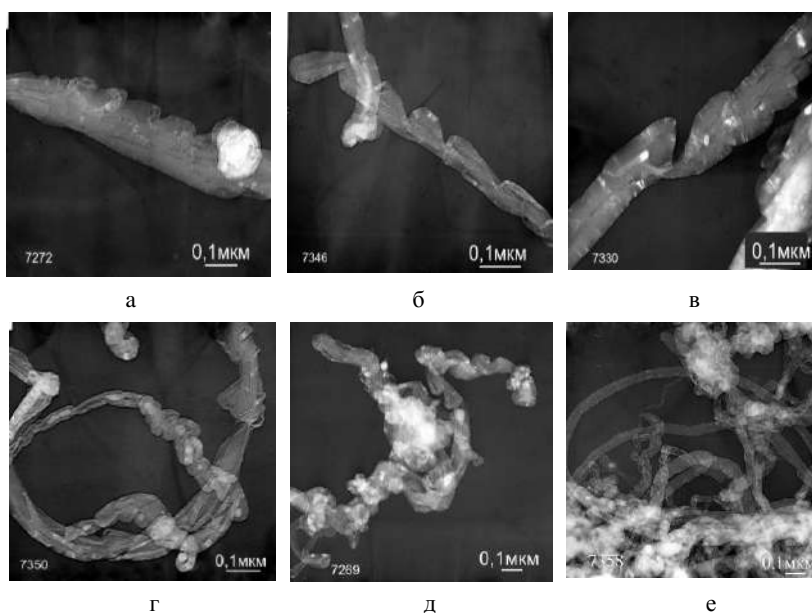


Рис. 59. Электронно-микроскопические снимки углеродных nano-частиц, полученных зауглероживанием кварца после МА

Полученные наночастицы можно условно разделить на 2 разновидности. Первая разновидность – крупные частицы – ленты (рисунок 60а), обычно имеют огранку. Их размеры составляют: в длину до 1 мкм, в ширину около 80 нм и в толщину около 10 нм. Часто они свёрнуты в округлые образования – «графитовые ро-

зы» (рисунок 60а). Частицы – ленты могут расщепляться на: отдельные плоскости, петельчатые структуры (рисунок 60в) и слои – ступеньки (рисунок 60г), толщина ступенек от 2 до 10 нм.

На рисунке 60 показана стадийность формирования таких частиц: а – сворачивание ленточной частицы и образование петельчатых структур на ее грани, б – образование ступеней на поверхности частицы, в – частица, образованная серией многослойных петель; г – вскрытие металлосодержащей многослойной углеродной «почки».

Вторая разновидность – мелкие ленты, свёрнутые в петли. Толщина слоя, образующего петлю составляет 1,3 нм. Петли обычно состоят из двух слоёв (около 5 – 8 нм), реже встречаются упаковки, состоящие из трёх слоёв и более. Началом роста последующего звена могут служить как металлические частицы в канале трубки, так и дефекты в ее многослойной стенке.

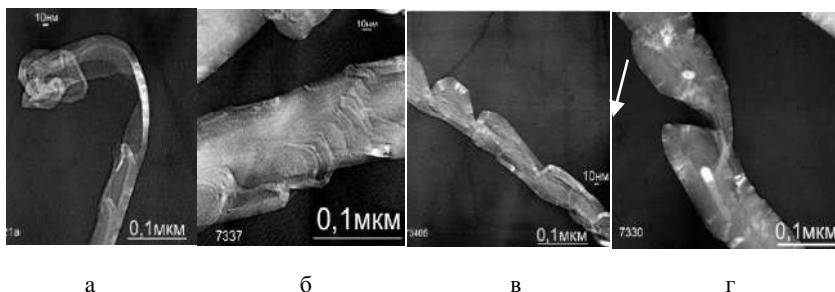


Рис. 60. Электронно-микроскопические снимки поверхностей наночастиц

Все особенности структуры модифицированного при МА и зауглероженного диоксида кремния ответственны за специфику последующего взаимодействия частиц SiO_2 с алюминием в процессе СВ-синтеза. В результате предварительного термического зауглероживания кварца получена активная форма углеродной добавки, равномерно распределяющаяся по объему шихтовой СВС-смеси. Использование предварительно активированного с последующим термическим зауглероживанием кварца при СВ-синтезе систем (SiO_2 – Al) показало, что максимальная температура горения составляет 1430 °С (рисунок 61).

Температура алюмотермического горения в тех же условиях зауглероженного аморфного диоксида кремния ниже, период индукции больше.

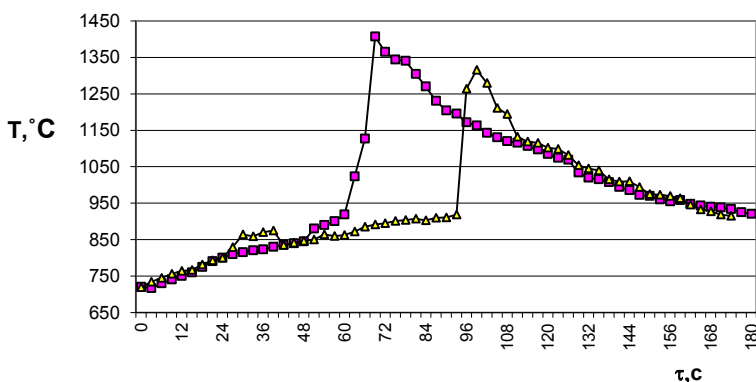


Рис. 61. Термограмма процесса горения для зауглероженных систем $\text{SiO}_2\text{-Al}$

СВ-синтез на предварительно активированном термически зауглероженном кварце показал образование значительного количества SiC (таблица). При этом количество SiC в продуктах горения увеличивается в 2 раза.

Таблица 14

Результаты РФА продуктов СВС на основе механоактивированного зауглероженного диоксида кремния

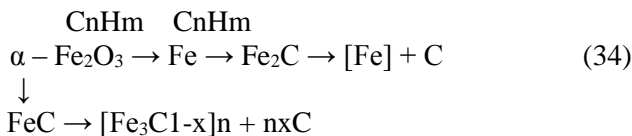
№	τ , МА	Содержание, %								
		SiO_2	Al	Si	Al_2O_3	мул-лит	FeSi_2	SiC	AlN	Кристаллит
1	20	1,2	-	7,6	50,2	10,0	1,0	22,0	2,0	6,0
2	15	1,5	-	13,5	51,2	8,6	1,2	17,6	1,6	4,8
3	10	2,4	-	8,1	45,2	12,4	1,2	15,5	-	15,2
4	-	9,3	-	18,0	44,4	2,5	-	11,0	2,1	12,7
5	20	9,9	34,3	11,9	3,5	-	-	-	-	40,4
5 – аморфный диоксид кремния.										

Из таблицы 14 видно, что предварительно активированный в течение 20 минут аморфный диоксид кремния при алюмотермическом горении переходит в основном в кристаллит, алюминий

практически не участвует в реакциях, часть его окисляется до корунда, кремний, очевидно, восстанавливается углеродом, образующимся при зауглероживании аморфного SiO_2 . На основании этого можно сделать вывод, что при зауглероживании активированного аморфного диоксида кремния в токе пропана, на его поверхность осаждается сажа (6,5 масс.%), в то время как на поверхности механоактивированного кварца формируются углеродные нанотрубки. Из таблицы 14 также следует, что в процессе МА «натир» железа не наблюдается для неактивированного кварца и аморфного диоксида кремния.

Следовательно, в формировании углеродных нанотрубок важна роль включений железа. Это подтверждается результатами работы других авторов которые в температурном диапазоне от 1073 до 1173 К при совместном пиролизе C_3H_8 и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ наблюдали образование углеродных наноструктур с включениями железа, нановолокон и частиц в углеродной оболочке. При этих температурах средняя длина углеродных трубок и волокон составила $5.2 \cdot 10^3$ нм, а средний диаметр – 30 нм. Предложен следующий механизм образования углеродных наноструктур: при сравнительно низких температурах происходит разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с образованием первичных частиц железа. Дальнейшая коагуляция частиц приводит к образованию агрегатов железа. Далее в высокотемпературной зоне происходит гетерогенное разложение пропана и промежуточных продуктов его распада на поверхности агрегатов железа. В результате образуются сложные аэрозольные частицы, состоящие из агрегатов железа в центре и углеродной оболочки снаружи. Предполагается, что углеродные зародыши образуются в микрополостях, созданных первичными частицами железа. В большинстве случаев нанотрубки и нановолокна завершались с обоих концов частицами железа в углеродной оболочке.

Р.А. Буяновым обнаружены новые каталитические системы, состоящие из металла и нитевидного углерода, формирующиеся при разложении углеводородов на металлах подгруппы железа. Им предложен карбидный механизм образования углеродистых отложений на дисперсных частицах металлов, который можно описать общей схемой:



Образование углеродных нанопетель в наших экспериментах, очевидно, можно также описать карбидным механизмом: определяющую роль в формировании углеродных трубок играют частицы железа, «намолотые» кварцем при механической активации до термического зауглероживания.

Прочностные характеристики материала обусловлены как фазовым составом конечных продуктов, так и особенностью структурных элементов синтезированного материала (рис. 62).

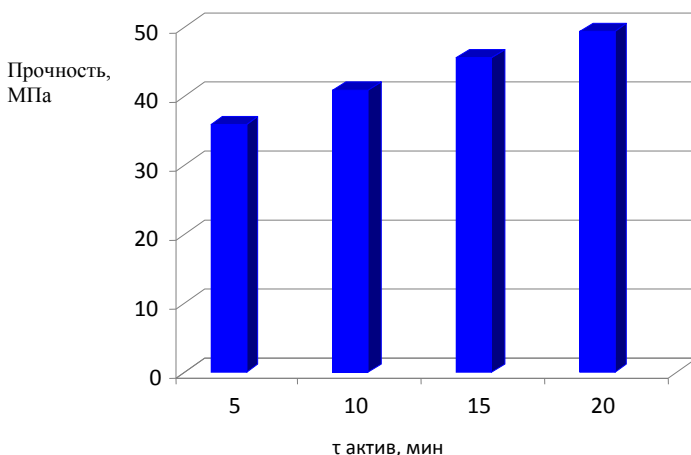


Рис. 62. Зависимость прочности на сжатие образцов после СВ-синтеза зауглероженного диоксида кремния от времени активации

Из рисунка 62 можно заключить, что чем больше время активации, тем выше прочность полученных композитов, что можно объяснить наличием углеродных нанотрубок и увеличением содержания карбидной фазы в термически зауглероженных системах на основе механоактивированного кварца.

На рисунке 63 представлен электронно-микроскопический снимок конечного продукта, откуда видно, что полученный мате-

риал обладает пористостью, но при этом имеет прочную каркасную структуру.

Поверхность некоторых пор имеет оплавленные края. По объему образца наблюдается равномерное распределение некоторой игольчатой фазы, которая является, очевидно, карбидной обеспечивающей высокую прочность материала.

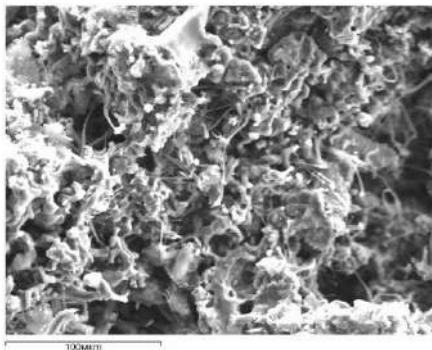


Рис. 63. Электронно-микроскопический снимок синтезированного образца

По ГОСТу 4069-69 определена огнеупорность полученных композиционных материалов. На рисунке 64 представлены фотографии образцов, проявивших устойчивость к высокой температуре до 1800 – 2000 °С.



Рис. 64. Определение огнеупорности композиционных материалов

Таким образом, при термическом зауглероживании механоактивированного кварца катализатором образования углеродных нанотрубок являются частицы железа, попавшие в кварц при активации в стальной мельнице. При последующем СВ-синтезе благодаря этому увеличивается содержание высокотемпературных фаз, в частности, карбида кремния. Полученный материал обладает высокой прочностью на сжатие (36 – 50 МПа) и высокой огнеупорностью до 2000 °С.

Разработаны огнеупорные СВС – углеродсодержащие многокомпонентные композиционные материалы в системе $\text{SiO}_2\text{-Al-C}$. Показана возможность использования доступных углеродсодержащих добавок: карбонизованной рисовой шелухи, шунгита и отходов электродного графита, как источника углерода в данной системе. Методом РФА в продуктах СВС установлено присутствие высокотемпературных фаз – карбида кремния, муллита, корунда и нитрида алюминия.

Впервые обнаружено, что при термическом зауглероживании предварительно механоактивированного кварца образуется новый углеродных нанотрубок – наноразмерные петли, которые при последующем СВ-синтезе упрочняют полученный композиционный материал и повышают его огнеупорность до 2000 °С. Установлено, что образованию наноразмерных частиц при зауглероживании способствуют железосодержащие включения со стенок и шаров стального сосуда планетарно-центробежной мельницы.

Таким образом, сотрудниками Института проблем горения (Абдулкаримова Р.Г. с соавторами) впервые обнаружено, что при термическом зауглероживании предварительно механоактивированного кварца образуется новый вид углеродных нанотрубок – наноразмерные петли, которые при последующем СВ-синтезе упрочняют полученный композиционный материал и повышают его огнеупорность до 2000 °С. Установлено, что образованию наноразмерных частиц при зауглероживании способствуют железосодержащие включения со стенок и шаров стального сосуда планетарно-центробежной мельницы.

10.4. СВС керамических материалов на основе боридов

Бориды переходных металлов (например, титана и хрома) обладают уникальным комплексом физико-химических свойств (высокой твердостью, жаростойкостью, жаропрочностью, высокой электро- и теплопроводностью, стойкостью к действию расплавленных металлов в сочетании с низким удельным весом, коррозионной, радиационной устойчивостью, износостойкостью) и находят широкое применение в качестве наиболее перспективных материалов во многих областях техники, машиностроения, электроники, энергетики. Однако сильные ковалентные связи, присущие фазам диборидов переходных металлов, приводят к низкой пластичности и невысокой прочности на изгиб и разрыв, что в значительной степени ограничивает область применения их в чистом виде. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется технологии получения композиционных материалов на основе боридов переходных металлов в сочетании с более пластичными материалами, выполняющими роль связки.

Так, в результате исследований сотрудниками лаборатории СВС-новых материалов Института проблем горения установлены основные закономерности алюмо- и магниетермического горения борсодержащих систем, особенности фазовых и структурных превращений в волне горения, определяющих, в конечном счете, свойства синтезируемых материалов.

Образование нитевидных кристаллов Al_2O_3 обнаружено, например, при СВ-синтезе в системе $\text{Al-B}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (рисунок 65).

Из рисунка 65 видно, что нитевидные кристаллы имеют различные размеры и формы. Волокна имеют прямую, скрученную и волнистую формы (рисунок 65, б, в, г, д). На рисунке 65е изображены нитевидные кристаллы, имеющие разветвленную структуру. Полученные результаты показывают образование волокон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ длиной около $l = 10\text{--}25$ мкм и диаметром $d = 200\text{--}500$ нм.

Различные значения диаметра волокон следуют, очевидно, из самотурбулентности системы, а именно роста температуры, диффузии, химической реакции, неровности между границей раздела жидкой и твердой фазами. Алюминий, может служить концентратором роста нитевидных кристаллов, который осуществляет

ся по механизму ПЖК. Образование нитевидных волокон также наблюдалось И.П. Боровинской с сотрудниками в СВС-реакторах при работе пилотной установки по производству тугоплавких порошков. Образование волокон связывали с газофазными реакциями, протекающими при частичной газификации реагентов.

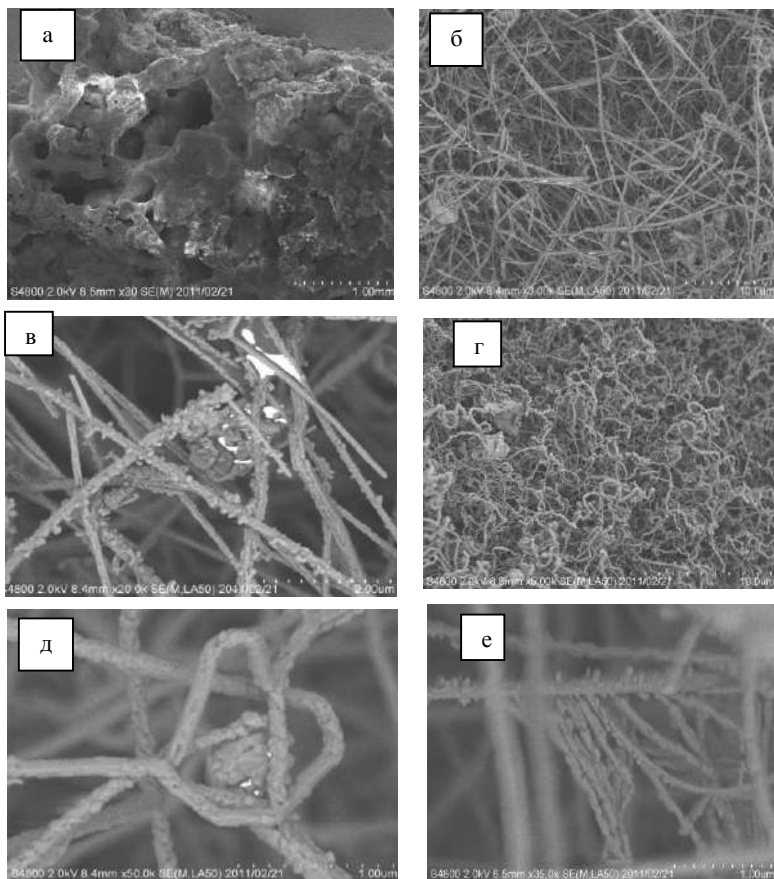


Рис. 65. Микроструктура продуктов смеси $\text{Sr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$:

(а) – общий снимок поверхности конечных продуктов, (б) – нитевидные кристаллы (усы) из оксида алюминия, в, г, д – прямая, волнистая и скрученная формы нитевидных кристаллов, е – разветвление не-скольких кристаллов

По данным рентгенофазового анализа РФА были получены продукты с содержанием основных фаз борида хрома и оксида алюминия. Кроме того, в продуктах СВС присутствует фаза нитрида алюминия, образовавшаяся, вероятно, в результате взаимодействия алюминия с азотом воздуха. Рентгенофазовый анализ синтезированного продукта приведен на рисунке 66.

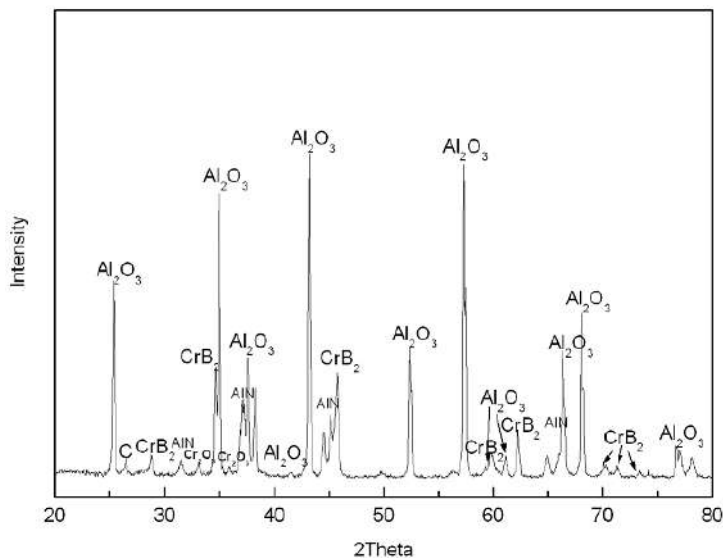


Рис. 66. Рентгенофазовый анализ СВС-продукта для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$

Сегодня Институт проблем горения является единственным в нашей стране научно-исследовательским учреждением по выполнению программ фундаментальных исследований и целевых научно-технических программ в области проблем, связанных с переработкой углеводородного и минерального сырья на основе применения технологических процессов горения, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, плазмохимии и механохимии.

В рамках данного учебного пособия невозможно описать все достижения в области СВС казахстанских ученых. Вклад ученых

Республики Казахстан в становление и развитие СВС-технологий очевиден и признан во всем мире.

Вопросы для контроля

1. Применение процессов и продуктов СВС в современной технике.
2. Развитие разработок в области СВС-огнеупоров в Институте проблем горения. Огнеупорные СВС-мертели «ФУРНОН.
3. Вклад казахстанских ученых в становление и развитие свс-технологий.
4. СВ-синтез наноразмерных материалов.
5. Исследования казахстанских ученых в области новейших технологий СВС.

11

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СВС-ТЕХНОЛОГИЙ

11.1. Органический самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Органический самораспространяющийся высокотемпературный синтез (органический СВС, ОСВС; англ. Organic self-propagating high temperature synthesis, OSHS) – автоволновой режим экзотермического органического синтеза в твердофазных дисперсных (порошкообразных) перемешанных смесях, содержащих органические соединения. По формальным признакам относится к твердофазному горению. Длющиеся уже несколько лет исследования органического СВС (ОСВС) вызвали вполне понятную необходимость осознания и формулировки его концепции. Годом ее основания является, по-видимому, 1986, когда под впечатлением обстоятельного обзора А.Г. Мержанова автором целенаправленно велся поиск примеров органических реакций, которые можно было бы организовать в режиме СВС. К тому же периоду времени относится получение первой авторской справки по ОСВС из ВНИИ ГПЭ (Институт государственной патентной экспертизы).

Уверенность в успехе поиска подкреплялась осознанием того, что теория СВС не накладывает никаких ограничений на природу реагентов и продуктов, а уже сложившаяся научная идеология СВС может существенно ускорить разрешение проблем ОСВС.

ОСВС реализуется после локального инициирования (обычно – точечного нагрева) экзотермической реакции в каком-нибудь участке смеси. Далее, по законам горения очаг реакции уве-

личивается, распространяясь в остальные участки смеси и охватывая её целиком. Формирование целевого продукта, установление его конечного фазового и химического состава завершается во время или после остывания смеси.

Применяется для синтеза конденсированных полезных органических веществ разных классов, создания материалов и изделий, а также в технических устройствах и процессах. Является объектом исследования химии органического твердого тела. Предложен в 1986 г., впервые публично доложен в 1988 г. Как самостоятельный термин впервые употребляется в опубликованном кратком обзоре А.Г. Мержанова об ОСВС (см. монографию).

ОСВС исторически возник и методологически выступает как применение известного метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) неорганических продуктов в целях получения именно органических веществ.

От процессов СВС в неорганических системах в основном отличаются относительно низкими максимальными температурами во фронте волны синтеза ($70 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, против $1600 - 4100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Причиной этого является преобладание молекулярных кристаллов с относительно небольшой энергией связи в твердых органических веществах.

Поэтому процессы ОСВС не сопровождаются свечением и наблюдаются в отраженном свете. Это позволило впервые привлечь для *in situ* исследования волновых экзотермических процессов такие физико-химические методы исследования, как ЭПР, вычислительную ИК-термографию, оптическую спектроскопию в диффузно-рассеянном свете и др., существенно упростило технологическую аппаратуру и технику эксперимента, облегчило физическое и математическое моделирование.

Из числа других особенностей ОСВС следует отметить более широкий диапазон дисперсности порошков (за счет более крупных фракций), более низкие температуры и теплоты инициирования, низкие тепловые эффекты и энергии активации.

В отличие от пиротехнических процессов, относятся к низкоэнергетическим системам и, как правило, не сопровождаются термолизом и значимым газовыделением, поэтому приводят к получению полезных конденсированных органических продуктов разной химической природы.

В сравнении с известными методами спекания не нуждаются в громоздких печах, терморегулирующих и перемешивающих устройствах, являясь энергосберегающим методом.

От традиционных методов органического синтеза отличаются полным или частичным исключением растворителей из технологических схем («сухой синтез»), а также простотой и быстротой («клик-синтез»). Поэтому продукты ОСВС, как правило, более чистые, поскольку не содержат следов растворителя и побочных продуктов, обусловленных его наличием, а технологии – менее токсичные и взрыво- и пожароопасные.

Названные особенности в конечном итоге обуславливают дешевизну продуктов синтеза, экологическую предпочтительность и безопасность метода, и позволяют рекомендовать его как эффективный способ органического синтеза, в том числе в экстремальных условиях, когда растворители или недоступны, или нежелательны (космические и полярные станции и т. д.)

Механизм ОСВС имеет ряд отличительных особенностей, обусловленных как природой органических твердых тел и их реакций, так и физико-химическими характеристиками самого процесса.

В большинстве исследованных систем макромеханизм ОСВС включает в себя следующие стадии: 1) незначительное (~ 5 %) реагирование смешиваемых порошков по поверхности контакта частиц при комнатной температуре; 2) плавление легкоплавкого компонента в зоне инициирования реакции, далее выполняющего роль нагретого растворителя; 3) капиллярное растекание расплава в пористой пространственной матрице, образованной частицами тугоплавкого реагента; 4) экзотермическое химическое взаимодействие, сопровождающееся фазовыми переходами как реагентов, так и продуктов реакции; 5) формирование микроструктуры твердофазных продуктов реакции; 6) формирование макроструктуры всей массы прореагировавшего образца.

Процесс ОСВС сопровождается излучением акустических волн (акустическая эмиссия), несущих информацию о движении реакционной среды (образование трещин, пор, пузырьков и др.) и, следовательно – структуре конечного продукта, что положено в основу акустического метода исследования механизма ОСВС и его продуктов.

Механизм массопереноса реагентов при ОСВС разный на разных стадиях реакции и в разных частях реагирующей смеси. В областях с температурой, ниже температуры плавления реагентов, преобладают твердо- и газофазная диффузия; при температуре плавления и выше – жидкофазная.

Молекулярные механизмы при ОСВС отличаются большим разнообразием, характерным для органических реакций. Так, наблюдались механизмы, неизвестные в неорганических системах, например, – переноса протона (реакции кислота-основание), радикального замещения (галогенирование), электрофильного замещения (Реакция Фриделя-Крафтса) и др..

В число продуктов ОСВС входят как низкомолекулярные соединения разных химических классов (органические соли, окси- и галогенпроизводные и др.), так и полимеры. В последнем случае за такими процессами исторически закрепился термин «фронтальная полимеризация», первоначально примененный для жидкофазных систем, более близких к периодической реакции Белоусова.

Полезными продуктами, полученными к настоящему времени методом ОСВС, являются органические соли пиперазина (антигельминты), орто-карбоксибензоилферроцен и его соли (лекарственный препарат «ферроцерон», используемый при железодефицитной анемии), галогенпроизводные карбоновых кислот (моно- и диброммалоновая кислота) и др.. Список этих продуктов пополняется.

Продукты ОСВС обычно обладают большей чистотой в сравнении с веществами, полученными методами традиционной органической химии, т.к. в методиках синтеза растворители не используются или применяются ограничено. Поэтому в качестве нежелательных примесей не содержатся как растворители, так и побочные продукты, образовавшиеся из них или с их участием. Кроме того, при ОСВС также проявляется эффект самоочистки продукта ОСВС вследствие термодесорбции летучих примесей во время синтеза.

Особые условия тепло- массопереноса при ОСВС приводят к получению продуктов, имеющих уникальную микроструктуру, что особенно актуально при синтезе твердофазных лекарственных препаратов, для которых важна связь «структура-свойство».

Системы СВС традиционно используются в качестве рабочего тела в автономных источниках тепла (химическая печька). Органические системы перекрывают низкотемпературный диапазон (70 – 300 °C).

Как технологический прием может быть использован для окрашивания и текстурирования поверхности разных полимеров (см. рисунок).

В некоторых случаях при ОСВС реализуется режим естественной радиальной усадки продуктов, создающий возможность получения полых композитов и изделий из органических материалов (трубы, стаканы и др.) в одну технологическую стадию без применения специальных формующих устройств (см. рисунок).

Было показано, что если из реагентов, удовлетворяющих априорно сформулированным критериям – твердофазность, экзотермичность взаимодействия, термоустойчивость продуктов – приготовить стехиометрическую смесь, далее, в точности по аналогии с методом СВС компактировать ее, подвести к ней небольшой локальный импульс тепла, то возникает экзотермическая волна синтеза, по прохождении которой в смеси с хорошим выходом определяются ценные органические вещества. Последним обстоятельством ОСВС выгодно отличается от давно известных процессов горения и разложения органических смесей, подробно исследуемых наукой пиротехникой.

Прецедент ОСВС был создан на примере синтеза хингидрона и хинона окислением гидрохинона неорганическим окислителем – броматом калия. Последний позже, для «чистоты эксперимента», был заменен на органический окислитель – хлорамин Б. Дальнейший поиск примеров ОСВС проводился в таких традиционно экзотермических классах органических реакций, как окисление, галогенирование, протонирование и др. Были спрогнозированы режимы ОСВС в ~ 200 системах, организованы автоволновые режимы в ~ 40 случаях, подробно исследованы более 10 систем. В числе синтезированных веществ были галогенкарбоновые кислоты, замещенные 8-оксихинолина, производные трифенилфосфина и др.

Поиск понимания у профессиональных химиков-органиков привел к исследованию систем, подсказанных заинтересованны-

ми соавторами. Так в числе полезных продуктов ОСВС оказался о-карбоксибензоилферроцен, использующийся под торговым названием «ферроцерон» в качестве лекарства для лечения дефицита железа в организме человека. Другой пример – синтез трифенил-N-(фенилсульфоил)-фосфинимина – показывал потенциальную возможность применения ОСВС для получения гербицидов. Один из примеров – синтез малоната пиперазина – был выбран в качестве модельного, т. к. представлял собой одностадийную реакцию присоединения, протекающую полностью без образования побочных продуктов. Он был наиболее полно исследован во всевозможных его аспектах.

Подводя итоги, можно утверждать, что положено начало новому научному направлению – органическому СВС, имеющему хорошие перспективы как прикладного, так и фундаментального характера. Для их достижения необходимо расширение базы экспериментальных данных посредством поиска и исследования новых органических систем, в которых возможен режим СВС.

11.2. СВС в растве *Solution combustion*

Горение реакционных сред, созданных растворением исходно твердофазных химических компонентов в жидких средах, так называемое горение растворов (ГР), или *Solution combustion*, является новым методом синтеза наноматериалов. Состав растворов определяется в соответствии с основным принципом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а именно: количество тепла, выделяемое в ходе процесса, должно быть достаточным для самоподдерживающегося распространения химической реакции. Основное различие между ГР и “классическим” СВС определяется микроструктурой исходной реакционной среды. Его преимуществами являются: возможность смешивания реагентов на молекулярном уровне (в обычных СВС системах размеры твердофазных частиц составляют 1–100 мкм); отсутствие спекания кристаллитов твердой фазы, благодаря наличию большого количества газообразных продуктов; кратковременная продолжительность и низкая температура синтеза, за счет наличия компонентов, обеспечивающих необходимое количест-

во энергии, достаточной для самоподдерживающегося распространения химической реакции. Это облегчает задачу синтеза наноматериалов при высоких температурах волны горения. Несмотря на то, что методом ГР уже синтезировано большое количество соединений (в основном оксидов), механизм горения, структура реакционной волны и динамика фазообразования в этом процессе мало изучены.

В системах, когда единственным твердофазным продуктом реакции является оксид металла, наличие большого количества газообразных продуктов, образовавшихся из раствора, препятствует спеканию кристаллитов твердой фазы. Эти особенности позволили методом ГР синтезировать очень большое количество различных оксидов с высокой удельной поверхностью и наноразмерными частицами. Недавно появились работы, в которых метод ГР предлагается для получения чистых металлов, что позволяет значительно расширить спектр продуктов горения растворов.

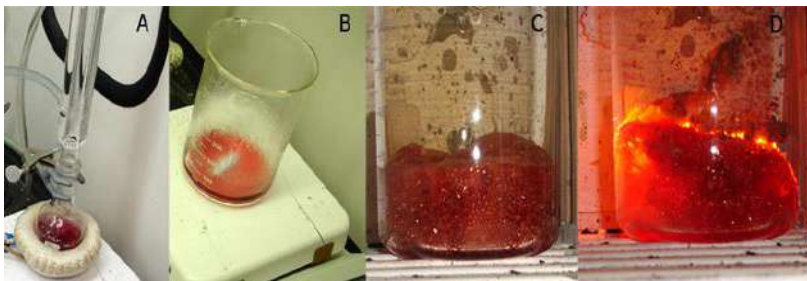


Рис. 67. $\text{Me}^n(\text{NO}_3)_n + (n \cdot f) \text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H} + n \cdot (f-1) \text{O}_2 \Rightarrow \text{MeO}_{n/2}(\text{s}) + (n \cdot f) \text{CO}_2(\text{g}) + f \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + n \cdot (f+1)/2 \text{N}_2(\text{g})$

Сейчас ученые активно изучают альтернативный способ синтеза наноматериалов – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в растворах, или «горение растворов». В основе процесса – самоподдерживающаяся экзотермическая (то есть с выделением тепла, горение) реакция взаимодействия компонентов на основе систем, содержащих окислитель (нитрат металла) и восстановитель (растворимые в воде линейные и циклические органические амины, кислоты и аминокислоты).

Химическая реакция интенсивно распространяется в растворе. По мере того как она угасает, формируются конечные продукты. В растворах исходные реагенты смешаны на молекулярном уровне, а выделение большого количества газов при взаимодействии реагентов в волне горения облегчает формирование нанопорошков.

Процессы горения и синтеза материалов – уже давно объект пристального внимания ученых. В XIX веке русский физик и химик Николай Бекетов установил, что если смешать оксиды некоторых металлов с алюминием и нагреть полученную смесь в печи, то произойдет химическая реакция, в результате которой выплавляется чистый металл. В 1898 году немецкий инженер-металлург Ганс Гольдшмидт изобрел промышленный способ выплавки металлов из их оксидов с помощью алюминия как восстановителя. В начале XX века его метод стал применяться для сварки железнодорожных рельс, а позднее нашел применение в военной промышленности».

С 80-х годов XX века это направление активно развивается во многих странах. В 90-х годах в Индии была открыта новая разновидность процесса СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез в растворах. Изучив работы советских ученых, группа под руководством профессора Кашинатха Патила начала смешивать растворимые компоненты в водном растворе. За основу они взяли нитрат металла, добавили органическое горючее (глицин, сахарозу, лимонную кислоту или мочевины) и запустили реакцию. Ученые исследовали огромное количество продуктов горения, сейчас для получения нанопорошков с однородными частицами они добавляют в исходную смесь нитратов экстракты из листьев тропических растений.

Сегодня научные группы, изучающие СВС в растворах, существуют более чем в 70 странах (США, Китай, страны Южной Америки, арабские страны и т.д.). Но механизм формирования конечных продуктов во фронте горения все еще мало изучен.

В России пальма первенства в исследовании механизмов процесса «горения в растворах» принадлежит ученым из Национального исследовательского технологического университета «МИСиС». Научный коллектив под руководством профессора Александра Мукасяна изучает температурно-временные харак-

теристики процесса горения растворов, влияние соотношения горючее – окислитель, организацию процесса в виде распространяющейся волны, разделение на волновой режим и режим объемного сгорания и другие параметры. В сентябре 2016 года коллектив ученых опубликовал обзор исследований в этой области в журнале Chemical Reviews.

По словам заместителя директора Научно-исследовательского центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС», профессора Александра Рогачева, такой подход позволяет пролить свет на механизмы, лежащие в основе процесса синтеза наноматериалов путем СВС в растворах. За внешне простым и красивым процессом скрываются сложные механизмы, природу которых понять очень трудно, но если это сделать, то ученые смогут получать наноматериалы с новыми удивительными свойствами.

Исследователи уже добились впечатляющих результатов. Поместив смесь из нитрата никеля и глицина в высокопористую среду, и запустив реакцию, они получили катализатор, который в процессе работы не деградирует и не загрязняется, поэтому функционирует в десятки раз дольше обычных катализаторов. Ускоритель реакции интенсивно работает уже несколько лет, поэтому ученые даже в шутку называют его «вечным». Метод получения суперстабильного катализатора уже запатентован.

«Горение растворов» открывает возможности для развития современной энергетики. Получаемые нанопористые материалы применяются в новых типах топливных, солнечных элементов, суперконденсаторах и аккумуляторах, а также в термоэлектриках (используются для прямого преобразования тепла в электричество). Они востребованы в водородной энергетике, например для конвертирования углеводорода в метан или получения чистого водорода из этанола, и могут применяться в качестве люминофоров – веществ, способных преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение.

Наноматериалы – структуры с характерным размером от 1 до 100 нанометров (10^{-9} – 10^{-7} м) – существуют в виде частиц, пористых структур, трубок, волокон, дисперсий (промежуточные системы между растворами и суспензиями), структурированных поверхностей, пленок, а также кристаллов и кластеров. Благодаря

своим уникальным функциональным свойствам наноматериалы востребованы в самых различных отраслях: приборостроение и электроника, медицина и фармацевтика, строительство, военно-промышленный комплекс, сельское хозяйство и др.

Сегодня исследование процесса СВС в растворах только набирает обороты. Ученые продолжают изучать механизмы, лежащие в основе процесса, и, возможно, скоро они получат материалы с необычными свойствами, которые откроют перед человечеством новые возможности.

Горение реакционных сред, созданных растворением исходно твердофазных химических компонентов в жидких средах, так называемое **горение растворов** (ГР), является новым методом синтеза наноматериалов. Состав растворов определяется в соответствии с основным принципом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а именно: количество тепла, выделяемое в ходе процесса, должно быть достаточным для самоподдерживающегося распространения химической реакции. Основное различие между ГР и “классическим” СВС определяется микроструктурой исходной реакционной среды. Его преимуществом являются: возможность смешивания реагентов на молекулярном уровне (в обычных СВС системах размеры твердофазных частиц составляют 1 – 100 мкм.); отсутствие спекания кристаллитов твердой фазы, благодаря наличию большого количества газообразных продуктов; кратковременная продолжительность и низкая температура синтеза, за счет наличия компонентов, обеспечивающих необходимое количество энергии, достаточной для самоподдерживающегося распространения химической реакции. Это облегчает задачу синтеза наноматериалов при высоких температурах волны горения. Несмотря на то, что методом Solution combustion уже синтезировано большое количество соединений (в основном оксидов), механизм горения, структура реакционной волны и динамика фазообразования в этом процессе мало изучены.

В системах, когда единственным твердофазным продуктом реакции является оксид металла, наличие большого количества газообразных продуктов, образовавшихся из раствора, препятствует спеканию кристаллитов твердой фазы. Эти особенности позволили методом ГР синтезировать очень большое количество

различных оксидов с высокой удельной поверхностью и наноразмерными частицами. Недавно появились работы, в которых метод ГР предлагается для получения чистых металлов, что позволяет значительно расширить спектр продуктов горения растворов.

«Горение растворов» открывает возможности для развития современной энергетики. Получаемые нанопористые материалы применяются в новых типах топливных, солнечных элементов, суперконденсаторах и аккумуляторах, а также в термоэлектриках (используются для прямого преобразования тепла в электричество). Они востребованы в водородной энергетике, например для конвертирования углеводорода в метан или получения чистого водорода из этанола, и могут применяться в качестве люминофоров – веществ, способных преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение.

Выполненные за последние годы исследования и технологические разработки учеными в области СВС заложили основы современной и перспективной научно-технической области, которая обладает собственной структурой, направлениями исследований и применений. Целенаправленный поиск новых СВС-систем, изучение механизма и закономерностей их горения и условий синтеза составляют перспективу развития метода СВС и разработки новых эффективных технологических процессов.

Перспективы СВС будут определять следующие направления:

1. Структурная макрокинетика, регулирование структур СВС-продуктов.

2. Многомерное моделирование процессов горения.

3. Газофазный и газодисперсный СВС. Интерес к такого рода процессу сам связан с возможностью организации непрерывного СВС-производства при использовании газовых горелок, циклонных топок и других устройств с утилизацией тепловыделения.

4. СВС в органических системах.

5. Нетрадиционные порошки. Обнаружено, что методом СВС можно получать поликристаллические продукты с наноразмерными кристаллитами и реализовать качественно новые их свойства.

6. Неравновесные, так называемые функционально-градиентные материалы.

7. Одностадийное производство изделий заданной формы. В процессах СВС реализуются все предпосылки для прямого получения полезных изделий заданной формы и размеров из продуктов горения: тугоплавкий материал синтезируется быстро (порядка минуты) и с таким внутренним тепловыделением (а не внешним нагревом), что под действием внешнего давления материал переводится в пластическое состояние. Это позволяет сразу в одну стадию и в одной установке получать готовое изделие.

8. Непрерывное производство и крупномасштабное производство. Непрерывная СВС-технология все еще остается проблемой будущего.

9. Механохимия СВС.

10. Эксперименты в космосе, эффекты микрогравитации.

За 50 лет открытия твердого пламени и процессов СВС эта отрасль науки продолжает развиваться быстрыми темпами. Создание технологии СВС, разработка ее теории является величайшим достижением советской и российской науки. Пионерская и лидирующая роль современной отечественной школы СВС общепризнанна за рубежом.

Вопросы для контроля

1. Кто открыл ОСВС?
2. Сущность органического самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.
3. Где применяется ОСВС?
4. Преимущество СВС в растворе Solution combustion.
5. Дайте определение наноматериалам.
6. Каковы перспективы развития СВС-технологий?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог можно сделать вывод, что СВС представляет альтернативу по отношению к существующим и общепринятым технологиям получения неорганических веществ и материалов. Ее характерные черты:

- простота оборудования, благодаря отсутствию внешних источников тепла;

- большая скорость процессов, связанных со значительным саморазогревом в волне горения;

- локальное выделение тепла в каждой точке реагирующей среды и, как следствие, возможность работы с большими количествами вещества.

Благодаря этим характеристикам СВС-технологии способны конкурировать с традиционными технологиями металлургии, порошковой металлургии, керамического производства. Однако в тех областях, где существующие, проверенные временем технологии удовлетворяют запросам промышленности, замена их на СВС-технологии встречает, как правило, активное сопротивление, даже если продукты СВС обладают лучшими свойствами по сравнению с традиционными продуктами. Это объясняется тем, что смена способа производства требует капитальных затрат, а стабильность новой технологии еще надо проверить десятилетиями ее эксплуатации, что предстоит сделать молодым специалистам для получения материалов нового поколения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная:

1. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИССИС, 2011. – 377 с.
2. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
3. СВС-композиционные материалы / коллективная монография под ред. З.А. Мансурова. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 330 с.
4. Тавадзе Г.Ф., Штейнберг А.С. Получение специальных материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – Тбилиси, 2011. – 206 с.
5. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 400 с.
6. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – М., 2007. – 567 с.
7. Абдулкаримова Р.Г. Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – Алматы: Казак университеті, 2017. – 137 с.

Дополнительная:

1. Наноструктурные материалы / под ред. Р. Ханнинка, А. Хилл. – М.: Техносфера, 2009. – 487 с.
2. Корчагин М.А., Дудин Д.В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокмполитов // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – № 2. – С. 58-71.
3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 320 с.
4. Мержанов А.Г. 40 лет СВС: Счастливая судьба научного открытия. – Черногловка, 2007. – 210 с.
5. Практикум по химической физике горения и плазмохимии / под редакцией З.А. Мансурова, С.Х. Акназарова. – Алматы: Қазақ университеті, 2005.
6. Ксандопуло Г.И., Исмаилов М.Б. СВС-огнеупоры “Фурнон” // В сб.: Проблемы горения газов и конденсированных систем. – Алма-Ата, 1993. – №5. – С. 5-25.

- 7 Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, №2. – С. 157-170.
- 8 Авакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. – Новосибирск: Наука, 2009. – 342 с.
- 9 Абдулкаримова Р.Г., Кетегенов Т.А., Мансуров З.А., Лапшин О.В., Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. О влиянии фазовых превращений на неизотермический синтез в механоактивированных гетерогенных системах // Физика горения и взрыва. – 2009. – Т. 45. – №1. – С. 56-67.
- 10 Абдулкаримова Р.Г., Мансуров З.А. СВ-синтез углеродсодержащих композиционных материалов в системе $\text{SiO}_2\text{--Al--C}$ // СВС-композиционные материалы: Коллективная монография / под ред. З.А. Мансурова. – Алматы, 2015. – 170 с.
- 11 Raimkhanova D. S., Abdulkarimova R. G., Mansurov Z.A. Reseach of Nanostructure Formation During SHS of Boride Containing Composite Materials // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2014. Vol. 2. – P. 66-69.
- 12 Хужамурадова Г.А., Абдулкаримова Р.Г. Синтез нанопорошков TiB_2 в режиме горения // Известия НАН РК. – 2015. – № 2. – С. 23-28.
- 13 Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Погожев Ю.С., Рупасов С.И., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных керамических материалов для технологий осаждения функциональных наноструктурных покрытий // Цветная металлургия. – 2010. – №5. – С. 27-53.
- 14 Z.A.Mansurov, S.M. Fomenko, A.N. Alipbaev, R. Abdulkarimova, V.Zarko Aluminothermic Combustion of Chromium Oxide Based Systems under High Nitrogen Pressure // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2016. – Vol. 52. – №2. – Pp. 184-192.
- 15 Alipbaev A., Fomenko S., Abdulkarimova R., Mansurov Z., Zarko V. Synthesis of nanopowders of magnesium diboride by magnesium thermic reduction under the conditions of high pressure of argon // Key Engineering Materials, 2017.
- 16 Tolendiuly S., Fomenko S.M., Abdulkarimova R.G., Mansurov Z.A., Dannangoda G.C., and Martirosyan K.S. The Effect of MWCNT Addition on Superconducting Properties of MgB_2 Fabricated by High-Pressure Combustion Synthesis International Journal of Self – Propagating high-Temperatute Synthesis. – 2016. – Vol. 25. – No. 2. – Pp. 97-10.

Учебное издание

Абдулкаримова Роза Габдулловна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА**

Учебное пособие

Редактор Э. Сулейменова
Компьютерная верстка
и дизайн обложки Г. Калиевой

В оформлении обложки использованы фотографии с сайтов
www.depositphotos_92886142-stock-photo-spiral-dynamics-background.com

ИБ №12351

Подписано в печать 19.10.2018. Формат 60х84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 11,25 п.л. Тираж 100 экз. Заказ №6775.

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».