

Министерство промышленности, науки и технологий РФ
Научный Совет по теории и практике СВС-процессов
Российская Академия наук
Научный Совет по горению и взрыву
Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН

КОНЦЕПЦИЯ

развития
самораспространяющегося высокотемпературного синтеза
как области научно-технического прогресса



Черноголовка
Издательство «Территория»
2003

ББК 35.20+35.112
К 65

Издание книги осуществлено при финансовой поддержке РФФИ
(проект № 03-03-46005д)

Ответственный редактор
А.Г. Мержанов

Зам. ответственного редактора А.М. Стопин
Ученый секретарь М.В. Кузнецов

Редакционная коллегия:

Т. Akiyama (Japan), В.В. Барзыкин, F. Bernard (France), И.П. Боровинская,
R.W. Cahn (UK), G. Cao (Italy), Е.А. Левашов, Ю.М. Максимов, Ю.Г. Морозов,
R. Pampuch (Poland), J. Puszynski (USA), А.С. Рогачев, А.Е. Сычев,
J.V. Wood (UK), R.Z. Yuan (China), В.И. Юхвид, S.G. Zhang (China).

К 65 Концепция развития СВС как области научно-технического
прогресса. Черноголовка, «Территория», 2003, 368 стр.,
табл., рис.
ISBN 5-900829-21-9

В Книге опубликованы статьи концептуального характера ведущих ученых мира в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в которых отражен взгляд авторов на состояние и перспективы развития данной области и ее основных направлений. Рассматриваются проблемы, относящиеся к научным основам СВС (закономерности и механизм горения, экспериментальная диагностика и математическое моделирование), технологии и оборудованию, материалам и материаловедению, экологии, безопасности и техническим приложениям.

Книга представляет интерес для специалистов в области химии и химической промышленности, технологии материалов и материаловедения, металлургии и пиротехники.

Перепечатка Книги или ее отдельных статей возможна только с письменного разрешения ответственного редактора. При использовании идей, изложенных в Книге, ссылка на нее обязательна.

ISBN 5-900829-21-9

© Коллектив авторов, 2003
© ИСМАН, 2003
© «Территория», 2003

Оглавление:

От ответственного редактора	6
ВВЕДЕНИЕ	7
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез на путях научно-технического прогресса.	7
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ	16
Закономерности, механизм, экспериментальная диагностика и моделирование СВС-процессов	16
Оборудование для рентгеновской дифракции с временным разрешением (TRXRD) в LURE: своеобразный инструмент к пониманию механизмов СВС	16
Развитие теории фильтрационного горения СВС-систем	30
Трехмерное моделирование СВС-процессов	40
Три уровня исследований СВС: макро-, микро- и атомный	43
Неклассические проблемы СВС	48
Теоретические исследования и математическое моделиро- вание структурных превращений в процессах СВС	55
Физические воздействия	61
Ударные волны в СВС	61
Влияние сдвига с давлением на СВС-процессы	73
СВС в условиях микрогравитации	76
Электрофизические и электрохимические принципы управления СВС-процессами	79
Нетепловое регулирование СВС с использованием физических полей	84
Новые подходы и методы	89
Методы, методики и приборы в экспериментальной диагностике СВС	89
Синтез в режиме теплового взрыва - разновидность СВС-процесса	92
Динамическая рентгенография СВС	98
СВС-процессы в "нетипичной" области параметров	104
Тонкопленочный СВС	108
Органический СВС	112

Самораспространяющийся цепной синтез.	119	СВС-абразивы	228
Контролируемый лазерным излучением СВС объемных изделий.	126	СВС азотированных ферросплавов - основа для развития металлургии азотсодержащих сталей.	233
ТЕХНОЛОГИЯ	129	Проблемы материаловедения	237
Технологические приемы и их разновидности.	129	Проблемы получения неорганических нанопорошков в режиме самораспространяющегося высокотемпера- турного синтеза.	237
Технология СВС-порошков: от первых попыток до промышленных производств.	129	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов.	240
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: внутренние и внешние связи.	133	От макро- к микро- – будущее СВС?.	246
К вопросу о регулировании состава, структуры и свойств СВС-продуктов.	139	Получение металлокерамических композиционных материалов методом СВС на трех уровнях: молекулярном, мезо- и макро-	255
Перспективы развития и практического использования СВС-металлургии.	143	Возможности и перспективы совмещения СВС и сверхпластической деформации труднодеформи- руемых материалов	261
Проблемы стимулирования СВС электрическим током.	147	ЭКОЛОГИЯ, БЕЗОПАСНОСТЬ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ	266
Некоторые особенности получения интерметаллидов методом СВС	151	Экологические аспекты СВС-технологии	266
Научно-техническое обеспечение СВС-технологий	155	Об обеспечении безопасности процессов СВС	269
Специализированное СВС-оборудование: задачи технического развития	155	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в технологии авиационного двигателестроения	275
Экономика СВС-процессов как направление исследований	161	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида алюминия из отходов окислы	280
Структурная механика в технологии СВС	164	Самораспространяющиеся высокотемпературные реакции для защиты окружающей среды	285
Математическое моделирование СВС-технологий	169	НАУЧНЫЕ СТАТЬИ КОНЦЕПТУАЛЬНОГО ХАРАКТЕРА	304
МАТЕРИАЛЫ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	178	Использование метода СВС в производстве композитов с керамической матрицей	304
Передовые материалы	178	Свойства и применение керамически футерованных композиционных стальных труб	317
СВС-наноматериалы	178	СВС на пути к индустриализации	324
СВС-огнеупоры класса "Фурнон": состояние и перспективы развития	183	Последние достижения в производстве гидридов металлов, базирующиеся на процессах СВС	352
СВС с использованием механоактивированных порошковых смесей для получения наноструктурных материалов	188		
Неоднородные материалы	200		
СВС - перспективный метод получения функционально- градиентных материалов	205		
СВС-интерметаллиды - источник и основа нового поколения функциональных материалов	215		
Состояние и перспективы развития СВС сложных оксидных материалов	223		

ОТ ОТВЕТСТВЕННОГО РЕДАКТОРА

В данной Книге опубликованы концептуальные статьи российских и зарубежных ученых, работающих в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В этих статьях подводятся итоги того, что сделано в том или ином направлении исследований и разработок, обсуждается современное состояние вопроса и, главное, излагаются представления авторов о том, чем следовало бы заниматься, какие задачи на сегодня остаются нерешенными.

Статьи размещены в шести разделах: общий раздел, научные основы, технология, материалы и материаловедение, практические приложения и обзоры. Представленные статьи не преследуют цели закрепить приоритет ученых в решении тех или иных проблем, поэтому фамилии и ссылки в статьях, как правило, отсутствуют. При редактировании статей фразы, подчеркивающие роль пионерских работ А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро, а также содержавшие самоцитирование, исключались из текста. Большинство статей написано одним автором в стиле эссе, что дало возможность авторам "выразить себя".

Следует подчеркнуть, что в написании Книги принимали участие зарубежные ученые. Среди них Члены Королевского Общества Великобритании, профессора Robert Cahn и John Wood, профессор Jan Puszynski (США), профессор Frederic Bernard (Франция), профессор Run Zhang Yuan (Китай), профессор Giacomo Cao (Италия), профессор Tomohiro Akiyama (Япония), академик Польской Академии наук, профессор Roman Patrych и др. Им, а также всем российским авторам ответственный редактор приносит глубокую благодарность.

Цель издания этой книги двоякая. Мы надеемся, во-первых, помочь работающим в области СВС правильно сориентироваться в формировании своих интересов и актуальных направлений деятельности в данной области, а во-вторых, обратить внимание тех, от кого зависит развитие науки и техники, на прогрессивно развивающуюся область, которая зародилась в России и может при масштабном развитии принести пользу ее экономике.

Книга представляет интерес не только для работающих в области СВС, но и для представителей смежных профессий: специалистов по горению и взрыву, химиков и физико-химиков, технологов, металлургов, материаловедов.

Академик А.Г. Мержанов

ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез на путях научно-технического прогресса*

В современном толковании, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - это разновидность горения, в котором образуются ценные в практическом отношении твердые вещества (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" (популярное название "Явление твердого пламени"), сделанном в 1967 году.

Процесс возможен в системах с различным агрегатным состоянием (смеси порошков, гибридные системы *твердое-газ*, *твердое-жидкость* и др.), имеет тепловую природу. Характерный признак - образование твердого продукта (полностью или преимущественно). Главное предназначение СВС - синтез веществ и материалов, создание новых технологических процессов и организация новых производств.

Понятие "самораспространяющийся высокотемпературный синтез" шире, чем понятие "твердопламенное горение", т. к. с горением связана только первая стадия СВС - распространение волны химической реакции. За волной протекают вторичные, объемные постпроцессы (догоорание, фазо- и структурообразование), определяющие характеристики ("качество") конечного продукта и не относящиеся к компетенции науки о горении.

* Статья, написанная А.Г. Мержановым и И.П. Боровинской, заимствована из книги "Концепция развития горения и взрыва как области научно-технического прогресса". Изменено название статьи и сделаны некоторые авторские вставки.

В конце 60-х и начале 70-х годов в Отделении института химической физики (ОИХФ) АН СССР в Черногловке, где состоялось открытие, были развиты первичные представления о механизме горения систем *металл-углерод*, *металл-бор* и *металл-азот*, предложены новые в то время направления исследования горения конденсированных систем (безгазовое и фильтрационное горение). Были обнаружены и описаны установившиеся режимы неустойчивого горения, такие как тепловые автоколебания фронта, спиновые волны, создана методология получения тугоплавких соединений с выбором оптимальных условий СВС-процесса и синтезированы металлоподобные и неметаллические нитриды, карбиды, бориды и силициды высокого качества. Эти результаты продемонстрировали "жизнеспособность" научного открытия, что стимулировало дальнейшее развитие работ.

В 70-е годы в Отделении ИХФ АН СССР была создана первая технологическая установка для производства СВС-порошков и показана высокая техническая и экономическая эффективность метода СВС, предложены новые приемы синтеза (СВС в металлотермических составах с выделением целевого продукта, СВС при высоких газовых давлениях с получением изделий заданной формы и размеров, СВС со стадией силового компактирования продуктов горения для получения беспористых материалов и изделий); разработаны способы нанесения покрытий и сварки деталей в режиме СВС и др.; создан ряд новых материалов и изделий для современной техники (шлифовально-полирующие абразивные порошки на основе карбида титана, режущие пластины группы СТИМ и др.). В это же время получила развитие теория горения СВС-систем, были созданы методы математического моделирования безгазового и фильтрационного горения. Эти работы заложили макрокинетические и технологические основы СВС-процессов.

С 1972 года работы в области СВС стали проводиться и в других исследовательских группах Советского Союза. Оригинальные результаты были получены в Ереване (горение в водороде и синтез гидридов), Томске (синтез и технология азотированных ферросплавов), Киеве (обработка СВС-продуктов и создание абразивного инструмента). В конце 70-х годов осуществлено первое промышленное внедрение СВС-технологии порошков дисилицида молибдена для производства высокотемпературных нагревателей на их основе (г. Кировакан, Армянская ССР).

В 80-е годы работы в Советском Союзе развивались под пристальным вниманием государственных органов в соответствии с Постановлениями Совета Министров СССР. В результате был создан Научный Совет по теории и практике СВС-процессов в составе ГКНТ СССР и

разработана общесоюзная программа работ, созданы Межотраслевой научно-технический комплекс "Термосинтез" и его головная организация ИСМАН - Институт структурной макрокинетики АН СССР (на базе отдела макроскопической кинетики Отделения ИХФ АН СССР), Томский филиал ИСМАН, научно-технические центры СВС в Алма-Ате (огнеупоры), Куйбышеве (материалы для авиационной промышленности), Тбилиси (материалы для металлургии), научно-учебный центр СВС МИСИС-ИСМАН. МНТК "Термосинтез" организовал производство абразивных порошков (Баку, Полтава), азотированного феррованадия (Ижевск, Чусовая), высокотемпературных теплоизоляторов (Куйбышев), порошков ниобата лития (Дзержинск), технического бора (Дальнегорск) и др. Эти производства продемонстрировали высокую техническую и экономическую эффективность СВС-технологии (к сожалению, в настоящее время некоторые из них не работают из-за распада СССР и разрыва экономических связей).

В начале 80-х годов начались работы в области СВС за рубежом - сначала в США и Японии, а затем в Польше, Китае и других странах (по данным ИСМАН-ИНФОРМ, в настоящее время проблемой СВС занимаются в 47 странах мира). В первое время зарубежные работы, в основном, повторяли советские (как бы проверяя их корректность), а затем появились собственные достижения. В США - это создание энергетически стимулированных СВС-процессов с использованием джоулевого и СВЧ-нагрева, постановка и решение ряда задач математического моделирования процессов со сложным физико-химическим механизмом; в Японии - создание функционально-градиентных СВС-материалов, выращивание монокристаллов из тугоплавких бескислородных СВС-продуктов, центробежная технология производства труб большого диаметра, газостатическое уплотнение СВС-продуктов; в Польше - разработка пластичной СВС-керамики. Большие производственные успехи достигнуты в Китае и Испании. В Китае на 10 заводах на основе СВС-технологии производят трубы с износостойким покрытием для транспортировки абразивных сред в горнодобывающей и цементной промышленности, а в Испании совместно с ИСМАН запущено первое в мире автоматизированное (с центральным роботом в цехе синтеза) производство керамических СВС-порошков.

90-е годы характеризуются развитием международных связей в области СВС. Выполнено значительное число совместных и заказных работ. Начиная с 1991 г., по инициативе и при организационном руководстве ИСМАН регулярно проводятся Международные симпозиумы "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез", издается Международный журнал с таким же названием (Allerton Press, N-Y, USA).

В настоящее время СВС - это научно-техническая область, которая, несмотря на 30-летнюю историю, продолжает прогрессивно развиваться. Подводя итог сделанному, можно сказать, что к настоящему моменту времени

- Созданы оригинальные методы диагностики СВС-процессов (видеорегистрация параметров и структуры фронта горения с компьютерной обработкой данных, оптическое и термоэлектрическое измерение профиля температур в волне горения, рентгеновская регистрация динамики фазовых превращений в продуктах горения и др.).
- Развита концепция о механизме и закономерностях безгазового и фильтрационного горения; обнаружены новые, важные в теории горения явления и эффекты (неединственность стационарных режимов, автоколебания фронта и спиновые волны, сверхадиабатический перегрев волны горения при спутной фильтрации газообразного реагента или теплоносителя и др.).
- Созданы одномерные и двумерные модели горения СВС-систем, адекватно описывающие экспериментально наблюдаемые процессы.
- Развита идеология и методология структурной макрокинетики твердопламенного горения.
- Синтезировано свыше 500 химических соединений разных классов (тугоплавкие бескислородные соединения, простые и сложные оксиды, интерметаллиды, халькогениды, гидриды, фосфиды и др.).
- Созданы новые материалы - однородные, функционально-градиентные, композиционные - для различных применений.
- Разработан комплекс СВС-технологий: шесть типов (синтез порошков, СВС-спекание, силовое СВС-компактирование, технология высокотемпературных СВС-расплавов, СВС-сварка, газотранспортная СВС-технология) - и свыше 30 разновидностей.
- Апробировано и обосновано использование СВС-материалов в машиностроении (абразивы, твердые сплавы, износостойкие наплавки), металлургии (огнеупоры, ферросплавы), электротехнике и электронике (нагревательные элементы, ферриты, высокотеплопроводные электроизоляторы, сверхпроводники), медицине (материалы с памятью формы) и т. д.
- Организованы малотоннажные производства ряда СВС-порошков и изделий.

Ниже приводится перечень некоторых перспективных задач, решение которых сможет вывести проблему СВС на новые рубежи познания и практического использования.

Механизм и теория СВС

Малоисследованными остаются до настоящего времени механизм и динамика структурообразования конечных продуктов. Наибольшее значение имеет получение информации об изменении в волнах СВС микроструктуры образующегося материала (распределение по размерам зерен кристаллитов фазовых составляющих и пор). Решение этой проблемы поможет создать научно-обоснованные приемы повышения прочности синтезируемых материалов и управления фильтрационными характеристиками пористых СВС-материалов. Для ее решения необходима разработка новых, динамических методов диагностики строения вещества на разных стадиях СВС-процесса. Привлекательной задачей является также определение прочностных характеристик среды в зоне горения.

До сих пор не были предприняты попытки построения структурно-макрокинетической теории СВС-процесса, т. е. совместного рассмотрения процессов горения и структурообразования, что позволило бы глубже понять роль автоволнового характера процесса в формировании структуры продуктов горения и роль структурных превращений в механизме твердопламенного горения.

По-прежнему важными задачами остаются: разработка и совершенствование методов диагностики и математического моделирования (особенно трехмерного) неустойчивых процессов горения, построение физико-химических моделей СВС в конкретных, наиболее важных в практическом отношении системах с предвычислением оптимальных условий синтеза и исследование кинетики тепловыделения в порошковых средах при высоких температурах. И еще. СВС-системы, в большинстве случаев, гетерогенны. Они состоят из перемешанных между собой частиц горючего и окислителя или частиц горючего в газе-окислителе. Долгое время в теории СВС господствовал так называемый квазигомогенный подход - процессы тепловыделения и теплоотвода рассматривались в макроколическом приближении, объемно усредненными. Предполагалось, что гетерогенные элементарные ячейки представляют собой точечные источники тепла. В настоящее время проведены тонкие исследования процессов горения таких систем с учетом особенностей их гетерогенной структуры. Был обнаружен и описан новый режим - эстафетный, при котором в распространении волны элементарные гетерогенные ячейки и контактное термическое сопротивление

между ними играют принципиальную роль. Появилась возможность разработки общей теории распространения пламени в гетерогенных средах, что представляет интерес не только в области СВС.

Реагенты и процессы

Весьма перспективным является проведение СВС-процессов в экзотермических органических системах (как порошковых, так и жидкофазных). В них СВС протекает при не очень высоких температурах (100-300°C) и с более низкими скоростями, что позволяет более детально исследовать механизм СВС с использованием таких типичных для органической химии методов, как ЭПР, ЯМР и др. Для жидких систем появляется реальная возможность исследовать влияние возникающих свободно-конвективных течений на автоволновой процесс. Представляются перспективными (но пока совсем не проанализированы) и технологические приложения.

Незаслуженно не развиваются исследования СВС в криогенных системах (типа *металлический порошок - жидкий азот*), в смесях наноразмерных реагентов, в высокоплотных (почти беспористых) исходных составах.

Большой практический интерес представляет использование минерального сырья и твердых промышленных отходов в качестве реагентов в СВС-процессах. Получены некоторые первичные результаты с использованием окалины, алюминиевой стружки, радиоактивных отходов, а также отходов горнорудных разработок для получения огнеупоров, интерметаллидных композиций и т. д. Как правило, в СВС-процессах с такими реагентами образуется новое вещество или материал, отличающиеся по составу, структуре и свойствам от известного аналога (из-за сложного состава реагентов такого типа). Главная задача исследования - определить характеристики новых материалов и возможности их практического использования. Отходы в некоторых случаях могут реально заменить чистые реагенты.

Это направление исследований как таковое не сформировано, но его развитие представляет интерес не только в технологическом, но и в экологическом отношении.

В последние годы появилась возможность создания тонких многослойных пленок с наноразмерными слоями (например, путем магнетронного напыления). Исследования горения в таких пленках представляют большой интерес, т. к. позволяют изучать влияние гетерогенности среды на особенности СВС-процессов в простейших (модельных) усло-

виях, а также использовать этот процесс для нанесения тонких покрытий.

Требует большего внимания так называемый газофазный СВС - разновидность горения газовых смесей с конденсацией продуктов (или одного из продуктов), как в виде мелких, наноразмерных частиц (гомогенная конденсация), так и в виде пленок (гетерогенная конденсация на поверхностях). Несмотря на ограниченный круг объектов (газовых смесей, реагирующих с тепловыделением и образующих твердый продукт, не так уж много), такой процесс представляет теоретический интерес и может занять достойное место в технологической практике.

Большой интерес вызывает создание детонационных СВС-процессов, в которых передача энергии от продуктов реакции в исходную смесь происходит путем ударного сжатия вещества, а не благодаря теплопередаче, как в обычных СВС-процессах.

Технология и оборудование

Технологические достоинства СВС заложены в самом принципе - использовании быстро выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника. Благодаря этому многие СВС-процессы даже в простейшем (опытном) варианте успешно конкурируют с традиционными энергоемкими технологиями. Однако по мере развития проблемы к технологии предъявляются все более сложные требования с целью получения максимального эффекта.

Выделим из всего многообразия две наиболее важные задачи.

Первая относится к использованию (утилизации) тепла, выделяемого реакцией СВС. С этой целью могут быть созданы специальные химические печи (с температурами 3000-3500°C) с ограниченным временем действия для проведения высокотемпературных физико-химических процессов. Другой аспект проблемы - создание непрерывной СВС-технологии (по схеме проточного реактора, в который входят реагенты, а выходят продукты) с преобразованием выделенного тепла в электроэнергию. Такие энерготехнологические процессы целесообразно реализовать на многотоннажных производствах (ферросплавы, огнеупоры, ферриты, твердосплавные порошки и пр.).

Вторая задача связана с прямым получением методом СВС (в одну технологическую стадию) изделий заданной формы, размеров, состава и структуры и, в конечном счете, с заданными эксплуатационными свойствами. Первый положительный опыт такого синтеза изделий есть, но конкретные задачи и их решения сильно отличаются друг от друга,

и делать обобщения и прогнозы здесь очень трудно. Необходимы специальные теоретические исследования, выходящие за рамки проблемы СВС, и хорошая, автоматизированная экспериментальная база. Несмотря на трудности, будущее СВС-изделий многообещающее.

В настоящее время получило свое развитие такое направление, как обработка материалов горением. Большие успехи в рамках этого направления связаны с СВС-процессами. Это наплавка износостойких продуктов СВС на стальные поверхности и переплавка отработанных и бракованных интерметаллидных деталей, некоторые другие виды нанесения покрытий, сварка тугоплавких деталей. Однако, несмотря на практические успехи, теория обработки материалов с использованием СВС-процессов, которая рассматривала бы взаимодействие процессов и продуктов СВС с обрабатываемым материалом, отсутствует, и ее создание поможет перевести исследования в этом направлении на качественно новый уровень.

Много интересных задач стоит перед создателями специализированного оборудования. Это СВС-реакторы с внешними воздействиями на горящую шихту (энергетическими, механическими). Большой интерес вызывает создание механохимического СВС-реактора, в котором процессы смешения реагентов, горения (синтеза) и измельчения продукта совмещены. Для слабозкотермических СВС-процессов необходимы реакторы с дополнительным нагревом. Большие перспективы имеет создание двухкоординатных центрифуг для получения неосесимметричных литых изделий из СВС-расплавов и т. д.

Материалы

СВС хорошо зарекомендовал себя в проблеме создания традиционных материалов - однородных и гетерогенных (в том числе композиционных).

Есть успехи и в создании функционально-градиентных материалов. Получение материалов с заданной неоднородностью в одну стадию - это сложная, но интересная макрокинетическая задача. Можно ожидать ее успешного решения, если удастся овладеть способами управления движением (течением) флюидных фаз в многокомпонентной реагирующей среде.

В настоящее время в области СВС ведутся перспективные работы по синтезу нанопорошков и наноматериалов, прямому синтезу монокристаллов, получению керамических и металлокерамических пеноматериалов, созданию композиционных материалов типа *полимер-керамика*, синтезу сверхтвердых материалов.

Большой интерес представляет создание так называемых неравновесных материалов - таких материалов, которые приходят в равновесное состояние в процессе их эксплуатации. Простейшая задача-пример - создание наплавочного электрода на основе СВС-продукта неполного превращения. Дореагирование электрода в процессе наплавки с выделением тепла повышает температуру наплавки, что позволяет уменьшить энергоемкость процесса.

Важное направление исследований связано с прямым синтезом методом СВС крупных монокристаллов. Для того чтобы получить монокристаллы размером 1-3 мм, необходимо, чтобы шихта остывала ~ 7 суток. Много лет назад один такой эксперимент был проведен. В большую яму засыпалась шихта Ti+C и поджигалась. После остывания, через несколько дней, в центре этой массы были обнаружены монокристаллы TiC размером 1.0-1.5 мм. Однако для развития этого интересного направления необходимо создать устройства, позволяющие осуществлять медленное охлаждение продукта, для того чтобы иметь возможность работать в лабораторных условиях. Иными словами, необходимо создать квазиadiaбатический СВС-реактор с большим временем тепловой релаксации. Монокристаллы СВС-продуктов представляют как чисто научный интерес с точки зрения теории строения вещества, так и практический интерес, например в абразивной технике.

Специалисты в области СВС смело берутся за сложные задачи современного материаловедения.

Направления использования

Наибольшее применение СВС-процессы получили в технологии материалов. Представляет интерес развитие и других направлений, таких как:

- пиротехника (создание безгазовых тепловыделяющих элементов);
- металлургия (пиролизгазур, специальные шихты для плавки металлов);
- космическое материаловедение (новые режимы горения и новые структуры материалов);
- научный эксперимент (рентген с временным разрешением, фазовый анализ, СВС-калориметрия, генераторы газов высокого давления, обратные задачи теории горения).

Наука об СВС-процессах ищет новые пути реализации своего потенциала.

Подготовили А.Г. Мержанов и И.П. Боровинская

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ

Закономерности, механизм, экспериментальная диагностика и моделирование СВС-процессов

Оборудование для рентгеновской дифракции с временным разрешением (TRXRD) в LURE: своеобразный инструмент к пониманию механизмов СВС

1. Общее содержание

1.1. СВС-реакции

Синтез в режиме горения, или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), представляет собой привлекательный практический метод получения таких современных материалов, как керамика, композиты и интерметаллиды. СВС имеет ряд преимуществ с точки зрения экономичности и простоты управления процессом. Он основан на способности высокоэкзотермических реакций к протеканию в режиме самораспространения и, поэтому, к выделению энергии в процессе реакции. При локально инициированной высокоэкзотермической реакции между твердыми или твердыми и жидкими реагентами генерируется достаточно тепла для обеспечения распространения фронта превращения через все реагенты и для образования продукта синтеза. Эти процессы характеризуются быстрым продвижением фронта горения (1-100 мм/с) и самогенерацией тепла, что ведет к резкому росту температуры, в некоторых случаях до нескольких тысяч градусов Кельвина. Температура, достигнутая внутри реакционного фронта, может быть так высока, что примеси с низкой температурой кипения улетучиваются, способствуя тем самым получению более чистых продуктов, чем при использовании традиционных методик. В то же время,

если изменения температуры после образования продукта держать под контролем, то можно избежать появления макросегрегации в твердом продукте. Хотя основные концепции данного синтетического метода кажутся относительно простыми, некоторые фундаментальные вопросы, касающиеся физической и химической природы превращений в реакционном фронте, все еще остаются нерешенными.

1.2. Развитие специфических инструментальных методов

До недавнего времени исследования этих реакций традиционными методами были связаны с определенными сложностями, вследствие высоких температур и скоростей горения. Традиционные методы не дают возможности изучать внутренние механизмы, управляющие этими реакциями, такие как роль образования жидкой фазы, существование и влияние промежуточных фаз и другие параметры, которые могут вызывать изменения текстуры или природы конечных продуктов. В последнее время *in-situ* исследования структурных изменений и химической динамики в зоне горения в режиме реального времени стали возможными благодаря использованию синхротронного излучения. В таблице 1 представлены различные технические усовершенствования, применяемые для реализации динамической рентгеновской дифракции (ДРД) для случая самораспространяющихся реакций. В этих *in-situ* ДРД-экспериментах используется специфическое оборудование для определения эволюции структуры в СВС-процессе. Многие исследования проводились с применением синхротронного рентгеновского излучения (например на синхротронном оборудовании в LURE DCI Orsey, Франция), скоростной системы слежения за фазовыми превращениями и высокотемпературной реакционной камеры. Кроме того, изменения температуры каждого образца в ходе СВС-реакций определялись с помощью встроенных термопар и ИК-камеры. ИК-камера фиксирует изменения температуры поверхности образца, которые могут достигать +1500 К/с. В данной работе особое внимание при изучении СВС-реакций уделяется преимуществам синхротронного излучения высокой интенсивности при одновременной регистрации рентгенограмм и ИК-изображений поверхности образца.

1.3. Интерес к динамической рентгеновской дифракции

Для осуществления контроля за СВС-реакциями требуется более глубокое понимание начальных условий, т. к. они являются простейшим и чуть ли не единственным параметром, который можно использовать для управления реакцией. Для этой цели, а также для определения свойств продукта, применялись различные характеризующие методы. Однако

Таблица 1

**Технические усовершенствования *in-situ* ДРД экспериментов
по изучению самораспространяющихся реакций**

Система	Авторы	Эксперименты
NiAl	Болдырев и др., ДАН, 1981	Синхротрон - Детектор 8° (2θ) Временное разрешение 0.5-1 с
TiC, NiTi, AlNi	Wong и др., Science 1990	Синхротрон - Детектор 6° (2θ) 200 мс x 200 разверток
TaC, Ta ₂ C	Larson et al. J. Mater. Res. 1993	Синхротрон - Детектор 2x8° (2θ) 100 мс x 500 рентгенограмм + ИК термография
NiZr	Berag и др., Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. 1993	Детектор LURE - 17° (2θ) 30 мс x 2000 разверток
Ti-C, Nb-B, Ti-Si, Mo-Si, Ti-Cr-C	Merzhanov и др., Ann. Chim. Fr., 1995	Обычная рентгеновская трубка (2.5 кВ) Временное разрешение 0.5-2 с на рентгенограмму
Al-Ti-Ni	Javel и др., J. All. Comp., 1997	Детектор LURE - 17° (2θ) 30 мс x 2048 рентгенограмм
Ti ₅ Si ₃	Kachelmeyer и др., J. Mater. Res. 1997	Синхротрон - Детектор 38° (2θ) 1с на дифрактограмму из 1024 элементов
FeAl	Charlot и др., Acta Mater., 1999	Детектор LURE - 17°+30° (2θ) 180 мс x 2048 разверток + ИК термография
MoSi ₂	Gras et al. Acta Mater., 1999	Детектор LURE - 30° (2θ) 50с x 2048 разверток + ИК термография
BaTiO ₃	Larson и др., Powder Diffraction, 1999	Детектор Brookhaven NSLS - (2x6°) 250 мс
BaFe ₁₂ O ₁₉	Affleck и др., Adv. Mater., 2000	Синхротрон Daresbury - Energy tuning (100мс) Эксперименты в магнитном поле (0 - 1.1 Тл)
FeAl, AlTiNi	Bernard и др., J. Synch. Rad., 2000	Детектор LURE - 17°+30° (2θ) 33 мс x 2048 разверток + ИК термография
TiC-NiAl	Curfs и др., J. Eur. Ceram Soc., 2002	ESRF - Высокоскоростная CCD Камера 100мс - 20° 2θ.
NbAl ₃	Gauthier и др., Intermetallics, 2002	Детектор LURE - 30° (2θ) 100мс x 2048 разверток + ИК термография
FeSi, FeSi ₂	Gras и др., Intermetallics, 2002	Детектор LURE - 30° (2θ) 50мс x 2048 разверток + ИК термография

данный подход все более и более себя не оправдывал, в связи с чем возникла необходимость описания реакций с химической и физической точек зрения, используя *in-situ* измерения. Помимо термопар и термографии, которые обеспечивают надежное измерение тепловой истории реагирующего образца, инструментальные методы, которые могли бы дать информацию о химических явлениях (например ДРД) становятся все более важными для понимания СВС-реакций. Действительно, динамические *in-situ* методы используются, как правило, в традиционных экспериментах, но направлены они на измерение температуры с помощью термопар, ИК-пирометрии или термографии.

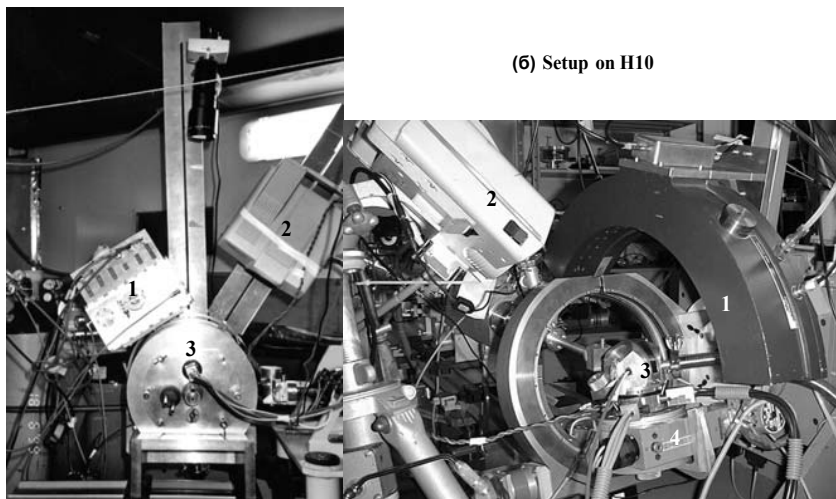
Однако температура и химическая предыстория хотя и взаимосвязаны, но не полностью эквивалентны: изменения температуры, в основном, связаны с выделением тепла во время реакции, а также с предварительным подогревом на стадии подготовки реакции и рассеиванием тепла после прохождения волны реакции. Кроме того, в некоторых сложных системах наблюдается конкурентные процессы, состоящие из более чем двух реакций. Полное понимание процесса не может быть достигнуто лишь анализом температуры. Для определения химического профиля волны горения были проведены эксперименты по закалке реагирующих образцов. Но при достаточно высоких температурах закалка не может быть мгновенной, а иногда она длится даже дольше того времени, которое необходимо для завершения реакции: обычно, начавшись в каком-то данном месте, реакция завершается через 1 секунду. В этом случае химический состав волны после закалки нарушен и не отражает реальную картину синтеза. Поэтому в последние несколько лет QEXAFS и ДРД в комбинации с температурными измерениями (термопары и ИК-термография) были выбраны в качестве инструментальных методов, направленных на адекватное понимание реакций горения.

2. Специфические инструментальные методы, используемые при исследовании СВС-реакций

Структурные превращения и изменения тепловых эффектов, происходящие одновременно в ходе СВС-реакции, исследовались *in-situ* с использованием ДРД и синхротронного излучения (LURE, Orsey, Франция) в комбинации с ИК-термографией. В ходе предпринятых в 1999 г. в LURE экспериментов, при ДРД-эксперименте удалось перейти от D43 линии к линии H10 в LURE, и из этого было извлечено больше возможностей, чем ее простое использование в данном эксперименте.

2.1. Экспериментальная установка

На рис. 1 представлены опытные установки, использовавшиеся в LURE до (а) и после (б) 2000 г. Это оборудование дает возможность исследовать СВС-процесс с использованием ДРД в комбинации с записью температуры поверхности с помощью ИК-камеры. Общая схема нового эксперимента показана на рис. 1б. Рентгеновский луч синхротрона попадает на образец, помещенный в небольшую камеру (3), имеющую каптоновое окно с 190° апертурой и заполненную гелием при атмосферном давлении. Эта реакционная камера располагается на 4-кружном гониометре (4). Реакция инициируется с помощью теплового нагрева графита или металлической фольги. Температура регистрируется термопарой и/или ИК-камерой (2), а процесс горения снимается на видеокамеру. ИК-сигнал анализируется и записывается в специальном банке памяти перед его переносом на компьютер. Одновременно рентгенограммы измеряются с помощью нелинейного детектора, имеющего угловую апертуру 120° (1), и до передачи на компьютер посылаются на электронное интегрирующее устройство.



(a) Setup on D43

(б) Setup on H10

Рис. 1. Общий вид ДРД установки до (а) и после (б) 2000г.

2.2. Характеристики H10 линии синхротрона

Общее описание линии H10 синхротрона можно найти на сайте LURE. По сравнению с линией D43, линия H10 позволяет вместо простой горизонтальной производить горизонтальную и вертикальную фокусировку луча, идущего из наклонного магнита. В результате этого получается поток в $2 \cdot 10^{11}$ фотонов/с при 9 кэВ, что почти в 10 раз превышает значения, достигнутые ранее. Монохроматические характеристики излучения H10 также выше, причем они достигаются с помощью монохроматора, используемого при EXAFS исследованиях. Он изготовлен из двух Si(111) кристаллов: первый - плоский и охлаждаемый с помощью воды, а второй - изогнутый, снабженный лопастями. И, наконец, линия H10 снабжена четырехкружным гониометром (+2), обеспечивающим точность в 0.001° и вертикальную настройку. Пятно, получаемое на линии H10, имеет FWHM 3 мм в горизонтальном направлении и 0.5 мм - в вертикальном. Однако в случае СВС-экспериментов вертикальная фокусировка является гораздо более критичным параметром, чем горизонтальная: т. к. волна распространяется почти плоско и горизонтально, более широкое вертикальное пятно будет неотвратимо интегрировать сигнал, поступающий из химически и термически различных зон, тогда как более широкое горизонтальное пятно будет интегрировать только сигнал из эквивалентных зон. Естественно, щели могут уменьшить такое пятно, что и было сделано во время проводимых экспериментов.

2.3. Характеристики рентгеновской дифракционной камеры

2.3.1. Общий вид

Основные недостатки гониометра - размер и вес, ограничиваемые экспериментальной установкой. В рабочем состоянии вся предлагаемая установка весит 1470 г. Поэтому для улучшения разрешения ИК-камера может быть расположена ближе к образцу. Она, в основном, сделана из алюминиевого сплава, кроме изолирующих деталей, изготавливаемых из PTFE, и деталей, расположенных около образца и воспламенителя, для изготовления которых используется нержавеющая сталь или даже графит. Эта новая реакционная камера состоит из трех частей (рис. 2): крышки камеры, держателя образца, и приспособления для настройки гониометра.

2.3.2. Держатель образца

Держатель образца (рис. 2) был полностью переделан с тем, чтобы обеспечить быструю и легкую установку образца и настройку расстояния между воспламенителем и образцом, а также мощности поджигающего устройства. Этот держатель был спроектирован

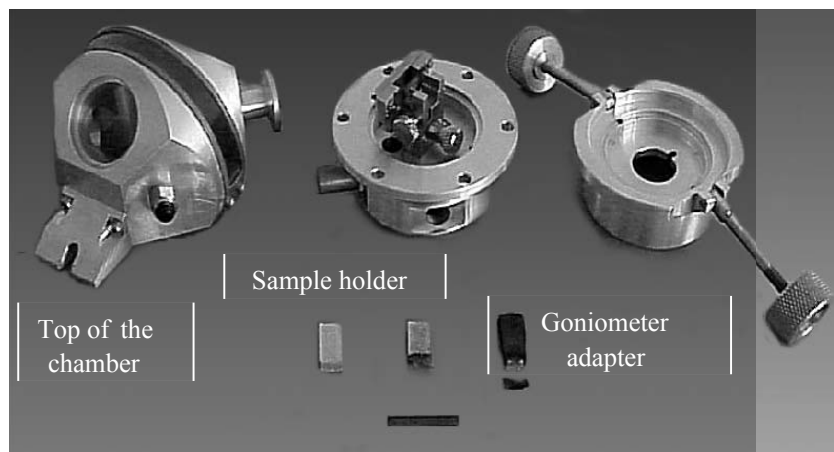


Рис. 2. Новая реакционная камера: крышка, держатель образца, настройка гониометра.

для (4+2)-кружного гониометра, установленного на линии H10 и позволяющего проводить настройку смещения с выбором анализируемой точки на поверхности образца. Вставка присоединяется к головке гониометра. Объединенная система, включающая в себя держатель образца и это дополнительное устройство, ориентированные в противоположных направлениях, позволяет обеспечить фокусировку без отклонений.

2.3.3. Крышка камеры

Крышка камеры (рис. 2) накрывает держатель образца так, что образец находится в среде инертного газа - гелия, который был выбран из-за его низкого взаимодействия с рентгеновскими лучами. Объем мал настолько, что обеспечивается быстрое его вакуумирование и заполнение гелием и/или высокая чистота гелия после циркуляции. Камера имеет отверстия для вывода газа в вакуумный насос, используемый также для подачи и отвода гелия. Кроме этого, на крышке расположено каптановое окно (190°), параллельное нелинейному детектору INEL CPS-120 с диапазоном в 120° , по сравнению с использовавшимися ранее $30^\circ+17^\circ$ детекторами. Оптические наблюдения проводятся через 38 мм окно, изготовленное из фторида кальция и имеющее хо-

рошую проникаемость от почти ультрафиолетового до средне инфракрасного диапазона длин волн (более 90% излучения проходит в диапазоне от 300 нм до 8 мкм) и очень высокую проникаемость (97%) в области 3.5-5.4 мкм, используемой ИК-камерой. Так как это окно частично проницаемо для УФ лучей (до 150 нм), то есть возможность проводить наблюдения даже в диапазоне этих волн. Второе окно из фторида кальция предназначено для наблюдения за свечением образца. В комбинации с предварительно калиброванным телескопом или фокусирующим устройством лазера все это делает возможным точное определение положения рентгеновского луча на образце, т.е. дает возможность точно знать точку, анализируемую с помощью рентгеновской дифракции. Поэтому может быть проведен очень хороший перекрестный анализ с помощью ИК-термографии и ДРД: точно известно, какая точка(и) на термограмме исследуе(ю)тся с помощью динамической РД, а зная положение оси гониометра, можно быть уверенным, что анализируемая точка выбрана правильно.

2.4. Контроль параметров СВС-процесса

2.4.1. Расстояние между образцом и воспламенителем

Использование вышеописанного оборудования делает возможными целенаправленный выбор вне осевой точки для анализа и исследование точки, близко расположенной к воспламенителю (для определения неоднородности зоны зажигания) или удаленной от него (для того, чтобы быть уверенным, что это зона стационарного режима реакции). К сожалению, такие манипуляции сдвигают анализируемую зону от центра детектора: если образец сдвигается вертикально на 2.6 мм при обычном наклоне образца в 15° , то анализируемая точка перемещается на 1 см и будет располагаться на расстоянии 1.03 см от оси детектора. Для детектора такого типа (камера с газовой смесью) уширение пика невелико, т. к. принцип его работы основан на ионизации газа на поверхности очень тонкого диска. Однако, что касается расположения пика, вышеупомянутое смещение на 2.6 мм сильно сдвинет пик на дифрактограмме. Это смещение, естественно, будет нулевым при 0 и 180° , но достигнет своего максимума в 2.36° при 90° . По счастью, расчет соответствия канал/2 θ достаточно надежен, и единственным недостатком этой процедуры будет нелинейность оси.

2.4.2. Мощность воспламенителя

С целью лучшего понимания СВС-реакций также осуществляется полный контроль за процессом зажигания: на тонкую графитовую пластинку толщиной в 0.5 мм (которая может быть заменена метал-

лической фольгой или проволокой, например вольфрамовой) подается регулируемый ток высокой интенсивности с трансформатора переменного тока (0-250 В, 20 А) и с трансформатора постоянного тока (220-12 В, 200 А). В течение нескольких секунд температура воспламенителя может достичь 2000 К и удерживаться на этом уровне в течение почти минуты (после чего некоторые детали держателя образца могут оплавиться). Но контроль за воспламенением обеспечивается не только его собственной температурой. Его расстояние от образца можно также контролировать с помощью регулировочного винта с точностью в 0.4 мм/оборот. Таким образом, вместе с температурой можно управлять и тепловым потоком к образцу.

3. Динамическая запись и вывод рентгеновских дифракционных и ИК-данных

Подробное описание полученных результатов будет опубликовано позже, а в качестве примера приведем данные о реакции $\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow \text{FeAl}$. Небольшие программы были написаны для проверки результатов, полученных с помощью ИК-термографии и ДРД-измерений.

3.1. Данные ИК-спектроскопии

Результатом расчетов с помощью такой программы для термографических измерений стала информационная карта, подобная представленной на рис. 3. Внизу рисунка расположена температурная шкала, охватывающая диапазон от 0 до 2000°C. Прямо над ней - сравнительная термограмма, на которой можно видеть круг - это окно, изготовленное из фторида кальция. Прямоугольник в центре этого круга - образец, а два квадратика с правой стороны образца - места соединения с воспламенителем. Сам воспламенитель трудно различим, т. к. его температура близка к температуре образца. Рисунок пересекает обратная видеополоска, которая анализируется как функция времени. Нулевое время снизу, а кадры просматриваются со скоростью 10 кадров в секунду в течение 30 секунд: в самом низу весь образец светло-серый, а воспламенитель - темное пятно - четко виден справа от образца. По истечении почти трех секунд записи (отметим, что эксперимент начался немного ранее) правая сторона образца начинает нагреваться, пока примерно на 17-й секунде не начинается реакция, распространяющаяся с высокой скоростью через весь образец и заканчивающаяся на 22-й секунде. На этом профиле также видно, что левая светло-серая граница образца продвигается во время реакции влево (между 18-й и 22-й секундами), т. к. реакция завершается тепловым расширением. Другие программы также дают возможность пе-

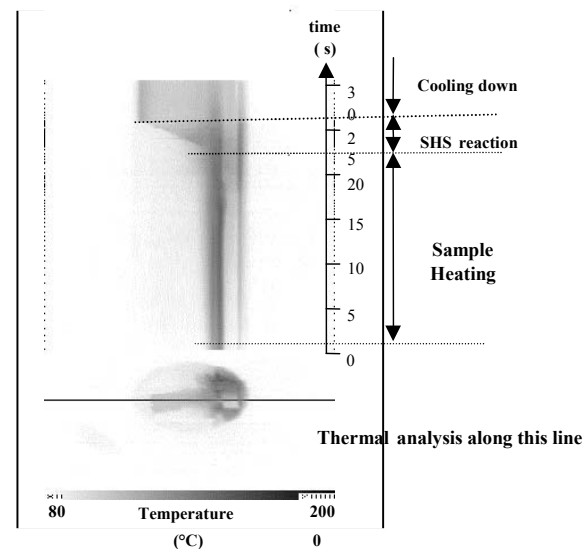


Рис. 3. Изменение тепловых эффектов реакции, записанное в режиме "реального времени" в ходе СВС.

ревести данные с каждой точки поверхности на термопару или измерить пространственные градиенты.

3.2. Рентгеновские дифракционные наблюдения

Последние по времени, но не по значимости, результаты ДРД представлены на рис. 4. На левой стороне рисунка представлены результаты, полученные при низком разрешении, в виде последовательности 77 дифрактограмм с интервалом в 2 с каждая.

Поверхность внутри прямоугольника (рис. 4а) соответствует временной зоне, анализируемой вторым компьютером и представленной на рис. 4б. Память карты, на которую записывается информация, ограничивается 1 Мб, поэтому в данном случае выбрана запись в 1024 канала, 512 временных шагов, по 2 байта на каждую единицу данных. Шаг по времени задается в 30 мс, и поэтому 512 полученных схем соответствуют примерно 8 схемам первой системы. Как пример преимущества использования такой системы можно отметить, что система с низким разрешением может быть запущена до начала реакции и остановлена только после охлаждения. В результате можно точно проследить сдвиги

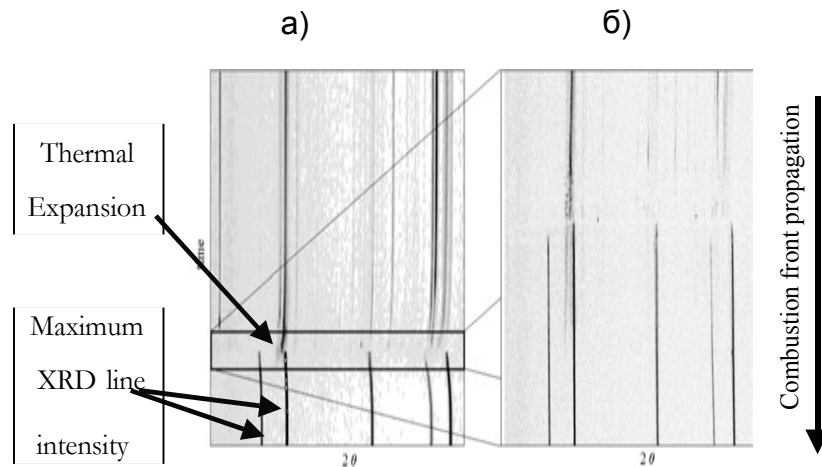


Рис. 4. Трансформация структуры образца, записанная в режиме "реального времени" в ходе СВС.

пиков, вызываемые тепловым расширением, а также проходящую после горения (ре-)кристаллизацию с появлением субструктуры, которую можно идентифицировать по пику на малых углах. Такой результат невозможно было бы получить на старой установке. С другой стороны, измерение времени между плавлением алюминия (исчезновение одного пика), преобразованием железной фазы и началом реакции возможно только на ДРД-системе с высоким разрешением. Как указано выше, измерения с высоким разрешением проводились до и после реакции.

4. Обработка данных динамической рентгеновской дифракции

4.1. ИК-данные

Температурные данные записывались с помощью ИК-камеры (AVIO TVS 2000ST). Этот аппарат снабжен линзой, охватывающей поле в 9.5x6.25 см, а каждый элемент ИК-изображения соответствует площади в 0.79x0.79 мм. С помощью ИК-термографии можно получить двумерную картину тепловой эволюции процесса, которая может быть объединена с процессом трансформацией структуры, как показано на рис. 5.

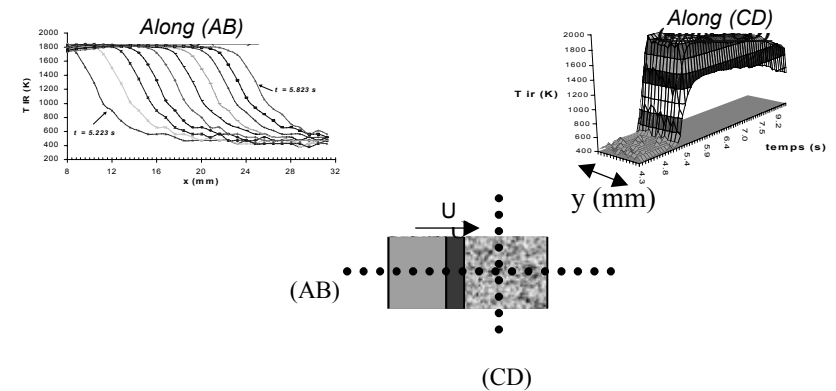


Рис. 5. Тепловые параметры реакции, полученные после обработки данных ИК-измерений.

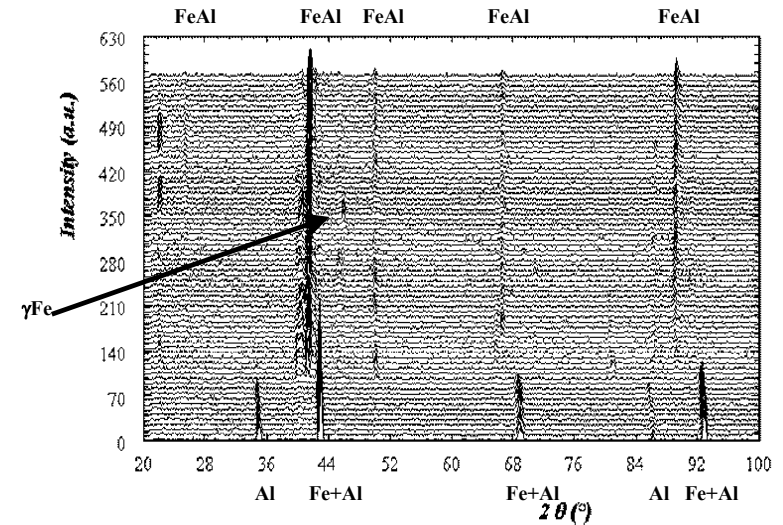


Рис. 6. Рентгенограммы, полученные на основе ДРД данных, записанных на усовершенствованном оборудовании в ходе реакции $\text{Fe}+\text{Al} \rightarrow \text{FeAl}$ (угловой домен 80° / временное разрешение 30 мс).

4.2. Данные рентгеновской дифракции

Дифрактограммы записывались через определенный временной интервал от начала реакции до ее окончания в течение 30 с. При использовании усовершенствованного оборудования за один типичный эксперимент можно записать 1024 изображения с временным разрешением 30 мс (рис. 6) для реакции $\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow \text{FeAl}$. Нелинейный детектор с угловой апертурой в $80^\circ 2\Theta$ центровался на 60° . Такая конфигурация делает возможным сбор пиков реагентов $\text{Al}[111]$, $\text{Fe}[110] + \text{Al}[200]$, $\text{Fe}[200] + \text{Al}[220]$, $\text{Al}[311]$ и $\text{Fe}[211] + \text{Al}[222]$ а также отраженных линий $\text{FeAl}[100]$, $[110]$, $[111]$, $[200]$, $[210]$ (ее интенсивность очень низка) и $[211]$ после СВС. На рис. 6 показаны первые дифрактограммы, записанные сразу после начала реакции; можно видеть, что интенсивность пиков $\text{Al}[111]$ и $[311]$ (без суперпозиции Fe) снижена до нуля, что соответствует плавлению алюминия. Затем, по мере прохождения фронта волны горения через зону воздействия проникающей радиации, появляется интерметаллическая фаза FeAl. Одновременно появляются и исчезают промежуточные пики, соответствующие $\gamma\text{-Fe}$ (это можно сравнить с предыдущими данными, представленными на рис. 7). Высокое

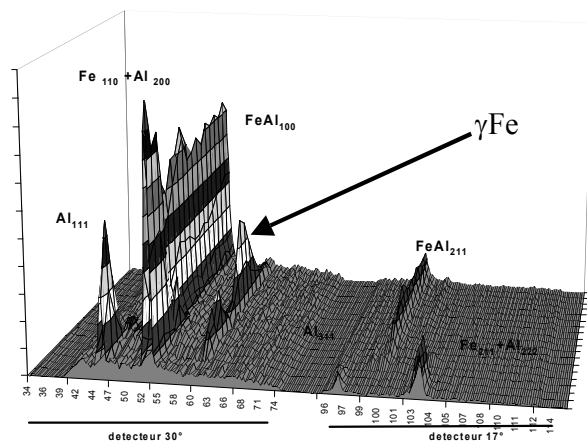


Рис. 7. Рентгенограммы, полученные на основе ДРД данных, записанных на старом оборудовании в ходе реакции $\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow \text{FeAl}$ (угловой домен $30^\circ + 17^\circ$, [необходимый разрыв 26°] / временное разрешение 30 мс).

качество приведенных выше новых результатов можно выявить при их сравнении с данными, полученными на линии D43 при общем угловом диапазоне $47^\circ 2\Theta$ (разделенном на $30^\circ + 17^\circ$) с просветом, по крайней мере, в 26° (рис. 7).

5. Заключение

В данной работе продемонстрирована возможность анализа твердофазной или жидкофазной реакции СВС методом ДРД в комбинации с записью ИК-изображений (с временным разрешением 20 мс). Была предложена новая экспериментальная установка для ДРД-анализа, объединенная с термографической установкой для исследования высокоэкзотермических реакций. Предварительные результаты, полученные на этой установке, представляются достаточно многообещающими. В результате проведенных экспериментов был подтвержден и даже увеличен многофункциональный характер этой установки за счет использования новых держателей образца. Это расширит область ее применения при низкой стоимости. Кроме этого, данная работа ясно показывает, что это оборудование позволит, с одной стороны, добиться прогресса в понимании механизма СВС-реакций, а с другой – приспособить параметры реакции (механической активации и собственно СВС) для получения многих материалов с заданной микроструктурой.

Благодарности

Авторы признательны своим бывшим аспирантам F. Charlot, H. Souha, Ch. Gras и V. Gauthier.

Подготовили F. Bernard, S. Paris, D. Vrel, M. Gailhanou и E. Gaffet (France).

Развитие теории фильтрационного горения СВС-систем

В общем случае под фильтрационным горением понимают различные по своей природе процессы горения, в механизме которых важную роль играет фильтрация в пористой среде одного или нескольких компонентов системы, способной к экзотермическому химическому превращению. Примерами таких процессов могут служить обжиг и агломерация руд, доменная выплавка чугуна, внутривластовое горение при добыче нефти, регенерация катализаторов при отжиге коксовых отложений, газификация угля, конвективное горение взрывчатых веществ, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фильтрационное горение газов, сжигание промышленных и бытовых отходов и другие. Несмотря на кажущееся, на первый взгляд, большое различие этих процессов, при их анализе обнаруживается много общих характерных черт, что и позволило объединить их в единый раздел в науке о горении и выработать единый методологический подход к их теоретическому описанию. Из всего многообразия вышеперечисленных процессов здесь будут затронуты только вопросы теории фильтрационного горения применительно к процессам СВС. Конспективно будут перечислены основные результаты, полученные за почти 30-летнюю историю развития теории, и обсуждены некоторые задачи, которые предстоит еще решить.

Примечательно, что само название - фильтрационное горение - появилось впервые в работе, посвященной теоретическому исследованию процессов СВС в системе *газ-твердое*. Классическим примером фильтрационного горения является синтез нитридов при горении образцов, спрессованных из порошков металлов, в атмосфере азота. При этом реализуемые режимы горения зависят от способа организации процесса: является ли система закрытой или открытой, и через какую поверхность осуществляется газообмен с окружающей средой.

1. Закрытые системы

Если все поверхности (и торцевые, и боковая) газонепроницаемы, горение возможно только при высоких давлениях газа (сотни, тысячи атмосфер), когда в порах образца содержится достаточное количество окислителя для поддержания распространения волны горения. Для этого случая были проанализированы стационарные и квазистационарные режимы горения.

1.1. *Стационарные режимы* горения реализуются, когда характерные масштабы зоны прогрева и зоны фильтрации намного меньше длины образца. В этом режиме глубина превращения твердого реагента в продукт за фронтом горения постоянна и является полной или неполной в зависимости от величины начального давления, которое, соответственно, больше или меньше стехиометрического. В зависимости от соотношения зон фильтрации и прогрева профиль давления газа в волне горения может быть монотонным или иметь максимум; определено условие, когда реализуется тот или иной случай.

1.2. *Квазистационарные режимы* реализуются, если масштаб зоны фильтрации сравним или превышает длину образца, которая в свою очередь много больше зоны прогрева. Оценки показывают, что этот случай наиболее часто реализуется на практике. Если начальное давление меньше стехиометрического, то, в отличие от стационарного режима, по мере сгорания вещества конечная глубина превращения за фронтом меняется по величине. При этом в части образца возможно достижение полного превращения, определены условия реализации такого режима и величина доли окислителя, потребляемой в режиме полного превращения. Квазистационарные режимы горения в закрытой системе при высоких давлениях окислителя могут быть использованы для получения градиентных материалов из однородно перемешанной перед синтезом шихты.

2. Одномерные режимы горения в открытых системах

В открытых системах хотя бы одна из поверхностей образца является газопроницаемой. В зависимости от способа подвода газа к фронту горения различают режимы естественной фильтрации окислителя, когда управляющий фильтрацией перепад давления возникает самопроизвольно за счет потребления окислителя во фронте горения, и режимы вынужденной фильтрации, когда окислитель подается к зоне реакции под искусственно создаваемым давлением. Если направление подвода окислителя к фронту горения совпадает с направлением распространения волны горения, то режим фильтрации назы-

вают спутным. Если направление потока газа противоположно направлению распространения фронта горения, то говорят о встречной фильтрации. При одномерном описании процесса предполагается отсутствие газообмена через боковую поверхность образца, подвод газа возможен только через один из торцов или через оба (двусторонняя фильтрация). Были проанализированы режимы горения как при естественной фильтрации, так и при вынужденной.

2.1. Естественная фильтрация

При низких начальных давлениях горение возможно только за счет подвода газа из окружающего объема, и процесс описывается в квазистационарном приближении. Характеристики волны зависят от меняющейся в процессе горения длины зоны фильтрации, равной расстоянию от фронта горения до открытого конца. Если открыт только один торец образца, то режим горения будет встречный или спутный в зависимости от того, где производят зажигание.

2.1.1. *Режимы встречного фильтрационного горения* осуществляются при зажигании на закрытом конце образца. Анализ именно этих режимов была посвящена работа, в которой впервые появилось название "фильтрационное горение". Было показано, что в зависимости от соотношения максимальной скорости потребления окислителя во фронте горения и скорости фильтрационной поставки газа к фронту возможны режимы горения с полным и неполным превращением твердого реагента за фронтом. В последнем режиме глубина превращения за фронтом постепенно увеличивается по мере приближения к открытому торцу, и в некоторый момент достигается полное превращение, после чего возможно распространение вглубь образца волны дореагирования. При этом движение волны дореагирования обеспечивается уже спутным фильтрационным потоком.

2.1.2. *Режимы спутного фильтрационного горения* осуществляются при зажигании на открытом торце образца. В этом случае во фронте всегда достигается полное превращение. Скорость волны горения по мере продвижения вглубь образца уменьшается, поскольку увеличивается расстояние для фильтрационной поставки окислителя к фронту. Эти режимы очень чувствительны к теплопотерям в окружающую среду и к газопроницаемости продуктов.

2.1.3. *Комбинация режимов спутного и встречного фильтрационного горения* осуществляется, когда открыты оба торца образца. В этом случае возможно распространение нескольких фронтов, каждый из которых обеспечивается собственным фильтрационным потоком от соответствующего открытого торца.

2.2. Вынужденная фильтрация

В отличие от других технологических применений, в практике СВС процессы горения при вынужденной фильтрации окислителя не получили должного распространения, хотя такая схема организации процесса обладает рядом известных достоинств. В частности, это дает возможность проведения синтеза в низкокэзотермичных смесях, использования газов с широким диапазоном содержания окислителя, осуществления более простого контроля параметров синтеза. В теоретических же исследованиях получены очень важные результаты, проанализированы и встречные, и спутные режимы горения, при этом оба торца считаются открытыми.

2.2.1. *Режимы встречного фильтрационного горения* осуществляются с неполным или полным превращением в зависимости от величины потока окислителя. При маленьком потоке - глубина превращения неполная, по мере увеличения потока - глубина превращения возрастает и достигает полноты, при этом температура горения достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение потока приводит к снижению температуры горения из-за охлаждения зоны реакции избыточным потоком. При достижении некоторой критической величины потока происходит срыв горения даже в отсутствие боковых теплопотерь во внешнюю среду.

2.2.2. *Режимы спутного фильтрационного горения.* При реализации этих режимов возможны такие яркие эффекты, как сверхадиабатические разогревы и инверсная структура волны горения. В общей структуре волны горения в этих режимах имеются два фронта: фронт химического превращения (или фронт горения) и фронт конвективного теплообмена твердого вещества с потоком газа. При нормальной структуре волны перед фронтом горения находится холодное исходное вещество, за фронтом - область горячих продуктов, далее фронт конвективного теплообмена и холодные продукты. При этом температура горения всегда превышает адиабатическое значение. Сверхадиабатический эффект связан с конвективным переносом тепла газом из области горячих продуктов в зону реакции. При инверсной структуре волны фронт конвективного теплообмена находится впереди фронта горения. Таким образом, перед фронтом горения имеется горячее исходное вещество, но реакции там нет из-за отсутствия окислителя, который уже был израсходован до этого во фронте горения. За фронтом горения находятся холодные продукты реакции. При инверсной структуре волны температура горения может быть как выше, так и ниже адиабатического значения. Если при этом поток газа пре-

вышает некоторое значение, возможна неполнота превращения твердого реагента из-за охлаждения зоны реакции потоком газа. Переход между нормальной и инверсной структурой волны может быть реализован при изменении концентрации окислителя в газе или твердого реагента в исходной шихте.

2.2.3. Конвективный механизм распространения волн фильтрационного горения. Все вышеупомянутые результаты были получены с использованием одностепенных моделей, предполагающих равенство температур газового потока и твердых компонентов пористого слоя. Анализ двухтемпературной модели, учитывающей различие температур газа и конденсированной фазы, показал, что, помимо классического теплопроводностного механизма, существует и другой, отличный в принципе, конвективный механизм распространения волны реакции. Прогрев твердого вещества перед фронтом осуществляется за счет теплообмена с горячим газом, прошедшим через продукты реакции, при этом теплопроводность играет вторичную роль или, в принципе, может отсутствовать совсем. Твердый реагент прогревается до температуры самовоспламенения, и реакция фактически протекает в режиме адиабатического теплового взрыва, в зоне реакции температура меняется скачком от температуры самовоспламенения до температуры горения. По сравнению с механизмом, основанным на теплопроводности, конвективный механизм обеспечивает более высокие скорости распространения волны, хотя и при меньшей температуре горения.

3. Двумерные режимы фильтрационного горения

Подвод газа через боковую поверхность образца, в направлении перпендикулярном распространению фронта, диктует необходимость рассмотрения двумерных моделей. Имеются работы, в которых эффекты поперечной фильтрации описываются в рамках одномерных моделей, но наиболее адекватное описание всех режимов горения в такой конфигурации можно сделать только в двумерной постановке, хотя при этом математические сложности при решении значительно возрастают. Это является одной из причин сравнительно небольшого числа работ по двумерным моделям и преобладания при их анализе численных методов.

3.1. Режимы горения при постоянном внешнем давлении и температуре газа.

Экспериментально были обнаружены два качественно различных режима горения: послойный и поверхностный. В послойном режиме

фронт горения плоский и охватывает все сечение образца. В поверхностном режиме фронт горения сильно искривлен, распространение ведущей части фронта реакции с полным превращением твердого реагента локализовано в поверхностных областях образца, в то время как в центральной его части полнота превращения либо вовсе не достигается, либо достигается на значительном удалении от лидирующей части фронта.

В результате проведенных численных расчетов были получены двумерные поля температуры, глубины превращения, давления и описаны качественно характерные черты, присущие послойному и поверхностному режимам горения. Приближенный аналитический анализ позволил получить критерий, определяющий области существования каждого из режимов в пространстве определяющих параметров. Численные расчеты в обширной области параметров подтвердили высокую эффективность критерия в предсказании режимов горения. Обработка с помощью критерия экспериментальных результатов и численного счета по переходу горения из поверхностного режима в послойный показала их удовлетворительное согласие. В ходе численных расчетов был обнаружен неизвестный ранее бимодальный режим горения, обладающий одновременно чертами и послойного, и поверхностного режимов горения. В бимодальном режиме во фронте горения полнота превращения достигается и в центре, и в поверхностных слоях образца, в то время как в некоторой промежуточной части сечения имеет место неполное превращение.

3.2. Модели горения в СВС-реакторе

Аппаратурное оформление СВС-реактора для синтеза порошков таково, что подвод газа к зоне реакции осуществляется в поперечном направлении по отношению к направлению распространения фронта горения. Особый интерес здесь представляет влияние начального давления и глубина засыпки порошка. Некоторые работы были посвящены специально исследованию этого вопроса. Влияние этих параметров может быть проанализировано в рамках "традиционной" двумерной модели, которая не отражает специфики СВС-реактора. Основной отличительной особенностью горения в СВС-реакторе, представляющем собой замкнутый сосуд, является изменение температуры и давления газа в объеме вне шихты, что оказывает значительное влияние на режим синтеза и, соответственно, на качество получаемого порошка. В "традиционных" моделях внешнее давление и температура газа считаются постоянными и заданными. Известна двумерная модель, которая в простейшей постановке учитывает из-

менение давления и средней температуры газа вне шихты в ходе синтеза в реакторе. Было показано, что прогрев газа от сгоревшей части шихты приводит к ускорению распространения фронта горения и к росту давления газа в реакторе. Фактором, понижающим давление, является уменьшение массы газа в реакторе за счет его потребления в ходе синтеза. В зависимости от конкуренции этих двух факторов момент достижения максимального давления в реакторе (важный показатель для технологов) может совпадать или наступать ранее момента окончания стадии горения.

4. Нестационарные режимы фильтрационного горения

Под нестационарными здесь понимаются режимы горения, обусловленные внутренней неустойчивостью распространения зоны реакции за счет несогласованности процессов тепло-массообмена во фронте горения. В зависимости от параметров при этом могут наблюдаться либо автоколебательные, либо ячеистые режимы горения. Примеры одномерных автоколебательных режимов можно найти во многих работах. При этом автоколебания возможны только в режиме полного превращения, квазистационарные одномерные режимы горения с неполным превращением являются устойчивыми. Спецификой фильтрационных автоколебательных режимов, в отличие от безгазовых, является недогорание вещества при вспышках и возникновение обратных фронтов горения в моменты депрессий. В нескольких работах были продемонстрированы ячеистые режимы горения, полученные в результате численных расчетов двумерных моделей, при этом ячеистая неустойчивость возможна в режиме неполного превращения.

В литературе имеется пока единственный пример численных расчетов трехмерной модели фильтрационного горения, иллюстрирующий движение горячих очагов в слое шихты. Обработка результатов численного счета показала, что очаг имеет форму цилиндра, который разворачивается наподобие флага и затем снова скручивается в цилиндр. Это разворачивание и скручивание происходит в направлении перпендикулярном направлению распространения фронта. К сожалению, некоторые противоречия и недоразумения при выборе численных значений безразмерных параметров ставят под сомнение полученный результат.

5. Модели фильтрационного горения с учетом структурных изменений среды

В большинстве работ в целях упрощения и нахождения аналитических решений пренебрегается изменением структурных характерис-

тик среды. Но были также предложены модели, в которых предприняты попытки учесть те или иные структурные изменения среды в процессе синтеза. Пока нет какой-то единой общепризнанной модели, в которой бы учитывалась вся совокупность структурных изменений. Состояние исследований таково, что на данном этапе в моделях учитываются отдельные важные факторы и анализируется взаимовлияние процессов горения и структурных изменений, обусловленных данными выделенными факторами.

Так, было проанализировано взаимовлияние режимов горения и деформации горячих продуктов, обусловленной разностью давления внутри образца и во внешнем объеме, а также под действием гравитации и внешних сил. При этом предполагалось, что объем твердой фазы в ходе синтеза не меняется, частицы несжимаемы, плавление отсутствует, и деформация происходит исключительно за счет изменения пористости образца. Процесс деформации моделировался как течение пористого каркаса, обладающего некоторой эффективной вязкостью, экспоненциально зависящей от температуры, под действием приложенных сил или градиента давления, возникающего в процессе горения.

Известна также другая, более сложная модель фильтрационного горения в условиях макроструктурных изменений, построенная на основе представлений механики гетерогенных сред. В этой модели учитывается такой важный момент, как плавление металла, в результате чего вещество переходит в вязкотекучее состояние. Структура образца после плавления представляется совокупностью жидких капель, которые, реагируя с газом, образуют на поверхности тугоплавкие продукты. Соотношение между жидкой и твердой фазами в такой суспензии меняется. Эволюция макроструктуры определяется различием плотностей металла и продукта, жидкофазным спеканием капель и силовым действием фильтрующегося к зоне реакции газа. Действие двух последних факторов зависит от вязкости суспензии. На основе этой модели рассмотрены режимы квазистационарного горения образцов конечной длины и проанализировано влияние степени разбавления смеси на параметры волны горения и структуру продукта.

Известны работы, где изменение пористости моделировалось только за счет разности плотностей исходного твердого реагента и продукта, при этом размеры образца предполагались постоянными. В других моделях учитывалось изменение в ходе химического превращения поверхности контакта с газом частицы твердого реагента, на которой протекает гетерогенная реакция, и были получены выражения для скорости горения для различного вида кинетических законов.

6. Направления дальнейшего развития теории фильтрационного горения

В настоящее время наиболее полно разработана теория одномерных режимов распространения волн фильтрационного горения, что объясняется более простой математической постановкой задач и возможностью построения приближенных аналитических решений. Практически все одномерные задачи для открытых систем были решены для случая низких начальных давлений газа (десятки, сотни атмосфер), для высоких давлений известны только отдельные примеры численных расчетов. Отчасти это объясняется причинами исторического характера, поскольку первые эксперименты по СВС выполнялись в бомбах постоянного давления при сравнительно невысоких начальных давлениях, и теоретические исследования были направлены на их описание. Отчасти это связано с трудностями методического характера: для режимов естественной фильтрации при низких давлениях допускается дальнейшее математическое упрощение модели (в уравнении сохранения массы газа пренебрегается нестационарным членом, ответственным за начальное содержание газа в порах), при высоких давлениях окислителя необходимо рассматривать полное нестационарное уравнение. Для режимов вынужденной фильтрации упрощения связаны с тем, что не нужно привлекать закон Дарси и уравнение состояния газа, поскольку массовый поток газа на входе считается заданным. Обобщение решений на случай высоких давлений представляет, по-видимому, больший интерес для режимов естественной фильтрации, поскольку при вынужденной фильтрации в самой идеи организации процесса изначально заложен иной принцип подвода окислителя к фронту горения. Принципиальных трудностей при таком обобщении одномерных решений не видно, и в ближайшем будущем можно ожидать, что это обобщение будет сделано. Прежде всего, это позволит глубже понять механизм синтеза материалов в газостатах высокого давления.

Основные направления дальнейшего развития теории фильтрационного горения будут, по-видимому, связаны с исследованиями нестационарных многомерных режимов горения и с анализом моделей, учитывающих структурные изменения среды в ходе синтеза. Среди многомерных режимов наибольший интерес представляют режимы, возникающие в области потери устойчивости плоского фронта горения (различного вида установившиеся многомерные автоколебательные и искривленные фронты), и определение области их существования. В первую очередь это относится к моделированию спиновое режима

горения, который впервые экспериментально был обнаружен именно на системе *твердое-газ*. Недавние успехи в численных расчетах трехмерной безгазовой модели позволяют надеяться на появление в ближайшем будущем результатов и для случая фильтрационного горения. Принципиальное отличие от безгазовой модели здесь обусловлено возможностью отсутствия реакции в центре образца в поверхностном режиме. В принципе, спиновое горение возможно как в поверхностном, так и в послойном режиме. Спиновое горение на фоне послойного режима, фактически, во многом аналогично спиновому режиму в безгазовой модели. Возможно ли спиновое поверхностное горение? По-видимому, да, судя по экспериментальным результатам, но теоретическое описание пока впереди.

Создание новых моделей и дальнейший анализ существующей модели фильтрационного горения в СВС-реакторе поможет определить благоприятные условия для синтеза однородных по составу порошков. Решение же полной сопряженной задачи, учитывающей распределение температуры и течение газа в объеме реактора, представляет как самостоятельный научный, так и значительный практический интерес для оптимизации режимов синтеза порошков и изделий.

Трудности, возникающие при построении моделей горения с учетом структурных изменений, связаны со сложностью адекватного описания состояния реальной системы в процессе синтеза. Фазовые превращения, испарение, плавление твердых компонентов шихты, течение расплава, кристаллизация в условиях нестационарного теплообмена с одновременным протеканием химических превращений и изменением реологических характеристик среды, оказывающих обратное влияние на все вышеперечисленные явления, делают задачу чрезвычайно сложной. При этом, как правило, неизвестны реальные зависимости параметров теплообмена и реологических характеристик среды от переменных величин. Тем не менее, развитие этого направления является чрезвычайно интересным и перспективным, поскольку оно стимулируется насущными потребностями практики.

В заключение следует отметить, что само рождение и развитие теории фильтрационного горения непрерывно сопровождалось взаимообогащением и взаимопроникновением идей и методов различных научных школ, изучающих конкретные процессы. Без сомнения, эта тенденция сохранится и в дальнейшем, такова диалектика науки.

Подготовил В.В. Грачев

Трехмерное моделирование СВС-процессов

СВС-процессы в общем случае трехмерны и нестационарны.

Трехмерны потому, что может иметь место распределение температур и глубин превращения по всем трем координатам. Например, для цилиндрического образца, горящего от торца к торцу, распределение упомянутых величин может иметь место по длине цилиндра, радиусу и окружности (углу). Нестационарность процессов проявляется в том, что распространение волны может протекать с непостоянной скоростью. Это в общем случае. Но есть обстоятельства, упрощающие ситуацию. Так, например, волна горения может распространяться с постоянной для всех ее участков скоростью. В этом случае распределение температур и глубин превращения постоянно во времени по отношению к фронту горения, и волна распространяется в стационарном режиме. Стационарная волна в случае осесимметричного тела (например, цилиндра) не может быть трехмерной, т. к. угловое распределение величин отсутствует. Более того, в адиабатических условиях процесс становится одномерным, т. к. исчезает и радиальное распределение величин.

Вышеупомянутые обстоятельства привели к тому, что в литературе появилось множество работ, в которых рассматриваются простейшие одномерные модели стационарного горения. Начало таким работам было положено Я.Б. Зельдовичем и Д.А. Франк-Каменецким в 30-х годах XX века. Одномерный подход дал хорошие результаты и при анализе некоторых неустойчивых процессов, - например таких, как автоколебательное горение.

Открытие спиновых волн, а также наличие теплотерь привели к необходимости рассмотрения двумерных моделей. В первом случае учитывалось угловое распределение величин, во втором - радиальное (в дополнение к осевому).

В работах авторов данной заметки было осуществлено трехмерное моделирование неустойчивых твердопламенных процессов, обнару-

жено много новых режимов, не описанных в литературе, и продемонстрирована важность трехмерного моделирования в теории горения.

Ниже приводится некоторый перечень задач, в которых трехмерный подход важен.

1. Спиновые волны и хаос в безгазовом горении

Простейшая модель в настоящее время рассмотрена не полностью. Представляет интерес определение областей существования различных режимов по параметрам, более полное рассмотрение неединственности режимов, проведение аналитических оценок, выявление роли кинетического торможения, а также построение качественной теории неодномерных неустойчивых процессов твердопламенного горения.

2. Роль фазовых переходов

Фазовые переходы в волне горения (в реагентах и продуктах) осложняют процесс. Особенно это относится к процессам плавления, т. к. образующаяся жидкая фаза может растекаться по порам. Анализ одномерных моделей, приведенный в литературе, свидетельствует о том, что это важно. Более того, некоторые ученые считают, что спиновые волны невозможны в чисто твердопламенных системах, что они возникают благодаря плавлению. Построение трехмерных моделей с учетом фазовых превращений - задача более сложная, но решаемая.

3. Неустойчивое фильтрационное горение

Несмотря на то, что спиновые волны были впервые обнаружены в процессах фильтрационного горения, трехмерное моделирование этих процессов является "белым пятном". Задача эта несравненно более трудная, чем моделирование безгазового горения. С научной точки зрения предстоит выяснить, как влияет фильтрация на картину движения очагов, на границы существования режимов. В частности, представляет интерес ответ на принципиальный вопрос: возможна ли спиновая волна в предельном случае чисто фильтрационного режима, когда скорость горения лимитируется подачей реагента и нелинейный характер процесса вырождается.

4. Протекание теплового взрыва в послеиндукционный период

Решение одномерной задачи дало ряд принципиально важных результатов, связанных с распространением самопроизвольно возникшей волны по реагирующему веществу. Можно ожидать, что при быстром росте температуры в послеиндукционный период одномерное (или

двумерное) температурное поле разрушится, и возникнут очаги со сверхадиабатической температурой, т. е. температурное поле станет трехмерным. Поэтому трехмерное моделирование такой задачи весьма интересно. Конечно, после решения задачи в трехмерной постановке представит интерес рассмотрение более сложных ситуаций (с учетом фазовых превращений, сильного кинетического торможения, фильтрационных процессов и пр.).

Надо признать, что трехмерное моделирование - это очень сложная задача. Ее не смогли решить даже с использованием суперкомпьютеров. В указанных работах авторам удалось найти такой удобный алгоритм расчетов, что стало возможным проводить вычисления на персональных компьютерах. Однако решение таких задач требует много времени и высокого мастерства программиста. Поэтому основная задача трехмерного моделирования - это получение новых сведений о процессах, понимание того, как эти процессы протекают в объеме вещества, внутри образца. Трехмерные расчеты позволяют заглянуть вглубь горящего образца и увидеть то, что не могут экспериментаторы.

От трехмерного моделирования СВС-процессов пока рано требовать точного описания процессов в конкретных системах, следует ограничиться первичной информацией, позволяющей давать качественные ответы на поставленные вопросы.

Подготовили А.Г. Мержанов и Т.П. Ивлева

Три уровня исследований СВС: макро-, микро- и атомный

Как известно, движущей силой СВС, как и некоторых других процессов, является уменьшение свободной энергии системы в процессе химической реакции. При этом разрушаются исходные связи между атомами и образуются новые химические связи, что сопровождается выделением большого количества тепла. В то же время, любая реакционная смесь для осуществления СВС представляет собой микрогетерогенную среду, в которой исходные вещества разделены на микроскопическом уровне. Это принципиально отличает большинство СВС-систем от газовых смесей или растворов, поскольку для образования новой химической связи при СВС необходимо, чтобы атомы реагентов были перенесены навстречу друг другу, на расстояние от единиц до сотен микрон. Этот перенос может осуществляться диффузией, конвекцией расплава или газа и почти всегда связан с коренной перестройкой микроструктуры среды. Скрытые от невооруженного взгляда процессы, происходящие на атомно-молекулярном и микроскопическом уровне, проявляют себя в виде ярко светящегося фронта, который распространяется по исходной смеси с определенной (заданной для данных условий) скоростью, оставляя позади себя твердые раскаленные продукты. Именно это эффектное зрелище чаще всего и ассоциируется с понятием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Таким образом, чтобы понять механизм СВС и научиться синтезировать продукты с заданными свойствами, необходимо исследовать процессы на трех основных уровнях: макро-, микро- и атомном. Поскольку на атомном уровне происходит разрыв и образование химических связей, разрушение и формирование кристаллической структуры, то этот уровень определяет фазовый состав материала, его химические и физические свойства. На микроструктурном уровне происходят процессы переноса тепла и вещества, которые опре-

деляют кинетику и пути химических реакций. Важную роль при этом играет плавление, растекание и слияние расплавов, зарождение и рост зерен продукта. Результатом подобных процессов является микроструктура конечного материала, которая во многом определяет его механические свойства (твердость, хрупкость, пластичность и др.). Наконец, процессы макроскопического уровня определяют глобальные условия синтеза и макроструктуру продуктов. Такие процессы, как расширение или усадка, образование высокопористых материалов с пенообразной структурой или же беспористых плотных материалов, зависят от макроскопического уровня СВС. В последние годы интенсивно ведутся исследования наноструктур и наноматериалов, которые находятся на границе микроскопического и атомного уровней. Чтобы не усложнять классификацию, будем относить данные структуры к микроскопическому уровню исследований. Несмотря на очевидную условность, приведенная классификация по структурным уровням позволяет выделить основные направления и перспективы в исследованиях фазовых и структурных превращений при СВС.

Исследования атомной и кристаллической структур

Современные физические методы исследований позволяют непосредственно наблюдать за эволюцией кристаллической структуры и фазовыми превращениями при СВС в режиме реального времени. Активно развивается динамический рентгеноструктурный анализ, который позволяет регистрировать дифракционные спектры образца с частотой, достаточно высокой для того, чтобы проследить за разными стадиями фазовых и структурных превращений. Получение высокой частоты регистрации требует увеличивать интенсивность падающего излучения, поэтому часто используются синхротронные источники, яркость которых на несколько порядков выше, чем у рентгеновских трубок (ДРФА-СИ). В последнее время, помимо дифрактометрии, начал использоваться динамический анализ малоуглового рассеяния рентгеновских и синхротронных лучей, что позволяет исследовать аморфные структуры и расплавы. Ставится задача динамической регистрации флуоресцентных рентгеновских спектров, возбужденных интенсивным синхротронным пучком. Если эта задача будет решена, появится возможность получать информацию о химических связях непосредственно из зоны реакции волны СВС. В целом развитие исследований с использованием рентгеновского и синхротронного излучения идет в направлении улучшения временно-го и пространственного разрешения и расширения спектра регистри-

руемых сигналов. Пока достигнуто рекордное время определения фазового состава по дифрактограмме - 0.005 с, а пространственное разрешение удалось сделать сопоставимым с размерами отдельных частиц (10-20 мкм).

Недостатком прямых методов регистрации атомной структуры является высокая стоимость экспериментов, связанных с использованием синхротронного излучения. Параллельно с ними продолжается развитие косвенных методов, основанных на анализе температурно-временных зависимостей с целью расчета локального тепловыделения. Здесь наблюдается тенденция перехода от микротермопарных к микропирометрическим и тепловизионным методам измерения локальной температуры. В принципе, эти методы позволяют уменьшить локальность измерения температуры до нескольких микрон, избежав при этом возмущающего влияния на температурное поле, которое неизбежно возникает при использовании термопар. Ограничением термометрических методов является то, что картину эволюции фаз приходится восстанавливать по косвенной величине - скорости тепловыделения. В случае сложных многостадийных процессов такая реконструкция оказывается ненадежной, поэтому необходимо сочетать эти методы с другими подходами, а также развивать математические методы решения обратных кинетических задач применительно к СВС.

Микроструктурные исследования

Основными способами исследования микроструктурных превращений при СВС в настоящее время являются закалка волны СВС и скоростная микровидеосъемка. Пожалуй, наиболее широко используется закалка клинообразных образцов в массивном медном блоке. Этот метод позволяет получить скорость принудительного охлаждения зоны реакции 10^3 - 10^4 K/c, то есть "заморозить" промежуточную микроструктуру за время $\sim 0,1$ с. По мере перехода к широкой части образца время "заморозки" плавно увеличивается до десятков секунд, что позволяет проследить за эволюцией закаленных микроструктур. Разумеется, не все микроструктурные составляющие поддаются "заморозке", но на основе анализа закаленных микроструктур можно восстановить микроструктуру в волне СВС. Например, определив химический состав какой-либо фазы в закаленном образце и сопоставив его с диаграммой состояния и температурой в волне СВС, можно определить, присутствовала ли данная фаза в волне горения или же образовалась при кристаллизации расплава в процессе закалки. Наиболее устойчивы к возмущениям, связанным с процессом закалки, тугоплавкие фазы, которые находятся в твердом состоянии уже при температуре горения.

Развитие методов, которые позволяли бы по микроструктуре закаленного образца достоверно реконструировать микроструктуру горячих продуктов (промежуточных и конечных) в волне СВС, может расширить возможности данного метода.

Динамические методы исследования микроструктурных превращений *in-situ* в процессе СВС находятся пока в начальной стадии своего развития. Результаты микровидеосъемки дают представление, в основном, о тепловой микроструктуре волны, при этом микроструктуру образца не удастся увидеть из-за яркого свечения фронта и продуктов реакции. Эта проблема может быть решена с помощью очень яркого внешнего освещения и подбора светофильтров. Можно предполагать, что в ближайшем будущем появится возможность прямой видеосъемки микроструктурных превращений в процессе СВС.

Исследования на макроскопическом уровне

Экспериментальное изучение макроскопических закономерностей горения началось одновременно с открытием СВС, что позволило накопить обширный материал о зависимостях скорости распространения фронта СВС от различных факторов. Тем не менее, на этом направлении остаются актуальные вопросы, ждущие решения. Среди них можно выделить вопрос о связи температурных коэффициентов скорости (зависимость логарифма скорости от начальной температуры) с кинетикой реакции или с теплопередачей между частицами смеси. Не найдены пределы горения для большинства СВС-систем: если раньше считалось, что горение прекращается вследствие теплотеря при толщине образцов порядка миллиметра, то в последние годы было исследовано стационарное горение образцов толщиной порядка сотни и даже десятка микрон. Нет общепризнанной картины неустойчивых режимов горения (при каких условиях возникают автоколебательный, спиновый, хаотический режимы). Наконец, появление новых типов материалов, таких как функционально-градиентные, ставит новые задачи, например, изучение горения образцов, спрессованных из нескольких различных составов (слоевых или с градиентом состава в исходной смеси). Таким образом, изучение макроскопических закономерностей СВС еще далеко от полного завершения.

Происходящие в волне СВС физико-химические процессы зачастую приводят к расширению или сжатию образцов. Это явление используется для получения высокопористых тугоплавких материалов. Собран большой экспериментальный материал о начальной и

конечной пористости, влиянии газифицирующихся добавок и т. п., но почти отсутствуют данные о динамике изменения плотности среды. Представляется перспективным разработка методик получения профилей расширения-сжатия в волне СВС (профиль плотности), по аналогии с тем, как другими методами получают профили температуры или глубины превращения.

В каком бы масштабе ни исследовались процессы СВС (атомном, нано-, микро-, макро-), везде мы сталкиваемся с фазовыми и структурными превращениями. Эти превращения играют ключевую роль в формировании целевых продуктов синтеза. Изучение динамики этих превращений инициировало создание ряда оригинальных экспериментальных методов, пополнивших научный инструментарий материаловедения и физики горения. Полученные результаты представляют интерес не только для СВС, но и для более широкого понимания механизмов высокотемпературных микрогетерогенных реакций.

Подготовил А.С. Рогачев

Неклассические проблемы СВС

В этой работе обозначены и кратко обсуждены три важные фундаментальные проблемы, которые можно рассматривать как неклассические, в смысле их новизны и неразработанности. При этом они были сформулированы на основе изысканий в области синтеза горением и напрямую связаны с задачей создания эффективных технологий получения уникальных материалов.

Первое. Авторы большинства научных статей по проблеме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) подчеркивают уникальность условий процесса и, прежде всего, высокие градиенты температур во фронте волны горения (10^2 - 10^5 Кс⁻¹) и малые характерные времена (10^{-2} -1 с). Эти особенности приводят к необходимости формулировать задачи в такой неклассической области *химической кинетики*, как *быстропротекающие высокотемпературные реакции в сууго неравновесных условиях*. Возникают вопросы: можно ли использовать кинетические данные, полученные в равновесных или квазиравновесных условиях, для описания реакций в волне СВС? Приводят ли большие скорости прогрева к ускорению химических реакций? Можно ли этим влиянием объяснить наблюдаемые высокие скорости горения, или все описывается в рамках классических представлений?

Второе. Как известно, наряду с химической кинетикой составной частью макрокинетики являются процессы массо- и теплопереноса. Типичная порошковая СВС-система в исходном состоянии представляет собой пористую гетерогенную среду с масштабом гетерогенности ~ 1-100 мкм. Из этого следует, что при описании, например, процессов теплопередачи в волне СВС необходимо учитывать особенности *теплопереноса в пористых средах*. Прежде всего, такие среды отличаются многообразием механизмов теплопередачи, включая кондуктивные (твердо- и газофазные), конвективные и лучистые. По-

следнее может быть важным для высокотемпературных (2000-4000 К) СВС-систем. Проблема усложняется, так как микроструктурные характеристики среды (например пористость) в ходе процесса горения могут меняться в широких пределах (например, от исходной твердофазной с относительной пористостью 50% до жидкофазной и беспористой во фронте волны), что может приводить к смене управляющего механизма теплопереноса. Все это требует рассмотрения задач в рамках нового неклассического направления - *теплопереноса в пористых гетерогенных средах с изменяющейся микроструктурой*.

Третье. Важной особенностью СВС является то, что в конечном итоге не управление температурой и скоростью волны горения, а также ее удельным импульсом (что важно, например, при горении твердых топлив), а получение *микроструктуры* конечного продукта, определяющей его свойства, является целью процесса. Анализ литературы показывает, что механизмы "реального" структурообразования, а именно *микроструктурные превращения в условиях интенсивных массо- и теплопереноса* (структурная макрокинетика), тоже слабо изучены и могут быть отнесены к неклассическим проблемам материаловедения.

Ниже приведены и кратко обсуждены некоторые результаты, полученные в рамках этих направлений. Отметим, что автор не ставил задачу написания обзора всех работ, связанных с обсуждаемыми проблемами, а лишь пользовался наиболее близкими ему данными для иллюстрации наблюдаемых тенденций.

Кинетика высокотемпературных гетерогенных реакций в условиях быстрых прогревов

Многие инженерные процессы включают химические реакции, протекающие в неизотермических условиях, или реакционные системы, которые прогреваются до достижения рабочих температур. Известны результаты влияния скорости прогрева как на кинетику химических реакций, так и на механизмы фазо- и структурообразования. Уже общепризнано, что при определенных скоростях прогрева кинетика взаимодействия между реагентами может значительно отличаться от законов, полученных в изотермических условиях. Однако только качественного понимания явления недостаточно для его адекватного описания. Необходимы количественные данные, которых немного, что в основном связано с трудностями их экспериментального получения.

Проблема усугубляется уникальными условиями высокоскоростных

прогревов (10^4 - 10^6 К/с), характерных для различных процессов горения, плазмсинтеза или реакций, индуцированных лазером. Для многих таких процессов наблюдаемые скорости химического взаимодействия значительно превышают те, которые были получены в квазиизотермических экспериментах. Отметим, что при скоростях прогрева близких к 10^6 К/с можно ожидать, что классические распределения (например Maxwell - Boltzmann) перестают работать, что приведет к полной смене картины явления.

Сегодня нам известен единственный метод, позволяющий менять скорость прогрева реакционной системы в широких пределах (100 - 10^5 К/с) и *in-situ* измерять скорость взаимодействия реагентов, – *электротермография*. Этот подход, изначально созданный для изучения реакций окисления и катализа, получил широкое распространение при исследовании кинетики взаимодействия СВС-систем, сначала *твердое-газ*, а затем и безгазовых.

Однако до последнего времени проблеме влияния скорости прогрева на кинетику реакций внимание, практически, не уделялось. Недавние количественные результаты по исследованию взаимодействия в таких бинарных системах, как *газ-твердое* (Ti-N₂, Nb-N₂), а также в конденсированных (Mo-Si, W-Si), показали, что скорость прогрева может существенно менять кинетику взаимодействия.

Например, установлено, что в системе Nb-N₂ увеличение скорости прогрева в диапазоне $3 \cdot 10^4$ - $2 \cdot 10^5$ К/с приводит как к значительному (до 1.5 раз) увеличению полного тепловыделения (т. е. к увеличению глубины реагирования), так и к возрастанию максимальной скорости реакции (~ 2 раза). Причем последний эффект связан не с изменением энергии активации реакции (которая, как показано, не изменяется с ростом скорости прогрева), а с увеличением предэкспоненциального множителя кинетической функции. В другом случае, энергия активации реакции азотирования титана, вычисленная на основе изотермических измерений (~ 210 кДж/моль), оказалась значительно ниже той, что была получена обработкой неизотермических данных (~ 330 кДж/моль). Это указывает на определенные проблемы использования "изотермической" кинетики для описания сугубо неравновесных процессов химического реагирования. Пример для безгазовой системы: к значительному изменению скорости взаимодействия (до 100 раз) приводит изменение скорости прогрева в системе Mo-Si, хотя при этом, в отличие от взаимодействия *газ-твердое*, конечная глубина реагирования остается постоянной. Отметим, что при этом характерные времена реагирования меняются от 1 до 100 мс.

Вышеизложенные результаты позволяют по-новому взглянуть и на явление распространения быстрого фронта волны горения в гетерогенных (например, СВС) системах. Действительно, наблюдаемые высокие скорости химического взаимодействия могут быть напрямую связаны с высокими градиентами прогрева в волне горения. Такие скорости прогрева обеспечивают: (а) увеличение средней температуры взаимодействия (большая часть реакции проходит при более высокой температуре); (б) отсутствие слоев промежуточных продуктов, образовавшихся при более низких температурах; (в) уменьшение отжига поверхностных дефектов. Эти факторы обеспечивают значительный рост скорости химической реакции по сравнению с величинами, полученными в условиях более медленных прогревов. В свою очередь, уменьшение температурного градиента приводит к увеличению характерного времени химической реакции, которое в какой-то момент становится равным времени тепловой релаксации системы, и дальнейшее распространения волны становится невозможным.

Вывод: научное направление кинетики высокотемпературных реакций в условиях быстрых прогревов, сформулированное во многом благодаря исследованиям в области СВС, является важной (но мало изученной) составной частью химической кинетики. Усовершенствование имеющихся экспериментальных методов кинетических измерений и создание новых (например, на основе разработки *количественного* высокоскоростного рентгенофазового анализа), с учетом *характерных* временных и температурных *масштабов* изучаемого явления, является обязательным условием создания полноценной *кинетической базы данных*, необходимой для аккуратного моделирования процессов СВС и управления ими, а также другими процессами, протекающими в уникальных условиях высоких температурных градиентов.

Теплоперенос в пористых средах с изменяющейся микроструктурой

Проблеме теплопереноса в пористых средах посвящено несколько фундаментальных монографий (Kaviani, 1991; Adler, 1992). Известно, что в порошковых средах с пористостью более 30% (что типично для большинства исходных СВС-систем) массоперенос осуществляется (благодаря высокому тепловому сопротивлению контактов между частицами) не за счет кондукции через конденсированную фазу (к-фазу), а через газ в порах (кондукция или конвекция), а роль лучистой составляющей в общем теплопереносе увеличивается с увеличением размера и количества пор, тогда как при наличии жидкого протяжен-

ного микроструктурного каркаса (тоже распространенный вариант, но для фронта волны СВС) к-фазная кондукция и жидкофазная конвекция могут превалировать.

Наряду с проблемой реальной кинетики, проблема механизма теплопередачи в гетерогенной реакционной среде является ключевой для понимания процесса горения. Действительно, соотношение характерных времен (или скоростей) химической реакции и теплопереноса во многом определяет механизм распространения волн химических реакций. Известно, что если химическая реакция лимитирует процесс (например, малые коэффициенты диффузии по сравнению с температуропроводностью, число Льюиса $\ll 1$), то реализуется так называемый квазигомогенный режим горения. Этот режим предусматривает наличие большого количества частиц реагентов в зоне инертного прогрева, так что их характеристики могут быть усреднены, и гетерогенная система заменяется гомогенной с этими усредненными свойствами. Оценки показывают, что, например, в случае кондуктивного механизма теплопередачи по к-фазе и твердофазных коэффициентов диффузии такой режим может быть реализован.

Однако с учетом вышеупомянутых общих положений о теплопередаче в высокопористых средах можно ожидать, что реальные скорости теплопереноса (например, через газовую фазу) не достаточно высоки, чтобы конкурировать со скоростями химических реакций в режиме быстрых прогревов. Тогда реализуется иной механизм распространения волны реакции – *эстафетный или сцинтилляционный*, в котором медленные периоды распространения тепла (стагнация фронта горения) сменяются активными периодами химического реагирования, сопровождающимися локальным повышением температуры (вспышка-сцинтилляция) и быстрым продвижением фронта. При этом ширина зоны реакции сравнима с масштабом гетерогенности среды.

Известны экспериментальные данные, подтверждающие важную роль газофазного теплопереноса в волне СВС. Показано, что в модельных системах волна горения может распространяться только за счет радиационного теплопереноса. Также экспериментально доказано существование сцинтилляционно-эстафетного механизма горения. При этом крайне редко публикуются данные прямых измерений коэффициентов теплопереноса исходных и конечных структур, не говоря уже о переходных. Понимая важность проблемы, автор приходит к следующему заключению: представляется необходимым развитие динамических методов измерения параметров *теплопроводности реагирующих сред*. Как ни трудна задача, резуль-

тат окупит все затраты. Этому направлению предстоит преодолеть тот же путь, что был пройден при изучении процессов структурообразования в волне СВС: через статику закалки к динамике высокоскоростных рентгенографии и микровидеосъемки. Об этом речь в следующем параграфе.

Структурная макрокинетика

Когда только зарождалась идея создания Института с мало кому понятным названием – структурной макрокинетики, было много споров о том, что надо понимать под этим термином и насколько ново это направление. Если общее определение было сформулировано достаточно быстро и четко: наука о процессах структурообразования в условиях быстро протекающих химических реакций и интенсивных массо- и теплопереносов, то новизна оставалась под вопросом, так как общих знаний в области общего материаловедения было не достаточно.

Автор просмотрел тогда достаточно большое количество литературы и был удивлен, например, таким результатом поиска: первоначальный набросок основ концепции *реального* (связанного со средой, т. е. учитывающего массо- и теплоперенос) кристаллообразования был сделан лишь в 1977 году. Не говоря уж о том, что эти вопросы рассматривались в изотермических или квазиизотермических условиях. Так что исследования по СВС выдвинули действительно новое направление, сформулированное на стыке макрокинетики и материаловедения.

Что сделано за прошедшие 14 лет? Объемы этого небольшого эссе не предусматривают подробного ответа. Кроме того, надеюсь, что данный аспект анализируется под различными углами зрения в других статьях данного сборника. Тем не менее, хочется отметить: если вначале казалось, что исследовать процессы структурообразования в условиях волны горения в принципе невозможно (прежде всего из-за высоких температур и малых времен процесса), то сейчас ставится вопрос о *динамических, количественных* методах исследования как формирования микроструктуры, так и кинетики фазообразования. И в этом большая заслуга ученых, работающих в области СВС.

Анализ современных тенденций в материаловедении показывает, что особый интерес вызывают работы по созданию *наноструктур и биоматериалов*. В этом отношении у СВС-технологии есть вполне определенные заделы. Например, синтез порошков в режиме горения из водных растворов нитратов нередко приводит к получению продуктов с удельными поверхностями $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$ и размерами

менее 100 нм, а продукты по чистоте и спекаемости превосходят продукты, полученные другими методами. Перспективно использование процесса горения для получения *субмикронных пленок и покрытий*. Принципиальная возможность горения в слоях такой толщины была продемонстрирована в разных интерметаллических системах.

Известны примеры успешного применения СВС для синтеза биоматериалов. Так, пористый нитинол, полученный методом СВС, обладая уникальной микроструктурой и механическими свойствами, проходит клиническую апробацию на животных как материал-заменитель костной ткани. Также кобальтовые СВС-сплавы имеют значительно более высокие механические свойства, чем получаемые обычным литьем и применяемые для производства различных имплантантов.

Вывод: развитие *новых динамических* методов исследования процессов теплопереноса, химического взаимодействия и структурообразования в сугубо неравновесных условиях волны горения и углубление *фундаментальных* знаний в этих областях - проверенный путь развития СВС как действительно наукоемкой технологии синтеза уникальных материалов.

Подготовил А.С. Мукасян (США)

Теоретические исследования и математическое моделирование структурных превращений в процессах СВС

Формирование структуры продукта, управление процессами его структурообразования является одной из основных проблем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), сдерживающих его широкое практическое использование. Одна из важных составляющих этой проблемы - представление об эволюции макроскопической структуры вещества в процессах СВС - структуры, определяемой общей пористостью, распределением ее по объему, величине пор или элементов, образующих пористую структуру, их удельной поверхностью, изменением размеров и формы сгоревших заготовок, наличием трещин и др. Правильное понимание и корректное математическое моделирование макроструктурных превращений дает возможность оценить некоторые свойства синтезированного продукта: тепло- и электропроводность, прочность, проницаемость и др. и целенаправленно организовывать условия синтеза для получения требуемой структуры продукта.

Следует отметить уникальность явления СВС, отличающую его от других технологических процессов в гетерогенных средах, например от порошковой металлургии. Прежде всего, это высокие температуры, существенно превышающие температуры спекания порошковых композиций, быстрый нагрев (его скорость составляет 10^5 - 10^7 град/сек) и малые времена химического превращения вещества. Если в большинстве процессов спекания термодинамическим стимулом структурных превращений является уменьшение поверхностной энергии, то в процессе СВС этот фактор действует на фоне более мощного: изменения химического потенциала системы. Ряд эффектов, сопровождающих СВС и заметно проявляющихся при структурировании, в порошковой металлургии практически не рассматриваются. К ним, например, отно-

сится фильтрация инертного газа, летучих примесей и газообразных продуктов в порах, приводящая к значительным изменениям макроструктуры гетерогенной среды в волне синтеза. И, наконец, главная особенность СВС - существование обратной связи между структурными характеристиками смеси и их изменением и скоростью синтеза. Последнее обстоятельство принципиально отличает СВС от других известных способов интенсивного энергетического воздействия на структуру гетерогенных сред.

Перспективной основой теоретического описания формирования макроскопической структуры продукта в СВС является механика многофазных сред, которая базируется на представлении о взаимопроникающих континуумах. Согласно этому представлению каждое из составляющих многофазную систему веществ занимает весь объем, т. е. в любой точке среды определены скорость, плотность, температура и другие его физические характеристики. Для каждой из фаз можно записать уравнения сохранения массы, импульса, энергии. Многофазность среды и взаимное влияние фаз учитывается включением в уравнения дополнительных (обменных) членов. Масштаб осреднения используемых для описания макроскопических величин (скорость, температура, плотность и др.), с одной стороны, много больше молекулярно-кинетических размеров, а с другой – значительно меньше расстояний, на которых происходит их заметное изменение. Для волнового режима синтеза таким характерным расстоянием является ширина фронта $x_* \approx a/u$, где a - коэффициент температуропроводности, u - скорость горения. Типичные значения величины $x_* \approx 10^{-3}$ м.

Система уравнений для описания динамики структурных и химических превращений гетерогенной среды в неизотермических условиях может быть записана в виде уравнений неразрывности, характеризующих баланс масс компонентов и продуктов, уравнений движения каждой из фаз и уравнений теплопроводности в фазах. С хорошей точностью при изучении СВС-процессов исходные уравнения можно упростить. В частности, в уравнениях сохранения импульса можно опустить инерционные члены и пренебречь действием вязкости газа через напряжение. В уравнениях сохранения энергии можно не учитывать энергию движения фаз и диссипативное тепловыделение. Запись такой системы уравнений не вызывает затруднений. Наиболее сложными в постановке задачи являются следующие два момента.

Первый – специфический для СВС-систем – связан с правильным выбором исходной структуры и тех величин, динамику которых необходимо отслеживать для решения сформулированной задачи. Понятие СВС-систем включает огромное разнообразие различных гетеро-

генных сред. Построить универсальную модель структуры неоднородной среды невозможно. Наибольшее распространение в практике СВС имеют порошковые композиции. В теоретическом анализе получила развитие ячеистая модель исходной структуры, согласно которой смесь моделируется совокупностью ячеек (как правило, сферических), образованных одной частицей компонента, имеющего наименьшее количество частиц в единице объема, и приходящихся на нее в соответствии с заданной концентрацией частицами других компонентов. Для простоты полагается, что частицы каждого из компонентов i представляют собой одинаковые сферы радиусом R_i . Однако даже упрощенная модель исходной структуры не решает до конца задачу выбора исходной структуры в силу следующего обстоятельства. Интенсивность химического превращения в гетерогенной системе зависит от величины удельной межфазной поверхности реагирования. В так называемых безгазовых системах - смесях порошковых реагентов, реагирующих без участия газа, начальная поверхность реакции незначительная. При заметно различающихся размерах частиц некоторые частицы реагентов вообще не имеют непосредственного контакта. В подавляющем большинстве безгазовых систем в ходе разогрева образуется жидкая фаза. Появление расплава и его растекание по поверхности и в объеме более тугоплавких частиц приводят к резкому увеличению межфазной поверхности и скорости реагирования. За исключением большого ($>10^4$) различия в размерах частиц, растекание расплава - быстрый процесс, не лимитирующий скорость химического превращения. Несмотря на то, что растекание происходит быстро при незначительном химическом превращении, структурные изменения во время растекания могут быть существенны, поскольку в результате растекания исходная структура зернистого типа трансформируется в совокупность твердожидких капель. Этот этап изменения структуры очень важен, но наименее изучен. В качестве начального приближения структурные характеристики среды после растекания жидкости можно оценить из геометрических представлений с использованием некоторых дополнительных предположений о режимах растекания. Основной характеристикой структуры смеси на этом этапе является размер твердожидких капель суспензии, представляющих собой важный структурный элемент.

Отсутствие заметного химического реагирования и структурных изменений до появления расплава в безгазовых системах несколько упрощает задачу, так как позволяет считать "началом" химических и структурных превращений температуру плавления легкоплавкого реагента. В гибридных системах, одним из реагентов которых является газ,

поверхность реакции велика и в исходной смеси, а появление расплава может, наоборот, уменьшить ее в результате жидкофазного спекания.

Следует подчеркнуть, что чем точнее будет описана исходная структура, тем точнее будут результаты моделирования структурных превращений. Поэтому в некоторых случаях для получения структуры с заданными по результатам моделирования характеристиками, а также для корректного анализа закономерностей горения с учетом структурных превращений, возможна специальная предварительная подготовка смеси: сфероизация порошков, плакирование, рассев на узкие фракции, гранулирование и т. п.

Вторая трудность в постановке задачи, традиционная для механики многофазных сред, состоит в задании замыкающих соотношений, связывающих теплофизические, фильтрационные, реологические величины с макроструктурными характеристиками гетерогенной среды. Структурные, химические и фазовые превращения еще больше усложняют определение таких соотношений. Кроме того, в волновом режиме СВС узость фронта горения, где проходят превращения, обуславливает сложность представления в ней гетерогенной смеси как статистического ансамбля. В силу отмеченных обстоятельств на современном этапе развития рассматриваемого направления построенные модели не могут дать точных числовых значений. Для качественного описания и оценок целесообразно использовать простые замыкающие соотношения, правильно отражающие наиболее характерное влияние осредненных структурных факторов, например пропорциональность эффективных величин теплопроводности и теплообмена между конденсированной и газовой фазами объемной доли конденсированного вещества.

Отметим также трудности выбора реологического закона, связывающего напряжения и скорости деформации и силы фильтрационного сопротивления в среде, меняющей структуру.

Дополнительные сложности при изучении структурных изменений связаны с возможной неоднородностью процесса. Экспериментальные данные по горению систем, образующих тугоплавкие продукты, свидетельствуют, что основное изменение размеров образцов при горении происходит в направлении распространения фронта и практически не заметно в направлении, перпендикулярном распространению фронта. Этот факт, по-видимому, связан с узостью волны горения x_* в сравнении с радиусом образца K . В этом случае релаксация напряжений, связанных с возмущающим действием волны горения, проходит в направлении ее распространения,

и движение конденсированной фазы можно описывать в одномерном приближении. Когда текучесть вещества сохраняется (например, при образовании жидкого продукта или при сравнимых размерах волны горения и радиуса образца), могут изменяться не только его длина, но диаметр и форма. В таком случае необходимо рассматривать неоднородную модель структурных превращений.

Одномерное уравнение для движения газа относится только к случаю бронированной боковой поверхности, например при СВС в трубе. В экспериментальной практике часто используют небронированные образцы, длина которых превышает диаметр. В этом случае газообмен с внешней средой осуществляется через боковую поверхность. Уравнение движения газа для такого процесса также должно быть неоднородным. Однако для получения оценок и качественного описания можно использовать одномерное уравнение движения газа, полагая, что длина зоны фильтрации (масштаб газообмена с внешней средой) равна радиусу образца.

Предлагаемый подход к описанию макроструктурных превращений позволяет моделировать взаимосвязанное влияние силового действия фильтрующегося в порах газа (инертного или активного), жидкофазного спекания (коагуляции) капель суспензии, меняющей в ходе реакции реологические свойства, объемных изменений конденсированной фазы в результате химического превращения и внешней нагрузки.

Величинами, которые определяют изменения макроструктуры среды и которые необходимо отслеживать, являются пористость m и характерный размер конденсированного элемента R (или размер пор r). Между параметрами макроструктуры пористых материалов существуют соотношения, определенные опытным путем или вычисленные из модельных представлений для структур капиллярно-пористого и зернистого типов. Зная m и R (или r), можно найти другие осредненные параметры и оценить некоторые эксплуатационные характеристики синтезированных материалов. Например, между удельной поверхностью S , m , r , и R для зернистых структур имеются следующие соотношения: $r \approx 2m/S$, $S \approx 3(1-m)/R$.

Изложенные представления уже опробованы на ряде задач. В частности, были построены и исследованы аналитическими и численными методами двухтемпературные и двухскоростные стационарные и нестационарные модели СВС для различных условий организации процесса в безгазовых, малогазовых и гибридных системах. Анализ полученных результатов свидетельствует о перспективности применения такого подхода.

Вместе с тем, исследование макроструктурных превращений в процессах СВС - одно из новых направлений структурной макрокинетики, в котором пока больше вопросов, чем ответов, и которое требует дальнейшего развития. Существует большое число опытных фактов, найти объяснение которым пока не удается.

К наиболее интересным из них относится эффект разделения компонентов при автоколебательном и спиновом горении систем Si-N, Ni-Al, Ti-B-Cu (Al, Sn). По-видимому, для описания сепарации компонентов необходимо рассматривать отдельно твердую, жидкую и газовую фазы.

Построение и исследование трехскоростных моделей с разными температурами фаз важно также для изучения "мерцающих" режимов, наблюдаемых при горении высокопористых образцов с крупными легкоплавкими частицами и обусловленных неравномерным проникновением расплава в зону прогрева.

Интересным является дальнейшее изучение автоколебательного и спинового горения с учетом изменений структуры.

Требуют изучения структурные превращения в практически важных многокомпонентных системах со стадийным химическим взаимодействием.

Перспективно с научной и практической точек зрения исследование структурных превращений в СВС-процессах, совмещенных с внешним физическим воздействием электрического и магнитного полей, ультразвука, гравитации и др.

Эти и многие другие проблемы являются предметом дальнейших исследований макрокинетики структурных превращений в процессах СВС.

Для плодотворного развития направления, включая возможность более точных оценок, необходимо преодолеть ряд сформулированных выше трудностей, первостепенное значение среди которых имеет исследование начального этапа структурных превращений, наступающего при появлении расплава.

Подготовил В.К. Смоляков

Физические воздействия

Ударные волны в СВС

Ударно-волновое воздействие - это эффективный способ создания экстремальных состояний исходного вещества и, как результат, необычных свойств конечных материалов. Последствия ударно-волновых нагружений веществ весьма многообразны, а значит, различными могут быть их практические применения.

Рассмотрим возможности использования ударно-волновых процессов в решении проблем СВС.

1. Характерные особенности ударно-волновых процессов

Ударные волны генерируются при детонации конденсированного взрывчатого вещества (ВВ), находящегося в контакте с исходным веществом, либо при столкновении с ним высокоскоростного ударника, разгоняемого продуктами детонации. В обоих случаях в веществе возникает скачок давления ($\sim 10^{10}$ Па), плотности, удельной внутренней энергии и других характеристик, который распространяется по нему со сверхзвуковой скоростью ($\sim 10^3$ м/с). За фронтом ударной волны вещество вовлекается в движение, приобретая массовую скорость, величина которой хотя и меньше скорости самой ударной волны, но имеет тот же порядок.

Таким образом, ударно-волновое воздействие - это воздействие на вещество высоким динамическим давлением, т. е. коротким импульсом давления высокой амплитуды, вызывающим деформацию и движение его как целого с большой скоростью.

Наряду с уплотнением и высокоскоростной деформацией ($\sim 10^6$ с⁻¹), реакция вещества на такого рода экстремальное воздействие может быть самой разнообразной, в зависимости от природы самого вещества. Ударное сжатие его может сопровождаться химическими, структурными и фазовыми превращениями. При этом, ввиду

малой длительности процесса ($\sim 10^{-6}$ с) и тепловой инерции вещества, его нагрев, обусловленный сжатием и внутренним трением, как правило, не является физическим фактором, определяющим поведение вещества в этих условиях. Разумеется, это касается конденсированных сред, сжимаемость которых мала по сравнению с газами, но именно с такими безгазовыми системами мы имеем дело при СВС. Главную же роль в данном случае играет механическое активирование быстропотекающих в веществе физико-химических процессов, которые, в основном, являются твердофазными.

При падении фронта ударной волны на границу раздела с другой средой, в последней также возникает ударная волна. При этом, если второе вещество является более жестким, то в первом веществе формируется так называемая отраженная ударная волна с большей амплитудой давления и др. параметрами за фронтом, которая распространяется по уже сжатому веществу в противоположном направлении. Если же второе вещество менее жесткое или ударная волна выходит на свободную поверхность образца, то в первом веществе формируется волна разрежения, которая не имеет резкого фронта и движется с поверхности вглубь вещества со скоростью звука. Давление в волне разрежения быстро, но плавно падает до нуля, после чего в веществе возникают растягивающие напряжения, уровень которых может достигать динамического предела прочности материала, что ведет к его разрушению.

Из сказанного следует, что ударно-волновое нагружение имеет переходный (подвижный) характер, при котором волна сжатия сменяется волной разрежения, а в ряде случаев имеет место взаимодействие первичных ударных волн с отраженными. При этом в заданный момент времени вещество в разных своих точках находится в разных состояниях, и эти состояния (в каждой фиксированной точке) меняются со временем.

Описанная картина интерференции ударных волн и волн разрежения многократно усложняется при ударно-волновом нагружении гетерогенных сред с произвольно ориентированными границами фаз. Такой многопараметрический, трехмерный и нестационарный процесс чрезвычайно сложно моделировать, поэтому важную роль при изучении таких процессов играют эмпирические методы и подходы.

Несмотря на сложность процессов, протекающих при ударно-волновом нагружении вещества, систематические фундаментальные исследования в области физики и химии ударных волн на конкретных системах открывают поистине неисчерпаемые возможности управления процессами структурных, химических и фазовых превра-

щений, позволяют существенно улучшить свойства материалов и даже создать совершенно новые материалы, обладающие уникальными характеристиками. Результаты таких фундаментальных исследований составляют научные основы технологических процессов, основанных на использовании энергии взрыва.

2. Действие ударных волн на процессы и продукты СВС

Остановимся вкратце на некоторых перспективных направлениях исследований и практических приложений действия ударных волн на процессы СВС и конечные продукты синтеза.

Ударно-волновое дробление продуктов СВС

Во многих случаях в процессах СВС продукты реакции получаются в виде порошковых агломератов, либо пористых блоков (спёков), которые затем размалывают и просеивают для выделения необходимых фракций. Стадия размола требует специального оборудования, рабочие элементы которого быстро изнашиваются, поскольку продукты СВС в большинстве своем имеют высокую твердость. Альтернативным способом измельчения продуктов синтеза вполне могло бы стать их ударно-волновое нагружение.

Существуют два основных механизма дробления (диспергирования) материалов взрывом. Первый из них основан на так называемом явлении откола, которое наблюдается при выходе ударной волны на свободную поверхность образца. В этом случае, как уже отмечалось выше, с поверхности вглубь вещества распространяется волна разрежения. По мере ее продвижения в головной части волны растут растягивающие напряжения, которые на некотором расстоянии от поверхности (т. е. в определенном сечении образца) превосходят динамический предел прочности материала, после чего наступает его разрушение в виде откола части образца как раз по этому сечению.

Другой механизм дробления связан с угловыми разрушениями материала из-за сильно локализованной концентрации напряжения, которая возникает при выходе ударной волны на пересечении двух или нескольких свободных поверхностей с образованием нескольких волн разрежения. При встрече этих волн происходит их взаимное усиление, в определенных плоскостях мгновенно возникают большие растягивающие напряжения и образуются трещины, которые распространяются из угловой зоны вглубь материала.

В общем случае оба механизма разрушения вносят свой вклад в дробление материала при ударно-волновом нагружении, однако, учитывая морфологию продуктов СВС (большое количество произ-

вольно ориентированных свободных границ), можно предположить, что доминирующим будет второй из них.

Для доведения данного процесса до уровня технологии необходимы систематические исследования, которые в конечном итоге позволили бы связать условия ударно-волнового нагружения с распределением размера частиц в конечном (обработанном ударной волной) материале по фракциям. При этом под условиями ударно-волнового нагружения понимаются не только параметры ударной волны. Не исключено, что более эффективным может оказаться воздействие на материал сходящимися ударными волнами, либо многократное ударно-волновое нагружение.

Попытки таких исследований были предприняты в середине 80-х годов, но должного развития эти работы не получили. Причины этого носят скорее психологический характер, нежели экономический: при наличии стандартного оборудования мало кто хочет иметь дело с ВВ, хотя при соблюдении установленных правил работы с этими веществами взрывные технологии абсолютно безопасны, к тому же сулят значительные экономические выгоды, поскольку не требуют дорогостоящего оборудования. Например, в данном случае роль рабочих элементов размольного оборудования играют ударные волны и волны разгужки.

Ударно-волновое прессование СВС-порошков

Возможность применения ВВ для прессования порошковых материалов известна давно. Впервые об этом сообщалось приблизительно в 1900 г., когда ВВ применялись для брикетирования рудных концентратов. Серьезные работы в этом направлении начались приблизительно с 1950 г. и продолжают по сей день.

Современная техника все более нуждается в керамических и композиционных материалах высокой плотности. Многие из этих материалов исходно существуют (производятся) только в виде порошков и не поддаются обработке такими традиционными методами, как плавление или обычное статическое прессование, из-за высоких температур плавления и жесткости. Формованные высокоплотные детали из таких материалов, в принципе, можно изготовить методами порошковой металлургии, например изостатическим горячим прессованием. Однако они также имеют ограниченное применение (по экономическим причинам), особенно в случае получения изделий больших габаритов.

Взрывное прессование снимает эти ограничения, поскольку не требует дорогостоящего и громоздкого оборудования (всю силовозбуждающую часть его заменяет ВВ), позволяет создать эквивалентные усло-

вия нагружения на больших площадях сложной формы и обеспечивает рекордно высокую плотность получающихся изделий (в т. ч. практически отсутствует усадка при дальнейшем спекании образцов).

Сейчас методы ударно-волнового прессования получили широкое развитие и в ряде случаев применяются в промышленных масштабах, например в ракетостроении и атомной энергетике. Разработаны различные схемы взрывного прессования, основанные на контактном взрыве и высокоскоростном ударе с использованием передающих сред и т. д. Накоплен значительный опыт и установлены закономерности, многие из которых можно без ограничений применять к любым порошковым материалам, включая СВС-порошки.

Установлено, например, что основными параметрами ударно-волнового нагружения, влияющими на качество прессовки, являются амплитуда и длительность импульса давления, и если первый из этих параметров определяется, главным образом, составом ВВ и его плотностью, то второй зависит от массы и геометрии заряда ВВ, материала ампулы сохранения, передающей среды и других условий эксперимента.

Для получения из порошковых материалов деталей, наряду с уплотнением, необходимо обеспечить прочное соединение частиц между собой. В случае металлических порошков, либо плакированных металлическим слоем керамических порошков существуют три основных механизма связывания: сварка взрывом, при которой происходит образование металлической связи при высокоскоростном косом соударении металлических поверхностей; сварка трением, которую обеспечивают сдвиговые деформации на поверхности соприкосновения частиц и так называемое жидкофазное спекание. Понятно, что первые два механизма обеспечивают соединение частиц только в отдельных точках, где реализуются необходимые для этих процессов условия. Такие соединения не очень прочны. Третий механизм основан на том, что при прохождении ударной волны по дисперсной среде диссипация энергии ударной волны локализуется в основном в поверхностном слое частиц. Этим, кстати говоря, объясняется тот факт, что для уплотнения высокодисперсных сред (с большой объемной долей поверхности частиц) требуются более мощные ударные волны. Соответственно и нагрев вещества до высоких температур наблюдается именно в поверхностном слое частиц. Этим температур может оказаться достаточно для подплавления поверхностного слоя частиц, что обеспечивает их хороший контакт и соединение. Благодаря действию волн разрежения и теплоотводу в центр частицы, ее поверхность быстро остывает. При этом скорость остывания может быть огромной (достигает 10^6 град/с). Это приводит к тому, что на границах раздела между спрессованными частицами наблю-

даются мелкозернистые дендритные структуры, псевдоаморфные и аморфные состояния вещества.

В случае обычных (не плакированных) керамических порошков ни один из перечисленных механизмов связывания не работает, поскольку они имеют очень высокий динамический предел упругости и высокую температуру плавления. Поэтому прессовки из таких материалов требуют последующего спекания. Исключением является нитрид алюминия. Пластические течения в нем наблюдаются уже при давлениях, превышающих 0.55 ГПа. Из порошка этого материала при взрывном прессовании получают образцы, не уступающие по своим механическим свойствам образцам, полученным горячим прессованием.

Следует отметить, что ударно-волновое нагружение активизирует структурную перестройку, спекание, реакционную способность порошков, и эти эффекты зависят от интенсивности ударной волны. Это объясняется тем, что при ударно-волновом нагружении в керамических материалах (в основном вблизи поверхности) наблюдается заметное искажение кристаллической решетки, генерируется большое количество точечных и линейных дефектов (дислокаций), которые играют роль зародышей субзерен, ускоряются процессы спекания и химического превращения, протекающие при более низких температурах по сравнению с материалами, не обработанными взрывом.

Таким образом, ударно-волновое прессование порошковых материалов может сопровождаться их модифицированием. В ударно-сжатом веществе наблюдаются такие процессы, как статическая и динамическая рекристаллизации, синтез новых материалов (если компактируются реакционные смеси порошков), фазовые превращения, такие как, например, переход гексагонального нитрида бора в алмазоподобные модификации (кубическую и вюрцитную).

Перечисленные процессы зависят не только от параметров ударных волн, но и от свойств исходных порошковых материалов. Продукты СВС обладают целым рядом особенностей, связанных с морфологией частиц, химическим и фазовым составом. Поэтому ударно-волновое прессование СВС-порошков представляет несомненный научный и практический интерес. Трудно понять причины, по которым эти работы до настоящего времени не получили широкого развития среди специалистов-взрывников. По-видимому, здесь инициатива должна исходить от исследователей, работающих в области СВС, которые лучше разбираются в особенностях СВС-порошков и заинтересованы в расширении возможностей изготовления из них высокоплотных деталей и изделий.

Заметим, что методы ударно-волнового прессования порошков позволяют также получать композиционные материалы дисперсионного

и слоистого типа, в которых СВС-порошки могли бы быть одним из компонентов, например, высокотвердые СВС-частицы в пластичной матрице или многослойные металлические трубы с керамической прослойкой. Такие композиционные материалы, в которых каждый компонент выполняет свои функции, можно "конструировать" взрывным прессованием для вполне определенных практических задач.

Ударно-волновое воздействие на разогретые химической реакцией продукты синтеза

Это направление исследований возникло в середине 80-х годов как естественное развитие работ по силовому СВС-компактированию. Исследования были начаты в России, а позднее в США и Японии. Но если разработанные методы силового СВС-компактирования с использованием статических давлений достигли сегодня уровня технологий, то использование динамических давлений по-прежнему носит чисто исследовательский характер, и связано это, прежде всего, с проблемой экранирования ВВ от действия высоких температур в зоне синтеза. В экспериментальной практике эта проблема, как и проблема отвода примесных газов, решается применением сложных конструкций ампул сохранения, строгого соблюдения правил техники безопасности и т. п. Однако перспектива использования этого метода в технологических процессах не вызывает оптимизма у большинства исследователей, поэтому и работы в этом направлении ведутся не так интенсивно, как они того заслуживают.

Уплотнение разогретых химической реакцией и, следовательно, находящихся в пластичном состоянии продуктов синтеза не требует высоких давлений, поэтому основная идея и достоинство метода ударно-волнового СВС-компактирования заключается не в этом, а в высокой избирательности воздействия динамическим давлением на продукты синтеза на различных стадиях СВС-процесса.

Как известно, ширина зоны постэффектов в волне синтеза, где формируется структура продуктов, имеет конечные размеры. При определенных соотношениях этого размера с размером исходной шихтовой заготовки, в объеме последней после завершения химических превращений постадийно формируется практически однородная структура. При воздействии ударной волны на продукты синтеза на какой-либо стадии этого процесса происходит быстрое (практически мгновенное) увеличение плотности материала. При этом резко увеличивается его теплопроводность, а тесный контакт с металлическими стенками ампулы сохранения обеспечивает быстрый теплоотвод, в результате которого наблюдается полная оста-

новка процессов структурообразования. Этот эффект получит название "ударно-волновой закалки" продуктов синтеза. Варьируя моментом времени ударно-волнового воздействия, можно управлять процессом структурообразования и, в конечном итоге, из одного и того же исходного шихтового состава получать различные по структуре, а следовательно, и свойствам конечные материалы. В практическом отношении, таким образом удастся, например, получать однородные ультрамелкозернистые керамические материалы с плотностью близкой к теоретической.

Если ширина зоны постэффектов (зоны структурообразования) меньше размера исходной шихтовой заготовки, то ударно-волновая закалка в момент времени, когда волна синтеза только достигла края заготовки, позволяет в одном эксперименте зафиксировать одновременно все стадии процесса структурообразования, что крайне важно при изучении последовательности стадий. В практическом же отношении это позволяет получать материалы с градиентом структуры и свойств по длине образца.

Метод ударно-волновой закалки позволяет также получать высокоплотные слоистые материалы, если, соответственно, используется слоистая шихтовая заготовка из различных экзотермических смесей. При этом, как показывают эксперименты, взаимная диффузия элементов незначительна, но прочность слоев на разрыв оказывается очень высокой (разрыв при испытаниях обычно происходит не по границе раздела слоев, а по менее прочному из них).

Еще один интересный и перспективный метод получения разнообразных материалов, который в настоящее время совершенно не используется, состоит в том, что инертные порошки или реакционные смеси (не обязательно СВС-порошки или исходные СВС-составы) окружаются слоем СВС-шихты, например *титан-углерод* или *титан-бор*. В этом слое инициируется СВС-процесс, после чего осуществляется ударно-волновое компактирование всей этой двухслойной системы ("химической печки" и ее содержимого). В результате высоких температур в окружающем слое, появляется возможность уплотнения труднодеформируемых материалов, при этом дополнительно активируются химические, структурные и фазовые превращения, реализуются условия, соответствующие труднодостижимым областям диаграмм состояний веществ и, как следствие, могут получаться материалы с необычными свойствами. Конечный материал представляет собой слоистый композит, в котором внешний слой - это скомпактированный продукт синтеза из исходной шихты.

Детонационный режим твердофазного синтеза

Интересное направление, которое возникло совсем недавно и представляет пока чисто "академический" интерес, связано с изучением возможности протекания реакции твердофазного синтеза в детонационном режиме.

Обычный процесс СВС представляет собой, как известно, экзотермическую реакцию твердофазного химического превращения, протекающего в режиме послойного горения, т. е. волновой, самоподдерживающийся процесс, при котором энергия, необходимая для инициирования реакции, передается от слоя к слою за счет теплопроводности вещества. Скорость такой волны существенно дозвуковая и составляет обычно $\sim 10^2$ м/с. Высокие значения коэффициентов диффузии, необходимой для преодоления реагентами пленки твердофазного продукта на границе раздела частиц, обеспечиваются высокими температурами процесса.

Существует и другой механизм передачи энергии от слоя к слою, обеспечивающий самоподдерживающийся волновой процесс химического превращения, отличный от описанного выше. Этот механизм реализуется при детонации, т. е. процессе распространения по реакционной среде ударной волны, постоянная скорость которой поддерживается за счет энергии химического превращения, инициированного скачком давления.

В обычном случае за фронтом детонационной волны образуются газообразные продукты реакции, находящиеся под очень высоким давлением. Расширяясь, эти продукты совершают механическую работу, сжимая соседний слой вещества, где, в свою очередь, инициируется химическая реакция. Такой эстафетный механизм передачи энергии обеспечивает сверхзвуковую скорость распространения зоны реакции ($\sim 10^3$ м/с). Дозвуковые стационарные режимы такого процесса невозможны, т. к. в этом случае волна разрежения с боковой (свободной) поверхности заряда ВВ (скорость которой равна скорости звука) догоняла бы детонационный фронт, уменьшая давление в зоне реакции.

Теория этого процесса, однако, не накладывает каких-либо ограничений на агрегатное состояние продуктов детонации. Существуют условия (критерии), необходимые для протекания детонационного процесса: экзотермичность химической реакции, ее высокая скорость и расширение вещества в процессе его превращения в продукты реакции. В принципе, эти условия могут реализоваться и при твердофазных реакциях синтеза.

Первое из этих условий не является жестким, поскольку механизм передачи энергии в этом процессе, как отмечалось выше, не тепловой, а необходимые высокие давления в продуктах при твердофазных реакциях не обязательно связаны с высокими температурами, как это имеет место в газах. Эти давления могут быть результатом, например, быстрой структурной перестройки с увеличением удельного объема. Однако реакции синтеза, о которых идет речь, как раз сильноэкзотермические, и высокие температуры являются не главным, но дополнительным и положительным фактором, облегчающим процесс.

Второе условие более существенное и связано с тем, что при уменьшении скорости химического процесса увеличивается ширина зоны химической реакции, и критический диаметр заряда, при котором боковые волны разгрузки еще не приводят к срыву реакции, может оказаться слишком большим, чтобы такой процесс можно было осуществить на практике. В обычных ВВ химический процесс, основанный на реакции разложения, протекает очень быстро (за характерное время $\sim 10^{-6}$ с). В твердофазных реакциях синтеза для достижения таких скоростей необходимы очень высокие значения коэффициентов диффузии. Однако при ударно-волновом нагружении сильноэкзотермических безгазовых систем процессы диффузии облегчаются не только за счет высоких температур, но, главным образом, за счет высокоскоростных сдвиговых деформаций на поверхности реагирующих частиц. В этих условиях, как показывают экспериментальные исследования и оценки, по крайней мере часть вещества успевает прореагировать за время, характерное для ударно-волновых процессов. Так, например, для системы *титан-углерод* доля прореагировавшего вещества составляет не менее 20%, а для системы *цинк-сера* - не менее 90%.

Третье условие из перечисленных выше является главным, поскольку обеспечивает механизм передачи энергии от слоя к слою. Более точно этот критерий можно сформулировать так: удельный объем продуктов реакции при адиабатическом возврате из ударно-сжатого состояния к состоянию с нормальным давлением должен быть больше удельного объема исходного вещества. Заметим, что критерий не требует значительного увеличения удельного объема. Сжимаемость твердых тел мала, и даже незначительное изменение объема требует очень высоких давлений. Поэтому механическая работа, которую совершают расширяющиеся конденсированные продукты над конденсированным исходным веществом в соседнем слое, будет велика за счет высоких давлений. При сжатии исходного вещества его темпе-

ратура меняется незначительно вследствие его малой сжимаемости, поэтому основным фактором, инициирующим химическую реакцию, будут сдвиговые деформации (т. е. механохимия). Высокие температуры, которые возникают уже в процессе экзотермического превращения, могут дополнительно существенно интенсифицировать процесс.

Отметим также, что вышеизложенный критерий применительно к пористой среде должен выполняться, даже несмотря на уменьшение пористости в конечных продуктах.

В экспериментальной практике процессы твердофазной детонации до настоящего времени надежно не зарегистрированы. Были сообщения о попытках реализовать такой процесс в системе *титан-углерод*, которая сама по себе не удовлетворяет критерию увеличения удельного объема, с добавками инертных материалов, обладающих большим коэффициентом термического расширения. Однако более перспективными являются сульфидные системы, например система *цинк-сера*, которая удовлетворяет данному критерию и на которой были получены положительные, но пока не воспроизводимые результаты.

В настоящее время еще рано говорить о практическом использовании таких необычных процессов. Трудно даже предположить, какими свойствами будут обладать продукты твердофазной детонации, но тем интереснее может быть работа экспериментатора.

3. Заключение

СВС - это один из самых эффективных высокотемпературных методов получения широкого класса материалов, главным достоинством которого является то, что процесс протекает за счет внутренних химических источников энергии и поэтому не требует внешних энергетических затрат и сложного оборудования.

Ударно-волновые методы обработки материалов, использующие высокие динамические давления, также не требуют дорогостоящего оборудования, поскольку всю силовозбуждающую часть его заменяют ВВ, стоимость которых относительно невелика.

Нет сомнений, что изучение возможности сочетания этих двух способов создания экстремальных условий, таких как рекордно высокие температуры и давления, позволит разработать новые методы и технологические процессы получения материалов с необычными, уникальными свойствами.

Наиболее перспективным представляется использование совокупного действия высоких температур и динамических давлений

при синтезе материалов в системах, внутренней энергии которых не хватает для реализации процессов СВС. Такую ситуацию мы имеем, например, в слабозкотермических системах, таких как *титан-алюминий* при синтезе важного в практическом отношении интерметаллида TiAl или *бор-углерод* при получении не менее нужного для практики карбида В₄С. Дополнительная энергия, сообщаемая системе при ударно-волновом нагружении, и связанное с этим сильное механохимическое активирование процессов синтеза, наряду с действием высоких температур, являющихся следствием химической реакции в самой системе, позволяет осуществить подобные химические превращения и, тем самым, существенно расширить возможности метода СВС.

Подготовил Ю.А. Гордополов

Влияние сдвига с давлением на СВС-процессы

Новые возможности при получении порошков тугоплавких соединений и изделий из них открываются при использовании совместного действия сдвигового деформирования и давления в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Идея использования сдвига и давления для получения порошков тугоплавких бескислородных соединений впервые реализована в так называемом процессе СВС-измельчения, разработанном в ИСМАНе. Суть этого процесса заключается в том, что разогретые в ходе синтеза горячие продукты горения измельчаются за счет приложения разного рода механических воздействий. При подобном подходе появляется возможность получения порошков тугоплавких соединений в одну технологическую стадию, избегая трудностей, связанных со сложностями измельчения холодных продуктов синтеза. Эта трудоемкая технологическая операция, осуществляемая в шаровых мельницах и атриторах, требует больших усилий ввиду высокой твердости материалов, порошок при этом загрязняется металлом.

Измельчение продуктов горения является одним из конкретных примеров проведения процесса СВС в условиях давления со сдвигом. Изучение влияния на процесс всех технологических параметров и, прежде всего, давления и скорости деформирования, позволило выявить специфические черты СВС в этих условиях и возможность оптимизации данного технологического процесса за счет появления новых легко регулируемых параметров. При этом удалось обнаружить сильное влияние деформационных параметров на качество получаемого порошка. Порошок, полученный в результате горячего измельчения продуктов горения, содержит в себе больше мелкой фракции, а само распределение частиц по размерам зависит от набора технологических параметров. Кроме того, практически отсутствует бимодальность, характерная для порошков карбида титана, получен-

ных СВС-методом. Прикладывая сдвиговые нагрузки к еще не сформированному материалу, можно существенным образом влиять и на морфологию получаемого порошка. Механические воздействия приводят к перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры, а быстрое остывание подавляет развитие постпроцессов кристаллизации и рекристаллизации. В результате имеет место эффект закалки начальной морфологии, т. к. не происходит срастания отдельных мелких зерен и образования единого кристалла. Исследования показали, что карбид титана, полученный методом СВС-измельчения, в отличие от стандартного порошка карбида титана, полученного по прежним технологиям, имеет характерную губчатую структуру и из-за более развитой поверхности обладает повышенной способностью к спеканию. Видимо, отмеченные закономерности в структурообразовании материалов, обнаруженные экспериментально, не исчерпывают всех вариантов влияния сдвига и давления в условиях СВС-процесса.

Можно предположить разные возможные механизмы этого влияния. Сформулируем некоторые общие физические соображения. Продукт горения (сразу же после завершения автоволнового процесса) не является, строго говоря, конечным продуктом. Химические процессы в нем могут быть завершены, но некоторые физико-химические процессы (кристаллизация и рекристаллизация, спекание и др.) продолжают протекать еще в течение некоторого времени. Приложение давления до завершения этих процессов приводит к появлению в массе измельченного продукта несформированного материала. После завершения формирования материала во всем объеме спекание и остывание уменьшают способность материала к пластическому деформированию. Таким образом, существуют оптимальные температурно-временные интервалы, в которых механические воздействия на СВС-продукты наиболее эффективны. Границы оптимального временного интервала определяются реологическими свойствами материала, которые зависят от плотности, температуры и скорости деформации. Приложенное давление уплотняет материал до определенного значения плотности. Для каждого выделенного объема конечное значение плотности зависит от соотношения между временем остывания и временем уплотнения. С другой стороны, приложенное давление интенсифицирует процесс спекания, что приводит к увеличению прочности структурного каркаса и увеличению сопротивления деформационному измельчению материала. Таким образом, влияние давления носит конкурентный двоякий характер.

Действие сдвиговых деформаций связано с возникновением больших касательных напряжений, которые влияют на процесс разрыва

химических связей, образование активных центров и т. д. Здесь следует обсуждать механохимический аспект влияния давления со сдвигом на процессы СВС. Видимо, есть и другие механизмы, обусловленные, например, пластическим (или вязким) течением материала.

Таким образом, новые технологические методы получения тугоплавких бескислородных материалов, основанные на воздействии давления со сдвигом на продукты горения, находящиеся в горячем состоянии, сулят большую экономию энергии, позволяют влиять на структуру порошков и их свойства. Создание теоретических основ влияния давления со сдвигом на СВС-процессы требует развития следующих направлений:

- изучение закономерностей протекания процессов СВС и особенностей формирования структуры в условиях приложения сдвига и давления;
- механохимическое регулирование скорости и температуры горения на СВС-составах;
- разработка различных технологических приемов и установок, реализующих деформацию сдвига и давление в СВС-процессах;
- использование методов СВС, основанных на воздействии давления и сдвига, для получения новых неорганических материалов и изделий из них.

Давление со сдвигом можно рассматривать как основу для создания методики экспериментального исследования новых процессов СВС, которые до сих пор оставались малоизученными, что будет способствовать развитию и созданию новых передовых технологий получения неорганических материалов.

Подготовил А.М. Столин

СВС в условиях микрогравитации

Состояние невесомости хорошо известно, но мало изучено с точки зрения воздействия на гравитационно-чувствительные объекты и процессы.

С этой точки зрения, вызывает интерес самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который представляет собой разновидность горения, реализуемого с целью получения материалов в автоволновом (самораспространяющемся) режиме. Несмотря на то, что в большинстве СВС-систем доминирующей составляющей являются твердые фазы, многие из СВС-процессов чувствительны к действию гравитации. Это происходит из-за того, что в ходе СВС часто образуются в качестве промежуточного состояния расплавы и имеет место газовыделение, которое разуплотняет (или вспенивает) образец и приводит к значительному увеличению объема (порообразование).

Гравитация возбуждает конвективные течения в расплавах, стимулирует и подавляет порообразование, способствует сепарации компонентов, имеющих различную плотность. Это приводит к образованию неоднородных структур в условиях поля тяжести Земли. И если при работе с малыми образцами такую неоднородность удастся ликвидировать, то при работе с большими объемами реагентов, когда изменение гравитационного давления на зону горения в ходе процесса становится сильным, получать однородные материалы можно только в условиях невесомости.

Есть и другие, не менее важные аспекты, свидетельствующие о целесообразности изучения СВС-процессов в условиях невесомости.

Известно, например, какую важную роль играют контакты между частицами в насыпных или прессованных СВС-системах. Чем лучше контакты, тем интенсивнее протекают СВС-процессы. В последнее время появились экспериментальные данные о том, что СВС может протекать и во взвешиваемых частиц в вакууме за счет передачи тепла из-

лучением, а также благодаря введению газотранспортных переносчиков реагентов (так называемый "бесконтактный" СВС).

В невесомости можно создавать устойчивые облака реагентов, и доказательство возможности реализации "бесконтактного" СВС может стать важной и перспективной задачей космического эксперимента.

Значительные гравитационные эффекты имеют место в алюминиотермических СВС-процессах, образующих продукты в виде двухфазного (или многофазного) расплава с разноплотными компонентами. Под действием гравитации тяжелые фазы оседают (тонут), легкие - всплывают. Получить однородные литые материалы (металлокерамику) в земных условиях очень трудно (особенно в крупных размерах). Такие задачи представляют специальный интерес для космического эксперимента.

При образовании расплавленных СВС-продуктов гравитация сильно влияет на формообразование, подавляя действие сил поверхностного натяжения. При проведении таких процессов в условиях невесомости можно изучать в чистом виде влияние сил поверхностного натяжения на формообразование и получать, в частности, литые СВС-продукты в шарообразном виде различных размеров, что представляет большой технологический интерес.

В настоящее время есть определенное понимание гравитационных проблем, связанных с изучением и использованием СВС-процессов.

Следует подчеркнуть, что в процессе реализации реакции СВС имеют место две различные стадии: собственно горение и структурообразование в продуктах горения. Первая стадия длится секунды, вторая - минуты. Сочетание этих стадий в одном процессе весьма удобно для изучения как процесса горения, так и стадии структуро- и фазообразования. Для изучения горения достаточно проводить СВС-эксперименты на "падающих" башнях и параболических полетах самолетов-лабораторий. Полную же картину можно получить лишь при полном протекании стадий горения и структурообразования в условиях микрогравитации. Для этого необходимы эксперименты в стационарных условиях на космических станциях или, по крайней мере, на sounding rocket.

Возможны и другие направления работ в области космического СВС-эксперимента (кроме гравитационного). Отметим два из них.

Во-первых, это использование космического вакуума для изучения эффектов самоочистки от примесей при протекании СВС-процессов, особенно в больших объемах (заборный эксперимент).

Во-вторых, использование СВС-процессов для технологических работ в интересах космических станций (создание *in-situ* теплоизоляции

онных изделий и покрытий, сварка деталей, прожигание и "залечивание" отверстий и пр.).

Можно выделить следующие перспективные направления для микрогравитационных исследований в области СВС:

1. Изучение особенностей СВС-процессов при отсутствии гравитационного взаимодействия компонентов.
2. Получение однородных высокопористых керамических и металлокерамических материалов, изделий и покрытий.
3. Осуществление и изучение "бесконтактного" СВС.
4. Получение плавящихся композиционных материалов с разноплотными компонентами.
5. Получение СВС-продуктов повышенной чистоты, используя космический вакуум.
6. Проведение технологических работ на борту космической станции, используя энергоёмкость СВС-процессов.
7. Исследование формообразования конечных СВС-продуктов в плавящихся системах.

Конечно, могут возникнуть и другие направления и задачи.

Работы по СВС в условиях микрогравитации успешно проводились на drop tower, parabolic flight, sounding rocket и ОК "Мир". Ученые разных стран (России, Японии, США, Италии, Испании, Бельгии) пробовали свои силы в этой области. В настоящее время готовятся СВС-эксперименты на Международной космической станции (МКС).

Подготовил А.Е. Сычев

Электрофизические и электрохимические принципы управления СВС-процессами

Известно несколько путей управления процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, которые следует рассматривать применительно к конкретным его стадиям и изменяемым параметрам. Основными стадиями СВС принято считать подготовку исходной шихты, синтез в режиме самораспространения и стадию охлаждения продуктов горения, включая догорание. К изменяемым параметрам СВС можно отнести химический состав, соотношение компонентов и распределение частиц по размерам исходных реагентов, относительную плотность исходной шихты, начальные размеры образцов, начальную температуру, начальное давление и состав окружающего газа.

Хорошо 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 заклю-

чаются 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. При механоактивации за счет дополнительного локального разогрева фазообразующие химические реакции происходят на мезоуровне на стадии подготовки шихты либо при последующей обработке конечного продукта, что само по себе является большим преимуществом; вне воздействия, однако, остается стадия распространения, хотя, например, применение ультразвукового (контактного) воздействия на этой стадии может оказаться весьма эффективным.

Большое внимание привлекают к себе новые аспекты СВС, открывающиеся в последнее время при изучении тонкой структуры волны горения, в частности существование в ней электрически заряженных частиц. Процесс химического реагирования в условиях СВС - это окислительно-восстановительные реакции, происходящие в основном на поверхности раздела исходных компонентов смеси, характеризующейся ярко выраженным субмикронным мезоуровнем, на котором одновременно существуют как градиенты температуры, так и потоки химических ве-

ществ. СВС-процесс характеризуется крайне высокой скоростью нагрева веществ в волне горения (10^3 - 10^6 K/c), объективно способствующей локальной кратковременной ионизации этих веществ, и его принципиальная особенность состоит в распространении вдоль реакционной системы процесса разрушения и восстановления химических связей. В результате химического взаимодействия происходит процесс обмена электронами между атомами исходных компонентов. Часть ионов как исходных, так и промежуточных веществ при этом может становиться свободной, а величина заряда диффундирующего иона в таком случае пропорциональна степени окисления элементов в каждом из компонентов химической реакции. Генерация электрического потенциала (ЭДС горения) в ходе СВС-реакций, включающая в себя образование заряженных частиц на поверхностях раздела индивидуальных гранул исходных компонентов, зависит от состояния реагирующей среды (температуры, химического и фазового состава, удельной электропроводности, степени расплавления, и т. д.), связанного с основными механизмами протекающих химических реакций (например, реакций разложения). В этом смысле, с точки зрения электрохимии, правильно рассматривать фронт волны гетерогенного горения как пространственное совмещение электродов и электролитов - динамический концентрационный элемент, и здесь находится весьма широкое поле деятельности для развития теории СВС-процессов.

Возникающие при СВС коллективные эффекты (в частности ЭДС горения) в принципе связаны с размерностью реагирующей гетерогенной среды, которая может изменяться под влиянием внешних воздействий. Электронно-ионная структура волны горения наиболее ярко проявляется при применении различных внешних физических воздействий электрического, магнитного и электромагнитного характера. Однако при применении подобных воздействий в условиях СВС возникает определенная специфика.

Так, в случае использования внешнего электрического поля следует различать контактные (токовые) и бесконтактные (конденсаторные) методы его приложения. При прямом пропускании электрического тока через реагирующие среды обычно имеет место дополнительный разогрев, связанный с джоулевым тепловыделением. Здесь можно сильно воздействовать на процесс, изменяя силу пропускаемого тока и ориентацию его приложения относительно направления вектора скорости распространения фронта волны горения. Помимо этого, возможно даже изменять моду гетерогенного горения со стационарной - на нестационарную, и наоборот. В конденсаторном методе скалярные статические электрические поля могут действовать на локальную плотность эле-

ктронов и других носителей заряда, изменяя термокинетические характеристики всего процесса или отдельных его стадий. Это может происходить при изменении значения напряженности приложенного электрического поля и его полярности в случае использования непроводящей шихты, что обычно имеет место для образцов насыпной плотности.

Способы изменения плотности заряженных частиц во фронте волны горения могут быть различными. Статические электрические поля могут действовать на динамический концентрационный элемент, двигая его границы неодинаковым образом по характерным зонам волны горения, что может привести к определенным изменениям в основных параметрах волны горения. В статических магнитных полях векторной природы, в первую очередь, существенна перегруппировка гранул исходных и промежуточных продуктов, которые определяют уровень гетерогенности шихты, возможно, на всех стадиях процесса. Это может давать разные значения теплопроводности шихты в процессе горения, что влияет на скорость тепловыделения и перколяционные эффекты при распространении волны горения. В то же время важно влияние магнитного поля на локальные траектории движения заряженных частиц (особенно большой массы), что может обеспечить сильные изменения в характере химического взаимодействия. В результате применения статических электрических и магнитных полей на стадии охлаждения в принципе можно получать устойчивые доменные структуры с соответствующей спонтанной поляризацией и/или намагниченностью, что весьма важно для практического применения.

В электромагнитном поле различной частоты весьма важны релаксационные и поверхностные эффекты. При низких частотах существенен подогрев шихты за счет потерь на перемагничивание (для ферромагнитных компонентов). Регулируя частоту приложенного поля, можно проводить послойный нагрев реагирующего материала, что особенно интересно для синтеза функциональных градиентных материалов. В условиях СВС при СВЧ-воздействиях практически всегда будет иметь место приповерхностный разогрев (для смесей металлических порошков). При высоких и сверхвысоких частотах важно также расположение системы относительно источника воздействия (в волновой зоне или в зоне источника). В электромагнитном поле можно довольно легко осуществить предварительный нагрев вещества и увеличить температуру горения, стабилизировать процесс, влиять на фазовый состав продуктов горения. Эта процедура позволяет инициировать и поддерживать горение в слабоэкзотермических и даже эндотермических системах, что также имеет большую практическую перспективу.

В частном случае электромагнитного воздействия при лазерном облу-

чении (поверхностный нагрев пленок и тонких слоев) наблюдается лазерная активация процесса, приводящая к получению новых типов композиционных материалов. В качестве перспективного подхода следует отметить модуляцию статического электрического или магнитного поля переменными полями для воздействия на различные части системы, как хорошо проводящие, так и диэлектрические, с целью увеличения подвижности необходимых носителей заряда. Это один из возможных примеров электронного управления СВС-процессами. Интересно также исследовать комбинацию электромагнитного воздействия с ультразвуком и гравитацией, а также одновременную комбинацию нескольких типов электрофизических воздействий или статических электрических и магнитных полей заданной конфигурации.

С фундаментальной точки зрения весьма интересно установить, что может происходить с СВС-системами в условиях различных внешних воздействий и какова ожидаемая эффективность их применения. При СВС, скорее всего, следует ожидать изменения локального фазового состояния, за счет изменения мезомасштаба системы в процессе такого синтеза. На границе между реагирующими фазами масштаб характерных изменений будет наиболее сильным из-за более высокой активности поверхностных атомов. Вообще говоря, эффективность физических воздействий на процесс СВС, по-видимому, будет зависеть от многих факторов, и в частности от агрегатного состояния реагирующих веществ на всех стадиях СВС. Управление СВС-процессом в газофазных, жидкофазных и твердофазных системах будет иметь разный эффект, в первую очередь из-за различия в плотностях носителей электрического заряда в этих средах и специфики этих носителей. Вполне возможно, например, облегчение капиллярного растекания жидких фаз с помощью электрокапиллярных эффектов, возникающих в электрическом поле, или дополнительную хемионизацию некоторых реагирующих газов.

В случае правильной организации электрохимической цепи можно также повысить роль электродов-активаторов для электрохимического управления СВС-процессом. При наличии расплавов, кроме того, можно подобрать компоненты СВС-системы таким образом, чтобы получить максимальную степень их диссоциации и тем самым увеличить степень токового регулирования процесса и даже изменять маршруты реакции для получения необходимых продуктов синтеза или их комбинации. Различных вариантов применения электрофизических и электрохимических приемов для управления СВС-процессами может быть достаточно большое количество.

Подготовил Ю.Г. Морозов

Нетепловое регулирование СВС с использованием физических полей

Управление параметрами СВС-процессов с помощью физических полей (магнитного, электрического, электромагнитного, ультразвукового, поля инерционных сил) имеет значительные преимущества перед такими традиционными приемами регулирования реакции, как предварительный подогрев, изменение состава, дисперсности, пористости смеси и др. Это связано с малой инерционностью воздействия полей и возможностью изменения кинетических параметров процесса в течение всего его периода: от начала распространения волны горения до формирования продуктов. Традиционные приемы по большей части лишь изменяют начальные условия до момента инициирования СВС.

В общем случае влияние полей на СВС определяется тепловыми и нетепловыми факторами. Первые обусловлены дополнительным притоком тепла в реакционную систему за счет диссипирующей энергии поля и температурным ускорением процесса, вторые - прямым действием поля на кинетику тепломассопереноса и химических реакций.

В настоящее время тепловые факторы электрического и магнитного полей достаточно хорошо изучены и продемонстрированы их высокие эффекты. Оптимальный режим действия тепловых факторов реализуется при локализации диссипирующей энергии поля непосредственно в волне горения при сопоставимых значениях мощности поля и химических источников тепла. Для теплового стимулирования горения в этом случае необходимо специальное оборудование высокой мощности, удельная величина которой не менее $QU = (10^2 \div 10^5) \text{ Вт/см}^2$, где $Q = (10^3 \div 10^4) \text{ Дж/см}^3$ - тепловой эффект реакции, $U = (10^{-1} \div 10) \text{ см/с}$ - линейная скорость горения.

В силу своей экономичности нетепловое регулирование СВС наиболее перспективно для практики, однако имеет более сложный механизм. Если тепловые факторы поля стимулируют все процессы, обладающие свойством температурного ускорения, то нетепловые - избы-

рительно влияют на те или иные параметры химической реакции и тепломассопереноса.

Рассмотрим некоторые примеры нетеплового действия полей.

Ультразвуковое поле

Ультразвуковая стимуляция процессов массопереноса, вызываемая действием знакопеременного давления, механических колебаний, хорошо известна в традиционной металлургии и химии. Создание ультразвукового поля в гетерогенной среде позволяет значительно увеличить скорости процессов смачивания, капиллярного растекания и других видов конвективного смешения частиц расплавленных и твердых фаз. При осуществлении СВС в системах с плавлением исходных компонентов и продуктов реакции это дает ощутимые возможности управления процессом. Например, в системе Ti-B воздействие ультразвука позволило в несколько раз увеличить скорость горения смеси, содержащей крупные частицы титана. Это связано с ультразвуковой стимуляцией лимитирующей стадии процесса - конвективного смешения титана с мелкодисперсными частицами бора в волне горения. Регулирующее действие ультразвука простирается и на этап формирования конечных продуктов из расплава за волной горения, что выражается в их приближении к химическому равновесию, гомогенизации, измельчении гетерогенной структуры и является важным для получения материалов с высокими механическими характеристиками.

Поле инерционных сил

Действие этого поля, возникающего при механическом ускорении, например в центробежных аппаратах, является апробированным средством регулирования параметрами конвективных процессов в волне и за волной горения конденсированных систем. Применительно к СВС в порошковых системах варьирование величиной и направлением ускорения (до 1000 g) в широких интервалах позволяет изменять скорость горения и характеристики конечного продукта. Эффекты вызваны стимуляцией фильтрационного потока расплавленных частиц титана и, как следствие, дополнительного теплопереноса в волне горения в направлении ускорения. При ускорении, совпадающем с направлением горения, вынужденная фильтрация способствует притоку тепла в исходную смесь и интенсифицирует реакционный процесс. При обратном направлении ускорения возникает противоположная ситуация. В ряде случаев инерционные силы обеспечивают полную химию превращения компонентов, а также позволяют модифицировать структуру конечных продуктов СВС, создавать

слоистые и градиентные материалы, имеющие несомненную практическую ценность.

Магнитное и электрическое поля

В общем случае кинетические эффекты здесь вызываются силовым взаимодействием магнитного и электрического полей с магнитными моментами и электрическими зарядами атомных и макроскопических частиц реакционной системы. К их проявлениям относятся изменение параметров диффузии, фазовых переходов, ионизационных и топохимических процессов, стимуляция комплекса магнито-электродинамических течений внутри и на межфазных поверхностях расплава, а также другие явления, возникающие при включении полей.

В условиях СВС, например в порошковых смесях *металл+сера*, действие постоянного магнитного поля ведет к сильному изменению линейной скорости горения систем, содержащих ферромагнитный металл. В зависимости от состава смесей *металл+алюминий* магнитное поле может как интенсифицировать, так и пассивировать горение. С увеличением индукции величина кинетического эффекта растет, а с уменьшением пористости смеси - падает. Наибольший эффект (возрастание скорости горения в 2.7 раза) наблюдается при продольной ориентации поля относительно направления горения. При воздействии поля наблюдается существенное изменение концентрационных пределов, максимальной температуры горения, глубины химического превращения компонентов реакции, а макроструктура конечных продуктов приобретает ярко выраженный анизотропный характер. Механизм наблюдаемых эффектов связан с перегруппировкой ферромагнитных компонентов смеси, которая ведет к образованию в волне горения цепочек частиц, ориентированных вдоль силовых линий поля. Трансформация структуры, стимулированная полем, влечет за собой изменение эффективных параметров теплопроводности, масштаба гетерогенности, однородности распределения компонентов реакции в волне горения.

В качестве примера нетеплового действия электрического поля на СВС можно привести электроимпульсную стимуляцию горения системы Ni-Al, направленную вдоль фронта реакции. В результате электроимпульсной обработки наблюдается увеличение скорости горения в 1.6 раза, возрастает глубина химического превращения; структура продукта приобретает выраженную осевую симметрию, что вызвано искривлением фронта горения в направлении электрического поля. Нетепловую природу стимуляции в данном случае подтверждает отсутствие существенного разогрева смеси в процессе электрообработки.

Помимо прямого действия электрического поля, активирующими факторами здесь являются эффекты вторичных полей (магнитного и акустического), которые порождаются импульсным электрическим током.

Большую роль в механизме нетеплового действия полей играют неравновесные электрофизические явления СВС, изучение которых начато относительно недавно. К этим явлениям относятся: спонтанное возникновение постоянной и импульсной ЭДС, генерация электрических и акустических колебаний и эмиссия "горячих" электронов в реакционной системе при горении. Вблизи реакционного фронта имеет место ионизация газовой фазы с аномально высокой (до 10^{17} см⁻³) концентрацией электронов и ионов.

Непосредственная взаимосвязь электрофизических явлений и нетеплового воздействия электрического поля в СВС следует из факта снижения температуры зажигания порошковой системы Ni-Al от 950 К до 420 К под действием бомбардировки внешним электронным потоком, направляемым электрическим полем в условиях низкого давления. Аналогичное низкотемпературное зажигание системы Ni-Al наблюдается также под действием эмиссионного потока электронов, выделяемого другим образцом во время горения. Можно считать, что наряду с тепловой активацией горения имеет место нетепловой механизм распространения реакции, который представляется последовательной цепью процессов химической генерации "горячих" электронов в одних участках смеси и низкотемпературного возбуждения реакции – в других под действием потока этих электронов. Внешнее электрическое поле здесь обеспечивает необходимое направление электронного потока.

Приведенные примеры показывают, что нетепловое действие полей значительно увеличивает практические возможности СВС и является эффективным инструментом для его изучения. К наиболее перспективным направлениям нетепловой стимуляции процесса можно отнести:

1. Расширение пределов горения в область пониженной температуры, что позволит увеличить круг синтезируемых соединений, обладающих низкой температурой разложения.
2. Разработка способов модификации структуры и свойств продукта реакции, позволяющих создавать материалы с принципиально новыми параметрами.
3. Разработка программных режимов СВС, когда характеристики процесса и конечного продукта заранее назначаются и прецизионно поддерживаются в ходе реакции с помощью воздействия полей, управляемых по данным диагностических средств.

4. Создание новых приемов исследования СВС, использующих избирательное действие полей на различные процессы: конвекцию, диффузию и т. д.

5. Создание на основе СВС-систем автономных источников электромагнитного излучения, например радиочастотного диапазона, высокоинтенсивных потоков ионов, электронов и др. Предварительные исследования показывают, что характеристики таких источников во многом определяется параметрами внешнего электрического поля. В СВС реализуется высокая концентрация мощности диссипирующей химической энергии (до 10^9 Вт/см³), и вполне реально изготовление генераторов различных излучений большой мощности, работающих за счет прямого преобразования химической энергии, управляемых внешним полем.

На настоящее время ключевой проблемой, сдерживающей применение обсуждаемого метода стимуляции, является недостаток экспериментальных данных и углубленных теоретических представлений о механизме физико-химических превращений в волне и за волной горения и их взаимодействии с внешними полями. Решение этой проблемы является трудным, но необходимым шагом на пути создания принципиально новых СВС-технологий.

Подготовили А.И. Кирдяшкин и Ю.М. Максимов

Новые подходы и методы

Методы, методики и приборы в экспериментальной диагностике СВС

Высокие значения скорости и температуры СВС-процессов, малые времена синтеза, сочетание двух стадий в одном процессе - автоволновой и объемной, непрозрачность исходных и конечных веществ - все это создает определенные трудности для экспериментальных исследований. Преодолеть эти трудности в некоторой мере помогает опыт, накопленный в исследовательской практике горения. Однако горельческих приемов недостаточно, т. к. СВС более сложный, более многогранный процесс, чем просто горение. Обычно горение только разрушает исходную структуру вещества, СВС же, кроме этого, создает новую, и изучение этого обстоятельства требует новых подходов.

Существующие в настоящее время методы и методики можно разделить на три группы:

1-я группа нацелена на изучение волн горения (это исследования условий, характера и скорости распространения фронта горения, тепловых характеристик волны).

2-я группа используется при изучении структурообразования продуктов (фазовые и структурные превращения, приводящие к установлению структуры конечных продуктов).

3-я группа объединяет методики кинетических и термодинамических исследований, обычно осуществляемые независимо от СВС, но в температурных условиях, приближенных к СВС.

Существующие приемы экспериментальной диагностики позволяют в значительной мере изучать СВС, но требуют совершенствования, развития и приборного оформления.

Методические идеи, состояние разработки и задачи развития экспериментальных методов приведены в таблице, которая не требует комментариев.

Подготовил А.Г. Мержанов

Таблица

РАЗВИТИЕ ПРИБОРНО-МЕТОДИЧЕСКОГО АРСЕНАЛА СВС

1	2	3	4	5
Раздел исследований	Идея методов	Измеряемые величины	Состояние разработки	Что надо сделать
Экспериментальные диагностики СВС-процессов (горение)	Видеосъемка процесса и компьютерная обработка кадров	Мгновенная скорость распространения фронта в разных точках образца в разные моменты времени	Экспериментальная апробация	Разработать прибор
	Непрерывное взвешивание образца в процессе СВС	Массовая скорость горения - при распространении фронта и в режиме догорания	Экспериментальная апробация	Разработать прибор
	Измерение излучений горящего образца	Высокотемпературная часть температурного профиля волны горения	Экспериментальные исследования	Разработать прибор
Экспериментальная диагностика СВС-процессов (фазо- и структуро-образование)	Измерение ренттенограмм в разных точках волны горения (разные моменты времени) с помощью лабораторного дифрактометра с компьютерной обработкой экспериментальных данных	Фазовый состав реагентов и продуктов в разных точках волны горения	Лабораторные исследования	Разработать СВС-камеры для разных условий проведения СВС-процесса, учесть быстродействующая рентгеновского детектора
	Закалка горящего образца с послыйным химическим анализом	Химический состав и микроструктура образца в разных точках волны горения	Горение кинообразного образца с закалкой в медном блоке	Разработать новые устройства закалки

1	2	3	4	5
		Измерение параметров кристаллической решетки в разных точках волны горения с компьютерным анализом образования сверхструктур	Наличие идеи (идея может быть нереальной)	Разработать методики измерений с приборным оформлением
Экспериментальная диагностика СВС-процессов (фазо- и структуро-образование)	Измерение расходных характеристик при слабой фильтрации инертного газа, исходящего из узкой щели, в поперечном по отношению к распространению волны направлении	Определение сквозной пористости образца в разных точках волны горения	Наличие идеи (идея может быть нереальной)	Разработать методики измерений
Кинетика СВС-реакций	Измерение и регулирование электрических параметров металлической нити в газообразном реагенте, разогревом электрическим током	Измерение скорости тепло-выделения и толщины слоев при взаимодействии металлов с газами по механизму реакционной диффузии с определением кинетических законов и констант	Экспериментальные исследования	Разработать прибор
Термодинамика СВС-реакций	Проведение СВС-процесса в калориметре	Измерение теплового эффекта СВС-процесса с расчетом энергии образования соединений	Создан СВС-калориметр	Маркетинг калориметра. Организовать производство

Синтез в режиме теплового взрыва - разновидность СВС-процесса

1. Особенности процесса

Одним из вариантов проведения высокотемпературного синтеза является нагрев исходной реакционной смеси с заданной скоростью (или задание постоянной температуры окружающей среды), завершающийся тепловым взрывом. В таком режиме синтезирован ряд интерметаллидных систем, различных композитов и др. Основная особенность данного способа синтеза заключается в том, что инициирование реакции осуществляется не с поверхности, а за счет прогрева всего реагирующего вещества. При этом, в зависимости от соотношения определяющих параметров, максимум температуры может возникать либо в центре реакционного объема, либо между центром и поверхностью (переходные режимы от самовоспламенения к зажиганию, некоторые режимы фильтрационного самовоспламенения). В то же время, если принять специальные меры, обеспечивающие равномерность температуры после окончания стадии прогрева и отсутствие теплообмена с окружающей средой во время периода индукции, то можно организовать процесс в режиме близком к адиабатическому, завершающемся объемным горением. Синтез в режиме теплового взрыва перекликается с другими методами синтеза, в которых либо осуществляется предварительный нагрев реакционной смеси, либо в дополнение к собственному тепловыделению используется энергия других источников ("химическая печь", СВЧ-нагрев, джоулевый нагрев и т. п.). Такие методы преимущественно применяют для синтеза с использованием слабозкотермических исходных смесей. В большинстве работ, посвященных синтезу в режиме теплового взрыва, основное внимание уделено составу и свойствам получаемых продуктов. Аспектам, связанным с особенностями процесса воспламенения и горения, уделялось меньше внимания. Однако очевидно, что понимание макрокинетической картины развития процесса является важным мо-

ментом в эффективном технологическом применении этого способа синтеза.

2. Действительно ли синтез в режиме теплового взрыва является разновидностью СВС?

До недавнего времени вопрос о том, имеет ли место при синтезе в режиме теплового взрыва стадия самораспространения, не поднимался. Многие авторы, не вдаваясь ни в экспериментальное, ни в теоретическое рассмотрение деталей этого процесса, считали, что имеет место объемное горение. В классической теории теплового взрыва послеиндукционные процессы по ряду причин (в частности потому, что для основного приложения теории - техники безопасности - в первую очередь было важно уметь рассчитывать критические условия и период индукции над взрывным пределом) подробно не рассматривались. Недавно был выполнен цикл теоретических работ, в которых основным объектом внимания стали послеиндукционные процессы. Эти работы появились под влиянием исследований самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и необходимости понимания и совершенствования процессов, протекающих при синтезе в режиме теплового взрыва. В них исследовалась динамика послеиндукционного процесса (переход от стадии воспламенения к горению, особенности режима горения и т. п.) для различных типов реакций и условий теплообмена с окружающей средой. Для случая постоянства температуры окружающей среды было показано, что при отличном от нуля значении критерия V_i , определяющего интенсивность теплообмена с окружающей средой, всегда имеет место самораспространение фронта реакции, хотя при больших и малых значениях V_i механизм движения фронта различен. При больших значениях V_i имеет место распространение фронта, обусловленное теплопереносом от высокотемпературных продуктов к исходному составу (механизм Зельдовича - Франк-Каменецкого). При малых значениях V_i происходит последовательное адиабатическое самовоспламенение очередных порций вещества (скорость распространения фронта имеет смысл "фазовой скорости"). Режим "фазовой скорости" также является самораспространяющимся, хотя и отличается по механизму распространения.

Таким образом, из теории следует, что, за исключением специально организованных экспериментальных условий (малореальный случай $V_i=0$ с принятием мер по выравниванию температуры реакционного объема во время прогрева), тепловой взрыв в послеиндукционный период завершается стадией самораспространения. Это позволяет

считать синтез в режиме теплового взрыва разновидностью СВС. Экспериментально этот вопрос пока не изучен.

3. Особенности технологического использования теплового взрыва как метода синтеза

Традиционно синтез в режиме теплового взрыва используется для систем с низким тепловым эффектом. Наиболее естественным в этом случае является режим линейного нагрева. Исходная система во время нагрева получает значительное количество тепла, и создаются условия, при которых реакция может осуществляться. Следует отметить, что использованию режима линейного нагрева способствовало наличие во многих лабораториях аппаратуры для термического анализа, обладающей устройствами для регулирования скорости нагрева.

Тепловой взрыв при меняющейся во времени температуре окружающей реакционной среды обладает рядом специфических черт по сравнению со случаем постоянства окружающей среды. Пространственно-временное развитие процесса происходит по-разному в зависимости от скорости нагрева W . При низких W температура растет медленно. Разогрев относительно "инертного" квазистационарного профиля невелик, т. к. тепловое ускорение реакции компенсируется ее кинетическим торможением, т. е. падением скорости реакции, обусловленным выгоранием вещества. По достижении температурой окружающей среды некоторого значения, близкого к величине критической температуры в статических условиях, разогрев проходит через максимум и при дальнейшем росте температуры быстро исчезает. Исключение составляет реакция нулевого порядка, для которой (по определению) скорость реакции не зависит от глубины превращения. Она протекает с тепловым взрывом при любой скорости нагрева, отличной от нуля. С увеличением скорости нагрева достигается некоторая критическая скорость W_{cr} , начиная с которой кинетический фактор оказывается неспособным сорвать взрыв. В надкритической области так же, как и в статических условиях, наблюдаются области самовоспламенения (теплового взрыва) и перехода от самовоспламенения к зажиганию. При самовоспламенении возникающий вблизи поверхности максимум разогрева в ходе процесса движется к центру, и срыв температуры происходит в центре. С ростом W максимум все позже попадает в центр, и при некотором значении скорости W' , которое является верхним пределом области самовоспламенения, он попадает туда одновременно со взрывом. При скорости $W > W'$ воспламенение начинается на некото-

ром расстоянии от центра, увеличивающемся с увеличением W , т. е. наблюдается переход к зажиганию - процессу, который происходит вблизи поверхности. Зажигание - предельный режим при $W \gg W'$.

Различие между развитием теплового взрыва в динамических и статических условиях весьма существенно. В статических условиях разграничение взрывного и невзрывного режимов происходит за счет соотношения теплоприхода с теплоотводом, а выгорание является второстепенным фактором, вносящим лишь количественную поправку в критическое условие. В динамическом режиме само существование критических условий принципиально связано с выгоранием, а теплоотвод является второстепенным фактором, играющим некоторую роль только в конце процесса, поскольку значительную часть времени теплоотвод из системы вообще отсутствует.

В ходе многочисленных исследовательских синтезов выяснилось, что скорость нагрева существенно влияет на свойства получаемого продукта, в частности на пористость и фазовый состав. Из теории ясно, что если скорость нагрева меньше критической, процесс развивается в предвзрывном режиме, и следует ожидать значительного недогорания. Поэтому весьма важно при выборе скорости нагрева добиваться того, чтобы она превышала критическую. Это может существенно сказаться на качестве получаемого продукта. К сожалению, в экспериментальных работах по синтезу в режиме теплового взрыва этому моменту должного внимания не уделяется.

Важным является тот факт, что при инициировании фронтальных режимов тепловым взрывом, за индукционный период создаются неоднородные поля температуры и глубины превращения. Знание особенностей нестационарных фронтальных режимов позволяет делать определенные технологические рекомендации, например, что режим теплового взрыва можно использовать для получения функционально-градиентных материалов. Такие рекомендации пока что делаются в теоретических работах. Представляется очень интересным осуществить их экспериментально.

В системах *пористая среда - газообразный окислитель* на развитии теплового взрыва и последующем распространении фронта горения существенным образом сказывается фильтрация. В частности, могут возникать фронты фильтрационного горения с неполной глубиной превращения, повторные волны догорания, волны горения, движущиеся одновременно к центру и границе реакционного объема и т. п. Понимание этих особенностей развития процесса может способствовать получению конечных продуктов с более высокими техническими характеристиками и новыми свойствами.

В последнее время были предложены комбинированные методы, в которых синтез в режиме теплового взрыва сочетается с дополнительным воздействием на прореагировавшее вещество: тепловой взрыв с последующим горячим прессованием для получения продуктов с высокой плотностью, тепловой взрыв с последующим динамическим (ударным) сжатием вещества с целью воздействия на фазовый состав продукта. Эти методы расширяют технологические возможности синтеза в режиме теплового взрыва. Особо следует выделить применение динамической рентгенографии при синтезе в режиме теплового взрыва, позволяющее количественно следить за фазовыми превращениями и оценивать полноту реакции в ходе процесса.

Синтез в режиме теплового взрыва обладает дополнительными возможностями воздействия на процесс, а следовательно, и на качество получаемого продукта по сравнению с обычным СВС: изменение температуры окружающей среды (или темпа нагрева), условий теплообмена и фильтрации на поверхности реакционного объема, удаления от критических условий и т. п. Эти возможности являются стимулирующим фактором использования этой разновидности СВС.

4. Актуальные проблемы синтеза в режиме теплового взрыва

Основная проблема синтеза в режиме теплового взрыва - недостаточная исследованность макрокинетики процесса. Исходные вещества для синтеза этим методом, как правило, неорганические гетерогенные системы, в которых в ходе процесса важную роль играют такие факторы, как фазовые переходы, стадийность, растворение, капиллярное растекание, фильтрация газовых компонентов и т. п. Несмотря на то, что выполнено уже много работ по синтезу различных веществ в режиме теплового взрыва и выяснен ряд достоинств и ограничений метода, имеется еще много теоретических и методологических вопросов, на которые хотелось бы получить ответ.

Развитые в настоящее время теоретические подходы позволяют на качественном уровне описывать различные процессы, происходящие при тепловом взрыве как в индукционном, так и в послеиндукционном периоде. Однако пока что в теории используются одномерные модели и простейшие, сильно формализованные кинетические законы. Экспериментальных исследований, направленных на изучение макрокинетического процесса, очень мало, и количественное сопоставление теории и эксперимента не проводится. Дальнейший прогресс в теории, по-видимому, будет связан с построением неоднородных моделей и более детальным описанием высокотемпературного взаимодействия в реальных гетерогенных системах.

Важным в теории теплового взрыва является вопрос о его вырождении. Особенно это актуально для слабоэкзотермических систем. Области, в которых тепловой взрыв вырождается, теоретически определены для простейших кинетических законов. Как скажутся на вырождении многочисленные факторы, характерные для превращения реальных гетерогенных систем, - вопрос дальнейших исследований.

Дальнейшее развитие получают методы синтеза в режиме теплового взрыва с дополнительным (механическим или энергетическим) воздействием на вещество в ходе процесса, такие как совмещение теплового взрыва с горячим прессованием и ударно-волновыми воздействиями, электротепловой взрыв, тепловой взрыв, инициируемый СВЧ, и т. п. Можно предположить, что новые эффекты и возможности возникнут при воздействии на процесс синтеза в режиме теплового взрыва электромагнитным полем.

Подготовил В.В. Барзыкин

Динамическая рентгенография СВС

Введение

Скоротечность процесса СВС подразумевает разработку соответствующих экспериментальных методов исследования динамики трансформации исходных компонентов в волне горения.

Одним из таких методов является динамическая рентгенография с временным разрешением (TRXRD - Time Resolved X-ray Diffraction), позволяющая получать непосредственно в ходе СВС последовательность рентгенограмм, отражающих процесс фазообразования. Задача применения рентгенографии для изучения процессов СВС была сформулирована А.Г. Мержановым вскоре после открытия СВС. В этом направлении Э.И. Максимов в 1965 году исследовал изменения плотности гексогена по ослаблению рентгеновских лучей в зоне горения.

Дальнейшее развитие рентгенографии СВС пошло по пути использования дифракции рентгеновских лучей, поскольку на основе рентгенофазового анализа это позволяет связать наблюдаемые изменения с определенной фазой. На школе-семинаре в Арзакане В.И. Пономарев в 1975 г. доложил результаты рентгенографического исследования процесса горения Ti и Ta с углеродом, выполненного на дифрактометре ДРОН с точечным детектором. В работе с привлечением кристаллографических расчетов было показано, как должна изменяться дифракционная картина в случае твердофазной (топотаксия) или жидкофазной реакции. Однако ограничения метода, обусловленные точечным детектором, слишком усложняли эксперимент и не позволяли дать однозначную трактовку результатов.

Революционные изменения в применении метода динамической рентгенографии произошли с появлением однокоординатного детектора, установленного на синхротронном излучении (СИ). Впервые эта техника была применена в Новосибирске в 1981 году В.В. Александровым с соавторами при исследовании горения в системе Ni-Al. В эксперименте действительно была зафиксирована четкая ди-

фракционная картина структурно-химических превращений в процессе СВС, сделаны оценки длительности реакций. Позднее аналогичные работы были продолжены в США (Wong, Larson, Holt), также на синхротронном излучении с однокоординатным детектором. Однако в экспериментах угол регистрации дифракционной картины был мал (6-8 градусов по счетчику). Малая доступность СИ, высокая его стоимость, сложности с проведением экспериментов делали процесс развития метода вялотекущим, в частности, возможно, и из-за трудностей в трактовке дифракционной картины столь сложного объекта. В связи с этим А.Г. Мержанов поставил задачу разработки лабораторного метода динамической рентгенографии с целевой ориентацией на процесс СВС. Эта задача была решена в ИСМАН к 1993 году на базе использования однокоординатного детектора производства ОИЯИ ЛВЭ г. Дубна (Ю.В. Заневский); стандартного рентгеновского оборудования (НПО "Буревестник"); оригинальной реакционной ячейки, методики экспериментов и математического обеспечения по обработке дифракционных спектров (ИСМАН). К 2002 году лабораторным методом динамической рентгенографии исследовано несколько десятков систем СВС, основная часть всех публикаций в области динамической рентгенографии процессов СВС выполнена с использованием этого метода.

Методические аспекты

По существу метода (рентгенофазовый анализ) фиксация дифракционной картины от образца при динамической рентгенографии объектов СВС тождественна обычной стандартной задаче проведения качественного и количественного рентгенофазовых анализов. Однако специфика СВС: быстротечность процесса, быстрое изменение температуры образца, значительный диапазон температур, одновременное сосуществование нескольких кристаллических фаз, неоднородность образца по составу и дисперсности, возможность структурно-химических превращений и текстурирования сильно усложняют задачу достоверной интерпретации зафиксированных изменений дифракционной картины.

Информация получается от облучаемого объема образца $V = a \cdot b \cdot h$, где a , b - длина и ширина проекции рентгеновского пучка на поверхность образца, h - глубина проникновения рентгеновских лучей, определяемая коэффициентом поглощения лучей. Регистрируемая детектором интенсивность на участке дифракционного спектра является суперпозицией интенсивностей всех присутствующих в образце кристаллических фаз.

Напомним некоторые условия получения качественной рентгенограммы:

1. *Наличие в анализируемом объеме достаточно большого числа равновероятно ориентированных в пространстве кристаллитов.* При уменьшении объема рентгенограмма искажается до неузнаваемости, нарушаются истинные концентрационные соотношения.

2. *Достаточное время экспозиции на одну рентгенограмму, обеспечивающее статистическую достоверность дифракционной картины.* Этот параметр определяется мощностью источника рентгеновских лучей, типом детектора и анализируемым объемом образца.

3. *Достаточный угловой интервал спектра, содержащего основные линии возможных фаз.*

4. *Удовлетворительная степень кристалличности фаз, поскольку дифракция происходит только на кристаллической составляющей образца.*

В общем случае при СВС происходит радикальное преобразование исходного материала, включающее процессы разложения, плавления, структурных переходов, кристаллизации и роста кристаллов. Все эти процессы идут с наложением в пространстве и времени, что существенно затрудняет интерпретацию рентгеновского спектра. Однако практически при исследовании нескольких десятков систем СВС были получены достоверные результаты. Распространенное заблуждение, что экспозиция и локальность должны быть как можно меньше, связано с непониманием того факта, что рентгенофазовый анализ как интегральный метод дает однозначные результаты лишь после усреднения по образцу.

Из-за волновой природы реакции и в силу различий по размеру зерен и степени совершенства кристаллической структуры, а также неоднородности по образцу, множество частиц в процессе СВС вступают в реакцию не одновременно, поэтому при любой экспозиции от наблюдаемого объема получается суперпозиционная картина нескольких сосуществующих фаз. Минимальная экспозиция определяется характерным временем жизни самой короткоживущей фазы в этом объеме, который не может быть слишком малым. Практически экспозиция от 0.05 сек. и больше вполне достаточна для интерпретации хода реакции.

Перспективы развития метода

Исследования большого числа систем СВС, выполненные к настоящему времени лабораторным методом динамической рентгенографии, показали высокую эффективность метода как для контроля за ходом процесса, так и для выяснения механизма структурно-химиче-

ских превращений в процессе СВС. В практическом плане добавки тех или иных компонентов в расплав изменяют картину "старения" материала и позволяют под рентгенографическим контролем вести осмысленное формирование технологии получения материалов с заданными свойствами. Обобщая полученные результаты, можно предсказать применение метода для разработки технологии получения новых материалов, поскольку он позволяет в динамике видеть разрушение исходных компонентов и образование новых, фиксирует структурно-химические превращения, необратимые и обратимые переходы. На рис. 1 приведена типичная картина изменения рентгенограмм и температуры, регистрируемые в процессе СВС (по данным Д.Ю. Ковалева, В.Д. Зозули и В.И. Пономарева). Это дает возможность оценить временные интервалы реакции, понять ее механизм и уловить направление изменения реакции от варьирования внешних условий (температура, давление, концентрация, специальные примеси).

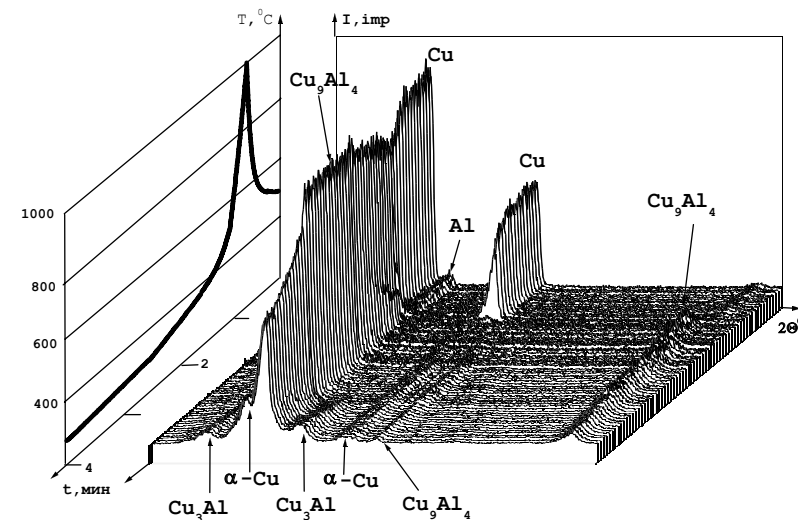


Рис. 1. Типичная картина изменения рентгенограмм и температуры, регистрируемые в процессе СВС (по данным Д.Ю. Ковалева, В.Д. Зозули и В.И. Пономарева)

Все эти вопросы имеют важнейшее практическое значение, так как дают исследователю подход для решения конкретных задач. Остается неудовлетворенность в фундаментальном плане, поскольку не удалось получить на этом пути принципиально новых результатов, в том числе и при использовании СИ. Правомерен вопрос: почему не реализовано преимущество СИ (мощность СИ на порядки больше, чем мощность у стандартной рентгеновской трубки)? Причина обусловлена интегральностью метода и скоростью первичного фазообразования, которая гораздо выше, чем скорость горения.

Перспектива получения новой информации лежит на пути отказа от интегральности (интегральность, безусловно, необходима для технологии) и перехода к анализу элементарных процессов с участием монокристаллов. Такой подход может быть реализован с применением двухкоординатного детектора. Например, плакированная углеродом монокристаллическая тантала (монокристалл) будет реагировать уже как единое целое, оставляя на двумерном экране следы своего изначального существования, угасания и возрождения в виде ТаС.

Динамическая рентгенография с двухкоординатным детектором открывает принципиально новые горизонты сканирования дифракционной картины по температуре. В то же время, привлечение метода СВС на плакированных квазимонокристаллах позволит увидеть твердое тело в момент реакции. В этом случае особый интерес представляет топотаксия - явление постепенной трансформации исходной структуры в подобную, но с другим химическим составом. Ожидаемый результат открывает возможности для завершения перехода от газофазной химии через жидкофазную к химии твердого тела.

Другим аспектом развития метода динамической рентгенографии квазимонокристаллов является исследование динамической атомной структуры, под которой понимается изучение особенностей теплового движения (подвижности) фрагментов структуры (электроны, отдельные атомы, группы атомов). Эти особенности исследуются методом температурного рентгеноструктурного анализа монокристаллов в широком интервале температур. Внешним воздействием на исходную кристаллическую структуру выступает температура.

В принципе, каждой температуре соответствует своя структура, исследуя ее особенности из рентгеноструктурных данных (статический метод) можно не только выявить и описать особенности теплового движения ее фрагментов, но и понять процессы в структуре (динамика). Такими примерами являются известные переходы низкоспинового железа в высокоспиновое (внутриатомный уровень), установление последствий локализации электрона в системе нескольких центров,

механизмы ионного переноса в супериониках, инверсия в пирамидальных конструкциях и особенности движения молекулярных групп, подготовка перехода в сегнетоэлектриках. Упомянутые результаты получены дискретными сечениями по температуре в монокристалльном дифрактометре с точечным детектором, и применение двухкоординатного детектора существенно обогатит эксперимент.

В рамках исходной темы развития лабораторного метода динамической рентгенографии для исследования процессов СВС следует обратить внимание на следующий важный аспект фазообразования и трансформации материалов, получаемых высокотемпературными методами. Дело в том, что при исследовании систем Ni-Al, Ti-Al, Cu-Al нами было установлено, что, несмотря на существенные различия в соотношении компонентов (от 1:3 до 3:1), всегда возникает и живет короткое время при максимальных температурах одна и та же дифракционная картина, не совсем укладывающаяся в схему, вытекающую из диаграмм фазового состояния. Рабочая гипотеза заключается в постулировании существования для интерметаллидов исходной высокотемпературной праструктуры, существующей в окрестности температуры кристаллизации, трансформация которой при охлаждении приводит к обычной фазовой диаграмме. Основой такого подхода является тот факт, что в расплаве вблизи точки кристаллизации действуют два энергетических фактора: статический и динамический. Первый, обусловленный силами химического сродства, стабилизирует ближний порядок и зародышеобразование. Второй, обусловленный высокой кинетической подвижностью атомов, действует в противоположном направлении. В начальный период кристаллизации именно высокая подвижность делает атомы металлов неразличимыми по особенностям электронного строения. Следствием этого является образование праструктуры, в которой атомы разупорядочены по всем кристаллографическим позициям. При дальнейшем понижении температуры подвижность резко падает, а особенности химизма приводят к образованию именно устойчивых кристаллических структур, известных из фазовых диаграмм. При рентгенографии на двумерный детектор все эти особенности трансформации праструктуры будут зафиксированы по изменяющейся дифракционной картине.

Подготовил В.И. Пономарев

СВС-процессы в "нетипичной" области параметров

Протекание процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза зависит от многих параметров. Главными из них являются размер частиц реагентов r , относительная плотность шихты Δ , начальная температура T_0 , давление окружающего газа P , а также характерный размер образцов, соотношение реагентов и другие факторы. Обычно эксперименты проводят в определенной, легко реализуемой области параметров. Их типичный диапазон примерно таков:

Размер частиц - $1 \text{ мкм} < r < 100 \text{ мкм}$

Плотность - насыпная ($\sim 0,3$) $< \Delta < 0,6$

Температура - комнатная ($\sim 25^\circ\text{C}$) $< T_0 < 500^\circ\text{C}$

Давление - $10^{-4} \text{ МПа} < P < 15 \text{ МПа}$

Как протекают СВС-процессы вне этой области параметров - практически неизвестно, но весьма любопытно.

Попытаемся обратить на это внимание.

Размер частиц r

Известно, что при использовании частиц крупных размеров СВС не реализуется из-за низкой скорости тепловыделения. Существует критический размер частиц $r_{кр}$, зависящий от многих факторов, в том числе и от других параметров системы. Горение при $r \sim r_{кр}$ обладает рядом особенностей, вскрыть которые очень интересно. Можно ожидать проявлений эстафетного механизма передачи горения от частицы к частице, особенностей капиллярного растекания в случае легкоплавкого реагента, перколяционных эффектов. Вблизи предела процесс становится более чувствительным ко всякого рода изменениям и более богатым на новые эффекты. В то же время заметим, что исследование процессов СВС с использованием в качестве реагентов крупных частиц не требуют изменения в технике эксперимента и поэтому не связаны с дополнительными трудностями.

Исследования в противоположном случае очень мелких частиц ре-

агентов (субмикронных, наноразмерных) - задача весьма сложная. Среди причин, затрудняющих организацию эксперимента, отметим две, главные:

- получать мелкие частицы реагентов трудно и небезопасно;
- стремление сохранить частицы чистыми, предотвращая их окисление, создает дополнительные трудности в работе.

Тем не менее, это направление работ интересно, т. к. проведение синтезов с использованием мелких частиц (особенно наноразмерных) может привести к созданию материалов с мелкозернистой структурой и необычными свойствами. Особенно это важно в технологиях прямого получения материалов и изделий (например таких, как силовое СВС-компактирование).

Подчеркнем, что здесь речь идет, главным образом, о порошках металлов, которые определяют уровень гетерогенности шихты. Порошки же неметаллов, а также соединений часто используются в субмикронном состоянии без специальных требований.

Относительная плотность шихты

Создание образцов с нулевой исходной пористостью ("относительной" плотностью, равной 1) очень заманчивая задача, прежде всего, с научной точки зрения. Как будут гореть такие образцы? Они могут иметь высокую теплопроводность (в случае использования шихты, рассчитанной на получение интерметаллидов), и, следовательно, волна горения в них будет распространяться с большой скоростью. По причине высокой теплопроводности образцы будут трудно воспламеняться. В полностью беспористых образцах осуществляется "идеальный" контакт реагентов, что приведет к отсутствию проблем, связанных с газотранспортным переносом. Такие процессы могут стать хорошими моделями для адекватного сравнения теоретических результатов с экспериментальными.

Есть и другой аспект этой проблемы - дегазация образцов при горении. Как она будет протекать в беспористом теле? Ведь каналов для отвода газа, как в пористых телах, здесь не существует. Здесь такие каналы должен прокладывать сам выделяющийся газ. Исследовать особенности дегазации в СВС-процессах в сплошных образцах - проблема интересная, но трудная из-за отсутствия простых, широко доступных способов изготовления образцов с нулевой пористостью.

Интересна и другая, противоположная задача - это исследование образцов с плотностью ниже насыпной. Проблема в том, как их создавать. Один из способов, имеющий, правда, частное применение, это использование в качестве одного из компонентов шихты терморасши-

рящегося графита. Его расширение в волне горения может создавать плотности вещества в 2-3 раза меньше насыпной. Однако первичные исследования, проведенные с таким графитом (он использовался в качестве основного реагента и добавок), принципиально новых результатов не дали.

Другой способ уменьшения плотности исходной системы - использование газовзвесей. Это многообещающее направление исследований. Опыт создания таких смесей есть в практике горения. Эксперименты, проведенные недавно на космической станции "Мир", показали, что в условиях невесомости можно создавать и сжигать облака, состоящие из плакированных никелем частиц алюминия в вакууме. Здесь очень важны два момента: реализация безгазового горения в системах с низкой плотностью, когда реагенты не контактируют друг с другом (но волна горения распространяется) и образование высокопористых структур в продуктах горения.

Представляется, что это очень перспективное направление работ. Эксперименты будут продолжены на Международной космической станции.

Начальная температура образца

Обычно исследования проводят при комнатной температуре. В специальных экспериментах, направленных на выявление роли начальной температуры, образцы нагревают до 300-500°C. При более высоких температурах может наступать тепловой взрыв. Предварительный нагрев вещества - важная процедура, т. к. это позволяет увеличивать температуру горения, стабилизировать процесс (делать его более устойчивым), влиять на фазовый состав продуктов горения. Эта процедура открывает дорогу СВС к слабо эндотермическим системам, позволяя инициировать в них процесс горения.

Однако процесс вблизи границы теплового взрыва все еще не изучен. При небольшом подогреве исходных образцов процесс сводится лишь к увеличению начальной температуры T_0 , но его черты принципиально не меняются. Вблизи же границы теплового взрыва, когда во всем образце уже идет реакция, волна горения распространяется по реагирующему образцу, и волновое тепловыделение взаимодействует с объемным. В такой ситуации можно ожидать появления новых макрокинетических и структурных эффектов, особенно для случаев использования градиентных шихт.

При низких температурах, т. е. при температурах ниже комнатных, СВС практически не изучался. Ясно, что в определенном диапазоне температур эффект от их влияния будет тривиальным. Однако при

очень низких температурах могут проявляться особенности, связанные с использованием в качестве реагентов криогенных жидкостей (азота, кислорода, водорода). Эксперименты с жидким азотом, проведенные на ранних этапах развития проблемы СВС в Черноголовке, показали эффективность этого подхода в решении синтетических задач. К сожалению, такие исследования прекратились и, несмотря на их перспективность, в настоящее время не проводятся.

Давление газообразной среды

Здесь интересно реализовать и очень высокие, и очень низкие давления. Первые нужны для синтеза фаз высокого давления, вторые - для синтеза продуктов высокой чистоты.

Известны отдельные эксперименты, проведенные при давлениях, выходящих за рамки приведенного выше диапазона. Они дали интересные результаты. Так, например, горение циркония в азоте при давлениях до 1000 МПа позволяет синтезировать различные новые нитридные фазы.

Очень интересна проблема изучения механизма горения при высоких давлениях окружающей среды в случае использования инертного газа. Механизм его действия на горение безгазовых систем интересен и пока не изучен, несмотря на существование в литературе отдельных работ.

Вряд ли целесообразно перечислять все факторы, которые могут влиять на СВС-процесс. Хочется лишь обратить внимание на то, что в неизведанных параметрических областях возможно обнаружение новых эффектов - как макрокинетических, так и структурных, и, кто знает, может быть, они прорвутся на технологическую стезю. Поэтому расширение параметрического диапазона интересно и важно.

Подготовил А.Г. Мержанов

Тонкопленочный СВС

Начиная с первых лет развития СВС, теоретики использовали для описания процесса слоевую модель, в которой реагирующая среда представляется в виде чередующихся слоев горючего и окислителя. Предполагалось, что реакция происходит путем диффузии между слоями, а волна горения распространяется вдоль слоев. Эта модель сослужила хорошую службу как в горении конденсированных систем, так и в области СВС, позволив объяснить многие макроскопические особенности этих процессов. Затем развитие экспериментальных методов диагностики волны горения показало, что реальные структурные и фазовые превращения в порошковых СВС-составах весьма сложны и далеко не охватываются слоевой моделью. Возможно, поэтому с 80-х годов стали появляться "встречные" экспериментальные работы, в которых структура среды специально приближалась к упрощенной слоевой модели. Были исследованы системы чередующихся фольг, проволочки с нанесенным слоем второго реагента и другие модельные системы. Эти эксперименты дали интересный материал по кинетике быстрых гетерогенных реакций и легли в основу тонкопленочного СВС.

Принципиально важным шагом в создании и развитии этой новой области исследований и разработок стало применение современных технологий гетероструктур, которые позволяют получать многослойные материалы с очень малой толщиной слоев. С помощью методов вакуумного осаждения и магнетронного распыления на охлаждаемые подложки были получены пленки толщиной до нескольких десятков микрон, состоящие из тысяч чередующихся слоев, причем толщина каждого слоя составляла от единиц до десятков нанометров. Оказалось, что во многих таких пленках может быть инициирована самоподдерживающаяся реакция в виде волны СВС. Скорости распространения этих волн достигают необычно высоких значений, до нескольких метров в секунду. Среди изученных к настоящему времени

систем преобладают интерметаллидные (Ti-Al, Cu-Al, Nb-Al, Nb-Si и др.). По-видимому, это объясняется большей пластичностью таких составов, что делает их более удобными объектами экспериментального изучения. Многослойные пленки типа *металл-углерод* или *металл-бор* весьма хрупки и зачастую разрушаются при малых механических напряжениях, поэтому их изучение требует усовершенствования экспериментальных методов, что является одной из задач ближайшего будущего. Это замечание можно отнести также к оксидным и другим керамическим системам.

С появлением тонкопленочного СВС появилась возможность осуществить идеальное твердопламенное горение (ТПГ). Как известно, термин "твердое пламя" относят ко всем процессам горения, в которых образуются полностью или преимущественно твердые продукты. При этом различают идеальное, реальное и псевдо-ТПГ. К первому относятся процессы, в которых имеется полный (идеальный) контакт между твердыми реагентами, и за все время реакции не образуется никаких расплавов или газов. Идеальное ТПГ изучено теоретически, однако конкретных экспериментов, которые бы доказали возможность существования идеального ТПГ, нет. Эти эксперименты могли бы быть осуществлены на образцах, спрессованных из плакированных порошков, которые не плавятся и не выделяют газов при горении. Но более простой и доступной моделью для идеального ТПГ являются многослойные наноразмерные пленки. Успешного результата можно ожидать, например, в многослойных пленках, состоящих из слоев тугоплавкого металла (Ta, Nb) и углерода.

К настоящему времени в области тонкопленочного СВС сформировалось несколько конкретных экспериментальных и теоретических направлений, которые вкратце рассмотрены ниже, прежде всего, с точки зрения ближайших задач и перспективных результатов. В то же время, нельзя исключить появления новых, пока непредсказуемых результатов и новых направлений исследований в этой быстро развивающейся области.

Закономерности и механизмы распространения волн горения в тонких пленках

Подобно тому, как 35 лет назад, при открытии СВС в порошковых системах, стояла задача определить основные закономерности процесса, сейчас актуальным является определение зависимостей скорости распространения и температуры волн СВС в тонких многослойных пленках от толщины и числа слоев, исходной температуры, теплопотерь и других экспериментальных параметров. Ос-

новным вопросом здесь является, по-видимому, вопрос о применимости данных, полученных для микрогетерогенных порошковых систем, к наногетерогенным слоевым системам. Уже сейчас в литературе имеются данные о качественном и количественном отличии закономерностей горения этих двух типов объектов. Интересен также вопрос о существовании автоколебательных и спиновых режимов горения тонких пленок. Наконец, само существование волн безгазового горения в пленках толщиной несколько микрон заставляет по-новому взглянуть на понятие критического размера образца. Решение этих и подобных вопросов должно открыть новую страницу в физике горения.

Теория тонкопленочного СВС

К настоящему времени опубликован ряд теоретических и расчетных работ (в основном, в США), представляющих модели СВС в многослойных нанопленках. Показано неплохое согласие с имеющимися экспериментальными данными (в частности, по зависимости скорости горения от толщины слоев и начальной температуры). Исследовано влияние теплопотерь, предсказаны автоколебательные режимы горения. Однако эти работы являются, по существу, экстраполяцией старой слоевой модели в область очень тонких слоев, и поэтому немного добавляют к пониманию механизмов процессов в реальных многослойных нанопленках. Между тем, исследования с помощью электронных, атомных туннельных и атомно-силовых микроскопов показывают, что пленки обладают сложной структурой и состоят, как правило, из тонкодисперсных нанокристаллических или аморфных зерен. По-видимому, дальнейшее развитие теоретических моделей должно учитывать реальную микроструктуру и наноструктуру среды (аналогично тому, как это происходит в теории горения микрогетерогенных систем).

Кинетика гетерогенных реакций

Многослойные пленки представляют удобный объект для изучения самых начальных стадий гетерогенных реакций. Сейчас очень мало известно о первых миллисекундах гетерогенного взаимодействия, когда атомы реагентов успевают продиффундировать на глубину порядка нанометров. В многослойных пленках эти первые стадии как бы умножены тысячекратно, пропорционально числу слоев, что делает реальным измерение теплового эффекта реакции и фазового состава продуктов. Уже есть работы по применению сканирующей калориметрии для изучения стадийности реакций в много-

слойных пленках (Nb-Al и других). Перспективы дальнейшего развития данного направления могут быть связаны с применением динамического рентгеноструктурного анализа и малоуглового рассеяния для исследования кинетики фазообразования, динамики движения межфазных границ и упорядочения кристаллической структуры *in-situ* в волне горения, либо в условиях программированного нагрева и охлаждения тонких фольг.

Синтез продуктов с уникальными структурой и свойствами

Необычные свойства многослойных пленок подтверждены тысячами научных публикаций и многочисленными приложениями в области микроэлектроники, рентгеновской оптики, износостойких и коррозионно-стойких покрытий и других. Для того чтобы продукты тонкопленочного СВС нашли свое место на этой "ярмарке" новых материалов, необходимо, прежде всего, определить, какие преимущества может дать тонкопленочный СВС по сравнению с другими методами. По-видимому, одним из таких преимуществ может стать локальность саморазогрева системы. Тепло выделяется лишь в тех точках среды, где происходит экзотермическая реакция и образуется продукт. При завершении реакции тепло быстро рассеивается, данная локальная область образца остывает, что препятствует дальнейшему изменению структуры. Таким образом, условия тонкопленочного СВС представляются перспективными для получения аморфных и нанокристаллических материалов. Кроме того, обнаруженный недавно эффект "наследования" продуктом горения кристаллографической ориентации исходных слоев также связан, по-видимому, с особенностями саморазогрева в режиме горения или теплового взрыва (самовоспламенения). Исследования на данном направлении находятся в начальной фазе, и можно ожидать новых интересных результатов.

Подготовили А.С. Рогачев и А.Г. Мержанов

Органический СВС

Историческая справка. 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.

Феноменология ОСВС. 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.

Ассортимент реакций. 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 - хлорамины.

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 заинтересованными соавторами. Так в числе полезных продуктов ОСВС оказался о-карбокситрифенилферроцен, 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.

Основные особенности ОСВС. Основная особенность реакций ОСВС - это относительно низкие максимальные температуры во фронте волны, находящиеся в интервале 70-250°C, против 1200-2500°C при СВС неорганических соединений. Данное обстоятельство оказывается неожиданным и может пояснить, почему концепция ОСВС начала формулироваться позднее концепции СВС почти на 20 лет.

Думается, что тормозом была сильная интуитивная установка исследователей на то, что автоволновые реакции должны сопровождаться столь сильным повышением температуры, что существование органических веществ станет невозможным. Жизнеспособность этого неверного предположения видна до сих пор по встречающейся эмоции удивления, как у ученых-органиков, так и у специалистов по СВС, впервые узнающих об ОСВС и полагающих, что при таких "низких" температурах не будут выполняться некоторые приближения теории горения.

Обоснование названия ОСВС. Зачастую приходится защищать правомерность сохранения аббревиатуры СВС в названии ОСВС ссылкой на то, что граница, определяемая термином "высокий", отно-

сительна. Она лишь разделяет качественно разные состояния системы. Так, высокой в феномене высокотемпературной сверхпроводимости считают температуру жидкого азота (77 К), в то время как в плазмохимии высокотемпературной считается плазма с температурой около 80 000 К.

Поэтому понятно, что максимальные температуры, наблюдаемые при ОСВС, это на самом деле высокие температуры, но только... применительно к органическим системам. Диапазон их характерных значений обусловлен общим механизмом ОСВС - капиллярным растеканием, при котором легкоплавкий твердофазный реагент плавится, выступая в роли растворителя для тугоплавкого, стабилизируя максимальную температуру реакции на уровне, характерном для температуры плавления органических веществ.

Другим аргументом в обоснование справедливости аббревиатуры ОСВС является его близкое феноменологическое родство с СВС. Справедливость этого доказывается патентоведческой методикой, используемой для установления критерия "новизны" посредством сравнения существенных признаков (т. е. необходимых и достаточных условий осуществления) изобретений и их аналогов.

Аналоги ОСВС были выявлены посредством широкомасштабного литературного поиска по ключевым словам, имеющим общий смысл "самораспространяющийся" (автоволновой, самопроизвольный и др.) и "органическое твердое тело" (кристаллы, порошки и др.). Учитывались источники от 1930 года выпуска до года предполагаемого приоритета и выше. Поиск в литературе более ранних годов не имел смысла, поскольку концепции химических волн и строения органических твердых тел берут свое начало с 50-х годов прошлого века.

В результате поисков были определены аналоги ОСВС - печной синтез (режим регулируемого теплового взрыва), криохимическая полимеризация формальдегида, фронтальная полимеризация жидко- и твердофазных мономеров и, конечно, СВС.

Ни один из найденных аналогов не обладает полной совокупностью признаков ОСВС, которая придала известному методу СВС новое качество - возможность органического синтеза. Это доказывает новизну ОСВС и позволяет классифицировать его как "изобретение на применение".

Сущность ОСВС. Как следует из вышесказанного, режимы, подобные СВС, в органических системах не только существуют, но и широко распространены.

Характеризовать ОСВС можно по его ключевым словам: "ОСВС -

это научное направление, изучающее автоволновые режимы экзотермических реакций органического синтеза в перемешанных смесях дисперсных органических твердых тел". Поэтому очевидно, что физической основой различий ОСВС и СВС является разный характер связи между атомами и молекулами реагентов. В первом случае преобладают слабые ковалентные связи между атомами и ван-дер-ваальсовое или донорно-акцепторное межмолекулярное взаимодействие. Во втором - сильное межмолекулярное взаимодействие.

Современное состояние ОСВС. За прошедшие 15 лет ОСВС сформировался как одно из направлений СВС, введенное в список научно-исследовательских тем ИСМАН. ОСВС попал в сферу интересов некоторых исследователей в смежных областях. При этом основную часть работ составляют исследования в области синтеза полимеров, в то время как синтезы низкомолекулярных соединений представлены единичными работами.

За прошедшее время отношение к ОСВС изменилось по динамике, характерной для новых идей. Вначале было удивление: "не может этого быть", потом - неопределенное "так и должно быть", наконец - категоричное: "иначе и не может быть". Тем не менее, научный потенциал направления далеко не исчерпан и частично раскрыт ниже.

Методика эксперимента. Исследования ОСВС привели к созданию собственной методики эксперимента. Она заключается в прогнозировании возможности автоволнового режима, исследовании теплотехнических свойств микроколичеств смесей, организации автоволнового режима в макроколичествах смесей, исследовании макрокинетических параметров ОСВС, анализе состава продуктов, исследовании структуры твердофазных продуктов, определении кинетики и механизма взаимодействия.

Следует отметить огромную роль химического анализа продуктов в исследованиях, что сильно отличает органические системы от неорганических. Дело в том, что число маршрутов реакций в первом случае гораздо больше, и их итог не столь очевиден, как во втором.

Поэтому основная информация о химическом составе продуктов взаимодействия получается посредством сложного органического анализа, особенность которого заключается в необходимости исключить или уменьшить употребление растворителей, зачастую изменяющих неравновесный химический состав и структуру твердофазных продуктов ОСВС. Это достигается применением твердотельных методов ИК, ЯМР, ЭПР, метода РФА. Названные сложности приводят к то-

му, что стадия анализа обычно является лимитирующим фактором исследований.

Экспериментальные данные. Рутинные исследования процесса ОСВС проводятся с помощью известных экспериментальных методик, разработанных для СВС, с учетом специфики органических систем.

Так, диэлектрические свойства органических твердых тел позволили разработать новые методики, не применявшиеся ранее в СВС, или расширить область применения известных методик. К числу первых относится спектроскопия ЭПР, позволившая установить радикальную структуру фронта реакции; оптическая спектроскопия диффузно рассеянного света, с помощью которой определены механизм и кинетика твердофазного взаимодействия в смеси порошков; измерение э.д.с. и электропроводности во фронте ОСВС. К числу вторых - оптическая микроскопия, фото- и видеосъемка, ставшие более эффективными инструментами исследований вследствие появившейся возможности визуализировать исследуемые объекты в отраженном свете, а не в свете, испускаемом раскаленным образцом.

Другая особенность органических систем - это относительно низкие температуры взаимодействия, которые позволили, к примеру, привлечь к исследованиям ИК-термографию, неприменимую в диапазоне обычных для СВС температур. С ее помощью были зафиксированы локальные очаги повышенной температуры на поверхностях реагирующих образцов.

Установленный с помощью этих методов общий механизм процессов ОСВС характеризуется значительно большей долей газо- и жидкофазной составляющих, а также высокой скоростью твердофазных процессов, протекающих в исходной смеси. Он включает в себя: незначительное (~ 5 %) реагирование при перемешивании реагентов, плавление легкоплавкого реагента и его капиллярное растекание при локальном инициировании, жидко- и газофазную реакцию на поверхности тугоплавкого реагента и в объеме реакционного расплава, кристаллизацию и формирование структуры полученного продукта.

Трудности развития ОСВС. Следует отметить, что с самого начала своего развития ОСВС столкнулся с многочисленными трудностями. На первых этапах они были связаны с отсутствием специалистов, знающих одновременно как органическую химию, так и СВС, что не позволяло компетентно определить значение ОСВС. Начавшись как инициативные, исследования ОСВС фактически таковыми до сих пор и остались, никак не финансируясь. Это замедляет развитие та-

кого перспективного, на наш взгляд, научного направления, вплоть до полной его остановки.

В связи с трудностями в экономике не ожидается приращение ОСВС к решению прикладных задач промышленности России в обозримом будущем. Поэтому рассматриваемые далее перспективы развития ОСВС носят в основном декларативный характер.

Преимущества и перспективы ОСВС. Значительная часть преимуществ и перспектив ОСВС очевидна, являясь проекцией таковых самого СВС. Прежде всего, это исключение технологических стадий перемешивания и программированного нагрева во время и после реакции, обычных для схем печного синтеза. При этом, энергетический выигрыш за счет саморазогрева системы не столь внушителен, как в СВС, вследствие сравнительно более низких температур и тепловых эффектов реакции.

Помимо этого, ОСВС обладает целым рядом специфических преимуществ, выгодно отличающих его как от традиционного органического синтеза в растворителях, так и от СВС. Прежде всего, это - исключение или ограничение использования растворителей и технологической аппаратуры, обусловленной их наличием, из всей или части производственной схемы.

Как известно, применение растворителей обычно связано с необходимостью диспергировать реагенты до молекулярного уровня, обеспечить селективность реакции и быстрый транспорт веществ. При этом приходится сталкиваться с серьезными проблемами при хранении, транспортировке, утилизации растворителей, часто являющихся токсичными, легколетучими, пожаро- и взрывоопасными веществами.

Поэтому трудно переоценить возможности создания на базе ОСВС новых эффективных, "сухих", как их иногда называют, технологий органического синтеза, отличающихся высокими экологическими показателями, или совершенствования имеющихся технологий.

Дополнительным преимуществом ОСВС является то, что получающиеся продукты обычно более чистые, чем при традиционном органическом синтезе, так как они не содержат следов растворителя или побочных продуктов, образовавшихся при его участии.

Примером такого "идеального" ОСВС является лабораторное получение совершенно чистого малоната пиперазина, образующегося без растворителей в одну технологическую стадию, через несколько минут после инициирования.

Трудно представить, что с помощью ОСВС удастся синтезировать тугоплавкие или сверхтвердые материалы, как это случилось в СВС.

Однако по широте ассортимента - ОСВС серьезный конкурент, поскольку органических веществ, а тем более способов их получения, на несколько порядков больше, чем неорганических.

При этом в структуре ассортимента продуктов должны доминировать низкомолекулярные вещества. Это связано с тем, что интерес к органическим веществам обусловлен, прежде всего, их ценными молекулярными свойствами, вследствие чего они применяются в основном как реактивы, лекарства и т. д.

Думается, что твердофазные материалы в структуре ОСВС будут представлены значительно менее широко, поскольку, за исключением полимеров, органические твердые тела имеют ограниченное применение. Это жидкие кристаллы, катализаторы, химические сенсоры и др., производящиеся в незначительных количествах. Кроме того, потребители обычно предъявляют высокие требования к однородности (механической, оптической, химической и др.) этих материалов, что трудно обеспечить, поскольку при ОСВС стабилизируется структура материалов, далекая от равновесной.

Интерес к ОСВС обусловлен также и перспективами сугубо научно-го характера. В их числе - упоминавшаяся выше разработка и/или привлечение новых экспериментальных методик, обусловленных диэлектрическими свойствами органических порошков и низкими температурами ОСВС. Последнее обстоятельство позволяет рекомендовать органические системы как экспериментально более простые системы при моделировании процессов СВС.

Кроме того, данные по исследованию ОСВС имеют самостоятельное значение в рамках темы - неравновесные процессы в химии органического твердого тела, - где можно ожидать обнаружения новых фундаментальных результатов.

Выводы. 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.

Подготовил Е.Г. Климчук

Самораспространяющийся цепной синтез

Химическое осаждение твердых материалов из газовой фазы является одним из интенсивно развивающихся разделов современной химии со своими актуальными научно-техническими проблемами. Выяснение особенностей химических процессов, сопровождающихся образованием твердой фазы, представляет большой интерес не только для практики, но и для теории гетерофазных химических реакций, кинетические особенности которых изучены пока крайне мало. В силу специфических особенностей твердой фазы, получаемой химическим осаждением, изучение связи физических и химических свойств твердых продуктов и закономерностей реакций их образования представляет большой интерес также для теории твердого тела.

Особенно важными направлениями в области химического осаждения являются синтез слоев для микроэлектронной техники и изготовление нанодисперсных материалов.

То обстоятельство, что в зависимости от скорости реакции твердая фаза может образоваться как в виде аэрозоля, так и пленки, создает большие перспективы использования реакции химического осаждения для получения разного типа твердых материалов путем регулирования кинетического режима процесса. В настоящее время химическое осаждение из газовой фазы - один из наиболее прогрессивных способов получения диэлектрических, защитных и полупроводниковых слоев, а также ультрадисперсных порошков.

Возможности получения диэлектрических и полупроводниковых слоев, а также нанодисперсных материалов значительно расширились благодаря использованию процессов горения и пиролиза в качестве гетерофазных реакций химического осаждения с проведением их в условиях определяющей роли цепного механизма.

Использование процессов цепного горения для получения диэлектрических и защитных слоев

Наметившийся в начале 60-х годов в промышленной электронике переход на приборы планарной топологии завершился тем, что к началу 80-х годов стали разрабатываться базовые технологические процессы и оборудование для производства больших и сверхбольших интегральных схем. В связи с этим перед химической наукой, наряду с традиционной проблемой получения полупроводниковых материалов высокой чистоты, встала проблема тонкого химического синтеза структур: кристалл полупроводника - слой стеклообразного диэлектрика.

В качестве наиболее подходящего пути для получения слоев в большинстве случаев выбирают реакции химического осаждения из газовой фазы. Выбор этого типа гетерофазных реакций определяется спецификой требований к свойствам диэлектрических и полупроводниковых пленок. Известно, например, что количества синтезируемого материала в виде пленки не превышают, как правило, 10 мкг на см². При этом необходимо, чтобы на площади кристалла 50-75 см² однородность распределения слоя нанесенного диэлектрика была в пределах $\pm 5\%$, т. е. $\pm 0,5$ мкг. Наряду с однородностью толщины по покрытой поверхности, требуется обеспечить также однородность химического состава нанесенных слоев, и в первую очередь - электрически активных атомных группировок примеси.

Вскоре после начала работ по производству интегральных схем стало очевидным, что проблема изготовления диэлектрических и полупроводниковых слоев может решаться наиболее успешно путем использования теории и методов химической кинетики. Обусловлено это тем, что физико-химические, оптические, электрофизические и другие свойства твердых продуктов определяются в первую очередь химическим механизмом и кинетическими режимами процессов их образования. Соответственно, выяснение химических механизмов и кинетических особенностей реакций осаждения является необходимым условием регулирования свойств твердых материалов, получаемых в этих гетерофазных реакциях.

В настоящее время известно, что для синтеза слоев наиболее подходящей является область давлений газовой смеси в интервале 100-1000 Па, поскольку при таких давлениях наиболее успешно можно обеспечить однородность распределения синтезируемых слоев $\pm 0,5$ мкг на суммарной площади кристаллов до 1 м².

В микроэлектронной технологии основными исходными реагентами в процессах окисления и пиролиза, проводимых для получения диэ-

лектрических и полупроводниковых слоев, являются силан, его производные, а также моногерман. Интенсивные исследования кинетики и механизма окисления и пиролиза этих соединений проводятся во многих странах и, в основном, связаны с запросами микроэлектроники. Поэтому почти во всех работах рассматривается протекание реакций в указанной выше области давлений.

Работы, выполненные в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), показали, что подобно окислению силана, реакции окисления его производных и моногермана являются разветвленно-цепными процессами, а пиролиз всех этих соединений протекает по неразветвленно-цепному механизму. Это указывает на перспективность использования особенностей цепного механизма для регулирования процессов синтеза. Уже в настоящее время реальность такого подхода обеспечивается достигнутым уровнем развития теории этого класса процессов и совокупностью разработанных на этой основе кинетических методов. Вместе с тем, очевидно, что дальнейшее развитие теории окисления и пиролиза летучих гидридов и усовершенствование кинетических методов являются актуальными задачами химии и технологии этих процессов.

Ниже приводятся примеры выявления и использования кинетических особенностей цепных реакций, позволившие существенно усовершенствовать процессы синтеза материалов. На базе этих примеров определяются наиболее перспективные, с нашей точки зрения, направления дальнейшего развития работ по оптимизации процессов и развития теории.

На основании изучения оптического спектра пламени силана и кинетики реакции было установлено участие в развитии реакционных цепей атомов Н, О, радикалов ОН и SiH. Было выяснено также, что в процессе горения силана наряду с линейным разветвлением происходит также нелинейное разветвление реакционных цепей, т. е. разветвление, проходящее в результате реакций активных промежуточных продуктов между собой. Из теории известно, что эта особенность реакции обеспечивает явление нетеплового распространения пламени, благодаря чему значительно расширяется концентрационная и температурная область горения в сторону низких давлений и температур. Самоподдерживающееся распространение пламени становится возможным даже при температурах близких к комнатной, давление же смеси удается снизить до 150-200 Па. С использованием этих возможностей был предложен и реализован метод покрытия твердых поверхностей слоями SiO₂, позволяющий снизить температуру синтеза до 70° С, что на 360° С ниже достигнутого до этого самого низкого зна-

чения. При этом удается снизить и давление реакционной смеси до 150 Па и содержание силана 9-10% [4]. Достигнутые низкие температуры синтеза позволяют без использования плазмы сильно расширить ассортимент покрываемых материалов и наносить слои также на такие полупроводниковые материалы, которые не выдерживают относительно высокие температуры (например AsGa, InSb). Снижение температуры синтеза практически не сказывается на скорости образования твердой фазы благодаря большой скорости разветвленно-цепной реакции (≈ 100 ангстрем в минуту). Устранение необходимости использования плазмы позволяет избегать больших зарядных плотностей на поверхности покрываемого материала и тем самым резко повысить качество изделия. Снижение температуры синтеза позволяет решить также другую проблему технологии, связанную с необходимостью проводить синтез при возможно низких температурах: обеспечение четкости межфазовых границ благодаря уменьшению диффузии между слоями подложки и осадка.

Кроме того, благодаря очень низким давлениям, фактически исключается образование частиц аэрозоля, в присутствии которых, как известно, полупроводниковое изделие становится непригодным. Низкие давления обеспечивают большие скорости диффузии и, соответственно, высокую однородность наносимых слоев. Метод позволяет получить такие тонкие слои, которые можно использовать для элементов с джозефсоновскими переходами.

Аналогичным образом осуществлено снижение температуры синтеза с использованием реакции окисления дихлорсилана.

Экспериментально было установлено, что кинетика роста слоев подчиняется законам разветвленно-цепных реакций, т. е. образование твердой фазы лимитируется скоростью разветвленно-цепного процесса окисления гидрида. Это указывает на возможность управлять скоростью роста слоев методами регулирования цепных реакций, в том числе: с помощью ингибиторов и промоторов, варьированием свойств поверхности реактора, использованием гетерогенного развития реакционных цепей. Малые добавки определенных соединений можно использовать также для легирования осаждаемых материалов. Эти большие возможности, однако, пока реализуются крайне слабо.

Синтез материалов с использованием цепного пиролиза летучих гидридов

В выполненных нами работах установлено, что термический распад моногермана и производных силана протекает по неразветвленно-цепному механизму. Показано, что особенности этого типа цепных ре-

акций также могут быть использованы для управления процессами образования твердой фазы с регулируемыми свойствами твердого продукта.

Применительно к получению диэлектрических слоев моногермана использовано обнаруженное нами гетерогенное развитие реакционных цепей. Явление заключается в частичном участии адсорбированных атомов и радикалов в развитии реакционных цепей путем вступления в реакцию с газофазными молекулярными реагентами, в результате чего происходит регенерация активных промежуточных частиц в газовой фазе. Гетерогенное развитие цепей в процессах окисления и пиролиза силана, его производных, а также моногермана проявляется в гистерезисах кинетических характеристик и свойств получающейся твердой фазы, а также в том, что специальной химической обработкой поверхности реактора можно ускорить реакцию синтеза, снизить минимально необходимую температуру. Дополнительное самоускорение реакции, обусловленное гетерогенным развитием цепей, позволило снизить температуру получения полупроводниковых слоев германия на подложках из кремния более чем на 160° по сравнению с минимальной температурой, известной в литературе. И в этом случае снижение температуры имеет цель уменьшить скорости диффузии между твердыми фазами (подложкой и покрытием) и тем самым улучшить качество осадка. Исследование характеристики пленок, проведенное с использованием рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа, электронной микроскопии и Оже-спектроскопии, показали, что, действительно, такое снижение температуры в существенной мере улучшает качество пленки германия: сильно повышается однородность, более четкими становятся межфазовые границы.

Цепной синтез ультрадисперсных порошков

Одной из важных закономерностей процессов окисления и пиролиза силана и его производных, а также моногермана является наличие двух режимов фазообразования, в одном из которых твердая фаза оседает на твердых поверхностях в виде пленки, а в другом - представляет собой аэрозоль. Выяснение условий перехода процесса из одного режима в другой в практическом аспекте непосредственно связано с задачей обеспечения высокого качества диэлектрических, защитных и полупроводниковых пленок, осаждаемых с использованием процессов окисления и пиролиза. Исследование и использование особенностей фазообразования представляет большой интерес также для получения дисперсных материалов. Все более широкое применение тонких и ультрадисперсных порошков связано с их необыч-

ными свойствами, обусловленными огромной удельной поверхностью и особенностями микроструктуры этих материалов.

До последнего времени теория перехода реакции из режима образования аэрозоля в режим образования пленки практически не была разработана. Обусловлено это, во многом, отсутствием систематических экспериментальных исследований. Существенную роль сыграло также то, что эти процессы не были рассмотрены с учетом цепного характера реакций.

В выполненных нами в последнее время исследованиях, особенности перехода процесса из кинетического режима образования в виде пленки в режим образования аэрозоля объяснены на базе теории зародышеобразования Фольмера – Вебера – Френкеля – Зельдовича с учетом особенностей разветвленно-цепного характера процесса окисления газофазного гидрида. Показано, что в особенностях перехода реакции из одного режима в другой важнейшую роль играет зависимость скорости процесса от температуры по закону двойной экспоненты и экспоненциальный характер ее зависимости от разности скоростей разветвления и обрыва реакционных цепей при единичной концентрации активных промежуточных частиц.

В хорошем согласии с развиваемой теорией, экспериментально показано, что в ходе цепных процессов концентрационная область образования аэрозоля тем уже, чем ниже температура реакционной смеси. Кроме того, переход процесса из одного режима фазообразования в другой при варьировании начальных условий тем резче, чем ниже температура. Из этих особенностей следует, что при цепном синтезе диэлектрических, защитных и полупроводниковых слоев проведение реакции при возможно низких температурах позволит сильно уменьшить возможность образования частичек аэрозоля, делающих непригодным диэлектрические и проводниковые слои. Это подтверждено экспериментально. О методах же снижения температуры синтеза с использованием особенностей цепного характера процессов было сказано выше.

Выяснение причин существования двух режимов фазообразования и определение условий реализации этих режимов представляет большой интерес также для теории химической кинетики. Выявленные к настоящему времени закономерности этих процессов указывают на то, что образующаяся твердая фаза, со своей стороны, играет активную роль в процессах окисления и пиролиза. Вызвано это изменением скорости гетерогенных стадий и в ряде случаев также их природы. Роль новой фазы особенно велика при образовании аэрозоля, вследствие резкого увеличения поверхности, на которой протекают различ-

ного типа реакции активных промежуточных продуктов. Выяснение роли образующейся твердой фазы в механизме и кинетике гетерофазных процессов является почти не изученной областью химии, несмотря на важную роль гетерогенных реакций при участии частиц аэрозоля, диспергированных по реакционному объему.

Как показывают полученные нами результаты, распад силана, его производных, а также моногермана можно регулировать путем ингибирования и промотирования реакций. Например, осуществлено проведение процессов в режиме самоподдерживающегося фронта реакции с использованием явления химической индукции. В качестве индуктора были использованы следы молекулярного кислорода. В таком же режиме был осуществлен синтез оксинитридного порошка. Использование же ингибитора позволяет повысить дисперсность аэрозоля. Эти результаты показывают актуальность использования реакций промотирования и ингибирования для управления процессами получения различного типа твердых материалов.

Подготовил В.В. Азатян

Контролируемый лазерным излучением СВС объемных изделий

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) как самостоятельное научно-техническое направление на рубеже XX века достиг своей "зрелости". С его помощью стало возможным получение целого спектра новых неорганических материалов, многие из которых нельзя получить традиционными методами в равновесных условиях и в соответствии с фазовыми диаграммами компонентов их составляющих. Задачи поиска новых перспективных для СВС технологий порошковых композиций, изучение влияния состава, дисперсности, давления в среде исходных реагентов на результат синтеза - видимо, останутся магистральными направлениями деятельности практиков СВС на многие годы. Однако накопление новых знаний при развитии СВС по этому пути имеет лишь количественный (эволюционный) характер. Между тем сам процесс синтеза является многоступенчатым (многостадийным), трудно управляемым и характеризуется наличием большого количества постпроцессов. При его реализации обычно образуются слитки или спеки продуктов синтеза неконтролируемой формы, дополнительная обработка которых необходима, исходя из задач их последующего использования. Реакция СВС в зависимости от внешних условий и исходного состава может протекать по нескольким режимам (например, гетерогенному, гомогенному и перколяционному по принятой терминологии). Понимание путей перехода от одного режима к другому, как и возможность целенаправленно управлять ими, чтобы получать требуемые фазы и структурные состояния, является существенным (качественным) рывком в теории и практике СВС. Одним из возможных способов управления процессом СВС является использование внешних (AC/DC) электромагнитных полей. При этом внешнее воздействие не сводится лишь к дополнительному тепловому вкладу. Частота и амплитуда внешнего воздействия могут быть подобраны исходя из собственных частот колебаний системы - порошковая смесь плюс конечный продукт синтеза.

Внешнее лазерное излучение, как один из способов инициации СВС и реализации такого резонансного состояния, легко управляемое, энергоемкое и поэтому имеет большие перспективы в качестве источника электромагнитных полей. Сама идея совмещения СВС с каким-либо другим энергетическим воздействием (ультразвуком, лазерным, электронным пучком и т. п.) как дополнительная степень свободы в сложной системе является концептуально крайне продуктивной.

Синтез функциональных градиентных материалов (ФГМ) и изделий на их основе является другим перспективным направлением при конструировании композитов. ФГМ характеризуются способностью непрерывно изменять свои свойства от одной поверхности материала к другой. К таким свойствам можно отнести градиент химического состава, морфологию или кристаллическую структуру. Концепция конструирования ФГМ включает в себя также выбор определенных характеристик отдельных фаз (например, металла, керамики, стекловолокна, полимера или просто порового пространства) и оптимальное распределение свойств, присущих этим фазам, с целью достижения максимального результата (то есть высокой прочности, твердости, термического и/или электрического сопротивления и т. п.). Управлять распределением свойств ФГМ в объемных изделиях было бы крайне интересно для практики. ФГ-изделия могут быть использованы в деталях машин аэрокосмической, химической или ядерной индустрии для повышения стойкости к образованию трещин, сопротивления износу и коррозии, направленного распределения напряжений, для структурирования и управления тепловыми и/или гидродинамическими потоками и т. п.

Важнейшим этапом является процесс проектирования ФГМ, то есть расчет такого непрерывного распределения фаз, компонентов, свойств с целью обеспечения желаемых термических, электромагнитных, биохимических функций будущего устройства или их сочетание. Как нельзя лучше способствовать достижению этих целей может интенсивно развивающаяся в настоящее время технология быстрого прототипирования (англоязычные термины: Rapid Prototyping & Manufacturing - RP&M, Solid Free Form Fabrication - SFFF). В ней на стадии компьютерного моделирования в среде графических САПР (англоязычные термины - CAD/CAE), используя данные предварительных расчетов, строится общий вид трехмерного изделия и может быть смоделирована структура, включая градиент каких-либо свойств в ней. Компьютер разбивает будущее изделие на сечения для последующего воспроизведения его в натуральную величину методами лазерной стереолитографии, селективного лазерного спекания (СЛС),

экструзионной заливки (склеивания) полимерным связующим порошковых материалов (метод Fused Deposited Modeling - FDM) или другими известными способами. В нашей работе, выполненной в Самарском филиале ФИАН им. П.Н. Лебедева, была впервые высказана идея и обсуждалась перспективность совмещения технологических процессов СВС и СЛС. Задача состояла в том, чтобы реализовать контролируемую экзотермическую реакцию СВ-горения точно в пятне лазерного излучения при сканировании последним по поверхности порошковой композиции, поскольку только пространственно-селективное спекание с высоким разрешением позволяет строго выдерживать форму синтезируемого послойно объекта.

Средства CAD/CAE, которые естественным образом интегрированы в технологический процесс СЛС, позволяют создавать функционально градиентные структуры (изделия) не только поатомно (это микроуровень или нанотехнология), но и отдельными структурными блоками (частицами, зернами, доменами), что соответствует идеологии проектирования на мезоуровне. Открывается возможность моделируя укладку (степень связности структуры) порошковой композиции и ее концентрационный состав, создавать интеллектуальные микроустройства (англ. термин MicroElectroMechanical Systems (MEMS) devices) - сенсоры, фильтры, пьезодетекторы, пьезонасосы и т. д. Такие устройства - это не просто сумма (набор) микро- или мезоструктурных компонентов. Каждый отдельный элемент (частица, зерно, домен) связан и взаимодействует с другими и с окружающей средой. Можно говорить об открытой системе, разделенной на иерархические уровни. Средством описания характера поведения отдельных компонентов мезоструктуры и их взаимосвязей может стать известный численный метод конечных элементов, реализованный в настоящее время в широко известных программных продуктах - ANSYS, NASTRAN, ABAQUS и т. п.

Таким образом, научно-технологические направления - СВС и СЛС для создания ФГМ (изделий) с использованием методов компьютерного моделирования, ранее развивавшиеся независимо, в результате объединения могут получить мощный толчок к развитию и широкие перспективы использования в XXI веке. В настоящее время уже показана принципиальная возможность управляемого лазерным излучением послойного СВС изделий из интерметаллидов в системах (Ni-Ti, Ni-Al, Al-Ti), ЦТС пьезокерамики, гексаферритов или ферритов-шпинелей.

Подготовил И.В. Шишковский

ТЕХНОЛОГИЯ

Технологические приемы и их разновидности

Технология СВС-порошков: от первых попыток до промышленных производств

Порошки - это первая продукция СВС, вызвавшая практический интерес и получившая применение в технике, технологии, производстве.

Первая технологическая установка для получения порошков методом СВС была создана в 1972 г. в России в Научном центре Академии наук в Черноголовке. Главное звено в этой установке составлял "универсальный" СВС-реактор объемом 20 литров. Он позволял проводить синтезы в вакууме, а также в инертном или химически активном газе под давлением до 15 МПа. Первой продукцией этой установки были порошки TiC абразивного назначения. Установка оказалась довольно производительной - в 1973 г. на ней было получено 10 тонн порошка TiC при спокойном, академическом темпе работы.

В дальнейшем этот простейший способ производства СВС-порошков (подготовка реагентов - СВС в реакторе - переработка продукта горения в порошок) был освоен на ряде промышленных предприятий в республиках бывшего СССР для производства карбида титана, дисилицида молибдена, β -модификации нитрида кремния, технического бора, ниобата лития и других порошков. Производительность таких технологических процессов, основанных на ручном труде с элементами механизации некоторых стадий, была относительно высока и удовлетворяла все практические запросы.

Высшим достижением в технологии СВС-порошков следует считать разработки автоматических технологических линий и создание на их основе фирмы "SHS Ceramics" в Испании, специализирующейся на выпуске СВС-порошков нитрида бора и α -модификации нитрида кремния. Производство полностью автоматизировано, управляется центральным роботом, который "руководит" загрузкой и разгрузкой СВС-реакторов

без участия людей. Автоматизированы и другие операции. Порошковый СВС смело шагает в производственное будущее.

Что мы имеем сегодня?

Во-первых, это три структурных типа порошков (монокристаллы, агломераты и композиты). Во-вторых, несколько химических способов их получения (синтез из элементов, магниетермия, алюмотермия, получение сложных оксидов, азидный способ и др.). В-третьих, несколько способов организации процесса (в вакууме, под давлением активного газа - азота или водорода, на открытом воздухе и др.).

Все эти типы порошков и процессов развиваются и модифицируются. Не будем здесь разбираться в их тонкостях, а попытаемся отметить лишь некоторые принципиально важные направления технологических приемов для производства наноразмерных СВС-порошков. Здесь нам представляются реальными два направления.

Первое - это горение порошковых смесей с образованием промежуточных газообразных продуктов, реакцией в газовой фазе и конденсацией продукта *in-situ*. В таких процессах образуется поликристаллический материал с наноразмерными кристаллитами. Выделение кристаллитов (т. е. превращение поликристаллического материала в порошок) производится методом химического диспергирования.

Второе - осуществление газофазного СВС, т. е. горения газов с образованием конденсированных продуктов. При гомогенном механизме конденсации частицы продукта образуются в результате реакции горения, растут в ходе процесса (по мере удаления от фронта горения в сторону продукта), но не успевают сильно вырасти, оставаясь наноразмерными.

Важное направление связано с использованием термореагирующих порошков, содержащих в одной частице и горючее, и окислитель. Примером таких порошков являются порошки алюминия, плакированные никелем. При использовании таких порошков основное тепловыделение имеет место в условиях эксплуатации порошков, т. е. при их переработке. Например, при нанесении покрытий с помощью термореагирующих порошков часть тепла выделяется в нанесенном слое, что улучшает качество покрытий. Основная задача на данном этапе связана с созданием новых химических классов термореагирующих порошков - плакированных или композитных.

Особо важная задача - создание плакированных нанопорошков, например нанопорошков карбида титана, плакированных никелем (или карбида вольфрама, плакированных кобальтом). Перспективы применения таких порошков в создании твердых сплавов очевидны. Плакированные и композиционные порошки одного и того же

состава имеют различия в структуре, но их техническая эффективность может быть одинакова, если плакирующий компонент низкоплавкий. В этом случае плакирование происходит самопроизвольно при нагреве частицы.

Однако получение композитных порошков намного проще и экономически выгоднее. Исследование вопроса, в каких случаях надо обязательно использовать плакированные порошки, а в каких - можно использовать композитные, представляет значительный практический интерес. Конечно, технология СВС-порошков нуждается в дальнейшем развитии. После опытной реакторной СВС-технологии со значительными объемами ручного труда, сыгравшей важную роль в становлении СВС как самостоятельной научно-технической области, и новейшей технологии с автоматизированными линиями на повестку дня выходят новые процессы, развитые в химической промышленности, но не освоенные в технологии материалов. Это непрерывные процессы в проточных системах. Их принцип хорошо известен: соблюдение равенства массовых скоростей подачи реагентов, химических превращений в реакторе и отвода продуктов с обеспечением устойчивости процесса в целом. Неверно было бы думать, что это чисто технологическая задача. Обеспечение устойчивости процесса требует практических исследований и теоретических расчетов. Наличие фронта горения в СВС-процессах, возможность его перемещения под влиянием малых возмущений скорости реакции создает трудности в стабилизации его положения в проточной системе. Несоблюдение условий стабилизации может привести либо к прогару, либо к затуханию процесса.

Иными словами, СВС в проточных системах почти не исследован. Это может создавать трудности в реализации технологических идей, направленных на создание непрерывных технологий.

Технологические схемы для создания непрерывных процессов могут быть различными. Это системы с дозированной дистанционной подачей реагентов при лимитировании скорости подачи ("сколько реагента подать, столько и сгорит"). Такая ситуация имеет место в так называемых "шахтных печах". Это системы с непрерывной шнековой подачей реагентов в раструбный объем с автостабилизацией фронта в сходящей части выходного конуса.

Представляет интерес для рассмотрения и горение газов в электрогорелках, горение газовзвесей в циклонных топках и др. Здесь процессы протекают всегда в непрерывном режиме, и, что важно, при организации таких процессов можно воспользоваться опытом, накопленным в энергетическом горении по непрерывным процессам в топках и камерным процессам. При этом, конечно, надо учитывать, что в энергетическом го-

рении образуются газы (появление частиц является помехой), а в нашем случае - всегда газовзвеси.

Говоря о технологиях СВС, следовало бы обсудить и особенности конкретных процессов. Индивидуальность конечного продукта в каждой конкретной системе может усложнять базовую технологическую схему. Так, например, получение гидридов требует медленного темпа остывания продукта для обеспечения полноты гидрирования, α -модификации нитрида кремния - регулирования температуры горения, а карбида титана - разбавления шихты конечным продуктом и т. д. Эти вопросы, на наш взгляд, выходят за рамки данной заметки и требуют самостоятельного обсуждения.

Что касается СВС-производств, то очевидно, что производственное освоение любых технологических процессов, которое дает пользующуюся спросом на рынке продукцию, надо приветствовать. Известный лозунг: "Хороша та технология, которая дает продаваемый на рынке продукт", безусловно, справедлив и в проблеме СВС.

Подготовили И.П. Боровинская и А.Г. Мержанов

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: внутренние и внешние связи

СВС - многогранная и прогрессивно развивающаяся область, имеющая разнообразные внутренние и внешние связи и выходы в смежные области науки и техники.

Рассмотрим некоторые вопросы.

1. Теория и эксперимент

Как известно, научные представления могут быть выработаны на основе как экспериментальных, так и теоретических данных. И часто в той или иной области знаний имеет место конкуренция двух этих подходов. СВС в этом отношении - не исключение. И эксперимент, и теория, конкурируя друг с другом, внесли свою лепту в развитие научных основ СВС.

Так, например, само понятие и термин СВС родились в результате экспериментальных поисков. В экспериментальных исследованиях были обнаружены и поняты: явление фильтрационного горения, роль стадии догорания в формировании конечного состава продуктов, возможность образования неравновесных, в том числе и аморфных фаз, режимы горения с очень сильной диссоциацией продукта, спиновые волны и многое другое. В процессе движения от эксперимента к теории было дано математическое описание принципиальной картины горения с широкими зонами реакции фильтрационного горения с саморегулируемым подводом газообразного реагента, двумерных и трехмерных режимов спиновых волн, режимов горения II рода и т. д.

С другой стороны, такие эффекты, как колебания фронта горения, концентрация тепловой энергии в зоне горения с возникновением сверхadiaбатических температур и др. были предсказаны теоретически и лишь затем обнаружены экспериментально.

Так что в этом смысле и теория, и эксперимент действуют полезно,

совместными усилиями развивая СВС как область знания. Действительно, действуют полезно, но не дружно. Конкретных процессов, которые бы получили экспериментальное исследование и теоретическое описание на количественном уровне, почти нет. Правда, в некоторой степени это связано с отсутствием данных по высокотемпературным константам. Но, так или иначе, работы в этом направлении не ведутся, и это плохо. Совместных работ теоретиков и экспериментаторов в литературе по СВС очень мало, что свидетельствует о справедливости вышесказанного.

Полное математическое моделирование СВС-процессов в конкретных системах и конкретных условиях следует считать важным направлением фундаментальных исследований. В этом отношении наиболее удобны процессы с низкой температурой горения и невысокой скоростью распространения фронта, что имеет место, например, в органическом СВС.

2. СВС и другие области знания

СВС родился не на пустом месте и развивался в тесной связи с другими областями знания.

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, термозлектрические и оптические методы измерения температуры горения, калориметрирование и термодинамический анализ процессов горения, базовые уравнения для описания волн горения и др. Важную роль в становлении СВС сыграли монографии справочного характера по тугоплавким соединениям, которые помогали разбираться в том, какие продукты образуются в результате горения. Два "кита" - 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 позволило в дальнейшем "отдать долги". Это выразилось, прежде всего, в создании в теории горения нового крупного раздела, получившего название "твердопламенное горение". Этот раздел изобилует новыми представлениями и является важной точ-

кой роста в науке. Отданы долги и материаловедению - способы синтеза обогатились новыми эффективными приемами, а наука о материалах - новыми необычными объектами исследования.

Важная задача дальнейшего развития - укрепление связей со смежными областями науки: физической химией высокотемпературных процессов, термохимией, физикой и химией высоких давлений, кристаллохимией и др. На этом пути можно ожидать новых успехов.

3. СВС и традиционные технологии

СВС отличается по своей сущности от традиционных технологий. Отличия хорошо известны. Отметим два из них, самые главные. По сравнению, например, с печным синтезом в СВС:

- вместо нагрева от внешнего источника тепла используется тепло, выделяемое химической реакцией, поэтому сырьем в СВС-процессах являются только экзотермические составы;

- температура и скорость процессов намного выше, а времена синтеза, соответственно, намного меньше, что может приводить к более сложному механизму образования конечных продуктов, разнообразию структур и необычным свойствам продуктов.

И процессы, и продукты СВС следует считать новыми в современной технологии неорганических материалов. Поэтому внедрение СВС в технологическую практику проходило с трудом (иногда с "боем"). К СВС надо было привыкнуть. Для этого, как известно, необходимо время. И оно прошло. Сейчас СВС занял свою собственную нишу в семействе высоких технологий.

Традиционные технологические процессы всегда оказывали на СВС влияние. И как результат этого, было предложено немало комбинированных приемов. Создание комбинированных технологий представляет большой интерес для дальнейшего развития. Принципы создания таких технологий просты. Один из них заключается в следующем: в традиционных физических процессах переработки материалов вместо инертной шихты используется химически активная. И таким образом СВС-процесс возникает самопроизвольно в традиционно используемом аппарате без каких-либо серьезных переделок. В результате образуется продукт, который подлежит изучению. Примеров можно привести много. Это, например, использование шихтовых частиц (мелко гранулированная смесь реагентов) в процессах газотермического напыления или роста кристаллов, терморреагирующих электродов в процессах электродуговой наплавки или электроискрового легирования, СВС-шихты в способе индукционной наплавки и др.

Развитие комбинированных приемов, основанных на использова-

нии СВС-шихт в традиционных устройствах технологии неорганических материалов - нужное направление дальнейших исследований.

Не всегда удается осуществить простое использование СВС-шихты. Иногда для совмещения процессов необходимо создать новое устройство. В этом случае речь пойдет о новой технологии. Собственно говоря, некоторые СВС-технологии таковыми уже являются. Например:

СВС-спекание = СВС + спекание продукта горения

Силовое СВС-компактирование = СВС + горячее прессование

СВС высокотемпературных расплавов = СВС + алюминиотермия

На этом пути можно ожидать много нового и интересного. Хочется отметить еще одно направление работ: проведение детальных сравнений результатов, полученных с помощью СВС и других технологических процессов (характеристики материалов, показатели процессов). Такие сравнения нужны не только для аргументированного продвижения технологий в производство, но и для понимания того, какие вопросы каким методом надо решать для получения лучших результатов. К сожалению, работ этой направленности в области прикладного материаловедения очень мало. А жаль. Такой аспект проблем должен интересовать не только специалистов по СВС, но и всех материаловедов и технологов.

Несколько особо стоит вопрос о связи СВС с порошковой металлургией. Здесь можно отметить два подхода:

- методом СВС получают порошки, которые затем используются в классических процессах порошковой металлургии (спекании, горячем прессовании, газотермическом нанесении покрытий)

- методом СВС, как и в порошковой металлургии, получают напрямую конечную продукцию (материалы, изделия).

В первом случае СВС обеспечивает сырьевые поставки для порошковой металлургии, являясь, по существу, ее сырьевым придатком. Во втором случае СВС решает самостоятельно те же задачи, что и порошковая металлургия. Очевидно, что первое направление более благоприятно для сотрудничества.

Идеи и методы, развиваемые в области СВС, представляют интерес не только для порошковой металлургии, но и для "большой" металлургии (особенно в части внепечной металлургии), химической технологии (особенно в части химических реакторов) и других технологических направлений.

Развивать связи с важными направлениями в современной технике - нужная и ответственная задача.

4. Вопросы производства и сбыта СВС-продукции

По мере развития СВС-технологий роль производственных вопросов становилась все более весомой. Первое небольшое производство опытного характера было создано в 1972 г в Черноголовке и продемонстрировало возможность и целесообразность производства СВС-порошков. Затем в 80-х годах Межотраслевым научно-техническим комплексом "Термосинтез" было организовано свыше 15 заводских участков по производству различных СВС-продуктов в разных городах бывшего Советского Союза. Достижения последних лет - это многотоннажные китайские производства труб с износостойкими внутренними покрытиями, используемых для перекачки абразивных сред, а также строительство и пуск специализированного СВС-завода по производству керамических СВС-порошков в Испании. Так что можно считать, что СВС знаком с производственными вопросами. Однако некоторые из них и по сей день остаются актуальными. Рассмотрим их вкратце.

Автоматизация технологических линий

Производительность СВС-технологий велика. Даже опытная СВС-технология, работающая с использованием ручного труда, является более производительной, чем заводская печная технология. Однако если речь идет о многотоннажном производстве, то необходимость увеличения производительности СВС-технологии становится неизбежной. Отсюда следует, что нужно создавать автоматизированные технологические линии, а для этого следует автоматизировать все технологические участки работы линии, например открывание и закрывание крышки реактора, загрузку и выгрузку шихты и пр.

Непрерывные СВС-технологии

Автоматизация операций в периодическом СВС-процессе - это только один из способов увеличения производительности СВС-технологии. Другой, более кардинальный и более перспективный путь - это создание непрерывных технологических процессов. Они, как известно, работают по схеме: непрерывная подача реагентов - СВС - непрерывный отвод продуктов. При этом массовые скорости подачи реагентов, синтеза и отвода продуктов должны быть равны. Конечно, за такими технологиями производственное будущее СВС. Надо понимать, что не все технологии надо разрабатывать в непрерывном варианте, а только такие, которые будут использоваться в многотоннажном производстве (например при производстве ферритов, ферросплавов, огнеупоров, твердых сплавов и др.). К настоящему времени сделаны лишь скромные, но удачные по-

пытки создания таких технологий. Поэтому их разработка является важнейшей задачей в практике СВС.

Утилизация энергии непрерывных СВС-процессов

Если СВС-процесс проводится в больших объемах или в непрерывном режиме, то выделяется много тепла, которое целесообразно использовать. Есть два способа сделать это.

- Создание так называемой химической печки. Это использование тепла одной СВС-реакции для стимулирования другой;
- Классическая утилизация тепла по схеме, принятой в теплотехнике, т. е. преобразование тепловой энергии в электрическую.

Первый способ очень хорош в лабораторной практике, второй - при многотоннажном производстве; по обоим направлениям есть заделы, которые свидетельствуют о правильности подходов. Развивать эти работы - не только нужно, но и интересно.

Кроме производственных проблем есть трудности, связанные со сбытом продукции. Для обеспечения сбыта, как известно, нужно хорошо поставить работы по исследованию рынка. При этом следует иметь в виду, что существуют две задачи маркетинга:

- прямая (изыскание потребителей на готовую СВС-продукцию);
- обратная (организация СВС-производства продукции, обладающей спросом на рынке).

В любом случае, исследуя рынок, можно найти интересные в творческом отношении задачи.

Мы рассмотрели некоторые вопросы, которые называли "внутренние и внешние связи СВС". Это, действительно, лишь некоторые вопросы - те, которые лежат, как говорят, на поверхности. Углубление проблемы, несомненно, выдвинет новые вопросы. И очень важно, чтобы специалисты по СВС могли их решать.

Подготовил А.Г. Мержанов

К вопросу о регулировании состава, структуры и свойств СВС-продуктов

Известно, что методом СВС можно получать продукты трех типов:

- индивидуальные химические соединения
- материалы
- изделия

1. Индивидуальные химические соединения

При синтезе соединений основной задачей является получение однофазного продукта с минимальным содержанием непрореагировавших веществ и посторонних примесей. Первыми соединениями, полученными методом СВС, были тугоплавкие бориды, карбиды, нитриды и силициды переходных металлов IV и V групп периодической системы элементов. Это соединения с большой энергией связи, термически устойчивые, при синтезе из элементов выделяется большое количество тепла. Иными словами, это идеальные объекты для СВС.

Затем были продемонстрированы возможности СВС при синтезе термически нестабильных соединений (гидридов), соединений с не-высокой энергией связи между элементами (интерметаллидов), твердых растворов и нестехиометрических фаз, сложных оксидов (ниобатов, танталатов, купратов, ферритов и др.), халькогенидов (сульфидов, селенидов), фосфатов и т. д.

Если в первичных исследованиях СВС синтетики считали основной задачей показать возможности нового метода в разработке тех или иных проблем, то на современном этапе они уделяют больше внимания решению конкретных целевых задач, будучи уверенными, что методом СВС можно осуществить любой синтез, подобрав подходящую шихту и условия горения. Тем не менее, есть еще немало вопросов общего характера, представляющих интерес для разработки.

Один из них - это химический синтез соединений повышенной чистоты. В решении таких задач СВС должен иметь некоторые преимуще-

ства, т. к. при высоких температурах, развиваемых в СВС-процессах, имеет место самоочистка от летучих примесей. Да и быстротечность процесса не позволяет продуктам синтеза активно взаимодействовать с окружающей средой. Сочетая СВС с условиями, создаваемыми в практике сверхчистых синтезов (особенно с условиями глубокого вакуума), можно добиться желаемых результатов.

Большой интерес вызывает получение карбидов и нитридов с малым содержанием примесного кислорода, а также неметаллических тугоплавких соединений (Si_3N_4 , AlN , BN , B_4C) с малым содержанием металлических примесей (особенно железа). В первом случае можно ожидать процесс в создании твердых сплавов повышенной прочности, во втором - керамических материалов с улучшенными функциональными характеристиками. Желаемый уровень содержания примесей < 50 ppm. Представляется очень перспективным для решения таких задач проведение СВС в открытом космосе за молекулярным экраном. Как известно, в таких условиях создается очень глубокий вакуум, в единице объема которого находится буквально считанное количество молекул.

Важной задачей является также синтез сверхплотных модификаций химического соединения. Для этого СВС следует совместить с техническими приемами создания высоких давлений (например, проводя СВС в наковальнях Бриджмена). Уровень давлений 10-100 Кбар весьма интересен для исследований. Получение кубической модификации BN методом СВС в условиях сильного сжатия реагирующего вещества, осуществленный Санкт-Петербургскими учеными - хороший стимул для развития этого направления.

Интересной задачей является синтез сложных соединений, состоящих из множества различных элементов. Несмотря на успешное проведение некоторых таких синтезов (пожалуй, самый значительный пример - это синтез иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ со сверхпроводящими свойствами), методологические основы для такого рода синтезов еще не разработаны.

2. Прямой синтез материалов

Если при синтезе химических соединений основное внимание приковано к образованию новых химических связей и составу образующихся продуктов, то при прямом синтезе материалов на первый план выходит управление структурой СВС-продукта, т. е. при синтезе материала предъявляются требования не только к составу, но и к структуре продукта.

В настоящее время известно немало СВС-материалов, полученных

в процессах прямого синтеза. Это многофазная СВС-керамика, твердые сплавы группы СТИМ, литые наплавочные материалы, некоторые композиты. К этой категории можно отнести и СВС-порошки.

Самой крупной современной проблемой в этом направлении сейчас является синтез наноматериалов (нанопорошков, компактных и пористых материалов и пленок с наноразмерными зернами). Специалисты по СВС пробуют свои силы в решении "наноразмерных" задач. Первые успехи уже есть, но основополагающих результатов пока еще не получено.

Другим важным направлением является структурное регулирование. Как показано в наших работах, изменяя условия синтеза двухкомпонентной керамики, можно получать для одного и того же состава вещества две принципиально различные (предельные) структуры: квазиоднородную и каркасную. В первой из них частицы одного компонента равномерно распределены в матрице другого и не соприкасаются друг с другом. В другом случае частицы одного компонента образуют каркасы, мостики. Понять механизм структурообразования в двух- и многокомпонентных материалах и создавать желаемую структуру - очень важно для проблемы СВС в целом.

3. Синтез изделий

Сама фраза, вынесенная в подзаголовок, звучит необычно. Но, как говорится, факты налицо. Методом СВС можно напрямую синтезировать изделия из химически реагирующих компонентов.

В качестве примера можно привести синтез некоторых керамических изделий (изоляторы, сопла газорезок, чехлы для термопар и др.), литых двухслойных труб, деталей сопел пескоструйных аппаратов и многих других изделий. Но это все "штучные" синтезы. Оптимальные условия для каждого изделия подбирались индивидуально, эмпирически. Общих подходов пока не выработано.

Прямой синтез изделий - это труднейшая задача. Решая ее, необходимо:

- обеспечить полноту (а точнее говоря, заданную глубину) химического синтеза
- создать желаемую структуру материала (с требованиями по размерам зерен и пористости)
- обеспечить образование нужной формы и размеров изделия (в случае образования пленки - ее толщины и однородности), а также нужных эксплуатационных свойств.

Главная задача - это формирование продуктов. В случае газостатических синтезов, например, керамических изделий, она решается

просто, т. к. в процессе СВС сохраняется форма и очень часто размеры первоначального шихтового образца (изделия). В процессах, образующих высокотемпературный расплав, формирование осуществляется с помощью литья расплавленного продукта в керамическую форму. В процессах силового СВС-компактирования обычно происходит лишь грубое формообразование с последующей механической доработкой до конечного вида.

Задача формирования в общем виде еще не решена. Создание методологии прямого получения изделий заданной формы и размеров является важной и интересной проблемой

Что касается эксплуатационных свойств полученных изделий, то, по-видимому, еще долгое время их регулирование будет осуществляться эмпирическим путем.

Все три синтетических направления имеют четкую практическую направленность и требуют создания научно-обоснованных методов управления составом, микро- и макроструктурой и свойствами СВС-продуктов.

Подготовила И.П. Боровинская

Перспективы развития и практического использования СВС-металлургии

СВС-металлургия, ее особенности и возможности. Процессы горения высокоэкзотермических смесей термитного типа под воздействием давления газа или центробежной силы позволяют получать широкий спектр тугоплавких неорганических материалов, обладающих уникальными свойствами (высокие твердость, износостойкость, жаростойкость, электрофизические и каталитические характеристики и др.). Химическая схема превращения исходной смеси в конечные продукты представляет собой сочетание реакций, протекающих в классической металлургии (металлотермии) и элементном СВС, поэтому этот вариант синтеза получил название СВС-металлургия.

Первые технологические работы по СВС-металлургии связаны с получением в реакторе СВС-20 слитков весом до 5-10 кг таких материалов, как карбид хрома, карбид вольфрама, диборид молибдена, силицида ванадия и т. д. Производительность одного СВС-реактора при односменной работе составляет 1,5-2 т слитков в год. Порошки из этих материалов вызвали практический интерес для получения износостойких и жаростойких покрытий методами газопламенной наплавки и плазменного напыления. В 1980-1982 гг. японские ученые провели исследование горения железо-алюминиевого термита и разработали технологию получения труб большого размера, а дальнейшее развитие эта тематика получила в работах китайских исследователей.

Дальнейшие прикладные исследования показали, что жидкофазное состояние продуктов синтеза после прохождения волны горения позволяет решать три класса практических задач:

- получение слитков тугоплавких неорганических соединений (карбидов, боридов, силицидов и оксидов металлов), твердых и жаро-

стойких сплавов, композиционных и градиентных материалов и порошков (после дробления и измельчения слитков);

- получение литых изделий, в том числе труб, из перечисленных выше материалов;

- получение износостойких защитных покрытий на деталях машин и механизмов,

а также осуществлять переработку промышленных отходов, легировать стали и сплавы цветных металлов, восстанавливать изношенные детали металлургического оборудования и т. д. Для решения этих задач созданы новые установки: радиальные и осевые центрифуги различных конструкций, специализированные реакторы различных конструкций и автоматизированная линия по наплавке СВС-покрытий. Сегодня методами СВС-металлургии синтезировано более 100 литых материалов. Получены трубчатые изделия с керметной, слоевой и градиентной структурой, а также - защитные покрытия из твердых сплавов на основе карбидов и боридов титана и хрома толщиной от 1 до 30 мм на поверхности стальных изделий. В промышленности апробирован широкий круг СВС-сплавов для напыления и наплавки защитных покрытий, СВС-оксидных порошков для изготовления абразивных инструментов, СВС-литых защитных покрытий (металлургия, тракторное и сельскохозяйственное машиностроение, дорожно-строительная техника), СВС-керметных труб (разливка расплавов из цветных металлов).

Перспективы развития металлургического направления СВС.

Перспективы развития прикладных исследований в СВС-металлургии связаны с созданием новых, развитием известных технологических вариантов и применением их для решения сегодняшних и завтрашних задач промышленности, расширением номенклатуры продуктов синтеза и поисков партнеров в новых прорывных направлениях промышленного развития.

Одним из перспективных технологических направлений является создание метода фильтрационной СВС-пропитки, сочетающего горение смесей термитного типа и селективную пропитку металлическими расплавами продуктов горения элементных систем. Этот метод позволит создавать изделия, в том числе и трубчатые, из твердых сплавов и композиционных материалов с уникальной структурой и свойствами. Большие возможности для создания изделий из высокотемпературных полупроводниковых материалов, материалов с каталитическими свойствами и электродных материалов имеет развитие центробежного варианта СВС-металлургии. Наиболее

перспективными продолжениями прошлых исследований являются развитие СВС-технологий нанесения износостойких покрытий на деталях машин и механизмов, подвергающихся интенсивному износу, переработка промышленных отходов, в том числе и радиоактивных, восстановление дефектных и изношенных деталей и др., а также создание космических технологий и проведение ремонтно-восстановительных работ в условиях открытого космоса.

Перспективы создания новых материалов и изделий для промышленности связаны с созданием новых авиационных материалов для двигателей новых поколений, преобразователей тепловой энергии в электрическую и высокотемпературных трубчатых нагревателей, износостойких, коррозионно-стойких, жаростойких материалов и покрытий для металлургии, химической, горнодобывающей, газо- и нефтедобывающей, металлообрабатывающей и других отраслей промышленности. Ниже приводится перечень новых задач, перспективных для науки и практики.

Разработка технологических процессов и оборудования

- создание радиальных центробежных установок, создающих перегрузку более 1000 g;
- создание осевых высокоточных центробежных установок для получения трубчатых изделий;
- создание опытных высокопроизводительных установок для процессов СВС-металлургии и СВС-переработки промышленных отходов;
- использование СВС-составов термитного типа для моделирования аварийных процессов в атомном реакторе;
- создание космической СВС-металлургии.

Синтез новых полезных продуктов

- создание композиционных жаростойких материалов и твердых сплавов на основе карбидов и боридов металлов с интерметаллидными матрицами;
- создание литых высокотемпературных электропроводящих оксидных композиционных материалов;
- создание литых градиентных материалов;
- создание защитных покрытий на поверхности легкоплавких и активных металлов;
- создание литых труб из электропроводящих оксидных и композиционных материалов.

Разработка методов переработки промышленных отходов и ремонта изношенных деталей

- СВС-переплавка отходов металлообработки и бракованных деталей;
- СВС-переплавка радиоактивных металлических отходов;
- "залечивание" технологических отверстий и литейного брака в изделиях с помощью СВС-процессов и СВС-материалов;
- восстановление изношенных поверхностей.

Подготовил В.И. Юхвид

Проблемы стимулирования СВС электрическим током

Эффективным способом управления процессом СВС является введение дополнительного тепла путем быстрого нагрева шихтовой заготовки электрическим током. Сочетание химического и электрического источников тепла позволяет осуществить СВС в оптимальном режиме и получить высококачественный целевой продукт. В настоящее время стимулирование СВС электрическим током осуществляется в процессах СВС-сварки и электротеплового взрыва (ЭТВ).

Сварка керамики и металлокерамики с металлическими сплавами представляет значительные трудности, обусловленные различием химических и физико-механических характеристик. Перспективным направлением в решении этой задачи является использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), стимулированного дополнительным (джоулевым) источником тепла. СВС-сварка включает две стадии: синтез материала шва в режиме ЭТВ и формирование сварного соединения при взаимодействии расплавленного продукта со свариваемыми материалами. Джоулевый нагрев используется для инициирования реакции синтеза и нагрева кромок свариваемых деталей. Привлекательность такого подхода для сварки разнородных материалов обусловлена характерными особенностями СВС: высокой скоростью экзотермического взаимодействия и высоким качеством конечного продукта. При этом процесс СВС используется в качестве мощного химического источника тепла, а продукт СВС - в качестве сварочного материала.

В ходе СВС-сварки шихтовую заготовку, расположенную между свариваемыми деталями, нагревают двумя способами. В первом случае шихтовую заготовку и свариваемые детали подключают к источнику электрического тока последовательно, а во втором - параллельно. При последовательном соединении джоулево тепло выделяется в шихтовой заготовке, а при параллельном - в свариваемых деталях. Каждый из способов нагрева имеет свои достоинства и недостатки.

Преимуществом прямого нагрева (первый способ) является быстрый нагрев шихтовой заготовки, а недостатком - необходимость использовать шихтовые заготовки с низким электрическим сопротивлением, что ограничивает выбор состава реакционной смеси. Отметим, что электрическое сопротивление шихтовой заготовки можно уменьшить, предварительно отжигая ее в вакууме при температуре ниже температуры воспламенения. Однако во время отжига происходит частичное взаимодействие компонентов реакционной смеси, что оказывает отрицательное влияние, т. к. уменьшает мощность тепловыделения в ходе СВС-сварки. Достоинством косвенного нагрева (второй способ) является широкий выбор СВС-систем, включая низкокалорийные смеси, а также обладающие высоким электрическим сопротивлением.

Перспективно использовать комбинированный способ, сочетающий прямой и косвенный нагрев. Это позволит инициировать реакцию СВС при достижении необходимой температуры в кромках деталей. В оптимальном режиме происходит плавление кромок свариваемых деталей, что позволяет получить более высокую прочность соединения.

Используя СВС-сварку, можно наносить износостойкие покрытия на металлическую подложку. В отличие от сварки в этом случае электрическим током нагревают только одну деталь - подложку, на которой расположена шихтовая заготовка. Сочетание химического и электрического источников тепла позволяет получить тонкие покрытия толщиной 1-2 мм. Принципиальное отличие этого способа от технологии СВС-литья - формирование однородного продукта СВС, не разделяющегося на отдельные слои. Он выгодно отличается тем, что позволяет регулировать скорость остывания материала в зоне сварки, обеспечивая низкий уровень термических напряжений.

Поиск оптимальных режимов СВС-сварки - сложная многопараметрическая задача, для решения которой необходимо выполнить большой объем экспериментальных и теоретических исследований. Для детального исследования тепловых режимов необходимо разработать математические модели СВС-сварки. Главной задачей математического моделирования является исследование влияния электрического и химического источников тепловыделения на динамику изменения температурного поля в зоне сварки, а также исследование режимов деформирования материала в зоне сварки с учетом неизотермической гидродинамики продуктов СВС и наличия фазовых переходов.

Для развития количественной теории СВС-сварки необходимы данные о механизме и макрокинетике высокотемпературного взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах. Для определения кинетических параметров А.С. Штейнбергом с сотрудниками был раз-

работан метод электротеплового взрыва (ЭТВ), включающий нагрев шихтовой заготовки прямым пропусканием электрического тока до начала экзотермического взаимодействия и регистрацию во времени температуры на поверхности образца. Используя экспериментальные данные о скорости роста температуры образца, рассчитывается мощность химического тепловыделения. Предполагалось, что быстрый нагрев исходного образца позволит определить максимальные значения мощности тепловыделения, характерные для высокотемпературного взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах.

Однако экспериментальные результаты, полученные методом ЭТВ, противоречат известным экспериментальным фактам. В качестве примера рассмотрим макрокинетические данные, полученные при исследовании взаимодействия в системе Ti-C. Было показано, что в интервале 2000-3000K мощность химического тепловыделения остается постоянной величиной, т. е. образование конечного продукта не влияет на скорость высокотемпературного взаимодействия. Однако это противоречит другому экспериментальному факту, согласно которому горение порошковой смеси титана и углерода протекает с широкой зоной реагирования, обусловленной сильным торможением скорости взаимодействия образующимся конечным продуктом.

Некорректное определение кинетических параметров в данном случае связано с отсутствием диагностики режимов взаимодействия в гетерогенной конденсированной системе. При стимулировании СВС электрическим током взаимодействие может протекать в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) или электротеплового пробоя (ЭТП). Первый режим протекает в условиях однородного, а второй - неоднородного нагрева образца. Причиной последнего являются как гетерогенная структура исходного образца, так и внешние тепловые потери, из-за которых поверхностный слой образца нагревается меньше, чем центральная часть. В результате перегрева внутри образца формируется локальный очаг взаимодействия, вытянутый вдоль цилиндрической оси.

Характерной особенностью этого режима является образование цилиндрической волны горения, распространяющейся в радиальном направлении. В момент выхода волны горения на поверхность цилиндрического образца температура в каждой точке изменяется синхронно. Поэтому по результатам измерения температуры на поверхности образца, невозможно отличить ЭТП от ЭТВ. Очевидно, что в условиях неоднородного нагрева мощность химического тепловыделения будет существенно меньше, чем в условиях однородного. Поэтому очень важным при исследовании кинетических параметров является определение условий осуществления ЭТВ и ЭТП.

Для диагностики ЭТВ и ЭТП необходимо регистрировать следующие параметры процесса: электрический ток, протекающий через образец, а также температуру и деформацию образца под нагрузкой. Критерием взаимодействия в условиях однородного нагрева является одновременное изменение указанных параметров. В случае неоднородного нагрева образца параметры процесса будут изменяться в следующей последовательности: электрический ток, температура, деформация.

Помимо диагностики режимов ЭТВ и ЭТП комплексную методику перспективно использовать для исследования кинетики структурных изменений, протекающих в гетерогенной конденсированной системе. Это связано с тем, что электрическое сопротивление шихтовой заготовки является характеристикой, отражающей структуру реакционной смеси. В ходе нагрева активируются диффузионные процессы, изменяющие поверхность контакта между реагирующими частицами. Значительное влияние на скорость изменения электрического сопротивления оказывает образование жидкой фазы. Регистрируя электрические параметры ЭТВ, можно исследовать режимы взаимодействия, скорость которых лимитируется реакционной диффузией или капиллярным растеканием плавящегося реагента и т. п.

Взаимодействие в СВС-системах с участием жидкой фазы начинается, как правило, при температуре плавления легкоплавкого реагента. Появление жидкой фазы надежно фиксируется по изменению электрических параметров ЭТВ, связанных с образованием сплошного проводника взамен множества точечных контактов между частицами реагентов. После плавления и капиллярного перемешивания реагентов образуется суспензия, состоящая из твердых частиц тугоплавкого реагента и расплава. Вязкость суспензии зависит от содержания жидкой фазы. Исследование кинетики расходования жидкой фазы в ходе реакции представляет значительные трудности. Эту проблему можно решить, изучая режимы деформации образца в ходе ЭТВ. Полученные данные существенно расширят представления о механизмах взаимодействия в СВС-системах.

В заключение отметим, что стимулирование СВС электрическим током как научно-техническое направление находится на начальной стадии развития и поиска эффективных областей применения. Исследования в этой области позволят получить новые данные о макрокINETИке СВС-систем, а также разработать эффективные технологии получения композиционных материалов.

Подготовил В.А. Щербаков

Некоторые особенности получения интерметаллидов методом СВС

Развитие базисных отраслей промышленности, определяющих технический прогресс, в основном зависит от создания новых конструкционных материалов. В настоящее время среди новых материалов ведущее место занимают интерметаллиды. Интерес к ним очень велик вследствие одновременного сочетания особенно важных свойств (высокой коррозионной стойкости, жаропрочности и т. д.).

Ведутся интенсивные работы по получению легких жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов системы Ti-Al с высоким уровнем свойств. Эти сплавы могут использоваться в ракетно-космической технике, химической, автомобильной, авиационной и других отраслях промышленности.

Совершенно новым направлением является создание интерметаллидных сплавов, пригодных для использования в системах хранения и транспортировки водорода. Такие материалы найдут широкое применение в разработках энергоемких источников экологически чистого топлива - водорода.

Основным недостатком многих интерметаллидов является их хрупкость при комнатных и высоких температурах. Хрупкость обусловлена многими причинами, среди которых основными являются фазовая неоднородность полученных материалов - дефекты кристаллической решетки и примесные атомы. Очевидно, что получение однофазных соединений в системе Ti-Al снизит хрупкость материала. То же самое можно сказать относительно системы Ni-Al.

Вероятное решение проблемы получения однородного по фазовому составу материала надо искать в применении оригинальных процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения неорганических веществ и материалов. Процессы СВС являются быстротекающими, что практически исключает

появление промежуточных фаз, которые являются основным источником присутствия разных фаз в конечном продукте. Вследствие высокой температуры синтеза, в процессах СВС имеет место самоочистка продукта от примесей, что сводит к минимуму вероятность появления примесных атомов.

В настоящее время теория и практика процессов СВС в области получения интерметаллидов требуют нового уровня развития. Большой интерес в этом отношении вызывает процесс, который протекает при совместном действии СВС, высокого давления (ВД) и деформации сдвига (ДС).

Перспективным направлением получения интерметаллидов является использование в качестве исходного сырья дешевых оксидов металлов. Процесс осуществляется в рамках СВС-металлургии с применением поля массовых сил. Основными показателями данного процесса являются:

- наиболее полное разделение конечного продукта на шлак и сплав; выход сплава близок к расчетному;
- получение конечных продуктов из высокоэкзотермичных смесей, синтез которых без применения центробежной силы сопровождается сильным разбросом.

При стехиометрическом составе исходной высокоэкзотермичной смеси (например, MeO-Al) не происходит образование интерметаллидов Me-Al: для этого необходим избыток алюминия. Однако этот избыток требует повышения центробежного ускорения для подавления разброса конечного продукта и отделения сплава от вязкого шлака. С помощью образования легкоплавкого шлака, своим количеством препятствующего разбросу вещества с одновременным изменением количества металла-восстановителя, возможно получение различных однофазных интерметаллидов в одной системе, например MeO-Al.

Имеется опыт получения интерметаллидов в системе NiO-Al. Для этого были использованы добавки на основе фтора. При этом менялось количество избыточного алюминия. Рентгенофазовый анализ показал, что литые конечные продукты состояли из фаз: (NiAl+Ni₃Al), NiAl и Ni₂Al₃.

В последнее время появились работы, в которых ставится вопрос об использовании в процессах СВС воздействия ударных волн, возникающих при детонации взрывчатых веществ.

Большим достоинством создания давления с помощью взрыва является то, что можно достичь очень больших степеней сжатия. В ударных волнах, возникших вследствие детонации взрывчатых веществ, получены давления порядка нескольких миллионов атмосфер,

что пока недостижимо в области статических давлений для сколь угодно значительных объемов сжатого вещества. Однако условие сохранения образца накладывает ограничения на величину давления. В определенной степени недостатком воздействия взрыва можно также считать невозможность осуществления непрерывного (в макроскопическом аспекте) режима динамического нагружения в течение некоторого времени.

Исходя из вышеперечисленных замечаний относительно воздействия взрыва, для получения интерметаллидов более перспективным является сочетание СВС-процесса с радиационным способом динамического нагружения. Для реализации динамического нагружения целесообразно использовать поток нейтральных частиц - нейтронов. Зарядовая нейтральность нейтронов исключает кулоновское взаимодействие и, как следствие, потерю энергии на побочные процессы.

Доза облучения набирается при непрерывном режиме работы ядерного реактора (например, в течение 100 и больше часов). Для осуществления процесса синтеза соединений (в том числе интерметаллидов) необходимым условием является изменение положения атомов, что хорошо описывается механизмом статических смещений атомов из узлов кристаллической решетки исходных компонентов. Причиной этих смещений атомов является образование термических пиков (температурных клиньев). Движущаяся с энергией E бомбардирующая частица передает атому вещества энергию D. Эта энергия высвобождается в виде тепловой. Температура в любой момент времени имеет максимум в центре температурного клина. Этот максимум быстро падает с увеличением расстояния от центра. В зависимости от энергии налетающего нейтрона, температура в тепловом клине меняется, однако имеет величину, достаточную для начала СВС-процесса. Так, например, при изменении энергии налетающего нейтрона от 0,1 до 3,0 МэВ, температура в тепловом клине меняется от $4,3 \cdot 10^3$ до $13 \cdot 10^4$ °С в центральной части, и на расстоянии 50 нм от центральной части она равна комнатной температуре. Возникающие в температурном клине большие напряжения могут релаксировать путем образования химических и интерметаллидных соединений. Облучение материалов быстрыми нейтронами может сыграть роль начального импульса для осуществления СВС-процесса.

Высокая температура в тепловом клине сохраняется приблизительно в течение 10^{-11} сек. Многократность соударения нейтронов с атомами вещества вызывает суперпозицию единичных актов соударения, и можно сказать, что тепловые пики влияют на процессы в квазистационарном режиме.

Неоднократность нагружения вещества посредством нейтронного облучения (в отличие от однократности воздействия взрывного процесса) обеспечивают стабильность протекающих процессов.

Комплексное использование для получения интерметаллидов таких перспективных методов обработки материалов, как высокие давления, деформация сдвига и самораспространяющийся высокотемпературный синтез, даст возможность создать такое сочетание свойств, которое невозможно получить вышеперечисленными методами в отдельности.

Подготовили Г.Ш. Ониашвили, З.Г. Асламазашвили, Г.В. Захаров
и И.В. Чхатишвили (Грузия)

Научно-техническое обеспечение СВС-технологий

Специализированное СВС-оборудование: задачи технического развития

Специализированное СВС-оборудование - это важное (если не главное) звено в технологиях, основанных на процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Слово "специализированное" используется для того, чтобы подчеркнуть: речь идет об устройствах, в которых осуществляется СВС-процесс.

Первым таким устройством была так называемая "бомба постоянного давления" - герметичный сосуд с рабочим давлением до 15 МПа, взятый из практики исследования горения твердых ракетных топлив. Затем появились технологические реакторы разного объема (обычно до 30 литров) для осуществления СВС, в которых проводился синтез продуктов в вакууме или контролируемой газовой среде (инертной или реакционноспособной). Эти реакторы нашли применение в технологии порошков. Затем, с развитием приемов прямого получения методом СВС материалов и изделий, появились специализированные СВС-пресс-формы (для уплотнения продукта горения *in-situ*), центробежные СВС-камеры, СВС-экструдеры, СВС-газостаты высокого давления, сварочные СВС-устройства и др. Их значение трудно переоценить. Специализированное СВС-оборудование позволило решать разнообразные и сложные технологические задачи, такие как получение порошков тугоплавких соединений в больших количествах, новых типов твердых сплавов с выгодным сочетанием твердости и прочности, многокомпонентной керамики с регулируемой структурой и свойствами, двухслойных труб с внутренним износостойким слоем и прочной оболочкой, сварных изделий из тугоплавких (а следовательно, и трудносвари-

ваемых) материалов и др. Создание нового специализированного СВС-оборудования, несомненно, расширит технологические возможности СВС.

Рассмотрим некоторые вопросы технического развития СВС-оборудования.

1. Совершенствование СВС-реакторов для синтеза продуктов и производства порошков

Самой простой задачей является совмещение реакторного способа сжигания с печным устройством для подогрева шихты. Это позволит увеличивать температуру синтеза и осуществлять процессы СВС в слабоэндотермических смесях (таких, например, как Si+C, W+C, B+C) в реакторах.

Представляет интерес организация эффективного вакуумирования реактора (до $\sim 10^{-5}$ торр.) и, главное, поддержание высокого уровня вакуума в ходе всего СВС-процесса. Для этого надо обеспечить удаление газов, выделяющихся при горении. С использованием такого реактора можно будет синтезировать более чистые (с точки зрения наличия летучих примесей) продукты.

Оригинальной задачей является создание адиабатического (или, вернее, квазиадиабатического) реактора. Сейчас в реакторах имеет место водяное охлаждение стенок, т. е. выделяющееся тепло стараются отводить, для того чтобы сохранить материал стенок сосуда и ускорить остывание продукта. Обратная задача - увеличение времени остывания (при использовании тугоплавких материалов для изготовления реакционного сосуда и высококачественной теплоизоляции) также интересна, т. к. ее решение позволит синтезировать крупнокристаллический продукт (с размерами зерен до нескольких миллиметров). В опытах, которые проводились сотрудниками ИСМАН и одного из закарпатских предприятий по сжиганию одной тонны шихты Ti+C в земляной яме, удалось синтезировать порошки TiC с размерами зерен монокристаллов до одного миллиметра. Время остывания продукта синтеза составляло около 7 дней. Самая трудная часть задачи - создание эффективной теплоизоляции.

2. Механохимические реактор

Здесь могут быть предложены два варианта. Первый - это проведение основной и вспомогательных технологических операций, а именно: смешения реагентов, синтеза и измельчения продукта - в одном аппарате. Такой прием не даст качественно нового результата, но позволит упростить технологические операции.

Другой прием - осуществление СВС непосредственно в процессе смешения реагентов, когда их частицы подвергаются сдвиговым нагрузкам - значительно более важен. Механохимические воздействия на СВС позволят интенсифицировать процесс и получать более мелкие частицы (даже наноразмерные) уже в ходе синтеза. Придумать конструкцию такого механохимического реактора нетрудно. В первом приближении можно использовать существующие атриторы, снабдив их иницилирующими устройствами.

3. СВС-пресс-формы

Как известно, это устройства для уплотнения еще не успевшего остыть после синтеза продукта горения. Существует два вида пресс-форм: песчаные и контактные. В пресс-формах первого типа между образцами и стенками пресс-формы находится песок, который играет роль среды, отводящей выделяемые при СВС примесные газы, передающей давление прессования и, в какой-то мере, выполняющей теплоизоляционные функции. В таких условиях получают высококачественные материалы, но не строго фиксированной формы. В контактных пресс-формах промежуточная среда (песок) отсутствует. Здесь, наоборот, формообразование удовлетворительное, но изделия получаются в большинстве случаев худшего качества.

Это противоречие можно устранить, создав пресс-формы с высокотемпературным термостатированием. Для этого надо снабдить пресс-форму нагревательным устройством, обеспечивающим высокую температуру нагрева. Способы подогрева могут быть разными, например: использование печного, джоулева или индукционного тепла. Важной задачей является использование в пресс-форме устройства, обеспечивающего надежное его вакуумирование в ходе всего СВС-процесса.

4. Центробежные СВС-аппараты

Массовые силы (такие как, например, центробежные) - важный фактор в регулировании СВС-процессов. Особенно эффективно их использование в технологии высокотемпературных СВС-расплавов (СВС-металлургии, как ее иногда называют). Центробежная сила способствует эффективному фазоразделению в многокомпонентных расплавленных продуктах горения, интенсифицирует течение расплава и, таким образом, уменьшает время заполнения форм для литья. Кроме того, ее действие стабилизирует горение, препятствует разбрызгиванию шихты и продуктов в ходе СВС.

В настоящее время реализовано два способа вращения центро-

бежного СВС-реактора: валковый и осевой. Валковый используется для синтеза крупных труб и обеспечивает перегрузки до 300 раз. Осевой способ позволяет получать изделия небольшого размера с центробежными ускорениями до 2000 *g*. Есть задачи по усовершенствованию таких центробежных устройств. Это создание центробежных камер с контролируемой атмосферой (вакуум, инертный или реагирующий газ с заданным давлением) и/или подогревом.

Однако более важной технической задачей является использование иного принципа вращения. Известны центрифуги с вертикальным расположением камеры, работающие с использованием реактивной силы истекающего воздуха или эффектов вращающегося магнитного поля. Они обеспечивают ускорение до (10000÷40000)*g*. Их использование в СВС-технологии позволит решать принципиально новые задачи (например осуществить тонкое разделение фаз в многокомпонентных СВС-расплавах, полученных при металлургическом восстановлении руд). Можно также использовать опыт создания центрифуг для газовой или жидкостной сепарации.

5. Сварочные СВС-автоматы

Важное, но слабо развитое в технологическом отношении направление работ - это СВС-сварка. Точнее, это электросварка, т. к. для того чтобы сварить два образца, через них и шихтовый зазор нужно пропустить ток. Это необходимо для того, чтобы повысить температуру горения и сделать ее выше температуры плавления продукта. Именно образующийся расплав обладает "сварочной способностью", т. к. активно вступает во взаимодействие со свариваемыми деталями.

В настоящее время существуют лабораторные установки для СВС-сварки, позволяющие соединять маленькие детали, сечением до 2 см². Чтобы сделать этот метод пригодным для широких практических применений, необходимо:

- увеличить свариваемую площадь деталей;
- увеличить электрическую мощность установок;
- автоматизировать отдельные элементы технологических операций, т. е., иными словами, сделать сварочные СВС-автоматы разной мощности.

Интересной задачей является создание установки для осуществления локальной сканирующей сварки больших поверхностей. В такой установке сварка осуществляется в точке и перемещается от точки к точке. При этом должна использоваться шихта, в которой осуществление самораспространяющейся реакции невозможно.

6. СВС-газостатирование

Известно, что в процессах СВС при высоких газовых давлениях образуются новые фазы и структуры. Использование этого процесса в технологии даст важные в практическом отношении результаты. В настоящее время распространение получил простейший с точки зрения организации процесса прием - свободное горение образцов в газе высокого давления. Он дает отличные в химическом отношении результаты, но создает определенные трудности в формировании беспористой структуры. Поэтому необходимо создание оборудования, которое позволит совместить горение в газе высокого давления с сильным уплотнением продукта до беспористого состояния.

Также известен, но мало распространен прием уплотнения продукта горения через оболочку (так называемый HIP-процесс). Для его более активного продвижения в сторону практического использования необходимо упростить технологические операции, связанные с техникой высокого давления.

Таковы некоторые задачи, связанные с разработкой и усовершенствованием оборудования в технологии СВС. Интересно, что на заре СВС, в самом начале работ считалось, что сложное оборудование для СВС не нужно. И это рассматривалось как одно из достоинств СВС-процесса. Для простых СВС-процессов это действительно так. Но в дальнейшем к исследователям пришло понимание того, что использование сложного оборудования позволяет решать более тонкие, более важные задачи. И это понимание стимулировало развитие работ по конструированию различного СВС-оборудования. Большой вклад в эту проблему был сделан в Исследовательском центре СВС ИСМАН в Черноголовке.

Выше были обсуждены вопросы развития типового СВС-оборудования для опытных и опытно-промышленных технологий. В настоящее время ведутся разработки промышленных, многотоннажных СВС-технологий для массового производства порошков, деталей, изделий. Принципы создания оборудования для этих технологий иной. В основном это проточные реакторы непрерывного действия. Они представляют собой устройства, в которых непрерывно подаются реагенты (шихта) и непрерывно производится отгрузка продуктов. Внутри также непрерывно протекает СВС-процесс.

Могут быть предложены различные варианты аппаратурного оформления таких процессов.

Самый простой из них - так называемая "шахтная печь". Это вертикальный цилиндрический сосуд со стабилизированным положением поверхности вещества. Подача шихты на эту поверхность и отвод продуктов из сосуда осуществляется с одинаковой массовой скоростью, равной массовой скорости горения. Способ обладает высокой производительностью, зависящей, в основном, от скорости горения. Успех в использовании такого СВС-оборудования во многом определяется творчеством конструктора.

Представляет интерес также создание установок шнекового типа, в которых подача шихты осуществляется со стороны противоположной продуктам горения. Здесь важный момент - осуществление самопроизвольной стабилизации зоны горения в устройстве. Наименее сложно создать оборудование для непрерывного синтеза оксидов, т. к. в этом случае не требуется герметизации, а в некоторых процессах воздух даже используется в качестве реагента.

Более привычный подход к созданию устройств для непрерывных СВС-процессов связан с горением газов и газозвесей в потоке. В этом случае можно использовать горелки, циклонные топки и прочее оборудование, известное из практики энергетического горения. Основное препятствие связано с организацией горения в системах, представляющих синтетический интерес. Такие системы, как правило, слабоэкзотермичны, и для организации СВС с их участием требуется дополнительный подвод тепла, что осуществляется, например, в электрогорелках.

Очевидно, что технологическое будущее СВС будет определяться не только новыми идеями по организации процесса, но и, в значительной мере, реальным созданием первоклассного СВС-оборудования. Именно оно позволит открыть дверь в неизведанное будущее СВС-технологии.

Подготовил А.Г. Мержанов

Экономика СВС-процессов как направление исследований

Успешное продвижение СВС по пути к индустриализации и коммерциализации разработок ставит вопрос о важности проведения экономического анализа для ответа на главный вопрос: выгодно ли создавать СВС-производства.

Учитывая, что технологических вариантов СВС-процессов сейчас уже создано много (свыше 30 разновидностей 6 типов), следует заключить, что ответ не может быть однозначным и общим. Для каждого конкретного случая нужен свой расчет и свой ответ.

Уже давно в области СВС интересуются экономической эффективностью новых технологий и материалов, т. к. при освоении результатов разработок надо понимать, какую экономическую выгоду дает замена существующего процесса (или материала) на новый процесс (или материал). Первые попытки ответа на эти вопросы были получены в 70-х годах в ИСМАН. Было проанализировано много конкретных процессов (производство порошков, твердых сплавов, керамических изделий). Ответы можно сгруппировать и обобщить следующим образом.

1. Если в новом процессе используется то же самое сырье, что и в старом, то использовать СВС всегда выгодно.

2. Если в новом процессе используется другое сырье, то возникает много различных вариантов.

2.1. При получении порошков из элементов эффективность определяется конкуренцией разных факторов:

- дорогое сырье (в СВС сырье всегда дороже, чем в традиционных технологиях);
- дешевая переработка (в СВС технологические операции всегда проще и дешевле, чем в традиционных технологиях);
- качество продукции (как правило, в оптимальных условиях получения продукт СВС обладает лучшим качеством, чем продукты традиционных технологий).

Анализ показывает, что ответы могут быть различными - в каждом конкретном случае надо проводить экономические расчеты. Заметим, однако, что если окажется, что себестоимость СВС-продукта выше рыночной цены, то на первый план в понимании эффективности выходит качество продукции.

2.2. Для прямого получения материалов методом СВС, как известно, существует много способов. Это СВС-спекание, силовое СВС-компактирование, СВС-литье, СВС-наплавка и др. Технологические процедуры при осуществлении этих процессов просты и намного более дешевы, чем в традиционных технологических процессах. Но продукт горения (синтезированный материал) требует, как правило, дополнительной механической обработки. Операции по ее осуществлению трудоемки и связаны с большими затратами. Поэтому эффективность прямого получения материалов априори неясна. Вопрос решается в каждом случае в результате конкретных расчетов.

2.3. При прямом получении изделий методом СВС требуется минимальная обработка продуктов горения. Экономические выгоды от использования таких технологий очевидны без экономических расчетов.

Существует два способа оценки экономической эффективности: теоретический и практический. Оба связаны с расчетами себестоимости продукции. В первом способе сравнение ведется с себестоимостью продукции, полученной по существующей, действующей в производстве технологии, во втором - с рыночными ценами. Очевидно, что в обоих случаях себестоимость продукции, полученной по новой технологии, должна быть ниже. То же самое относится и к новому материалу или изделию, новому оборудованию и т. д.

Теоретическим способом обычно трудно воспользоваться, т. к. разработчик нового способа, как правило, не может ознакомиться с технологической "кухней" старого, особенно с ее количественными показателями, т. к. эта информация строго конфиденциальна. Однако ситуация облегчается, если "внедрение" новой разработки осуществляется на предприятии, на котором действует старая технология.

Особенно благоприятная ситуация возникает, когда инициатива в освоении "нового" принадлежит хозяевам "старого" и для демонтажа "старого" требуются аргументы. Фактически, только в этом случае можно провести достоверное сравнение с учетом всех производственных факторов. Однако теоретический экономический анализ основных стадий процесса тоже полезен.

Следует признать, что экономика СВС-производства является слабым звеном во всей проблеме. В организациях, занимающихся технологическими разработками, экономические исследования фактически

не проводятся. Благоприятная в этом отношении ситуация была во время функционирования МНТК "Термосинтез". В головной организации комплекса - Институте структурной макрокинетики - функционировала специальная группа экономической эффективности. Именно тогда были сделаны общие выводы, упомянутые выше. Хорошо были организованы экономические расчеты в организациях Украины. Но с распадом СССР и последовавшей деградацией научно-технических разработок эти работы прекратились.

Сейчас необходимо поднять экономические исследования на должную высоту, учитывая, что начинается более успешное, чем ранее, промышленное освоение технологии СВС.

На наш взгляд, следовало бы:

1. Провести анализ мировых рыночных цен на продукцию, которая может быть произведена методом СВС.

2. Организовать расчеты себестоимости продукции во всех организациях, занимающихся научно-техническими разработками в области СВС.

3. Проводить комплексный анализ экономии трудовых, материальных и энергетических ресурсов для научно-технических разработок, перспективных для использования в производственных условиях.

4. Проводить сравнительный анализ "модельной"* стоимости СВС-продуктов при их производстве в разных странах с учетом различий в стоимости трудовых, материальных и энергетических ресурсов.

Экономический анализ должен стать одним из направлений научных исследований, развитие которого поможет специалистам по СВС правильно ориентироваться в перспективах реального использования той или иной разработки.

Подготовил А.Г. Мержанов

* Под модельной стоимостью будем понимать результат расчета, произведенного с учетом основных факторов в пренебрежении второстепенными (такими как накладные расходы, налоги и др.).

Структурная механика в технологии СВС

Особенности высокотемпературного деформирования продуктов горения в процессах СВС. Развитие технологии СВС-материалов в известной мере повторяло шаги, пройденные при создании технологических процессов переработки традиционных материалов (только более ускоренными темпами). В 70-е годы были начаты исследования, связанные с разработкой ряда новых технологических процессов СВС для получения полезных изделий. Использовались приемы прессования, экструзии, взрывная обработка давлением, прокатка, основанные на прямом получении изделий заданной формы и размеров из продуктов горения. Общей особенностью этих методов является сочетание процессов горения и высокотемпературного деформирования. Достигнутый уровень физико-химического и кинетического понимания сущности процесса горения представляется достаточным. Однако представления о процессе высокотемпературного деформирования продуктов горения не могут удовлетворить разработчиков СВС-технологий. Следует добавить, что в реальности, эти два процесса взаимно связаны, и эти связи еще мало исследованы. Практическая точка зрения на процессы высокотемпературного деформирования заключена в ответе на вопрос, как превратить продукты горения в изделие. Для этого необходимо освоить две такие технологические операции:

- получить из порошков реагентов беспористый материал, т. е. уплотнить его (чаще говорят - компактировать).
- образовать соединение отдельных частиц материала, т. е. сформировать материал.

Подчеркнем, что компактирование и формование продуктов горения должно происходить в области высоких температур. Для этого в процессах СВС реализуются все предпосылки: тугоплавкий материал синтезируется быстро (порядка минуты) и с таким внутренним тепловыделением (а не внешним нагревом), что материал переводится в

пластическое состояние. Эти обстоятельства позволяют объединить в едином цикле синтез материала и получение изделий из него. Однако не любой способ уплотнения и формования материала хорош. Сейчас уже накоплено много фактов для того, чтобы сделать вывод о ведущей роли сдвиговых деформационных процессов и внешнего давления в контактных явлениях, обуславливающих взаимодействие частиц.

Продукт горения (сразу же после завершения химической реакции) не является, строго говоря, конечным продуктом. Химические процессы в нем могут быть завершены, но некоторые физико-химические процессы (кристаллизация и рекристаллизация, спекание и др.) продолжают протекать еще в течение некоторого времени. При увеличении времени завершается формирование материала во всем объеме, однако спекание и остывание уменьшают способность материала к пластическому деформированию. Таким образом, существуют оптимальные температурно-временные интервалы, в которых механические воздействия на СВС-продукты наиболее эффективны.

Можно отметить, что ключом к успехам любой технологии при получении готовых изделий была реология - наука о деформации и течении материалов. Применительно к технологии СВС на первый план выходит **структурная механика**, устанавливающая закономерности и особенности деформирования и структурообразования материалов при их переработке в изделия. С реологической точки зрения объектом исследования в структурной механике выступают материалы с изменяющимися во времени свойствами. Эволюция макроскопической структуры материала в ходе синтеза и переработки материала является важнейшей особенностью технологического процесса. Поэтому возникает проблема характеристики реологических свойств продукта горения как изменяющейся системы. Эта проблема тесно связана со структурной макрокинетикой. Логично было бы совмещение СВС со всеми видами обработки давлением называть реосинтезом (от греческого *gheo* - течь), а все секреты получения изделий открывать на основе знаний реологического поведения продуктов СВС в высокотемпературной области.

Реометрия СВС-материалов. Структура продуктов горения может формироваться непосредственно в волне горения (механизм Хайкина - Алдушина - Мержанова) или далеко за ее пределами в результате протекания постпроцессов (динамической рекристаллизации, тепло-массообмена, диффузии, фазовых превращений и др.) по механизму Боровинской. В зависимости от длительности и глубины процессов структурных превращений, после прохождения волны горения может

не только измениться степень нелинейности реологического поведения материала, но и проявиться комбинация различных реологических свойств, таких как вязкость, пластичность, упругость. Переведенные в высокотемпературное состояние пористые продукты горения являются в реологическом смысле объектом малоизученным. Его специфика заключается в большом объеме пор (до 50%) и изменении пористости в процессе уплотнения и формования, а также образования в области предплавильных температур непрерывного каркаса из частиц тугоплавкой составляющей, который оказывает сопротивление деформированию.

Отмеченные специфические особенности СВС-материалов по сравнению с объектами классической реологии делают принципиально невозможным применение известных схем и методов экспериментальных приборов и разработку теории вискозиметрической обработки данных. Решение перечисленных задач одновременно с развитием приборной базы и накоплением экспериментальных данных, в том числе по динамике структурных превращений в процессе деформирования, и должно составить содержание высокотемпературной реологии СВС-материалов.

Вискозиметрические методы для определения реологических свойств материала дают абсолютные результаты (в инвариантной форме) в том смысле, что они не зависят от условий их определения. Однако могут оказаться не менее полезными, особенно в технологической практике, различные методы контроля реологии реакционной массы. Они позволяют определить эффективные характеристики материала, например такие, как температура и время "живучести" материала. При всей условности этих характеристик можно считать, что выше этой температуры материал проявляет способность к макроскопическому течению, а ниже - затвердевает. Соответственно можно определить и длительность сохранения текучего состояния. Эти характеристики можно определить в реальных технологических условиях. И хотя они зависят от аппаратного оформления процесса, такой подход позволяет выявить приближенно уровень важнейших технологических свойств материала и определить оптимальный температурно-временной интервал переработки продуктов горения. Другой пример связан со встречающимися в литературе способами определения уплотняемости и формуемости СВС-материалов. Можно давать различные определения этим характеристикам и предлагать остроумные методы их измерения. Полученные для различных материалов, они позволяют проводить сопоставление и даже классификацию этих ма-

териалов, справедливую только в условиях проведения эксперимента. Отметим, что методы контроля и вискозиметрические методы являются взаимно дополняющими и могут оказаться полезными для решения различного комплекса технологических проблем. Однако и вискозиметрия СВС-материалов, и методы контроля их реологического поведения развиты пока недостаточно. Причина этого видится в малом количестве специалистов, работающих в этом крайне нужном направлении.

Актуальные проблемы структурной механики процессов СВС.

Логика развития теории и практики СВС-технологий получения изделий подсказывает и требует решения ряда первоочередных задач:

- Исследование действующих механизмов высокотемпературного деформирования СВС-материалов. Здесь важно учесть много факторов: роль образования зернограничной жидкой фазы, эволюцию структуры в волне горения и за фронтом в продуктах горения, влияние технологических условий получения изделия (например, способ и величину приложенного внешнего давления, различные температурно-временные режимы деформирования) и др. Какова должна быть методология подобных исследований? Представляется, что преимуществом обладает структурно-механический подход, сочетающий применение механических испытаний с результатами материаловедческого анализа с помощью различных интегральных и локальных физических методов.

- Построение индивидуальных моделей механизмов высокотемпературного деформирования и их математическое описание. Такие модели являются эффективным инструментом для решения различных материаловедческих задач, позволяют выявить влияние определяющих структурных параметров в формировании свойств материала, допускают прогноз и рекомендации при поиске нетрадиционных технических решений. В то же время эти модели имеют общее фундаментальное значение для построения реологических уравнений, описывающих и объясняющих поведение СВС-материалов. Отметим также, что реологические соотношения являются важной частью математического моделирования СВС-технологий получения изделий.

- Разработка различных вискозиметрических приборов для измерения реологических свойств СВС-материалов и методов контроля эффективных реологических характеристик поведения продуктов горения для определения оптимально-временного интервала их переработки. Важным моментом этого направления исследований является ответ на вопрос о корректности измерений, их правиль-

ной физической трактовке и методах обработки экспериментальных данных.

- Исследование основных явлений реодинамического происхождения, встречающихся в технологической практике и оказывающих решающее влияние на свойства изделия. Фундаментальный и практический интерес имеет изучение причин неустойчивости процесса деформирования и образования макротрещин на поверхности образцов, а также накопления повреждений и структурных дефектов при различных условиях обработки давлением. В этот круг проблем следует включить исследование различных режимов уплотнения и формования СВС-материалов и нахождение оптимальной области параметров для реализации наиболее благоприятных, с технологической точки зрения, режимов.

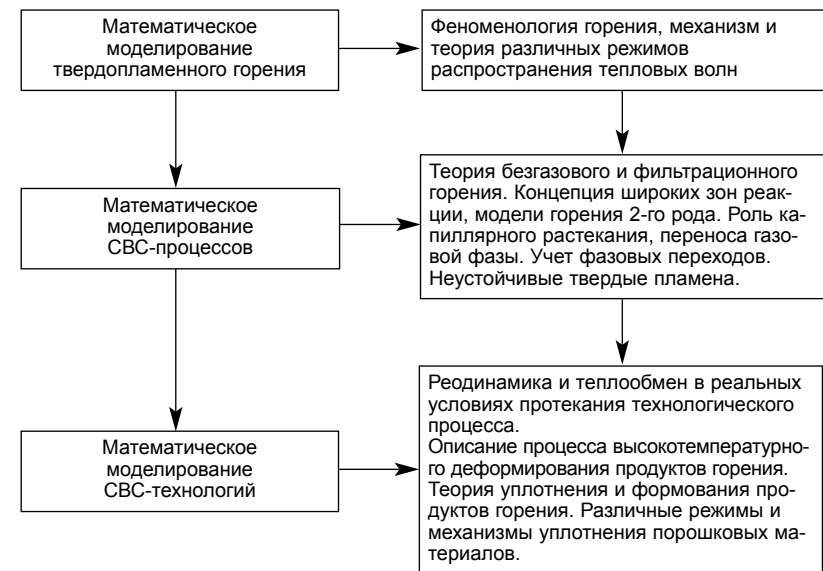
Здесь перечислены лишь некоторые проблемы. По существу, речь идет о создании научных основ структурной механики СВС-материалов как новых объектов с реологической точки зрения и поиске решения проблемы структура-свойство этих материалов.

Подготовил А.М. Столин

Математическое моделирование СВС-технологий

Целесообразность и преимущества математического моделирования для решения практических задач очевидна для любой технологии, в том числе, для технологий СВС. Постепенно расширяясь, исследования в области математического моделирования технологий СВС развивались последовательно в трех направлениях, которые иллюстрируются схемой.

Развитие исследований в области математического моделирования СВС-технологий



Математическое моделирование твердопламенного горения.

Исследования процесса твердопламенного горения сводились к изучению явлений, присущих нелинейным фронтальным режимам экзотермического химического превращения. Первые математические модели СВС были основаны на использовании уравнений теплопроводности и диффузии с источниками. Появление вычислительной техники в начале шестидесятых годов стимулировало машинный счет этих уравнений. В этих исследованиях, в основном, обсуждались вопросы, относящиеся к феноменологии горения, механизму и теории различных режимов распространения тепловых волн.

Математическое моделирование СВС-процессов. При расширении технологических возможностей СВС выяснилось, что без достаточного углубления знаний о фазовых и структурных превращениях в волне реакции и конечных продуктах невозможно управлять структурой и характеристиками синтезированных материалов. Стало очевидным, что теория твердопламенного горения описывает лишь первую стадию СВС, связанную с распространением волны химической реакции, и не описывает вторичные физические и физико-химические процессы за волной (постпроцессы), протекающие в продуктах реакции.

Особенность развития математического моделирования СВС-процессов состояла в разработке новых представлений об аномально сильном кинетическом торможении тепловыделения и широких зонах реакции (модели горения 2 рода), что позволило объяснить возможность протекания автотормозящихся реакций в режиме горения. Весьма плодотворными для понимания механизма горения оказались представления о капиллярном растекании, о роли переноса газовой фазы, о режимах фазовых превращений, протекающих одновременно с химической реакцией или в зоне прогрева. Эти исследования не только заложили макрокинетические основы СВС-процессов, но и внесли важный вклад в общую теорию нелинейной динамики автоволн.

Разработка новых математических моделей потребовала учета фазовых превращений (например, плавление одного из реагентов или продуктов) в волне горения, рассмотрения теплообменных, постпроцессов в продуктах реакции, изучения влияния условий синтеза на характеристики процесса горения. Сильно нелинейная природа исходной системы дифференциальных уравнений потребовала создания численных алгоритмов с адаптирующимися движущимися сетками в одно-, двух- и трехмерном пространствах. Расчеты трех-

мерных моделей оказались весьма эффективными для предсказания и исследования ряда новых спиновых режимов горения, обязанных своим происхождением учету радиальной теплопередачи. Разработанные математические модели явились надежной основой для выявления оптимальных условий получения функционально-градиентных материалов, разработки принципа стабилизации фронта СВС в реакторах непрерывного действия, изучения влияния условий синтеза на характеристики процесса горения. Успешное сочетание усилий математиков, физиков и технологов в этой области позволило достигнуть понимания ряда эффективных подходов к управлению технологическими процессами СВС. И пока продуктами СВС были различные порошкообразные материалы, предназначенные для дальнейшей обработки методами порошковой металлургии, уровень физико-химического и кинетического понимания сущности процесса СВС представлялся достаточным.

Математическое моделирование СВС-технологий. При расширении технологических возможностей СВС были начаты исследования, связанные с разработкой ряда новых технологических процессов, основанных на прямом получении изделий заданной формы и размеров из продуктов горения: прессование, экструзия, взрывная обработка давлением, прокатка и др.

На этом этапе развития теории СВС обнаружилась острая необходимость в добавлении к уже накопленным знаниям специфических представлений из области механики порошковых материалов вообще, и реологии этих материалов в области высоких температур в частности. Можно отметить, что ключом к успехам любой технологии при получении готовых изделий была реология - наука о деформации и течении материалов. Применительно к технологии СВС на первый план выходят проблемы реокинетики, связанные с изучением реологических свойств изменяющейся системы. Эта проблема тесно связана со структурной макрокинетикой СВС-процессов, динамикой фазо- и структурообразования в химических процессах и механикой процессов высокотемпературного деформирования продуктов горения, свойства которых зависят от температуры, условий деформирования, пористости и степени химического превращения.

Отличительная черта этого периода математического моделирования - резкое расширение круга рассматриваемых вопросов и решаемых проблем, связанных с освоением и оптимизацией новых конкретных технологических процессов, проектированием оборудования и пресс-оснастки. Для качественного и количественного анализа неизо-

термического течения сжимаемых материалов в различных зонах оборудования СВС-процессов были разработаны тепловые и реодинамические модели.

Основной задачей теоретического рассмотрения в рамках реодинамических моделей является анализ плотности, температуры и напряженно-деформированного состояния материала в зависимости от давления, а также от начального распределения температуры и плотности по объему образца. Существенной стороной этого направления исследований является использование конкретных данных о реальных условиях протекания технологического процесса, которые в обычных теоретических исследованиях СВС-процессов задавались в самом общем виде. Следует подчеркнуть преобладающий прикладной характер этих исследований, для которых характерно комплексное внедрение результатов в практику решения конкретных технологических задач.

Различные аспекты моделирования СВС-технологических процессов. Подчеркнем некоторые различия между общим теоретическим исследованием и математическим моделированием явлений и процессов. Цель теории заключается в получении общих сведений об изучаемом объекте, здесь не так существенны конкретные данные и конкретные условия протекания процессов, которые зачастую в математическом описании могут задаваться в самом общем виде. Для математического моделирования весьма существенной стороной является использование конкретных данных в реальных технологических условиях.

В настоящее время интенсивно развивается теория горячего прессования порошковых материалов, которая, по нашему мнению, одинаково полезна и для технологии порошковой металлургии, и для технологии СВС. В этих исследованиях представлены аналитические решения чисто механических задач о прессовании, уплотнении и экструзии вязких сжимаемых сред, позволившие на качественном уровне установить различные режимы уплотнения и выдавливания и найти критериальные условия их реализации. Приведем такой пример. Аналитические решения задачи об одностороннем сжатии пористого материала позволили установить новые закономерности процесса, расширяющие представления о нем. Были классифицированы качественно различные режимы уплотнения: волновой, регулярный и переходный, и найдены критериальные условия переходов от одного режима к другому. Выведенные формулы позволяют определить время формования материала до заданной остаточной пористости.

Разберем некоторые аспекты математического моделирования СВС-технологий при получении готовых изделий. В первую очередь имеется в виду моделирование процессов СВС-компактирования. Особенностью моделирования таких технологических процессов является выделение самостоятельных последовательно протекающих физических стадий, каждая из которых подробно анализируется с учетом их специфических особенностей и задач. Теоретический анализ каждой последующей стадии учитывает результаты анализа предыдущей стадии в виде начальных условий. Каждый технологический процесс предполагает сумму ряда технологических операций, соответствующих основным стадиям процесса. Эти стадии можно выделить на временных диаграммах процесса. Например, СВС-экструзия порошковых материалов предполагает следующие три главные стадии: горение и задержка, прессование, выдавливание. Важно отметить следующее преимущество использованного подхода к анализу результатов по отдельным стадиям: анализ каждой из них имеет и самостоятельное значение. Например, первая стадия соответствует процессу получения порошковых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Объединение первой и второй стадий соответствует существующей СТИМ-технологии получения изделий.

Развитие технологического процесса зависит от разнообразных режимных факторов, внешних условий, собственных свойств материала, геометрии пресс-оснастки и ее характеристик. Влияние этих факторов должно быть отражено через параметры модели. Можно выделить следующие четыре основных группы параметров: технологические параметры, физические свойства образца, характеристики пресс-оснастки, параметры, определяющие обстановку на поверхности взаимодействия образца с окружающей средой (граничные условия). При выборе оптимальных условий проведения процесса нужно последовательно определить значение каждого параметра из этих четырех групп. Например, для СВС-компактирования к числу технологических параметров следует отнести: давление на плунжере пресса, скорость плунжера пресса, время задержки, время выдержки (выдержка материала под давлением для СВС-прессования). Эти параметры довольно просто регулируются в эксперименте. Расчет конкретных данных (физических и химических свойств материала - технологического объекта) и реальных условий протекания процесса (граничные и начальные условия) и конкретных данных о технологическом режиме и оборудовании (технологические и геометрические параметры) составляет трудо-

емкую, но необходимую часть математического моделирования технологического процесса.

Обратим внимание на возможность использования в моделях так называемых эффективных параметров. Например, в тепловых моделях СВС-компактирования приняты эффективные характеристики горения образца: скорость горения и температура горения. На самом деле, количественное описание процесса горения требует знания кинетических параметров химической реакции, прямое экспериментальное определение которых является сложной задачей. Эффективные характеристики горения, напротив, надежно определяются экспериментально в реальных технологических условиях эксперимента. Поведение материала при деформировании определяется комплексом реологических свойств, и прежде всего вязкостью и ее зависимостью от скорости сдвига. В рамках тепловых моделей влияние реологических свойств на процесс отражено опосредованно, через эффективную характеристику - температуру живучести. При некоторой условности этой характеристики, можно считать, что выше этой температуры материал проявляет способность к течению, ниже - затвердевает. Упрощенность такого подхода состоит в том, что рассматривается не зависимость температуры живучести от комплекса реологических свойств, а считается, что температура живучести является постоянной и определяется непосредственно в реальной экспериментальной установке. Такой подход, с одной стороны, существенно упростил математические сложности моделирования технологических процессов, а с другой - позволил применять модели для изучения различных экспериментальных ситуаций, проводить сопоставление теории и эксперимента.

Отметим, что в реодинамических моделях СВС-компактирования реологическое поведение материала описывается с помощью реологических соотношений в инвариантных формах, куда входят совокупность реологических характеристик несжимаемой фазы и ряда функций пористости и температуры, определяемых экспериментальным путем.

Модель не должна содержать так называемых свободных параметров, которые зачастую используются для подгонки модели и эксперимента. Это позволяет применять модель для различных экспериментальных ситуаций и проводить прямое сопоставление теории и эксперимента. Такое сопоставление должно проводиться по характеристикам, имеющим комплексный характер, и хорошее согласие теории и эксперимента служит основанием для многовариантных численных исследований тепловых и реодинамических

режимов. Например, на стадии горения-выдержки и прессования (СВС-прессование, СВС-экструзия) сопоставление проводилось по температурам в различных точках образца, теплоизолятора и пресс-оснастки, на стадии выдавливания (для СВС-экструзии) - по длине выдавленной части образца.

Важным аспектом математического моделирования является практическое использование полученных результатов математического моделирования. Необходимо подробно исследовать применимость моделей для конкретных практических рекомендаций и прогноза возникновения проблемных ситуаций в технологической практике. Приведем один пример использования результатов математического моделирования для прочностных расчетов пресс-оснастки. Была предложена новая неизотермическая методика расчета, согласно которой температурный перепад определяется конкретными условиями процессов, протекающих внутри пресс-формы. Как показали результаты численного исследования, максимальные значения тепловых нагрузок приходятся на узкую область, непосредственно граничащую с горячим материалом (пограничный слой), вся остальная часть стенки работает при умеренных тепловых нагрузках. Поэтому целесообразно в тепловых расчетах использовать эффективную толщину стенки, характеризующую основную область материала с сильной зависимостью температуры от координаты и соответствующий ей температурный перепад. В результате прочностных расчетов пресс-оснастки, проведенных по общепринятой стационарной изотермической методике и по предложенной новой неизотермической методике с использованием результатов математического моделирования, было показано, что неизотермическая методика расчета позволяет существенно уменьшить толщину (и вес) корпуса пресс-формы без потери заданных механических условий прочности.

Перспективные направления математического моделирования СВС-технологий. В целом, состояние дел с моделированием СВС-технологий нельзя считать удовлетворительным, т. к. представленные исследования в этом направлении выполнены, в основном, на феноменологическом уровне. Современная теория горячего прессования порошковых материалов ограничивается решением механических задач и не учитывает совокупность химических и физических процессов, которые могут иметь место в материале при приложении внешнего давления. Широкое привлечение макрокинетики, теории диффузии, теплопроводности, химических и фазовых превращений помогут выявить закономерности формирования физико-механических свойств в процессе уп-

лотнения и формования материала, объяснить связь внутреннего строения материала с его реологическим поведением и ответить на самый главный практический вопрос: регулирование прочностных характеристик материала в процессе формования изделий.

Представим в общих чертах комплекс проблем, которые связаны с математическим моделированием тепловых и реодинамических процессов в СВС-технологиях и наметим, хотя бы приблизительно, первоочередные направления исследований.

- Разработка структурных моделей, которые позволили бы управлять структурой и характеристиками конечных СВС-продуктов, а также прогнозировать эксплуатационные свойства готового материала и изделий на основе знания текстуры материала, свойств составляющих компонентов и степени их взаимной связанности. По существу, дело сводится к введению некоторых континуальных соотношений, в основе которых лежат структурные представления. Решению этих проблем должны помочь исследования фазовых и структурных превращений в волне реакции и структурно-механические исследования конечных продуктов.

- Математическое моделирование процессов высокотемпературного деформирования и горения композитных порошковых материалов с учетом их реального реологического поведения. Важной частью этой задачи является разработка неизотермических реодинамических моделей процессов горения, сочетающихся с обработкой давлением и механическими воздействиями. Проблемой является и выбор теоретически обоснованных кинетических законов для скорости химических превращений с учетом ее зависимости от механических напряжений. Такие исследования помогли бы глубже понять роль механических воздействий и напряженного состояния материала в формировании структуры продуктов горения.

- Математическое моделирование новых критических явлений реодинамического происхождения в химически реагирующих системах. Прежде всего, имеются в виду ряд критических явлений, известных в технологической практике получения изделий методом СВС и связанных с неустойчивостью процесса деформирования, влиянием термических напряжений и структурных дефектов на скорость распространения фронта экзотермической реакции, волновым характером уплотнения продуктов горения.

- Разработка структурно-механических моделей, позволяющих управлять технологическими операциями уплотнения и формуемости СВС-материалов при различных механических воздействиях. Основным практическим вопросом при исследовании этих моделей являет-

ся определение условий появления повышенной пластичности и сверхпластичности материалов при определенных температурах и скоростях деформации. Это откроет возможности создания безотходных и энергосберегающих технологий получения изделий сложной формы из таких труднодеформируемых материалов, как керамика и композиционные материалы на их основе.

Авторы благодарны академику А.Г. Мержанову за обсуждение концепции и сделанные полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 01-03-33014.

Подготовили Л.С. Стельмах и А.М. Столин

МАТЕРИАЛЫ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Передовые материалы

СВС-наноматериалы

Большое развитие в настоящее время приобретает новая проблема в материаловедении, получившая короткое название "наноматериалы".

Известно, что структура приповерхностных слоев твердого тела отличается от структуры основного массива вещества. Толщина этих приповерхностных слоев очень мала и исчисляется нанометрами. Оценки показывают, что они менее 100 нм. Поэтому свойства реальных тел определяются практически однозначно структурой основного массива.

Ученые заинтересовались вопросом, каковы будут свойства тела, если все оно имеет структуру такую, как в приповерхностных слоях. Очевидно, что свойства будут другими и, возможно, более интересными и важными. Ученые-материаловеды подводят аргументированную теоретическую базу под эти предположения, а перед синтетиками встала нелегкая задача - как получить такие наноразмерные материалы. Заметим, что под наноматериалами понимают

- порошки, состоящие из частиц диаметром менее
- пленки, толщиной менее
- компактные материалы с диаметром кристаллов менее

} 100 нм

Первые успехи работ по синтезу наноматериалов подтвердили закономерность интереса к этой проблеме. Интерес к ней проявили и специалисты, работающие в области СВС. Известны первые работы, в которых описывается получение наноматериалов. В данной заметке обсуждается вопрос, в каких СВС-процессах следует ожидать образования наноразмерных материалов и как образование нанозерен продуктов может быть связано с механизмом СВС-процесса.

Самый очевидный процесс, позволяющий получать нанопорошки -

это газофазный СВС. Осуществляя газопламенное горение в газовых смесях, образующих частично (или преимущественно!) конденсированные продукты, можно синтезировать газозвеси, благодаря важнейшему физико-химическому процессу - химической конденсации. Если продукт реакции конденсированный, то элементарные частицы, образующиеся в результате реакции, консолидируясь, выделяются в виде конденсированных продуктов. Если химическая реакция протекает по гомогенному механизму, то появляются зародыши продукта в виде наночастиц, которые в ходе реакции растут. Их рост завершается, когда реагенты израсходуются. Если при этом размеры частиц не превышают 100 нм, то образование наночастиц происходит естественным путем. Если же размеры частиц при этом выходят за дозволительный уровень, то для получения наночастиц необходимо прерывать химическую реакцию, осуществляя закалку процесса (это легко сделать путем резкого расширения газозвеси). Таким образом, либо естественным путем, либо искусственным в случае гомогенного механизма химической конденсации можно получать газозвеси с наночастицами, а осаждая их, получать нанопорошки.

Если же в пламя, в котором идут процессы химической конденсации, ввести инородное тело, то на его поверхности будет протекать гетерогенная конденсация, и тело покроется растущей тонкой пленкой, толщину которой легко регулировать.

Таким образом, в газовых пламенах химико-конденсационного типа можно получать и нанопорошки, и нанопокртия.

В литературе известны примеры получения нанопорошков и нанопокртий методом газофазного СВС. Описано получение некоторых тугоплавких бескислородных соединений (Axelbaum и др.) и оксидов (В.В. Азатян).

Для масштабного развития этих процессов нужно преодолеть некоторую трудность. Она заключается в том, что большинство газовых смесей, представляющих синтетический интерес, слабоэкзотермичны и не способны к самостоятельному горению. Для организации СВС требуется энергетическое стимулирование (введение в систему дополнительного тепла), что, например, возможно делать, используя электрогорелки.

Несмотря на указанную трудность, следует считать, что газофазный СВС является важным, перспективным направлением в проблеме наноматериалов.

Химико-конденсационный механизм образования СВС-наноматериалов реализуется не только при горении газовых смесей. Большой интерес вызывают процессы конденсационного горения конденсирован-

ных систем. Это процессы горения, например, смесей порошков, разбивающих температуру, которая выше температуры кипения реагентов или ниже температуры кипения (диссоциации) продукта.

При горении таких смесей образуется зона газофазных реакций, которая разделяет твердые исходные реагенты и конденсированные продукты реакции. Она может быть узкой, и, анализируя процессы и/или продукты, можно не заметить ее существования. Однако благодаря существованию этой зоны можно получать продукт с мелкими кристаллами, а проводя такой процесс в пресс-формах (силовое СВС-компактирование), можно синтезировать компактные наноматериалы.

Химико-конденсационное горение конденсированных смесей не изучено. А.Г. Мержанов много лет тому назад, проводя физико-химическую классификацию механизмов горения СВС-систем, обращал внимание на этот класс систем и в качестве примера приводил систему $Mg + S$, но, к сожалению, горение таких смесей осталось не изученным.

Возможно, по описанному механизму происходит горение в азоте смесей порошков алюминия с регулирующими добавками (галогениды). В волне горения таких систем образуются легколетучие промежуточные соединения алюминия, которые, смешиваясь с азотом, образуют горючую газовую смесь. В работах автора с сотрудниками были получены кристаллические агломераты AlN с размером кристаллов ~ 100 нм и с помощью приемов "химического диспергирования", разрушающего агломераты, монокристалльные порошки соответствующего размера.

Отметим еще один возможный механизм образования наноструктур в СВС-процессах. Это горение порошковых смесей с расплавленным промежуточным слоем реагентов. Имеются в виду такие системы, у которых температура горения выше температуры плавления реагентов и ниже их температуры кипения и температуры плавления продукта. Удобной системой, горящей по такому механизму, является весьма популярная в практике СВС система $5Ti + 3Si$. Образование продукта при горении таких систем происходит путем кристаллизации расплава, в результате которой образуется поликристаллический продукт. В отличие от вышеприведенных случаев в таких процессах важную роль играет рекристаллизация в продуктах горения, способная увеличить размеры частиц на порядки. Размеры кристаллитов, таким образом, зависят не только от количества центров кристаллизации, но и от полноты рекристаллизационных процессов. Применение закалочных приемов для получения нанокристаллитов здесь весьма полезно.

В вышеприведенных процессах образование наноструктур (частиц, кристаллов) практически не зависит от размеров частиц реагентов, а определяется протеканием физико-химических процессов (конденсация, кристаллизация). Можно, однако, привести пример противоположного типа. Это чисто твердопламенные процессы, в которых реагенты не плавятся и не газифицируются. В таких процессах, как известно, взаимодействие реагентов протекает в режиме реакционной диффузии. Здесь структура продукта образуется одновременно с протеканием химической реакции в виде растущего слоя на частицах одного из реагентов. Изменение удельного объема частицы при реагировании имеет место, т. к. изменяется плотность вещества, но оно не велико. Поэтому размеры частиц базового реагента и образующегося продукта близки. Теперь, очевидно, чтобы синтезировать нанопорошки в чисто твердопламенных процессах СВС, нужно использовать наноразмерные реагенты. Такие процессы могут протекать, например, в системах *металл* (Nb, Ta) + *неметалл* (B, C). В таких системах СВС изучали, но не с позиций синтеза наночастиц продуктов горения. СВС в порошковых наносистемах не исследован. Однако реализован другой, непорошковый вариант СВС-процесса. Здесь исходная шихта состоит не из смеси порошков, а из чередующихся наноразмерных слоев реагентов. Такие слои обуславливают высокую скорость взаимодействия реагентов и позволяют "запускать" волну даже в слабоэкзотермических системах. Продуктами СВС являются тонкие пленки (покрытия). Они могут быть наноразмерными, если сумма толщин слоев не превышает наноструктурный предел (100нм). Изучая такие СВС-процессы, можно ожидать много интересного. Недавно обнаруженный эпитаксиальный эффект (А.С. Рогачев, А.Г. Мержанов с соавторами) свидетельствует об этом.

Простой анализ, проведенный в данной заметке, говорит о том, что:

- СВС - интересный процесс, который можно использовать для синтеза наноматериалов;
- механизм СВС, особенно в части структурообразования продукта, применительно к данной проблеме, почти не исследован;
- для организации систематических исследований проблемы СВС-наноматериалов необходимо:
 - провести термодинамическую классификацию процессов СВС
 - в каждом классе процессов разработать последовательность структурных исследований, направленных на регулирование размеров частиц (кристаллитов) с выходом на наноразмерный диапазон, и создать научно-обоснованные методы регулирования микроструктуры синтезируемых материалов.

Для случаев целевого получения порошков:

- развить приемы химического диспергирования для выделения кристаллитов (разрушения межкристаллитных связей)
- использовать приемы механического измельчения для разрушения кристаллитов с получением наноразмерных осколков
- проводить синтез с одновременным механохимическим воздействием для прямого синтеза нанопорошков.

Подготовила И.П. Боровинская

СВС-огнеупоры класса "Фурнон": состояние и перспективы развития

Современная технология высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет значительно сократить технологические цепочки производства огнеупоров и, как следствие этого, удешевить готовую продукцию и уменьшить техногенный вред окружающей среде. Работы в этом направлении активно ведутся во всем мире. В данной заметке речь идет об СВС-огнеупорах семейства ФУРНОН, которые активно применяются на промышленных предприятиях СНГ.

Эксплуатационные характеристики мертелей "Фурнон" приобретаются в процессе разогрева теплового агрегата и вывода его на рабочий режим. Это обстоятельство обеспечивает технологичность использования СВС-мертелей в качестве кладочного раствора. При этом СВС-мертели "Фурнон", не уступая по огнеупорности лучшим традиционным высокоглиноземистым и магниезиальным мертелям, существенно превосходят их по высокотемпературной прочности скрепления кирпичей: при температуре 1400° С прочность скрепления обычных мертелей составляет 5-7 МПа, в то время как аналогичный показатель для мертелей "Фурнон" достигает 12-15 МПа.

При всех положительных качествах (огнеупорность выше 1770° С, т. е. температура, при которой изделие еще не потеряло эксплуатационных характеристик, высокая механическая прочность при высоких температурах, достаточно большая плотность), алюмосиликатные хромсодержащие огнеупоры достаточно быстро разрушаются в расплавах металлов, имеют низкую химическую стойкость к расплавам металлургических шлаков и низкую стойкость к термоударам.

Углеродсодержащие огнеупорные материалы

Решение проблемы химически стойкого огнеупора обычно находят, применяя либо рафинированные оксидные системы, например корундовые или цирконовые, либо применяя углеродсодержащие огне-

упоры типа смоломагнезитовых, смолодоломитовых, углеродокарбидокремниевых и даже чистые графитовые блоки (ванны электролиза алюминия). Однако эти пути решения не являются оптимальными как с экономической, так и с экологической точки зрения. Действительно, для изготовления этих огнеупоров применяются очищенные до 98% и выше минеральные составляющие, продукты нефтяной переработки, нефтяной кокс и графит.

Потребность в указанных выше огнеупорах неуклонно растет вследствие роста потребности в продукции металлургии и интенсификации процессов переработки металлов и сплавов, ужесточения требований к качеству получаемой продукции.

Одним из проблематичных мест в производстве углеродсодержащих огнеупоров является добавление в огнеупор собственно углерода. В Германии, например, уделяют большое внимание замене смоляной и пековой связки на более приемлемые по экологическим параметрам материалы, не содержащие ни циклических углеводородов, ни фенольных групп, но сопоставимые с пеком и смолой по техническим характеристикам. Проводятся интенсивные работы с целью исключения органических связующих из производственного цикла получения углеродсодержащих огнеупоров.

Ранее нами было установлено, что термокаталитический пиролиз углеводородов на минеральном сырье приводит к образованию углеродных волокон и частиц различной морфологии и структуры с характерными свойствами и физико-механическими параметрами. Использование процесса зауглероживания минерального сырья с последующим применением полученного продукта в качестве углеродсодержащего компонента по сравнению с использованием графита или сажи имеет ряд преимуществ:

- достигается равномерное образование каталитического углерода на всей поверхности и за счет высокой газопроницаемости в объеме образца; каждая частица обволакивается углеродом.
- повышается степень равномерности распределения углерода по сравнению с механическим перемешиванием компонентов для СВС за меньшее время.
- за счет образования ультрадисперсных частиц углерода с вкраплениями металлов (300-3000 А) они являются химически более активными при СВС, при этом более полно расходуются в реакциях накопления металлокарбидных фаз.

В этой связи представляло интерес использование углеродминеральных композиций в качестве компонента для огнеупорных материалов, причем применяемые для пиролиза углеводороды достаточно

дешевые, например попутный или природный газ, запасы которых в Республике Казахстан очень большие.

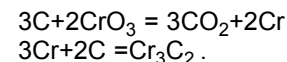
Чрезвычайно интересно применение в качестве минеральной составляющей отходов горноперерабатывающей промышленности - хромитового шлама Донского ГОКа. Это обусловлено тем, что, во-первых, к настоящему времени накопились достаточно большие запасы обедненных хромом хвостов переработки хромитовой руды, не имеющих при современной технологии добычи ценности как сырье и, во-вторых, эти отходы являются достаточно токсичными и загрязняющими окружающую среду.

В качестве минеральной составляющей для получения углеродсодержащих СВС-огнеупоров использовались отходы горноперерабатывающей промышленности - хромитовые шламы Донского ГОКа с содержанием окиси хрома III до 5 %.

Науглероживание образцов шлама проводилось на проточной пиролизной установке. Приготовленная экструзией на грануляторе шихта шлама сушилась при комнатной температуре, затем выдерживалась в муфеле в течение 2 часов при 450° С и остывала на воздухе до комнатной температуры. Полученные таким образом гранулы использовались в дальнейшей работе как один из компонентов для приготовления СВС-огнеупора типа мертеля ФУРНОН-ЗХП.

Для определения шлакоустойчивости готовились кубики с ребром 2 см из углеродсодержащих СВС-огнеупоров на основе отходов хромитовых шламов. В тигле из электродного графита расплавляли шлак кислородного конвертора и опускали туда кубики. Температура проведения испытания составляла 1300-1500° С. Параметром шлакоустойчивости являлись время полного растворения кубиков или глубина проникновения шлака за определенное время при одинаковом температурном режиме.

По результатам электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, микродифракции и ЭПР-спектроскопии установлено, что в материале присутствуют карбиды металлов типа Cr₃C₂, Cr₇C₃ и т. д. В продуктах зауглероживания отсутствует оксид хрома CrO₃, являющийся токсичным веществом. Очевидно, что произошла реакция восстановления типа:



Таким образом, активный оксид хрома CrO₃ переходит в практически инертные и биологически неактивные металл и карбид.

Полученный зауглероженный шлак использовался как один из компонентов СВС-огнеупорной шихты. При прохождении волны горения в компонентах, содержащих углерод, графит и минеральные составляющие, вследствие благоприятных условий образуются карбиды металлов, входящих в минеральное сырье. Ввиду очень большой дисперсности образовавшегося углерода, он достаточно реакционноспособен, чтобы активно вступать в реакции карбидообразования. Углерод эффективно заполняет поры, что значительно уменьшает диффузию расплавов в поры и пустоты материала. В результате получается композитный материал, имеющий скелет в виде минеральных соединений типа шпинелей, карбидов и оксидов и заполненное углеродом пространство. Очевидно, что инертные к расплавам шлаков и металлов углеродсодержащие составляющие значительно замедляют разрушение огнеупоров. Снижение пористости также ведет к увеличению прочностных характеристик.

Нанотехнология высокоогнеупорных конструкционных СВС-материалов

Лимитирующим фактором синтеза СВС-изделий с высокими конструкционными характеристиками, например анизотропными или градиентно-функциональными свойствами, регулярно пористыми или плотноупакованными микрокристаллическими материалами, является гетерофазность и особенно твердофазность СВС-процессов.

Очевидно, что очень интересным будет использование в качестве компонентов при изготовлении ультрадисперсных СВС-огнеупоров, в том числе и коллоидных, материалов с размерами частиц до 100 нм. Очень перспективно использование стабилизированных зольей оксида алюминия и оксида кремния для прямого синтеза муллитокорундовых материалов, оксида кремния и пиролизного углерода для синтеза карбидоуглеродных композиций и т. д.

Прямое получение подобных материалов, минуя стадию механического компактирования, позволит расширить область применения СВС-технологии и продукции в производственных процессах промышленности.

Возможные области применения высокоогнеупорных материалов с повышенными эксплуатационными качествами

- Высокотемпературные диэлектрические или электропроводящие теплопередающие массы для радиоэлектронной аппаратуры.
- Функционально-градиентные материалы для изготовления средств индивидуальной и коллективной защиты.

- Огнеупорные материалы с нетрадиционным фазовым составом - карбиды, нитриды, бориды в сочетании с оксидами и углеродом.

Улучшенные характеристики огнеупорных материалов позволят применять их в условиях критичных к чистоте технологических процессов.

Применение такого рода огнеупорных материалов позволит значительно увеличить качество и количество выпускаемой продукции за счет увеличения времени кампании теплового агрегата и интенсификации производственного процесса.

Подготовил З.А. Мансуров (Казахстан)

СВС с использованием механоактивированных порошковых смесей для получения наноструктурных материалов

1. Общая информация о состоянии проблемы

Нанокристаллические материалы (то есть поликристаллические металлы, сплавы и соединения с размером кристаллита в пределах нанометрового диапазона) проявляют необычные и многообещающие физические, химические и механические свойства. Четыре десятилетия назад высокоэнергетический размол в шаровых мельницах и механическое сплавление порошковых смесей были эффективными методами для получения нанокристаллических металлов и сплавов. Механическое сплавление (**МС**) - технология обработки порошков, позволяющая изготавливать однородные материалы - было разработано в 1960-х годах. Это, в основе своей, сухой высокоэнергетический процесс размола, который может быть использован для синтеза всех видов материалов, от металлических до ионных соединений, типа соединений и сплавов, в том числе и материалов с неравновесным строением (аморфные фазы, метастабильные соединения и твердые растворы). Синтезируемые материалы, часто с неравновесной структурой, включают в себя, помимо всего прочего, кристаллические материалы с зернами нанометрического размера, в среднем около 10 нм. Помимо синтеза материалов, высокоэнергетический шаровой размол **является способом корректировки условий, в которых обычно протекают химические реакции, либо путем изменения реакционной способности свежеразмолотых твердых частиц** (механическая активация: увеличение скоростей реакции, понижение температур реакции размолотых порошков), **либо путем стимулирования химических реакций в ходе размола** (механохимия). Это, кроме того, путь стимулирования фазовых превращений в твердых веществах. Механическое сплавление -

сложный процесс, который зависит от многих факторов, например от физических и химических параметров, таких как точные динамические условия (энергия и частота ударов, продолжительность размола), тип мельницы, температура размола, весовое соотношение шаров и порошка, атмосфера размола, химический состав порошковых смесей и т. д.

Одновременно, в 1967 году, было открыто явление твердого пламени (то есть процесс горения, в котором исходные реагенты и продукты горения находятся в твердом состоянии). С тех пор этот метод, получивший название **СВС**, или синтез в режиме горения, привлекает к себе широкое внимание. Экзотермическая реакция между порошковыми реагентами инициируется внешним источником тепла и становится самоподдерживающейся, что позволяет получить конечный продукт без дополнительных энергетических затрат. Процесс СВС экономит время и энергию, т. к. этот метод обработки занимает секунды и минуты по сравнению с часами и днями, которые требуются в обычной и порошковой металлургии.

Как это ни парадоксально, но лишь с начала 1990-х наблюдается стремительное увеличение числа статей, связанных с этими двумя ранее описанными методами (МС и СВС).

2. Процесс шарового размола

2.1. Введение

Любой тип размола с использованием шаров - сложный процесс и, следовательно, включает в себя оптимизацию целого ряда переменных с целью получения необходимой конечной фазы и/или микроструктуры. Это зависит от многих, отчасти неконтролируемых физических и химических параметров, таких как динамические условия, локальные температуры, природа атмосферы, химический состав порошковых смесей, химическая природа размалываемых тел и т. д. Кроме того, все эти параметры процесса не полностью независимы. Например, оптимальное время размола зависит от типа мельницы, размера размольных тел, температуры размола и весового отношения между шарами и порошком и т. д. Ввиду сложности процесса до сих пор не удалось создать необходимые теоретические основы для прогноза неравновесных фазовых переходов, происходящих в ходе процесса размола. Однако упомянутая выше зависимость процесса механической активации от вида напряжения должна иметь большое значение для оптимизации процесса активации, последующей обработки и микроструктуры конечных материалов.

2.2. Оборудование для шарового размола

Эксперименты выполняются в высокоэнергетических мельницах различных типов, включая, например, аттриторы (где размол происходит в результате перемешивающего действия вращающегося пропеллера с горизонтальными лопастями, обеспечивающего взаимное движение шаров и порошков), планетарные и вибрационные мельницы и мельницы, управляемые внешним магнитным полем. Именно они наиболее часто применяются при работе в лабораторных условиях. В планетарных шаровых мельницах, например типа "Fritsch" (так называемых P5 или P7), ампулы устанавливаются на вращающийся диск (скорость вращения Ω) и вращаются в противоположном направлении к направлению движения диска со скоростью ω . То же происходит и в мельницах G5 (аналогичная модель Fritsch называется P4 и позволяет изменять скорость вращения емкостей ω и скорость вращения диска независимо друг от друга). Обе скорости вращения - порядка нескольких сотен оборотов в минуту. В вибрационной мельнице, подобно мельнице Spex 8000, ампула колеблется с частотой приблизительно 20 Гц в трех ортогональных направлениях. Скорость, с которой шары ударяются друг о друга, порядка нескольких м/с, а частоты соударений достигают нескольких сотен Гц.

2.3. Экспериментальные условия

Вместе с шарами в ампулы в нужном соотношении закладываются порошки материалов, предназначенных для измельчения. Чтобы оптимизировать баланс между сваркой и дроблением, к порошкам можно добавить поверхностно-активные органические реактивы. Они могут вызывать нежелательное загрязнение размалываемых порошков углеродом. Обычно ампула герметизируется в боксе в различных атмосферах (аргоне, азоте, воздухе) или в вакууме. Как правило, шары и ампулы изготавливаются из закаленной стали, двуокиси циркония, карбида вольфрама и т. д. Помимо уже упомянутых экспериментальных условий, другими важными параметрами процесса являются: количество шаров (оно зависит от вида мельницы и объема ампулы), весовое соотношение порошков и шаров (обычно оно равно 1/5 - 1/50), минимально необходимое время для достижения конечного стационарного режима и температура размола, которая может быть различной в разных видах мельниц. Продолжительность размола зависит от ряда факторов, включая такие, как вид мельницы, энергия процесса размола, которая в планетарной мельнице устанавливается, например, скоростью вращения ω или Ω , способ размола (трение или прямое столкновение).

2.4. Описание механической активации

При механическом сплавлении (МС) в смесях порошков частицы оказываются зажатыми между соударяющимися шарами или между шаром и стенкой емкости и подвергаются сильной пластической деформации, превышающей их механическую прочность и сопровождающейся повышением температуры. В ходе столкновений порошки испытывают на себе высокое давление (порядка 200 МПа - для стальных шаров в мельнице Spex) в течение микросекунд. Среднее время между такими воздействиями для каждой частицы обычно составляет порядка десяти сотен секунд. Однако характеристики конечных продуктов процесса МС зависят главным образом от природы (пластичной или хрупкой) компонентов смеси. Следовательно (как видно из схемы, рис. 1), время размола (до критической точки), при условии, что все параметры останутся неизменяемыми, выбирается таким образом, что, с одной стороны, позволяет избежать образования механически индуцированных конечных фаз, с другой стороны, является достаточным для формирования механически активированных смесей, которые, как было обнаружено, состоят из частиц, содержащих наносмесь исходных компонентов.

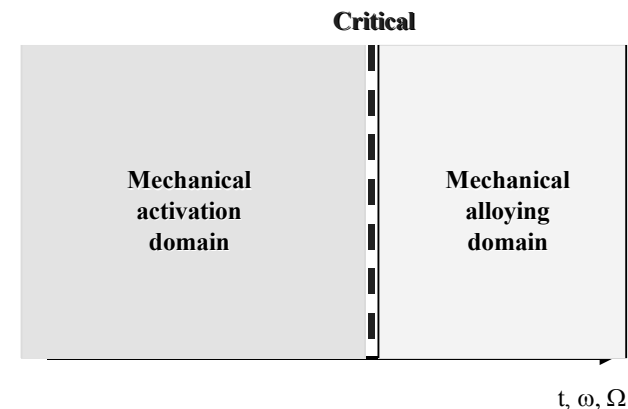


Рис. 1. Схема: механически активированное состояние в сравнении с условиями шарового размола. (Время, частота или энергия ударов).

2.4.1. Оба компонента пластичные

По мнению многих авторов, такая комбинация материалов является идеальной для процесса механического сплавления, поскольку истинное сплавление происходит во многом благодаря повторяющемуся действию холодной сварки и дробления частиц порошков. Частицы неоднократно выравниваются, дробятся и свариваются. Дробление и сварка - две ключевые операции, благодаря которым между частицами происходит непрерывный обмен веществом и которые гарантируют смешивание различных элементов размалываемых порошков. Таким образом формируются прослойки А и В, которые постепенно становятся тоньше и переплетаются между собой. На рис 2. показаны пять типичных стадий эволюции пластичных порошковых смесей.

В течение процесса механического сплавления достигается равновесие между слиянием и фрагментацией, что приводит к формированию достаточно стабильного среднего размера частиц. В конце концов, смесь компонентов становится однородной, и элементы перемешиваются на атомном уровне. Это схематическое описание для случая совместного помола порошков Fe и Al в течение 4-х часов (аналогично вели себя и смеси Cu/Ag, Ti/Al, Cu/Al) изображено на рис. 3. После 4-часового размолта многослойная сложная структура сформировалась в каждой частице порошка, то есть образовались диффузионные пары Fe/Al. На этой стадии размолта распределение толщины слоев Al стало намного более узким, в пределах от 100 нм до 500 нм.

2.4.2. Один компонент пластичный, второй хрупкий

На начальных стадиях размолта частицы пластичных металлических порошков расплющиваются столкновениями типа *шар-порошок-шар*, в то время как ломкие оксидные или интерметаллические частицы разбиваются на части или растираются в порошок. Типичный пример подобной системы - размол чистого Zr (пластичного) и интерметаллической фазы NiZr₂ (хрупкой). Происходит ли в пластично-хрупкой системе сплавление или нет, зависит также от растворимости хрупкого компонента в твердой пластичной матрице. Действительно, сплавление требует не только фрагментации хрупких частиц для облегчения диффузии на короткое расстояние, но также их приемлемой твердофазной растворимости в матрице из пластичного компонента.

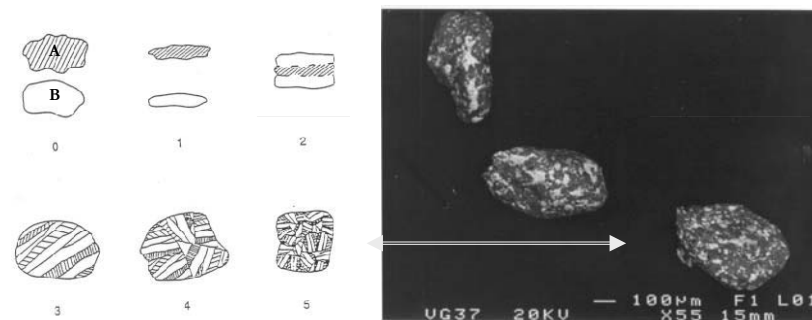


Рис. 2. Стадия эволюции порошка в ходе процесса шарового размолта частицы А (заштрихованный) и В (белого цвета) с постепенным перемешиванием слоев и соединением А и В.

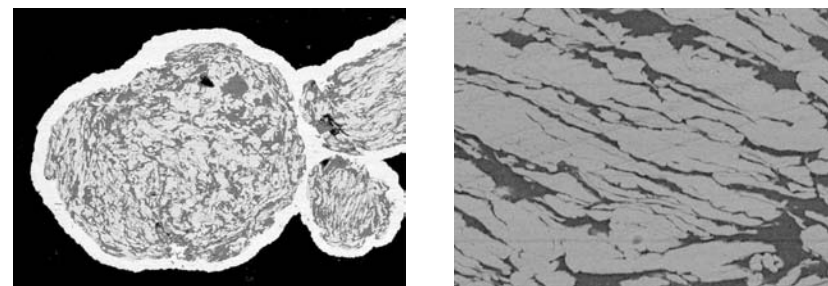


Рис. 3. Микрофотографии РЭМ (растровая электронная микроскопия), показывающие типичную микроструктуру частицы в порошках Fe - 40% ат. Al, полученных в результате 4-часового размолта. Яркие слои - фаза Fe, темные слои - фаза Al.

2.4.3. Оба компонента хрупкие

Эта система выглядит неблагоприятной для протекания механического сплавления, т. к. отсутствие пластичного компонента не позволяет осуществить процесс сварки. Однако сплавление, как уже ранее сообщалось, происходило в системе компонентов *хрупкий-хрупкий*, типа Si-Ge и Mn-Bi. Размол смесей хрупких интерметаллидов также позволял добиться образования аморфных фаз. Фактически, хрупкие компоненты дробятся на части в процессе раз-

мола, а далее происходит непрерывное уменьшение размеров полученных частиц. Однако достигнув своего минимального размера, порошковые частицы начинают вести себя как пластичные, и дальнейшее уменьшение их размера становится невозможным; это - предел измельчения. В ходе процесса размола систем двух хрупких компонентов обычно наблюдалось, что более жесткий компонент фрагментировался и внедрялся в более мягкий компонент. Например, в случае смеси Si-Ge, более твердые частицы Si включаются в состав более мягкой матрицы Ge после 12 часов размола. Было обнаружено, что дальнейший размол приводит к переходу кристаллической фазы в аморфное состояние.

2.4.4. Процесс размола: общий аспект

Кроме того, независимо от природы компонентов смеси, процесс размола, вызывающий перемешивание частиц в наномасштабе, приводит к уменьшению размера кристаллита и накоплению дефектов в частицах порошка, что привносит дополнительную энергию в систему реагентов в форме энергии межфазных границ и энергии деформации соответственно. Это эффективно понижает активационные барьеры для реакций. Помимо этого, в большинстве случаев скорость утончения внутренней структуры (то есть размер частиц, размер кристаллита, интервал между слоями) зависит от времени обработки или от соотношения массы шаров и массы порошка примерно логарифмически. Действительно, за время от нескольких минут до одного часа толщина слоев обычно становится маленькой, и размер кристаллита уменьшается до нанометрических размеров.

Более того, наличие целого ряда дефектов кристаллической решетки (т. е. дислокации, вакансии, дефекты упаковки, границы зерен) увеличивает коэффициент диффузии растворяемых элементов в матрицу. Далее, особенности измельченной микроструктуры уменьшают диффузионные расстояния. Кроме того, небольшое повышение температуры в течение размола способствует диффузии, и, следовательно, происходит настоящее сплавление элементов, составляющих систему.

3. СВС-процессы с использованием механически активированных смесей

3.1. Описание процесса МАСВС

Чтобы получить ожидаемые более однородные материалы и снизить время зажигания, механически активированные смеси должны быть согласованы с традиционными процессами отжига, спекания

или СВС. Недавно E. Gaffet (CANCAM 1995) впервые предложил новый вид процесса СВС применительно к синтезу интерметаллических соединений Fe-Al и разработанный позже в сотрудничестве с F. Bernard для синтеза FeAl, FeSi₂, MoSi₂ и NbAl₃, - процесс механически активированного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС). Использование процесса механической активации (исходная порошковая смесь элементов размалывается в течение короткого времени с заданной частотой и энергией ударов) как предшественника самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) приводит также к формированию наноструктурных интерметаллических материалов FeAl, MoSi₂, NbAl₃. Более того, как оказалось, этап механической активации был необходим, во-первых, для того, чтобы модифицировать тепловые параметры фронта горения (т. е. скорость фронта горения, скорость термонагрева) для Fe-Al, Mo-Si, Nb-Al, Nb-Si, Ti-B, и, во-вторых, чтобы инициировать процесс горения в случае использования систем, имеющих низкую экзотермичность (Fe-Si или Cu-Si). Несмотря на большой потенциал, процесс МАСВС стимулирует формирование конечных наноструктурных продуктов с пористостью 40-50%.

3.2. Описание процесса МАПАСД

Несколько лет назад было обнаружено, что так называемый процесс активированного полем синтеза под давлением (ПАСД), в ходе которого влияние электрического поля используется в процессе горения наравне с приложенным давлением, позволяет производить в одну стадию плотные интерметаллические соединения хорошего качества. Впоследствии эта методика была применена для синтеза механически активированных порошковых смесей, в рамках исследования нового направления (далее называемого МАПАСД-процессом - З.А. Мунир, Ф. Шарло, Е. Гаффе, Ф. Бернارد "Одностадийный Синтез и Уплотнение нанофазовых материалов", патент США, серия 09/374.09, депонирован 13 августа 1999 г., издан под ссылкой США 6.200.515 13.03.2001).

Этот новый подход был продемонстрирован в случае одновременного синтеза и уплотнения наноматериалов в системах Fe/Al, NbAl₃ и Mo/2Si. Механически активированные порошки реагента были помещены внутрь графитовой пресс-формы, через которую пропускался электрический ток большой силы, и подвергнуты одноосному нагружению. После реакции синтеза (она длилась от 2 до 5 минут) образцы имели относительную плотность более 95%. Продуктами синтеза являлись наноструктурные целевые фазы с очень малым содержанием побочных продуктов (или их отсутствием). Этот процесс успешно

применялся, например, для изготовления нанокристаллической (от 32 до 89 нм) интерметаллической прессовки FeAl с относительной плотностью приблизительно 99%. В дополнение к этому, были разработаны другие плотные наноструктурные материалы, такие как MoSi₂ или NbAl₃. Предполагается, что этот метод откроет альтернативный путь формирования плотных материалов - путь, который позволит производить уплотнение непосредственно в процессе синтеза.

4. Эффекты механической активации

4.1. Подготовка механоактивированной исходной смеси

Процесс МАСВС состоит из короткой фазы высокоэнергетического шарового размола (т. е. механической активации) и последующей фазы самораспространяющейся реакции. Чтобы предотвратить формирование паразитных фаз в процессе МАСВС, основополагающим является контроль над всеми параметрами на этапе шарового размола, такими, например, как механически внесенная мощность и количество новых фаз, образование которых было стимулировано прямым механическим сплавлением. Действительно важно подготовить наноструктурную смесь между кристаллитами А (50 нм) и В (30 нм), с очень хорошими связями внутри микрометрических порошковых частиц (рис. 4).

Наблюдения с помощью РЭМ позволили получить электронную микрофотографию молибденового агломерата. Светлые области соответствуют частицам Мо (их размер колеблется в пределах от 5 до 100 нм) внутри более крупных порошковых зерен (их диаметры находятся в пределах от 0.6 до 0.8 мкм). Действительно, механически активированную смесь можно рассматривать как агломераты (0.2 - 200 мкм), состоящие из нанометрических кристаллитов А и В.

4.2. Влияние МА на параметры процесса СВС

Механическая активация позволяет увеличивать скорость горения в три раза (до 42 мм/с), по сравнению с классическим значением, полученным при тех же условиях зажигания. Кроме того, максимальная скорость термического разогрева, измеренная в течение процесса горения, повышается в тех случаях, когда механически активированные порошки используются как сырье (до 6800 К/с). Наконец, обработка методом высокоэнергетического шарового размола позволяет контролировать образование чистого и нанометрического α-MoSi₂ (88 нм), фиксируя микроструктуру порошка реагента. Известно также, что подобные результаты были получены и в случае синтеза Ti+2B → TiB₂

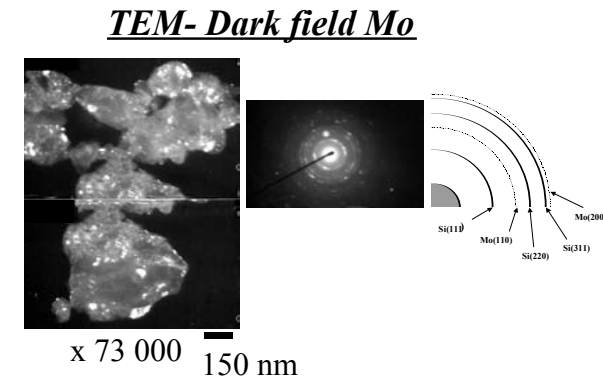


Рис. 4. Результаты РЭМ (растровой электронной микроскопии) свежеразмолотых порошковых частиц системы Mo+2Si. Картина области малых углов для Мо (110).

и $3\text{TiO}_2 + 10\text{Al} + 3\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiB}_2$, причем скорость фронта горения возрастает по мере увеличения энергии шарового размола.

Помимо этого, F. Bernard и E. Gaffet сообщили, что зажигание реакции типа СВС с использованием стадии механической активации возможно для систем Cu-Si и Fe-Si, в которых без МА вообще не наблюдается СВС-реакция. Действительно, термограммы образцов, полученных при четырех различных условиях шарового размола, показывают типичную форму процесса СВС. Показатели запрессованной в образец термодпары свидетельствуют о неожиданном и резком повышении температуры, происходящем в результате распространения экзотермической реакции. Как и предсказывалось исходя из эмпирического критерия, в условиях непродолжительного размола в случае простого смесителя Turbula или малой внесенной энергии не наблюдалось никакой волны горения. Температура зажигания приблизительно равна 180°C для всех условий шарового размола, где максимальная температура не превышает 500°C. Рентгенограмма показывает присутствие основной фазы Cu₃Si и небольшого количества оксида Cu₂O.

Кроме того, СВС-эксперименты с механически сплавленными Ni-Si порошками показали, что механическая активация необходима для того, чтобы СВС-процесс можно было осуществить при исходной комнатной температуре. Чистые или подвергавшиеся размолу лишь в те-

чение 1-2 часов порошки не взаимодействовали между собой, когда их нагревали раскаленной проволокой. Порошки зажигались очень легко, а скорость распространения волны горения была выше, чем обычная скорость СВС-процесса после нескольких часов размола.

4.3. Обсуждение

Фактически, механическая активация должна способствовать увеличению количества потенциальных участков зародышеобразования и образованию кристаллитов. Это заключение основано на моделировании, описывающем реакцию $\text{Nb}(\text{ж}) + \text{C}(\text{т}) \rightarrow \text{NbC}(\text{т})$, в которой, как сообщалось, большое количество потенциальных зародышей могло уменьшать размер зерен и ускорять волну горения. Кроме того было обнаружено, что присутствие механически сплавленного MoSi_2 (MC MoSi_2) оказывает положительное воздействие на конечную микроструктуру, т. к. MC MoSi_2 играет роль стимулятора гетерогенного зарождения кристаллов с однородным распределением внутри зерен, а также уменьшает температуру горения. В результате рост кристаллита ограничен более низкой температурой, и большое количество зерен формируется одновременно. Роль механической активации была представлена как результат взаимодействий в процессе химической реакции, но теплопроводность (K) - также важный параметр. В случае оптимального баланса между теплообразованием и теплообменом, увеличение K также ведет к ускорению движения фронта горения.

5. Заключение и перспективы на будущее

Несмотря на важные достижения в этой области исследований, механизм формирования фаз в ходе процесса механической активации все еще не достаточно ясен. Чаще всего предполагается, что процесс МА приводит к образованию целого ряда дефектов (дислокации, вакансии, границы зерен, дефекты упаковки...), которые повышают свободную энергию системы, позволяя получать метастабильные фазы. Но имеется лишь очень небольшое количество исследований, в которых дефекты, возникающие в механически сплавленных порошках, были охарактеризованы и количественно подсчитаны. В качестве предварительного исследования, влияние режима механической активации (то есть трение или прямой удар, по крайней мере, соотношение компонентов) может быть применено к анализу микроструктуры размолотых порошков. Рентгеноструктурный анализ - действительно ценная методика для характеристики размера и морфологии кристаллитов и дефектов (микродеформации, дислокация, дефекты упаковки). Действительно, шаровой размол металлов или сплавов

приводит к значительным изменениям в распределении интенсивностей на рентгенограммах и к изменению формы линий. Знание плотности дефектов упаковки и двойникования необходимо, чтобы понять поведение наноматериалов.

Были проиллюстрированы также результаты инициирования процесса горения в ходе механохимической обработки в шаровой мельнице. Большинство имеющихся в настоящее время результатов эмпирические, а объяснения - качественные. В ближайшем будущем ситуация может измениться. Постоянно увеличивается число систематических исследований, становится возможным сравнение большего числа систем. Принципы достаточно понятны, чтобы попытаться разработать реальные модели, по крайней мере, для некоторых аспектов процесса. Сравнение с реакцией СВС может быть плодотворным. Механическая активация реакций СВС позволяет определить новые пути синтеза наноматериалов, которые, возможно, продемонстрируют некоторые очень оригинальные свойства. Действительно, процесс MACBC - подходящая технология для создания плотных наноструктурных материалов. Чтобы предотвратить образование паразитных фаз в процессе MACBC, основополагающим является контроль над всеми параметрами на этапе шарового размола, такими, например, как механически вводимая мощность и количество новых фаз, образование которых стимулировано прямым механическим сплавлением. Чтобы получить наноструктурные соединения, важно подготовить наноструктурную смесь из кристаллитов исходных реагентов с очень хорошими контактами внутри микрометрических порошковых частиц.

Действительно, увеличение поверхности соприкосновения между реагентами в нанометрическом масштабе может улучшить реакцию СВС по сравнению с классическим процессом СВС. Так или иначе, дополнительные исследования *in-situ* будут необходимы, чтобы подтвердить влияние механического активирования на формирование микроструктуры или теплообмен в течение процесса горения.

Благодарность.

Авторы выражают признательность своим аспирантам, работавшим в области MACBC в течение 7 последних лет, а именно: Ф. Шарло, Х. Грасу, Х. Соуха, В. Готье, С. Пари.

Подготовили Frederic Bernard и Eric Gaffet (France)

Неоднородные материалы

СВС как метод получения материалов был предложен в то время, когда одним из главных требований к материалам была их однородность. И на начальном этапе исследований СВС-процессов обеспечению однородности продукта придавалось большое значение.

Неоднородность, как известно, бывает разная:

- кристаллическая неоднородность (разный уровень дефектности в решетке);
- микронеоднородность состава (наличие двух или нескольких компонентов материала в единице объема);
- макронеоднородность состава (распределение концентраций компонентов, характеризующих состав, по объему материала);
- неоднородность микроструктуры (распределение размеров зерен и пор по объему материала);
- неоднородность макроструктуры (наличие крупных раковин и скоплений дефектов).

Неоднородность может плавно меняться от точки к точке (в этом случае можно говорить о функционально-градиентных материалах - ФГМ), а может изменяться скачком, по существу, переходя от одного материала к другому. Примером такой неоднородности могут служить слоистые материалы или материалы с покрытием.

В общем, неоднородность материалов - проблема большая, многогранная и слабо разработанная.

В дальнейшем, в этой заметке, мы будем придерживаться следующей терминологии: под микро- и микронеоднородностью будем понимать либо неоднородность состава в единице объема (микро-), либо распределение концентрации составляющих состава по объему материала (макро-). В исследованиях СВС-процессов обращают особое внимание на микро- и микронеоднородность продуктов. Сейчас ясно, что однородность СВС-продуктов зависит от многих факторов: состава исходной системы, характера и режима горения, полноты превращения реагентов (таблица 1). Как следует из таблицы 1, получать од-

нородные СВС-продукты при горении смесей порошков нетрудно - для этого надо составить макрооднородную шихту и обеспечить полноту реагирования. В системах реагентов *пористое тело - газ* имеет место большое разнообразие режимов, и лишь некоторые из них позволяют получить однородный продукт. Современная теория фильтрационного горения позволяет правильно ориентироваться в результатах экспериментальных исследований и находить эффективные методы управления однородностью.

Одним из наиболее широко распространенных приемов, предложенным в первых экспериментах по горению металлических образцов в азоте, является разбавление шихты конечным продуктом.

Используя этот прием, мы понижаем температуру и скорость горения. Такое "смягчение" режима горения улучшает фильтрационный подвод газообразного реагента к зоне реакции и тем самым обеспе-

Таблица 1

К вопросу об однородности СВС-продуктов

Тип системы	Характер распространения волны	Полнота превращения	Продукт
Макрооднородная смесь порошков	Стационарный или нестационарный (автоколебательный, спиновый и пр.)	Догорание обеспечено	Макро- и микрооднородный
		Недогорание	Макрооднородный, микронеоднородный
Твердый пористый реагент + газообразный реагент	Послойный, стационарный	Догорание обеспечено	Макро- и микрооднородный
		Недогорание	Макрооднородный, микронеоднородный
	Поверхностный	Догорание обеспечено	Макро- и микрооднородный
		Недогорание	Макро- и микронеоднородный
	Послойный нестационарный с одномерной фильтрацией	Недогорание	Макро- и микронеоднородный
			Макро- и микронеоднородный
Послойный стационарный с продувкой	Догорание обеспечено	Макро- и микрооднородный	

чивает полноту реакции и однородность продукта. Существуют и другие, более сложные приемы управления синтезом: механическая обработка шихты, воздействие физических полей (гравитационных, электрических и др.). Используя различные приемы, исследователи старались обеспечить однородность СВС-продуктов.

Однако в последнее время возникли более интересные задачи, с прямо противоположной целью - не бороться с неоднородностью, а наоборот, использовать ее, получая неоднородные продукты с заданной структурой неоднородности. В первую очередь к ним относятся так называемые функционально-градиентные материалы (ФГМ). Это, как уже отмечалось, такие материалы, у которых состав распределен в объеме по заданному закону. Как оказалось, у ФГМ физические характеристики и эксплуатационные свойства могут быть лучше, чем у однородных такого же среднего состава. Примеров ФГМ сейчас можно привести много. Например, твердосплавные пластины - твердые у поверхности и прочные внутри. Это пластины, у которых внешние слои обеднены, а внутренние обогащены металлической связкой. Они проявляют лучшие режущие свойства по сравнению с однородными пластинами. Градиентные пластины такого типа (они получили название СИГМА) обладают высокой ударной вязкостью и могут использоваться в качестве брони. Изделия с градиентной пористостью служат в качестве фильтров для тонкой очистки жидкостей и газов и т. д.

К неоднородным материалам относят также материалы с покрытиями: многослойные материалы, материалы с крупнодисперсными наполнителями (в т. ч. и композиционные). Композитные порошки, состоящие, например, из тугоплавкого соединения и металла-связующего, также относят к неоднородным материалам.

Как получают неоднородные материалы с помощью СВС? Да так же, как и однородные - используются те же приемы, те же установки. Все технологические типы, согласно известной классификации, используются и для синтеза неоднородных материалов:

ТГ-1 (химический синтез) - неоднородные порошки.

ТГ-2 (СВС-спекание) - спеченные неоднородные.

ТГ-3 (силовое СВС-компактирование) - компактированные неоднородные материалы.

ТГ-4 (наличие высокотемпературных СВС-расплавов) - литые неоднородные материалы.

ТГ-5 (СВС-сварка) - неразъемное соединение разных материалов.

ТГ-6 (технология газотранспортных СВС-покрытий) - детали с тонким покрытием.

Некоторые примеры приведены в таблице 2. Интересно подчерк-

нуть, что могут реализоваться разные приемы, противоположные по своему смыслу, а именно:

- неоднородность можно создать в шихте и сохранить ее в процессе горения;
- можно использовать макрооднородную шихту и создать неоднородность в процессе горения.

Проблема неоднородных материалов имеет относительно короткую историю, и многое остается пока неясным. Есть много вопросов, которые следует разбить на три группы.

Первая группа:

Какие неоднородные материалы надо создавать, чтобы решить ту или иную практическую задачу? Надо ли стремиться к чисто градиентному составу или можно ограничиться слоистым составом?

Таблица 2

Некоторые приемы получения неоднородных материалов

Тип системы	Тип процесса	Основной эффект	Продукт
Макрооднородная смесь реагентов и металлической связки	Твердопламенный СВС	Смачивание продукта горения расплавом металлической связки	Твердый сплав
Микронеоднородная шихта с крупными включениями	Твердопламенный СВС	Взаимодействие продукта горения с включениями	Макрокомпозит
Многослойная шихта	Твердопламенный СВС	Сохранение слоев	Многослойный продукт
Двухслойная шихта с легкоплавким компонентом	Твердопламенный СВС с расплавлением инертного слоя	Пропитка пористого продукта горения инертным расплавом	Материал с градиентным расположением металла-связки
Макрооднородная шихта, образующая неоднородный расплав	Жидкопламенный СВС с образованием неоднородного расплава	Гравитационное фазоразделение в продуктах горения	Градиентные или двухслойные продукты в зависимости от полноты фазоразделения

Или иначе, какие допустимы толщины слоев, чтобы материал можно было считать градиентным? Как определять связи между свойствами и градиентностью материала? Известны ли постановки оптимальных задач?

Ответы на эти вопросы (и другие из этой серии) необходимы, чтобы корректно ставить задачи перед синтетиками и технологами.

Вторая группа:

Как надо подходить к решению поставленной задачи? Какой способ СВС надо выбрать? Как управлять процессом в рамках выбранного способа, чтобы получить оптимальный результат?

Очевидно, что ответы на эти вопросы нужны для того, чтобы выбрать оптимальный (или, точнее, наиболее подходящий) вариант решения поставленной задачи и понять, какие параметры следует зафиксировать. Это непростая задача, т. к. механизм процесса изучен слабо. Это относится к пропитке пористых продуктов расплавом, к динамике фазоразделения, взаимодействию продуктов горения с наполнителями, к вопросам диффузии в порошковых средах и пр.

Ответы на вышеназванные вопросы нужны синтетикам и технологам, чтобы правильно решить поставленную задачу.

Третья группа:

Какие технические задачи надо решить с помощью неоднородных материалов? В каких областях техники они незаменимы? Какова эффективность неоднородных материалов? Смогут ли эффективность окупить затраты на их создание?

Ответы на эти вопросы нужны для технико-экономического обоснования работ в этом направлении.

Из сформулированных вопросов ясно, чем надо заниматься, чтобы развивать проблему СВС в направлении неоднородных материалов. Нужны целенаправленные исследования по макрокинетике и газодинамике высокотемпературных процессов (диффузия, пропитка, взаимодействие компонентов), по теории связи *структура-свойства*, по технико-экономической эффективности, по техническим потребностям отраслей промышленности и конъюнктуре рынка.

Исследовательские потребности этой области СВС и материаловедения велики.

Подготовил А.Г. Мержанов

СВС - перспективный метод получения функционально-градиентных материалов

Под функционально-градиентными материалами (ФГМ) понимают композиции с переменной по объему структурой, контролируемым профилем распределения одного или нескольких элементов, имеющие благодаря этому уникальные служебные характеристики, не присущие однородным материалам.

К градиентным материалам сегодня относят:

- объемные слоистые материалы и покрытия с переменным химическим и/или фазовым составом;
- объемные материалы с плавно меняющейся концентрацией компонентов, т. е. с отсутствием резкой границы раздела между областями с различными свойствами;
- объемные материалы и покрытия, однородные по химическому составу, но с изменяющейся макро- или микроструктурой;
- анизотропные наноструктурные тонкие пленки.

В современном материаловедении разработаны различные методы получения ФГМ. К ним относятся порошковая металлургия, прокатка, CVD, PVD, газотермическое напыление, электрохимия, направленная кристаллизация, сварка, пайка. Большую популярность в проблеме получения ФГМ приобрел в последние годы метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в том числе в сочетании с различными видами воздействия на продукты синтеза.

Исследования по получению твердосплавных ФГМ, начатые в 80-х годах, показали, что эффективность СВС основана на его главной особенности - быстром разогреве вещества с образованием конечного продукта. Первоначально ФГМ получали главным образом по технологии силового СВС-компактирования. При этом шихтовая заготовка составлялась из двух и более порошковых слоев различного химического состава. При двухслойной загрузке один слой представлял собой реакционную экзотермическую смесь, а второй - состоял из чистого металла или сплава с низкой температурой плавления. Вид кон-

центрационных профилей по толщине пластин зависит от массового соотношения слоев, их химического состава и режимов проведения процесса. Были синтезированы ФГМ с разнообразным концентрационным профилем распределения металла-связки по толщине твердосплавной пластины. Материалы с симметричным профилем получили название СИГМА-1, а с несимметричным профилем - СИГМА-2. Сплавы марки СИГМА оказались чрезвычайно стойкими к воздействию ударно-волновых нагрузок, что и предопределило их практическое применение в качестве бронепластин для защиты человека и транспортных средств от поражения. Для получения стойких к удару ФГМ с относительно низким удельным весом также используется метод ГИП, при котором низко экзотермическая смесь нагревается до самовоспламенения, происходит синтез в режиме теплового взрыва, а продукты синтеза, находящиеся в вязкопластическом состоянии, подвергаются деформированию.

Большой интерес для дальнейших исследований представляет сочетание технологии СВС-компактирования с пайкой. В этом случае продукты горения основного слоя припаяются к металлической пластине через промежуточный слабо экзотермический слой, играющий роль припоя. При СВС-компактировании происходит прочное соединение металлического и твердосплавного слоев, благодаря образованию переходной градиентной зоны толщиной в несколько сотен микрон.

Беспористые твердосплавные и интерметаллидные слоистые ФГМ в виде полос и лент могут быть также получены по технологиям СВС-прокатки в вакууме и взрывного (ударно-волнового) СВС-компактирования. В последнем случае не требуется сложного оборудования, поскольку его заменяет взрывчатое вещество, позволяющее создавать в продуктах синтеза рекордно высокие давления (сотни килобар).

Одним из перспективных направлений исследований в области синтеза ФГМ является СВС объемных алмазодержащих ФГМ и покрытий с переменной концентрацией алмаза и/или металла-связки и/или керамической составляющей. При синтезе алмазного инструмента ФГМ-подход позволяет решить одновременно три задачи:

1. Уменьшить время пребывания алмаза в волне горения за счет увеличения скорости горения смеси по сравнению с гомогенным вариантом.

2. Повысить предельную концентрацию алмаза, т. к. после инициирования реакции горения слой, не содержащий алмаз, играет роль "химической печки", а выделяющееся при этом тепло расходуется на прогрев, инициирование химической реакции и спекание алмазодержащего слоя.

3. Существенно снизить расход дорогостоящего алмазного сырья при получении крупногабаритного алмазного инструмента.

По технологиям СВС-спекания и силового СВС-компактирования получен целый ряд новых алмазодержащих ФГМ с керамической, металлической и композиционной связками на основе (Ti, Mo)C, TiC, NiAl, TiAl, CuAl, TiB, Ti₅Si₃, TiB₂, SiC, Ti₃SiC₂, WC-Co, TiC+TiAl, TiB₂+Si и др. Разработаны и внедрены технологии производства различного алмазного инструмента из ФГМ: отрезные сегментные круги и сверла; шлифовальные головки; планшайбы; правящие карандаши; хонинговальные бруски; волокна (рис. 1-2). В качестве примера, демонстрирующего возможности метода СВС, можно упомянуть материал со ступенчатым распределением алмаза в металллокерамической связке типа WC-10% вес. Co (рис. 3). Он был получен с использованием СВС-псевдоизостатического прессования в индукционном поле. При этом предварительный подогрев шихты в индукционном поле позволяет осуществлять процесс горения в низкоэкзотермических смесях.



Рис.1. Алмазный инструмент из ФГМ производства НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН

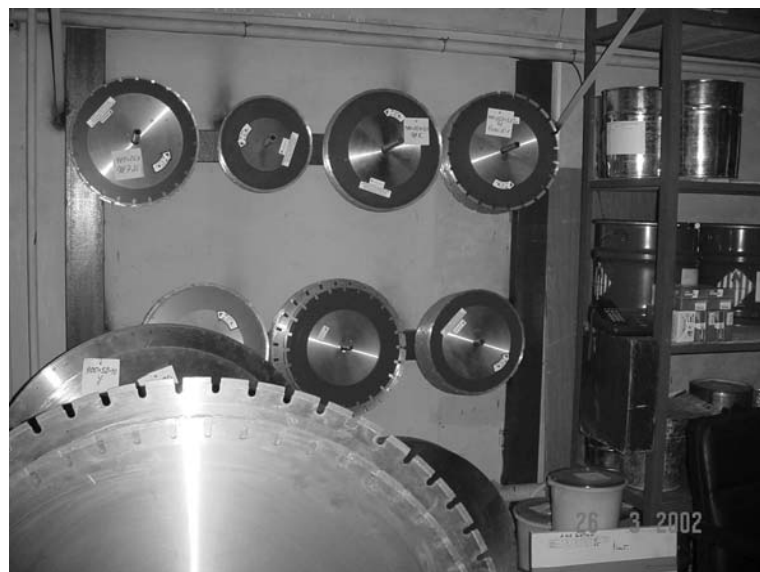


Рис. 2. Алмазные отрезные круги производства ЗАО "Фирма Кермет" (г. Москва) с сегментами из ФГМ

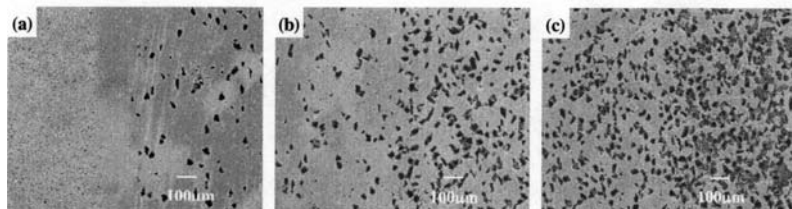


Рис. 3. Микроструктура пятислоенного алмазосодержащего ФГМ WC-10 % Co/WC-10 % Co + 10 об.% алмаза/WC-10 % Co + 30 об.% алмаза/WC-10 % Co + 50 об. % алмаза, приготовленного методом СВС- компактирования в индукционном поле, при соотношении объемов слоев 3/1/1/1.
 а) граница раздела слоев WC-10 % Co/WC-10 % Co + 10 об.% алмаза
 б) граница раздела слоев WC-10 % Co + 10 об.% алмаза/ WC-10 % Co + 30 об.% алмаза
 в) граница раздела слоев WC-10 % Co + 30 об.% алмаза/WC-10 % Co + 50 об.% алмаза

Процесс горения реализуется после быстрого разогрева смеси, например вольфрама с углеродом и кобальтом. Данный подход позволяет получать функциональные градиентные материалы состава (связка + 50 объемных % алмаза) / (связка + 30 объемных % алмаза) / (связка + 10 объемных % алмаза) / (WC-Co). С целью минимизации остаточных внутренних напряжений в продуктах синтеза по специальной программе проводится расчет, позволяющий найти оптимальное количество слоев алмазосодержащего ФГМ. Продолжительность процесса синтеза с одновременным уплотнением продуктов составляет несколько минут. Алмаз, смешанный с реагентом, не принимает участие в химической реакции, оставаясь в волне горения инертным компонентом. Для предотвращения графитизации алмаза максимальная температура горения поддерживается, как правило, на уровне 1800 К.

Сочетание технологий СВС и CVD оказалось весьма полезным для получения ФГМ с переменной по толщине концентрацией алмаза от 0 до 100%. Осаждение и рост поликристаллической алмазной пленки из газовой фазы в этом случае осуществляется на слой ФГМ-подложки с наибольшей концентрацией алмаза (рис. 4). Данная гибридная технология открывает уникальные возможности синтеза адгезионно прочных алмазных пленок толщиной не менее 50 мкм.

Важное значение имеет ФГМ-подход при производстве композиционных мишеней-катодов для ионно-плазменного и ионно-лучевого

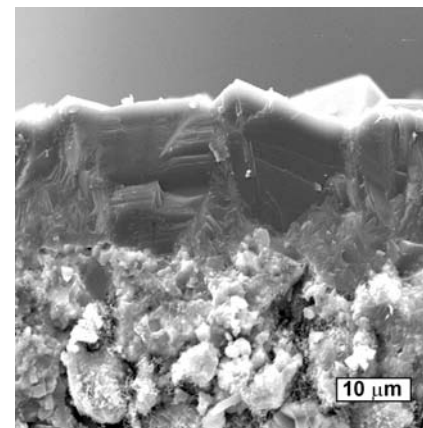


Рис. 4. Микроструктура ФГМ с поликристаллической алмазной пленкой, осажденной из газовой фазы, на СВС-алмазосодержащей пластине

распыления. В ряде работ показана перспектива применения метода СВС для получения многослойных функционально-градиентных мишеней (рис. 5). Основная задача применения дополнительных слоев - повышение ударной вязкости и термостойкости (стойкость к термоциклированию) композиционной мишени в целом, что позволяет многократно использовать ее в установках высокой мощности распыления. Выбор состава слоев для синтеза композиционной мишени обусловлен особенностями процесса распыления. Дело в том, что мишень перед распылением устанавливается (механически или пайкой) на водоохлаждаемый медный катод. Поэтому к материалу мишени предъявляются также требования высокой тепло- и электропроводности, термостойкости, высокой химической чистоты. При выполнении данных требований, мишень может выдерживать без разрушения многократные циклы нагружения. В этой связи в качестве материала третьего слоя, контактирующего с медным катодом, часто выбирают композицию, сочетающую в себе медь с одним из компонентов мишени, например, TiB_2 -Cu. Содержание меди в этом случае должно быть достаточным для существенного увеличения тепло- и электропроводности и не должно превышать предельную концентрацию, выше которой горения не происходит. В тоже время наличие меди в третьем слое ведет к заметному росту коэффициента термического расширения по сравнению с к.т.р. рабочего (распыляемого) слоя. Это может повлечь за собой расслоение из-за высоких внутренних напряжений на границе раздела слоев, как при получении мишени, так и при ее эксплуатации. Для снижения внутренних напряжений обычно используется второй, демпфирующий слой, представляющий собой смесь меди с материалом рабочего слоя. Поэтому получение в режиме горения качественных многослойных функционально-градиентных мишеней с рабочим слоем заданного состава путем оптимизации состава всех промежуточных слоев и технологических параметров силового СВС-компактирования, а также исследование структуры и свойств компактных продуктов синтеза является ключевой задачей.

Важное значение может также иметь разработка метода терморелеакционного электроискрового упрочнения (ТРЭУ), сочетающего в себе электроискровое легирование (ЭИЛ) с экзотермической химической реакцией в межэлектродном искровом промежутке (рис. 6). Такой прием расширяет представления о градиентных материалах и возможных областях их применения. С помощью метода ТРЭУ могут быть синтезированы различные покрытия. К основным преимуществам метода ТРЭУ перед известным ЭИЛ сегодня можно отнести следующее: заметное снижение энергопотребления; повышение толщид-

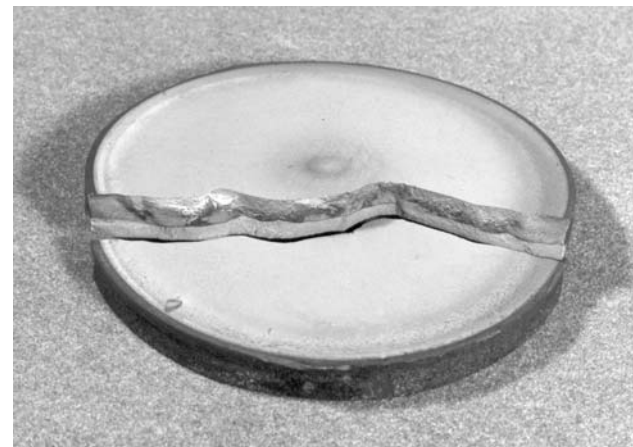


Рис. 5. Общий вид градиентной мишени с рабочим слоем $TiN-TiB_2$, изготовленной в НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН



Рис. 6. Механизированный вариант упрочнения поверхности прокатного вала методом ТРЭУ на участке НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН



Рис. 7. Градиентная труба, изготовленная в ИСМАН по технологии центробежного СВС-литья.

ны и качества покрытий; возможность осаждения алмазосодержащих функциональных покрытий.

Реализация технологий центробежного литья и наплавки неизбежно ведет к формированию градиентных и слоистых материалов (рис. 7). При этом ФГМ может формироваться как в масштабе макроструктуры материала, например в результате полного или частичного фазоразделения, так и на уровне микроструктуры, при определенном градиенте концентрации элементов в переходной зоне *подложка-покрытие*. Возможности метода СВС далеко не ограничиваются получением порошков и изделий из компактных и литых материалов. В последнее время большой интерес проявляется к пористым проницаемым материалам с контролируемым размером и градиентом распределения пор по объему материала. Известные разработки промышленных и бытовых фильтров подтвердили высокую эффективность пористых градиентных СВС-материалов по степени очистки питьевой воды от вредных примесей.

С учетом вышесказанного к перспективным, стратегически важным направлениям исследований в области СВС функционально-градиентных материалов можно отнести следующие:

1. СВС композиционных ФГМ с низкой и средней плотностью, повышенными значениями твердости (HV более 15 ГПа), трещиностойкости (K_{1C} более 15 МПа·м^{1/2}) и прочности на изгиб (более 800 МПа) рабочего слоя, стойких к ударно-волновым нагрузкам:

1.1. Силовое СВС-компактирование (изостатическое прессование, ГИП, динамическое прессование) ФГМ-пластин с рабочим слоем из твердых керамических композиций на основе соединений SiC, B₄C, TiC, TiB₂, Al₂O₃, Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂, TiN.

1.2. СВС-прокатка ФГМ-полос и лент.

1.3. СВС-литье и наплавка.

2. Силовое СВС-компактирование (изостатическое прессование, ГИП) композиционных мишеней - катодов для электронно-ионно-плазменных и ионно-лучевых технологий (в т. ч. магнетронное распыление и катодное испарение) нанесения тонкопленочных покрытий различного целевого назначения.

3. Получение алмазосодержащих многослойных материалов и покрытий с заданным концентрационным профилем распределения алмазных зерен (от 0 до 100%) по толщине изделий:

3.1. Реакционное спекание в режиме теплового взрыва алмазного инструмента (сегменты для отрезных сегментных кругов и сверл, отрезные круги с непрерывной кромкой, шлифовальные головки, хонинговальные бруски, планшайбы, правящие карандаши, волокна).

3.2. Силовое СВС-компактирование (изостатическое прессование, ГИП, динамическое прессование, в т. ч. энергией взрыва, гидростатическое прессование в индукционном поле при использовании низкоэкзотермических смесей) заготовок для алмазного инструмента (вставки для буровых коронок, подложки для последующего газофазного осаждения толстых алмазных покрытий, планшайбы и правящие карандаши на керамической связке).

3.3. Термореакционное электроискровое осаждение (метод ТРЭУ) алмазосодержащих покрытий на подложки из различных материалов, в том числе на цилиндрические поверхности в механизированном варианте.

4. СВС-пайка ФГМ (соединения типа *металл-керамика*, *металл - твердый сплав*, *твердый сплав - керамика*) инструментального назначения (молотовые, вырубные, изотермические штампы, прессформы, фильеры, волокна).

5. СВС-сварка для получения ФГМ из неразъемных трудосвариваемых соединений, таких как *сталь-сталь*, *графит-графит*, *графит-керамика*, *графит-металл*, *вольфрам - нержавеющая сталь* и др. При этом прочность сварного соединения во многом определяется не

только составом, но распределением элементов сварного шва.

6. Получение ФГМ-покрытий различного целевого назначения (жаростойкие, износостойкие, коррозионностойкие) с помощью метода ТРЭУ на подложки из нержавеющей и быстрорежущих сталей, никелевых и титановых сплавов, графита и керамики.

7. СВС-спекание пористых проницаемых ФГМ с переменным и контролируемым по объему изделий размером пор и /или пористостью.

8. Центробежное СВС-литье многослойных и градиентных труб, а также наплавка керамических и металлокерамических материалов на внутреннюю поверхность металлических труб.

9. Фильтрационный синтез в режиме поверхностного горения ФГМ типа *металл/керамика*, *неметалл/керамика* с управляемым концентрационным профилем распределения связанного газообразного реагента (переменной стехиометрией) по толщине или радиусу изделия. Данное технологическое направление заслуживает внимания и найдет практическое применение в качестве эффективного способа получения градиентных труб и пластин из материалов типа *нитрид металла/металл* (например TiN/Ti, ZrN/Zr, AlN/Al и др. при осуществлении фильтрационного горения путем продувки газообразного реагента в направлении распространения волны горения).

Подготовил Е.А. Левашов

СВС-интерметаллиды - источник и основа нового поколения функциональных материалов

Способность создавать материалы и пользоваться ими являются решающими факторами развития человечества. Поэтому основной целью материаловедения является создание и изучение разнообразных материалов, необходимых для развития общества.

Значительный прогресс в разработке новых материалов связан с интерметаллидами, в частности, соединениями металлических элементов. Систематическая работа исследователей, начиная с Н.С. Курнакова, Г. Таммана и др., по построению диаграмм состояния привела к открытию большого числа интерметаллических соединений, которые являются огромным источником разнообразных функциональных материалов, необходимых для развития современной цивилизации. Среди них соединения с температурами плавления выше 2300 К, сверхпроводники, фазы, обладающие высокой прочностью и жаростойкостью, сверхэластичные материалы с эффектом памяти формы. Ряд интерметаллидов служат в качестве упрочняющей фазы промышленных железных, никелевых, титановых и других сплавов.

Свойства интерметаллических соединений определяются химическим составом и кристаллической структурой. К сожалению, из знания химического состава невозможно предсказать структуру даже двойных интерметаллидов. Это связано, в первую очередь, с тем, что энергия связи между атомами, определяющая устойчивость кристаллической структуры, составляет очень малую долю от полной энергии кристалла, которая обычно рассчитывается. Попытка реализовать методы энергетической кристаллохимии, в основе которых лежит метод минимизации энергии межатомных взаимодействий при изменении атомной конфигурации приводит к серьезным трудностям, которые пока не удается преодолеть.

Следует отметить также, что, проведя все необходимые расчеты,

можно получить информацию об интерметаллиде только как о веществе. Однако вещество - это еще не материал, и его, используя различные виды обработок, необходимо превратить в материал целевого назначения. Поэтому для создания интерметаллидов и материалов на их основе необходим процесс, в котором глубокие научные исследования тесно связаны с технологическими разработками.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), или синтез в режимах горения и теплового взрыва, основой которого являются теория горения и структурная макрокинетика, позволяет провести быстрый поиск и изучение нового поколения функциональных материалов, в том числе на основе интерметаллических соединений. С момента зарождения этого научного направления наблюдается гармоничное развитие теории, эксперимента и СВС-технологий, что позволяет не только объяснять полученные экспериментальные результаты, но и успешно создавать новые материалы и процессы их получения.

Накопленный в Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН и Сибирском физико-техническом институте опыт разработки сплавов на основе интерметаллидов для техники и медицины показывает, что использование СВС в несколько раз сокращает сроки создания сплавов с заданными свойствами.

Необходимо отметить, что методы горения позволяют построить высокотемпературную часть диаграммы состояния (кривую ликвидуса), ограниченную концентрационными пределами горения. Возможность построения кривой ликвидуса для систем с высокоэнергетическими компонентами непосредственно вытекает из существования для систем с интерметаллидами на диаграмме состояния режима химического превращения конечных продуктов в волне горения (элементарная модель 2-го рода). Использование методов горения дает возможность за короткое время на простом оборудовании без существенных энергозатрат получить информацию о высокотемпературной части диаграммы состояния и обнаружить составы с конгруэнтной точкой плавления, соответствующие интерметаллическим соединениям. Такая методика особенно важна при поиске новых соединений в системах с компонентами, имеющими очень высокие температуры плавления.

Можно выделить некоторые перспективные направления разработки материалов на основе СВС-интерметаллических соединений.

Конструкционные материалы на основе СВС-интерметаллидов (NiAl, Ni₃Al, Fe₃Al, TiAl, Ti₃Al, CrAl, Zr₃Al, сплавы и композиты на их основе)

При разработке конструкционных материалов одним из основных условий является оптимальное сочетание пластичности и прочности. Известно, что пластическая деформация металлических материалов связана с их деформационным упрочнением. При этом чем выше степень деформации, тем прочнее материал, но ниже ресурс пластичности. При образовании в сплавах высокопрочных состояний происходит срыв пластических свойств и катастрофическое разрушение.

Недавно было показано, что после воздействия интенсивной пластической деформации в условиях высоких давлений (равноканальное упрочнение) металлы и сплавы, в том числе интерметаллиды, качественно меняют механическое поведение и проявляют как высокую прочность, так и значительную пластичность. Обнаруженный парадокс интенсивной пластической деформации обусловлен формированием в материалах наноструктур и изменением механизмов деформации, активное участие в которой принимает проскальзывание на границах структурных элементов. Этот результат соответствует прогнозу, сделанному еще в 1966 г., согласно которому, с уменьшением размера зерна в однофазном моноалюминиде никеля (NiAl) переход из хрупкого состояния в пластичное при комнатной температуре должен наблюдаться при достижении величины зерна меньше микрона.

Таким образом, однофазные интерметаллиды способны в наноструктурном состоянии обладать высокими прочностью, пластичностью и сопротивлением усталости, что делает эти фазы основой для разработки нового поколения конструкционных материалов.

В связи с этим весьма перспективным является сохранение или получение наноструктурных состояний в процессе СВС интерметаллических соединений. Для этой цели можно использовать:

- механическую активацию в высокоэнергетических аппаратах, создающую наноструктурные состояния в смеси реагентов, с последующим СВС;
- механическую активацию в высокоэнергетических аппаратах с последующим СВС в электрических полях или в режиме электротеплового взрыва;
- интенсивную пластическую деформацию (равноканальное упрочнение) интерметаллических соединений, полученных методом СВС;
- СВС в высоконапряженных механоактиваторах или силовое СВС-компактирование с режимом охлаждением полученного продукта.

Сохранение в процессе СВС наноструктурных состояний, полученных в результате механической активации в высокоэнергетических аппаратах, например планетарных мельницах, в ряде случаев не составляет труда. Известно, что при использовании смесей наноструктурных или ультрадисперсных порошков или агломератов (слоистых композитов, полученных механической активацией) можно провести СВС в режиме твердопламенного горения, при этом исходные вещества, промежуточные и конечные продукты находятся в твердом состоянии, а степень превращения максимальна. Учитывая, что скорость такого процесса достаточно велика, наноструктурные состояния продукта СВС сохраняются при его естественном охлаждении до комнатной температуры.

Более сложной задачей является сохранение наноструктурных состояний при СВС в присутствии жидкой фазы. В этом случае в зоне реакции образуется жидкая фаза, которая интенсивно реагирует с твердой. Это взаимодействие в основном локализовано в пределах отдельных слоев в многослойном композите и после прохождения фронта горения в слоях возможна быстрая кристаллизация, которой способствует большое число центров кристаллизации (частицы оксидов и новых фаз). В результате в конечных продуктах СВС формируется нано- или ультрадисперсная структура, на что указывает значительное уширение рентгеновских рефлексов. В настоящее время эта проблема представляет большой интерес для исследователей, занятых созданием подобных структур в различных материалах.

Сверхэластичные материалы с памятью формы на основе СВС-интерметаллидов в медицине и технике

Проблема создания функциональных неорганических материалов и конструкций для лечения различных заболеваний и травм тесно связана с биомеханикой и биоматериаловедением, изучающими механическое поведение биологических и неорганических объектов, их структуру и физико-механические свойства.

Ткани живого организма представляют собой биополимеры, при этом костная ткань - это полимерный композитный армированный материал, механические свойства которого изменяются от места к месту.

Все ткани организма обнаруживают свойства вязкоупругости и вязкопластичности: релаксацию при постоянной деформации, гистерезис при циклическом нагружении и разгрузке, ползучесть при постоянном напряжении. При этом органическая составляющая костной ткани обладает высокой эластичностью и выраженным эффектом памяти формы.

Встает вопрос: можно ли создать систему на основе неорганических материалов, механическое поведение которой подобно биологической системе, в которую она помещена и деформируется.

Эта проблема была частично решена в связи с созданием и исследованием плотных и пористых функциональных сверхупругих материалов и конструкций с памятью формы на основе интерметаллического соединения моноклида титана, полученного методом СВС. Эти материалы по своему механическому поведению подобны тканям организма и, следовательно, подчиняются принципу биомеханического соответствия (биомеханическая совместимость). Вблизи их поверхности возможен контактный остеогенез, а в пористых матрицах из СВС-никлида титана легко прорастают живые ткани.

В связи с этим важной задачей является создание в материале в процессе СВС заданной пористости и распределения пор по размерам, для чего необходимо детальное описание высокотемпературного взаимодействия компонентов с учетом их плавления, растворения, растекания жидкой фазы и особенно испарения реагентов и возгонки примесей. Учитывая, что на границе раздела *костная ткань - металл (сплав)* обычно образуются белковые структуры и мягкие ткани, прочность связи на межфазной поверхности недостаточна, так как она определяется в основном механическим зацеплением растущей кости за извилины поверхности материала. Поэтому перспективным направлением является создание методом СВС нового класса функциональных композитов, в которых одной фазой является поверхностно-активная биокерамика, способная химически связываться с костной тканью, а другой - сверхэластичный сплав на основе никлида титана с термоупругим мартенситным превращением. Такие керамико-металлические материалы сочетают в себе способность срастаться с костью и механическое поведение, подобное тканям организма.

Большой интерес представляет также поиск интерметаллических соединений, у которых магнитное превращение лежит в области температур существования термоупругого мартенситного превращения. Это позволит создать устройства, в которых воздействие магнитного поля управляет эффектом формовосстановления, и наоборот.

Методом СВС с применением силового компактирования или обработки конечного продукта давлением можно получать наиболее перспективные для техники материалы на основе моноклида титана и медных сплавов с заданными механическими свойствами и параметрами формовосстановления. Оценки показывают, что исключение плавки и использование вместо нее СВС снижает энергетические затраты, сокращает расходы на сложное оборудование и высвобождает рабочую силу. Од-

нако для широкого использования этого способа необходимо существенно снизить стоимость исходного сырья (порошков металлов), которые значительно дороже применяемого при плавке этих сплавов.

Металловодородные системы на основе интерметаллических соединений

Водород представляет большой интерес для человеческого общества как будущий источник энергии, неспособный загрязнять окружающую среду. Для его использования в технике необходимы новые безопасные и экономичные способы хранения и транспортировки. Одним из наиболее перспективных способов является применение интерметаллических соединений, способных поглощать и выделять водород. К таким материалам предъявляются следующие требования:

- они должны сохранять эту способность в условиях многократного циклического процесса поглощения и выделения водорода;

- технология их производства должна быть экономичной, а сами материалы - дешевыми. В настоящее время этим требованиям в той или иной мере соответствуют интерметаллические соединения LaNi_5 , FeTi , Mg_2Ni , которые обладают достаточно высокой водородной емкостью.

При исследовании этих материалов обнаружены следующие недостатки. Соединение LaNi_5 выделяет водород при нормальной температуре и низком давлении, но является дорогим из-за высокой стоимости лантана, запасы которого на Земле ограничены. Соединение Mg_2Ni стоит недорого и поглощает большое количество водорода, но выделяет его только при температуре выше 250°C и плохо активируется. Соединение FeTi наиболее дешевое и может использоваться многократно, но требует длительного активирования при высоких температурах и давлениях, так как реакция с газообразным водородом протекает медленно. Известно, что механическая активация в высокоэнергетических аппаратах (планетарных шаровых мельницах) позволяет исключить процесс предварительной активации или существенно его упростить. Так, механическая обработка соединений FeTi и Mg_2Ni , в результате которой образуется наноструктура, полностью исключает предварительную активацию, а их легирование небольшими добавками палладия позволяет проводить гидрирование с высокими скоростями при комнатной температуре вообще без активации. Однако применение этих материалов не решает проблему полностью, так как не ясно, способны ли наноструктурные состояния сохраняться в процессе длительного циклического процесса гидрирования - дегидрирования.

Поэтому весьма перспективным направлением работ является ис-

пользование процесса СВС в сочетании с механической активацией для поиска новых интерметаллических соединений, в том числе с наноструктурой, способных многократно поглощать и выделять водород.

Интерметаллические материалы с высокими каталитическими и сорбционными свойствами

Возможность получения методом СВС материалов с неравновесной структурой, обусловленной экстремальными условиями волны синтеза из-за высоких температур и градиентов температур, открывает широкие возможности в создании материалов на основе интерметаллидов с повышенными сорбционными и каталитическими свойствами. Так, полученный из СВС-алюминидов никеля никелевый катализатор Ренея при гидрировании гексена-1 (25°C , 1 атм) имеет активность в 2-4 раза превышающую активность Ni_{Re} из алюминидов никеля, полученных сплавлением. Также высокие каталитические свойства в процессе синтеза аммиака наблюдаются на катализаторе, полученном из СВС-алюминидов железа. Известно также, что высокими сорбционными (газопоглотительными) свойствами отличаются алюминиды циркония (геттер "Циаль", геттер St-101). Созданный методом СВС газопоглотитель также обладает высокими сорбционными свойствами, проявляя их в диапазоне температур $200\text{-}600^\circ\text{C}$, где эффективность "Циалья" еще низка, так как его рабочая температура $700\text{-}900^\circ\text{C}$. Температуры $200\text{-}600^\circ\text{C}$ - это диапазон рабочих температур ламп накаливания специального назначения (рудничных, железнодорожных, самолетных и др.), поэтому использование в лампах накаливания геттера Zr-Al (СВС) позволяет увеличить срок их службы.

Кроме того, сорбенты на основе металлов (Cu, Fe) и их соединений оказываются очень эффективным средством для очистки сбросных газов в различных технологических производствах, содержащих вредные вещества (селен, фтор и др.), выброс которых в атмосферу жестко регламентируется экологическими требованиями. Поэтому работы в этом направлении, связанные с синтезом различных интерметаллидов методом СВС, в том числе в режиме теплового взрыва с предварительной механической активацией, открывают большие возможности для получения широкого спектра высокоэффективных сорбентов, геттеров, катализаторов на основе СВС-интерметаллидов.

Пиротехнические металлические системы безгазового горения

Отсутствие зависимости скорости горения от давления в широком диапазоне его значений, которым характеризуется горение гетерогенных металлических систем, образующих интерметаллиды, сразу же

выдвинуло их в разряд перспективных пиротехнических систем с высокой надежностью. Созданные на основе бинарных металлических систем пиротехнические элементы различного назначения (пирофьюзы) находят широкое применение в различных отраслях - в артиллерии, ракетно-космической технике и др. Они могут использоваться в качестве средств размыкания цепей, средств стадийного разделения, средств точной задержки времени, средств зажигания (электрического воспламенения).

Такие пиротехнические материалы являются высокотехнологичными и легко превращаются в изделия требуемого назначения из проволок, фольг. В форме фольги они могут использоваться как диафрагмы и перегородки для петард и выпускных отверстий. Материалы безопасны и надежны в обращении, так как нечувствительны к ударам, вибрациям и трению. Они инициируются небольшим количеством тепла, а температуры и скорости горения достигают 2800°C и 100 см/с (пирофьюз Pd-Al) соответственно. Широкий диапазон изменения скоростей и температур в бинарных металлических системах создают предпосылки для их широкого применения и в космических технологиях, где требуются системы безгазового горения.

Однако особые условия применения и используемые размеры пиротехнических элементов (~ 100 мкм) требуют более полного теоретического и экспериментального исследования процессов устойчивого горения таких изделий и механизма реагирования в них с целью повышения их надежности и стабильности.

Рассмотренные направления являются только частью исследований, направленных на поиск новых функциональных материалов нового поколения на основе СВС-интерметаллидов. Хорошо разработанная теория горения и огромное разнообразие экспериментальных данных по структурной макрокинетике различных систем позволяет перейти от чисто эмпирического (метод "проб и ошибок") способа разработки новых материалов к целенаправленному их конструированию, основанному на глубоком знании параметров, определяющих микроструктуру и свойства СВС-интерметаллических соединений.

Подготовили В.И. Итин и Ю.С. Найбороденко

Состояние и перспективы развития СВС сложных оксидных материалов

Широкое распространение метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получил с середины 70-х годов при синтезе различных классов сложных оксидов (катализаторов, огнеупоров, материалов для электронной техники, шихт для выращивания монокристаллов и т. д.). Специфика процесса горения в данных системах требует для его осуществления наличия в исходной смеси горючего и окислителя. Роль окислителя в основном выполняет кислород. Реакция окисления металла (или доокисления низших оксидов до высших) является основной, обеспечивающей необходимое для СВС тепловыделение. При этом кислород может быть использован из двух источников: внутриреакционного (конденсированный легко разлагающийся нитрат, пероксид или другой высший оксид, перхлорат и т. д.) и внешнего (кислород воздуха или баллонный кислород). Возможны также и комбинированные варианты поставки окислителя в реакцию, с помощью которых можно варьировать электромагнитные или другие свойства продуктов. Кроме того, СВС может протекать в различных оксидных системах без инициирования в них реакции горения - за счет процессов механической активации исходных смесей в планетарных мельницах, атриторах и других устройствах, обеспечивающих протекание процессов взаимодействия за счет энергии трения частиц смесей и размольных тел.

Таким образом, для получения сложных оксидных материалов в режиме СВС получила распространение следующая химическая схема:

$$\begin{aligned} & \text{металл (горючее)} + \text{конденсированный окислитель} + \\ & \text{газообразный окислитель} + \text{активный оксидный наполнитель} = \\ & \text{сложный оксид} + \text{тепло} \end{aligned}$$

Примерами получения сложных оксидных соединений методом СВС и дальнейшего внедрения разработанных лабораторных технологий могут служить:

1. Синтез ниобатов и танталатов щелочных металлов. Ниобаты и танталаты щелочных металлов являются сегнетоэлектриками и применяются в приборостроении и электротехнике в виде изделий на базе монокристаллов (оптические модуляторы, резонаторы и т. д.). Содержание примесей в материалах, полученных в режиме СВС, не превышает 10^{-3} - 10^{-5} масс. %, что позволяет успешно их использовать для выращивания монокристаллов с высокими оптическими свойствами. СВС-технология этих материалов внедрена в промышленность.

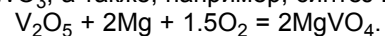
2. Синтез ферритов. Процесс получения ферритовых материалов основан на фильтрационном горении порошков железа и соответствующих оксидов в атмосфере кислорода. Промышленное применение нашли способы синтеза никель-цинковых и марганец-цинковых ферритов, соответствующих маркам НН100 и МН600. Недопирированные и частично замещенные гексаферриты бария и стронция, полученные по технологии СВС, используются постоянных магнитов, магнитных лент для кредитных карт и др. Созданы непрерывные технологии синтеза некоторых ферритовых материалов с использованием достаточно простого оборудования, не требующего герметизации реакционной зоны, т. к. в СВС-материалах данного типа в качестве реагирующих газов используются кислород и воздух.

3. Синтез высокотемпературных сверхпроводников. В настоящее время методом СВС синтезированы практически все известные высокотемпературные сверхпроводники на основе иттрия и других РЗМ, висмута и таллия. Наиболее подробно изучены механизм и закономерности СВС на примере получения иттрий-бариевой керамики состава Y_{123} . Исследования СВС ВТСП привели к созданию в ИСМАН СВС-технологии порошков орторомбического Y_{123} по схеме: сырье → подготовка → шихта → СВС → спек Y_{123} → переработка → порошок Y_{123} .

Кроме того, значительные успехи достигнуты при разработке технологий СВС огнеупорных оксидных материалов, оксидных пигментов, титанатов и т. д.

Процесс СВС сложных оксидных материалов также может быть осуществлен по схеме: оксид (I) + оксид (II) = сложный оксид. По этой схеме были синтезированы вольфраматы, молибдаты, цирконаты, титанаты, силикаты кальция, стронция, свинца, бария, марганца. Обобщенная схема синтеза включает в себя две группы процессов. В первом случае образование продуктов горения происходит в результате окислительно-восстановительной реакции. Классическим примером такого процесса может служить синтез вольфрамата свинца: $PbO_2 + WO_2 \rightarrow PbO + WO_3 \rightarrow PbWO_4$. Процесс протекает через промежуточную стадию, связанную с разложением оксида - окислите-

ля (PbO_2) до PbO , и доокислением оксида - восстановителя (WO_2) до WO_3 , а также, например, синтез ванадата магния по схеме:



Скорость распространения волн горения в смесях такого типа определяется окислительно-восстановительными реакциями. Ко второй группе относятся системы, взаимодействие в которых не относится к окислительно-восстановительным реакциям, а происходит, например, за счет диспропорционирования пероксидных группировок. Это смеси пероксидов соответствующих щелочноземельных металлов с оксидами вольфрама (VI) и молибдена (VI). Интересно, что достаточно быстрое и полное превращение исходных оксидов в продукты синтеза при сравнительно низких температурах (ниже температур плавления исходных компонентов и продуктов реакции) обеспечивается участием во взаимодействии активных расплавов, в образовании которых значительная роль принадлежит примесям. При необходимости с целью понижения температуры синтеза в исходную смесь может быть добавлено некоторое количество соответствующего металла.

В принципе, экспериментальные возможности исследования процессов СВС оксидных материалов *in-situ* (как и процессов СВС в целом) весьма ограничены из-за достаточно большой скорости и температуры волн горения. В этой связи для изучения механизма протекания СВС могут быть использованы методики, основанные на исследованиях микрошлифов, послойного анализа сгоревших или закаленных образцов, микросондового анализа с помощью растровой электронной микроскопии, а также локальный рентгеноструктурный анализ и рентгенофазовый анализ. Из динамических методов исследования собственно процессов горения перспективными представляются методы рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (СИ). Время набора рентгенограммы составляет порядка 0.1 с (в ряде случаев до 0.020-0.015 с), что позволяет исследовать процессы фазообразования непосредственно в волне горения. Одним из более дешевых, чем синхротронный, является метод динамической рентгенографии, позволяющий получать непрерывный ряд рентгеновских спектров в процессе фазообразования. Анализ закаленных образцов используется для получения информации из любой части экспериментальных образцов, однако здесь возникает проблема сопоставления полученных данных с данными *in-situ*. Следует также отметить, что во всех этих методиках анализируется состояние только заметного количества твердых кристаллографических фаз и лишь косвенно проявляется динамика химических процессов с участием жидких и газообразных фаз.

В дополнение к уже давно известному физическому методу воздействия на исходные реагенты и продукты СВС - механохимическому (с использованием мельниц и атриторов различной конструкции) в последнее время серьезное развитие получили работы, связанные с влиянием на процессы и продукты СВС оксидных материалов электрических и магнитных полей, эксперименты с использованием центрифуг для изучения явления микрогравитации и т. д. В связи с тем, что подавляющее большинство процессов синтеза в простых системах оксид (I) + оксид (II) протекает и завершается при относительно низких температурах, именно эти системы были выбраны в качестве модельных при изучении электрических явлений в процессах горения конденсированных систем. Процесс СВС является одним из интереснейших объектов для исследования влияния электрических полей на горение. Основное внимание в работах по электрическим воздействиям на СВС было уделено тепловым эффектам при электротепловом взрыве, при горении, активированном переменным электрическим током, при электроимпульсном термосинтезе и горении при длительном электротепловом воздействии, при высокочастотном подогреве. Работы в этом направлении привели к формированию самостоятельных научных направлений в науке о горении - электрохимии и ионной химии горения конденсированных систем, а также динамической ионографии.

СВС и исследования свойств сложных оксидных материалов получили распространение как в России, так и за рубежом. В последние годы вырос поток работ, связанных с экспериментами в этой области, а также существенно расширилась география научно-исследовательских групп и лабораторий, работающих в этой области СВС. Значительные достижения в этой области наряду с учеными России и стран СНГ принадлежат ученым Великобритании, Франции, Китая, Индии, Кореи, Бразилии, Греции и других стран.

Современное развитие процессов горения и науки о материалах ставят новые задачи перед исследователями СВС-процессов и продуктов в сложных оксидных системах. Анализ литературных данных и тенденций в науке и промышленности позволяет выделить наиболее перспективные направления исследований в данной области:

- Создание альтернативных источников энергии. Одними из потенциальных источников электрической и тепловой энергии являются так называемые топливные ячейки (или SOFC - **S**olid **O**xide **F**uel **C**ells) - преобразовательные керамические конструкции, которые позволяют напрямую получать электроэнергию в результате электрохимического взаимодействия между топливом и газом-окислителем в элементе - электролите, обладающем кислород-ионной или протонной проводи-

мостью. В качестве компонентов конструкций данного типа могут быть использованы хромиты и манганаты РЗМ с различными добавками, YSZ, ряд керметов и т. д.

- Синтез материалов для литий-ионных батарей - структур типа LiMO_2 , Li_2MO_4 и их аналогов.

- Улучшение технологии имеющихся и создание новых высокотемпературных оксидных сверхпроводников на базе РЗМ, таллия и висмута, ртути и других элементов. В рамках данного направления могут быть решены задачи увеличения T_C , упрощения технологии синтеза за счет перехода к одностадийным процессам получения целевого продукта, прямой синтез конструкционных элементов (проводов, мишеней и др.) из ВТСП материалов.

- Развитие методов СВС функциональных материалов - сегнето- и пьезоэлектриков (ниобатов, танталатов, молибдатов, вольфраматов и т. д.), электропроводящих материалов и, главным образом, ферритов различного назначения - за счет воздействия на структуру и свойства синтезируемых материалов с помощью физических (механоактивация, магнитные поля) и химических (допирование, использование различных органических присадок) факторов.

- Дальнейшее развитие применительно к СВС сложных оксидных материалов новых методов диагностики и исследования процессов и продуктов фазообразования: TRXRD, синтез в сверхсильных полях, ударно-волновые, ультразвуковые и микрогравитационные воздействия, различные спектроскопические методы и т. д.

- Решение экологических задач двух типов. Первый: синтез полезных продуктов - пигментирующих материалов, огнеупоров, катализаторов и др. с использованием естественного рудного сырья, отвалов, шламов, отходов промышленных производств (окалины, стружек различных металлов, отработанных катализаторов). Второй: решение проблем утилизации ядовитых, взрывчатых, других экологически вредных материалов и компонентов вооружений, которые перед захоронением, с использованием СВС-реакций образования кальциатов, силикатов и других соединений, переводятся в нерастворимую фазу.

Безусловно, данный краткий обзор не претендует на полноту и законченность. Его задачей является определение приоритетных направлений в рамках развития самостоятельного и наиболее перспективного раздела СВС - СВС сложных оксидных материалов применительно к конъюнктуре рынка неорганических материалов и тенденциям в развитии энергетики и промышленности.

Подготовил М.В. Кузнецов

СВС-абразивы

Применение материалов СВС в качестве абразивов является одним из наиболее перспективных направлений их использования. Это утверждение основано, во-первых, на том, что потребность техники в абразивах очень высока, несмотря на их широкую распространенность. Известно, что абразивы бывают естественными (алмаз, корунд, гранит, кремний) и искусственными (электрокорунд, карбид кремния, карбид бора, синтетический алмаз, кубический нитрид бора и многие другие). Во-вторых, СВС весьма привлекателен для получения абразивных материалов. Интерес к СВС связан, прежде всего, с его уникальными особенностями, такими как: энергосбережение, экстремальные условия синтеза (высокие температуры и скорости) и возможность влиять на свойства материала в процессе синтеза. Кроме того, СВС за счет наличия большого количества технологических разновидностей позволяет получать абразивы, отличающиеся составом, свойствами и областями применения.

К настоящему времени проверку в технике прошли СВС-абразивы, получаемые с помощью следующих разновидностей технологий СВС: СВС порошков в реакторах и в карьере, СВС-металлургия в литевых реакторах, СВС-прессование и некоторые другие. Эти технологии отличаются подбором исходных материалов, аппаратурным оформлением, условиями синтеза и позволяют получать абразивы как из простых соединений, так и из многокомпонентных систем. На основе СВС-абразивов изготовлены различные инструменты (пасты, круги, бруски, шкурки и др.), которые показали значительные преимущества по сравнению с традиционными абразивами.

Порошки из простых соединений, получаемые в реакторах и в карьере

Самым первым и самым распространенным до настоящего времени оборудованием для синтеза абразивов является универсальный

реактор СВС. Максимальный объем реактора - 30 л, максимально допустимое давление - 20 МПа, производительность - 10÷15 кг/ч.

В промышленности для работы с шихтами на основе порошка титана, которые относятся к числу наиболее пожаровзрывоопасных, создаются другие типы реакторов, работающие в основном без давления или при небольшом избыточном давлении реагирующего или инертного газа. В одном из таких реакторов синтез ведут в оболочке из графитированной ткани при постоянном отводе реакционных газов через специальное устройство, в токе аргона при давлении 0.12 - 0.15 МПа. Охлаждение после синтеза осуществляют также в токе аргона. Объем такого реактора до 150 литров. В другом подобном реакторе охлаждение после горения ведут в ванне с водой. В другой организации абразивы на основе карбида титана получают в графитовой трубе без избыточного давления. Проведены также испытания способа сжигания шихты в карьере, позволяющего увеличивать разовые загрузки шихты до тонны и более.

Впервые в качестве СВС-абразива, полученного из простых соединений в универсальных реакторах, применили карбид титана. На его основе были разработаны шлифовальные пасты КТ и КТИОЛ, которые с 1976 по 1990 год выпускались в заводских условиях. В этих пастах использовали шлифпорошки и тонкие микрошлифпорошки, которые наполняли органическим связующим. Назначение паст - шлифование и доводка деталей из черных и цветных металлов. Применение паст на основе СВС-карбида титана в промышленности дало большой экономический эффект благодаря экономии алмазов при замене алмазосодержащих паст. Эта замена оказалась возможной благодаря высокой абразивной способности СВС-карбида титана. Как было установлено с помощью электронно-микроскопических исследований, для морфологии поверхности абразивных частиц СВС-карбида титана характерно наличие дополнительных мелких и острых вершин, которые образуются при разрушении зерен и активно участвуют в процессе микрорезания. Производство паст было организовано на Украине, а большая часть потребителей оказалась в России. В связи с распадом СССР производство паст было приостановлено.

Синтез карбида титана не в реакторе, а в карьере позволяет в 10 и более раз увеличить производительность технологии, делает ее более безопасной и экономически выгодной за счет использования отходов титановой губки вместо титанового порошка. При этом структурно-прочностные характеристики карьерных порошков не ухудшаются, а зернистость увеличивается до 1000 мкм. При синтезе в реакторе самые крупные зерна карбида титана не превышали 630 мкм.

Применение СВС-карбида титана в качестве абразива не ограничивается только пастами, на его основе изготавливают шлифовальные и полировальные круги на бакелитовой и вулканитовой связках. Круги обеспечивают безопасную работу при скоростях резания не менее 35 м/с. На основе СВС-карбида титана разработаны композиционные шлифовальные порошки ПШКТ для обработки камней, минералов и строительных материалов. Частицы композиционных порошков размером 40-160 мкм представляют собой микрорежущие пластины, содержащие дисперсный карбид титана и сложные карбиды, распределенные в твердосплавной легированной матрице. В процессе использования частицы не разрушаются, размер фракции сохраняется.

Из реакторных порошков СВС, помимо карбида титана, в качестве микрошлифпорошков, тонких микрошлифпорошков, а также в составе паст и в виде свободного зерна успешно применялись также карбид бора и сложный титан - хромовый карбид.

К настоящему времени технология СВС-порошков разработана для более чем 30 наименований материалов, исследование абразивных свойств которых могло бы пополнить перечень успешно применяемых СВС-абразивов.

Абразивы из многокомпонентных соединений, получаемые СВС-металлургией и другими разновидностями технологий

Наиболее характерным абразивом из числа многокомпонентных систем является порошок корунда, легированного хромом (розового корунда). Химическая формула $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$. Его получают при утилизации побочного продукта в технологии СВС-металлургии (алюмотермии) карбида хрома. Из розового корунда изготавливают абразивные круги, бруски и другой шлифовальный инструмент. Испытания работоспособности инструмента из СВС-розового корунда по сравнению с инструментом из белого электрокорунда показали следующие преимущества СВС-абразива:

- Абразивные круги на керамических связках - стойкость повышается в 1.5-2 раза, производительность процесса - в 1.4-1.8 раза;
- Отрезные круги на бакелитовых и вулканитовых связках - стойкость повышается в 2.0-2.5 раза, стоимость снижается на 20%;
- Абразивные бруски на керамических и вулканитовых связках - стойкость повышается в 2 раза;
- Абразивные шкурки имеют повышенную режущую способность;
- Абразивные пасты обеспечивают высокую производительность и хорошее качество доводки шаров подшипников.

Весьма перспективными для абразивного применения оказались

СВС-композиты типа *карбид (борид) - оксид алюминия*, получаемые в универсальных реакторах из элементов и оксидов с применением алюминия в качестве металла-восстановителя. За счет того, что в одном зерне таких абразивов сочетаются и твердая фаза карбида (борида), и связка из оксида алюминия, микротвердость по зерну меняется в 2 раза. Фактически можно говорить о материале с закрепленным абразивом.

СВС-технология позволяет получать абразивы с широким диапазоном свойств. Иллюстрирует это другой многокомпонентный СВС-абразив - порошок оксидной керамики $Al_2O_3 + ZrO_2 + TiB_2$, получаемый в поддоне на воздухе. Для него характерна высокая степень однородности по прочности и устойчивость прочностных характеристик в процессе эксплуатации. Морфологически это проявляется в более гладком рельефе поверхности частиц. Для абразивов с подобными структурно-прочностными свойствами чрезвычайно важно найти технологии, в которых эти свойства дают максимальный эффект. Такой областью использования оксидной керамики СВС явилась тонкая обработка - доводка стекла.

Количество многокомпонентных систем, которые могут быть получены с применением технологии СВС, трудно оценить. К настоящему времени для абразивного применения исследовано только несколько наименований продуктов СВС.

В технологии СВС-металлургии известны работы, направленные на переработку стружки таких металлов, как алюминий, магний титан, цирконий и др. Эти работы, несомненно, интересны для синтеза СВС-абразивов, и их следовало бы продолжать.

Прессованные СВС-абразивы

Прессованные СВС-абразивы отличаются от других СВС-абразивов более высокими значениями прочности зерна. Прессованный композит имеет большую прочность зерна по сравнению с абразивом того же состава, получаемым в реакторе, причем эта разница увеличивается с ростом размера зерна. Самую высокую прочность зерна имеют прессованные СВС-абразивы из групп СТИМ (синтетический твердый инструментальный материал) - до 35 кг·с для зерна 1000/800 мкм и САПС (синтезированный абразивно-порошковый сплав на основе карбида титана) - 220 кг·с для зерна 3500/3000 мкм.

Сверхкрупные абразивные зерна из этих материалов (1000-5000 мкм) используют для изготовления обдирочных зачистных кругов. В сравнении с зарубежными аналогами эти круги показывают повышение коэффициента шлифования примерно в 3 раза. Инструмент из более

мелких абразивных зерен (100-800 мкм) применяют при операциях чистового шлифования и суперфиниширования. Инструмент электропроводен и магнитен. Зерно мелких фракций (50-630 мкм) применяют для шлифования поверхностей, если требуется шероховатость поверхности не ниже 8-10 класса. Эти материалы интересны тем, что в качестве исходного сырья для их производства используются отходы шлифования и резания металлов и твердых сплавов.

Заключение

Анализ исследований в области СВС-абразивов показывает несомненные перспективы карьерной технологии. При этом для исследований может быть весьма интересен такой вариант технологии, как получение оксидных композитов карьерным способом. Этот способ позволит объединить важные технико-экономические показатели, уже найденные в других технологических вариантах. К этим показателям относятся: дешевое оксидное сырье, которое требуется для оксидных композитов, высокая производительность и масштабность карьерной технологии и, самое важное, высокие абразивные свойства композитов. Применение карьерной технологии в сочетании с дешевым сырьем (отходами металлообработки) делает этот вариант технологии еще более привлекательным для производства СВС-абразивов.

Потребность техники в абразивах очень высока - она измеряется сотнями тонн. Среди множества потребляемых промышленностью абразивов СВС-абразивы уже нашли или находят свои области применения. Для того чтобы интенсифицировать этот поиск, необходимо продолжить исследования в следующих направлениях:

- поиск доступного дешевого сырья, в т. ч. промышленных отходов;
- разработка безопасных высокопроизводительных способов производства на основе энергосберегающей технологии СВС;
- технико-экономический анализ с целью доведения СВС-абразивов по ценам до существующих промышленных аналогов;
- систематическое более глубокое изучение абразивных свойств и поиск новых СВС-абразивов.

Подготовила В.К. Прокудина

СВС азотированных ферросплавов - основа для развития металлургии качественных сталей

Одним из наиболее эффективных направлений повышения качества металла и сокращения его расхода является расширение сортамента и увеличение производства сталей, легированных азотом.

Азот является незаменимым легирующим элементом большого класса современных высококачественных сталей. Например, в энергетике во всем мире используется высокоазотистая аустенитная сталь, содержащая 0.4÷0.6 масс. % азота, из которой изготавливают бандажные кольца генераторов. В автомобильной промышленности много лет успешно эксплуатируется жаропрочная клапанная сталь, содержащая 0.3÷0.6 масс. % азота. В электроэнергетике в последнее десятилетие многие страны перешли на трансформаторную сталь, содержащую 0.009-0.12 масс. % азота. Во многих странах в больших объемах выплавляют экономнолегированные нержавеющие стали аустенитного и аустенитно-ферритного классов для химической, нефтехимической и пищевой промышленности, в которых часть марганца заменена на азот. Кроме того, в огромных объемах выплавляются азотсодержащие рельсовые, трубные и коррозионные стали.

Современное производство азотированных сталей основано на легировании их азотсодержащими ферросплавами. Такую лигатуру получают в печах обработкой азотом либо жидких, либо твердых ферросплавов. При азотировании в твердом состоянии получают сплавы с высоким содержанием азота, но с низкой плотностью. При азотировании жидких сплавов удается достигнуть высокой плотности продукта, но при этом он имеет неудовлетворительно низкое содержание азота.

Кроме того, производство азотированных ферросплавов является одним из наиболее энергоемких производств в металлургии. Расход электроэнергии в печах при производстве азотсодержащей лигатуры на одну тонну составляет от 5000 до 10000 кВт.

Решением проблемы создания энергосберегающей технологии про-

изводства лигатур с высоким содержанием азота является СВС-технология. Такая технология разработана совместными усилиями ИС-МАН и Томского научного центра СО РАН на базе фундаментальных исследований процессов горения сплавов в азоте. Суть технологии сводится к тому, что исходные ферросплавы измельчают и загружают в реактор СВС, который заполняют азотом до 100-150 атм. После инициирования реакции фронт горения распространяется по порошковой среде со скоростью 0.1÷1.0 см/с. Азот поступает в зону реакции из объема реактора путем фильтрации через пористую засыпку за счет перепада давления, возникающего при поглощении азота в зоне горения. Процесс горения осложняется доазотированием всей массы после прохождения фронта.

Помимо фильтрационных особенностей на процесс азотирования влияют такие факторы, как сродство компонентов сплава к азоту, полиморфное превращение в волне горения, соотношение коэффициента диффузии в сплаве к коэффициенту диффузии в продукте реакции и др. Поэтому для каждой марки ферросплава существуют свои оптимальные условия синтеза, которые подбираются опытным путем.

СВС-технология позволяет исключить заметное потребление энергии. Расход электроэнергии при производстве лигатур СВС-методом составляет всего 0.1 кВт/тонну. Кроме того, сплавы, полученные по СВС-технологии, содержат азота в 2-3 раза больше, чем аналоги, что позволяет в несколько раз снизить расход лигатуры при выплавке стали.

Разработанная технология была внедрена на ПО "Ижсталь" и Ключевском заводе ферросплавов для выпуска азотированного феррованадия производительностью 200 тонн в год.

Опытный участок производительностью 36 тонн сплава в год был создан в ТНЦ СО РАН. В табл. 1 приведена номенклатура опытной продукции, выпускаемой на этом участке. Азотированный феррохром и хром используется для легирования высокохромистых нержавеющей сталей, азотированный марганец и феррованадий - при выплавке низколегированных высокопрочных сталей, азотированный ферросилиций предназначен для легирования электротехнических и других марок сталей, содержащих кремний.

Созданная СВС-технология может быть использована на металлургических заводах, нуждающихся в азотсодержащих сплавах. В настоящее время ведутся работы по проектированию и изготовлению промышленных реакторов емкостью 100-200 литров, что позволит создать участки по синтезу сплавов производительностью 60 тонн сплава в месяц. Разработанная технология требует загрузки в реактор и выгрузки продукта после каждого акта синтеза. В дальнейшем

Таблица

Номенклатура опытной продукции азотсодержащих ферросплавов, выпускаемой Томским научным центром СО РАН

Сплав	Содержание основного элемента, не менее масс. %	Содержание элементов, масс. %					
		минимум	максимум				
			N	C	Si	Al	S
Нитрид хрома - нитрохром	Cr 80	19	0.03	0.3	0.3	0.01	0.01
Азотированный марганец	Mn 85	10	0.10	0.8	-	0.10	0.05
Азотированный феррохром	Cr 65	13	0.05	0.5	0.5	0.01	0.01
Азотированный феррониобий	Nb 50	8	0.1	1.0	3.0	0.03	0.03
Азотированный феррованадий	V 40	10	0.3	2.0	2.5	0.1	0.03
Азотированный ферросилиций	Si-50-60	25-30	0.1	-	-	0.02	0.05

целесообразно усовершенствовать технологию и перейти на непрерывный процесс синтеза путем использования фильтрационного горения в проточных реакторах. Проведенный теоретический анализ и лабораторные исследования указывают на возможность создания во фронте реакции сверхадиабатической температуры за счет нагрева сплава потоком азота, фильтрующегося через продукты горения. Использование проточного реактора позволит осуществлять процесс синтеза при давлениях близких к атмосферному и значительно расширит объем и номенклатуру выпускаемой продукции. Приходится надеяться, что спад промышленного производства в России закончится, и непрерывная технология синтеза ферросплавов будет востребована. Таким образом, показано, что с помощью СВС можно создавать высококачественные азотированные ферросплавы с определенными технологическими выгодами. Несомненно, что дальнейшее освоение их производства должно опираться на СВС-технологии. Представляются рациональными два пути:

1. Создать крупномасштабное производство различных азотированных ферросплавов объемом 1000-2000 тонн/год на базе непрерывной

СВС-технологии для удовлетворения потребностей металлургического рынка. Опыт непрерывного производства СВС-ферритов говорит о том, что с технической точки зрения организация такого производства возможна и рациональна.

2. Создавать на металлургических заводах, нуждающихся в азотированных ферросплавах, небольшие производства мощностью 30-50 тонн СВС-продуктов в год для собственного потребления. Опыт ТНЦ свидетельствует о том, что организовать хорошо работающие заводские участки несложно.

Какой из двух путей выбрать, зависит от стратегии государства, заводских инициатив и рыночной ситуации.

В заключение отметим еще одну особенность СВС-ферросплавов. Высокое содержание азота позволяет выделять из них в достаточных количествах нитриды основных элементов. Так, например, при азотировании феррониобия марки ФН 666 можно добиться получения двухфазного сплава α -Fe и NbN, а после растворения его в соляной кислоте выделить моноснитрид ниобия δ -NbN (куб.). Подобным образом оказалось возможным получение α -и- β - Si_3N_4 из азотированного ферросилиция и CrN из азотированного феррохрома. Полученные порошки обладают большой удельной поверхностью с размером частиц менее 1 мкм и, несомненно, найдут применение в порошковой металлургии.

Подготовил Ю.М. Максимов

Проблемы материаловедения

Проблемы получения неорганических нанопорошков в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Более сотни научных статей, посвященных самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) керамических и интерметаллических порошков, покрытий, пористых и плотных структур были опубликованы за последние тридцать с лишним лет. В области порошкового синтеза было получено большое количество тугоплавких однофазных соединений, твердых растворов, композиционных порошков. Многие из этих процессов были осуществлены в промышленном масштабе. В течение последнего десятилетия спрос на керамические порошки непрерывно падает из-за развития новых технологий в области материаловедения. Значительные преимущества CVD, химической инфильтрации паров, плазменной обработки и технологии лазерного осаждения пока частично, но стремительно заменяют традиционную технологию обработки порошков.

Двадцать первый век начался с новой революции в науке - нанотехнологии. Возрастающая потребность в новых материалах со значительно лучшими механическими и оптоэлектрическими свойствами требует новых подходов к синтезу порошков. Без сомнения, потребность в высокочистых наноразмерных порошках возрастет в ближайшее десятилетие. Традиционный СВС позволяет получать порошки со средним размером частиц до нескольких микрон. В России, Армении, на Тайване и в США в течение последнего десятилетия были предприняты попытки получить как оксидные, так и бескислородные порошки методами СВС с химической активацией. Очевидно, что перенос паром на уровне частиц может привести к формированию нанопорошков, наноусов и/или нанопластин. Довольно разрозненные экспериментальные данные указывают на то, что существуют альтер-

нативные способы осуществления реакций в режиме СВС, которые в конечном итоге могут привести к формированию нанопорошков. Однако имеется очень мало информации относительно истинного механизма таких процессов. Поэтому необходимо провести фундаментальное изучение, как макро-, так и микрокинетики в СВС-системах с дополнительным химическим воздействием.

Существует большая потребность в нанопорошках различных материалов, включая тугоплавкие металлы, такие как вольфрам, тантал, ниобий, молибден и гафний. Применение этих металлов возможно в различных областях, но получение разнообразных изделий путем спекания при значительно более низких температурах является наиболее ценным. Хорошо известно, что такие металлы с зернами очень малых размеров демонстрируют уникальные механические свойства. Поэтому остается вопрос о том, каким образом можно расширить принципы осуществления СВС-реакций для формирования металлических нанопорошков.

Вопросы восстановления галидов парами натрия или магния определенно должны быть рассмотрены в этой связи. Другой областью изучения должно стать восстановление нитридов различными органическими восстанавливающими реагентами с целью получения сложных оксидов для электроники. За последнее десятилетие этот подход изучался, однако на сегодня нет значительных достижений в этой области.

Автор статьи полагает, что ученым и инженерам, работающим в области СВС, необходимо сфокусировать свое внимание на интегрированном подходе к проблемам синтеза, обработки и изучения свойств СВС-продуктов. Развитие интегрированных экологически чистых технологий реакторной обработки является одним из ключевых подходов, которые должны быть рассмотрены в будущем.

Ну и, наконец, последним по счету, но не по существу является вопрос относительно реакционной способности этих нанопорошков. Автором были изучены различные реакции между нанопорошками алюминия и оксидов, таких как оксид железа, оксид меди, триоксид молибдена, и нанопорошком никеля. Механизм распространения в таких системах определяется в большей степени конвекционным и радиационным теплопереносом, чем проводимостью в твердом состоянии (типичный режим СВС). Существует широкий спектр других способов применения нанопорошков в области СВС. Последние характеризуются очень низкой объемной плотностью ($0.05-0.1 \text{ г/см}^3$), что очень полезно для реакций *газ-твердое*. Маленькие расстояния диффузии (размер частиц 20-100 нм) могут привести к большей кон-

версии без значительного роста зерен. Предварительные результаты по получению нитрида алюминия и оксинитрида алюминия указывают на то, что эта цель также может быть достигнута. К сожалению, основное преимущество СВС (его простота) будет утрачено, т. к. любой прорыв в технологии обычно приводит к более сложной методологии. Такова цена, которую должен заплатить участник технологической революции. Направления исследований в области получения нанопорошков и новых плотных структур приведены в таблице 1.

Подготовил Jan A. Puszynski (USA)

Таблица 1

Потенциальные направления исследований в области СВС наноматериалов.

Цель	Состояние на настоящий момент	Будущая работа
Механизм реакции между нанопорошками (в системах типа <i>газ-твердое</i>)	Очень ограничено	Возможность синтеза сложных субмикронных порошков
Синтез наночастиц (нанопорошков, наносов, нанопластин) в режиме горения с дополнительным химическим воздействием	Разрозненные данные	Возможность разработки новых материалов
Синтез тугоплавких нанометаллов в режиме горения	Нет достоверных данных	Возможность научно-технических разработок для промышленного применения
Восстановление нитридов металлов органическими восстановителями	Доступные разрозненные данные	Возможность промышленного применения
Разработка эффективных операций смешивания, обработки и спекания СВС-нанопорошков без контакта с влажным воздухом	Нет данных	Научно-технические разработки
Формирование объектов заданной формы путем совмещения СВС и лазерной обработки	Нет данных	Научно-технические разработки

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов

В представленной работе сделан обзор синтетических методов, в которых самораспространяющийся высокотемпературный синтез был использован для производства интерметаллидов, в особенности алюминидов, и кратко рассмотрены перспективы их развития.

Введение

Интерметаллические соединения, или интерметаллиды, изучают уже более ста лет. В этих исследованиях особое внимание всегда уделялось их механическому поведению при высоких температурах. Систематический обзор разнообразных исследований этого класса материалов дан Westbrook и Fleischer (1995). Активные исследования интерметаллидов начались в 50-х годах и с тех пор достигли большого размаха. С точки зрения промышленного использования особое внимание уделяется, прежде всего, Ni_3Al , а также $NiAl$, $FeAl$ и $TiAl$. Алюминиды никеля и железа используются преимущественно в "земных" целях, в то время как $TiAl$ - для элементов реактивного двигателя. Применение интерметаллида в этой области техники наряду с огромным техническим потенциалом имеет некоторые недостатки, связанные с ограниченной пластичностью $TiAl$ и его производных. Различные сплавы на основе Ni_3Al более активно используются в промышленности, нежели другие алюминиды. Это в свою очередь объясняется систематическим улучшением методов их обработки, а также тесным сотрудничеством правительственных научно-исследовательских лабораторий и промышленных компаний в США, что было показано Sikka и др. (2000).

Первоначально исследования по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС), начатые А.Г. Мержановым и его научной школой, были сфокусированы на таких соединениях, как карбиды и бориды. Интерес к интерметаллидам проявился позже в Америке, хотя и

был явно основан на российских достижениях, появившихся в 70-х годах. Эти работы развивались в тесной связи с другими работами, в которых исследовались вопросы механического измельчения.

"Чистый" СВС применительно к получению интерметаллидов

Большое число работ по этой теме, некоторые из которых были посвящены алюминидам, появилось в конце 80-х и в начале 90-х годов. Сначала исследователи работали с простыми порошковыми смесями. Одна из таких работ (Wright и др., 1992) посвящена синтезу Al_3Ti (перспективный материал для покрытий, стойких к окислению), другая (Ma и др., 1990) - самораспространяющейся реакции взрывного характера в многослойных пленках Al/Ni . Недавно была опубликована серьезная экспериментальная работа по исследованию системы $Ni-Al-Ti$ (Korit, 2001), целью которой было установить, какие трехкомпонентные порошковые смеси могут быть синтезированы в самораспространяющемся режиме. На рис. 1 показан ряд составов (заштрихованная область), в которых СВС может быть инициирован в атмосфере аргона. (При использовании азота этот ряд более широкий, благодаря выделению тепла в результате образования нитридов, но конечные интерметаллиды при этом сильно загрязнены азотом.)

Реакции в системе $Ni-Al$ протекают с очень высокими скоростями, особенно при синтезе соединения $NiAl$. Использование этой характе-

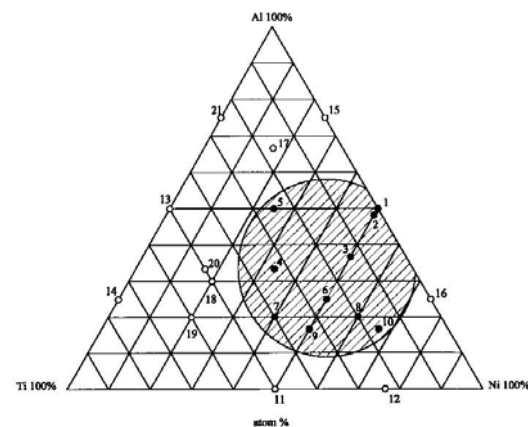


Рис. 1. Ряд смесей, в которых возможна активация СВС в атмосфере аргона (согласно Korit, 2001).

ристики процесса привело к наиболее важному на сегодня промышленному достижению СВС применительно к получению интерметаллидов - безопасному литью сплавов на основе Ni_3Al . Основополагающими в этой области являются работы металлурга из Индии, проживающего в Америке, S.C. Deevi, который в 1991 году в Калифорнийском Университете (Deevi, 1991) осуществил количественный анализ СВС $MoSi_2$. Позднее, в сотрудничестве с V.K. Sikka - известным специалистом в технологии сплавов из Национальной Лаборатории в Oak Ridge, используя опыт этой работы, Deevi разработал запатентованный процесс Echo-Melt™ для плавления и литья интерметаллидов (Dewi и Sikka, 1997). Этот процесс получил свое развитие в связи с тем, что плавление алюминидов никеля в больших ваннах оказалось опасным: большое количество тепла в ходе реакции приводит к быстрому подъему температуры, переливу расплава, что иногда ведет к производственным травмам. В случае процесса Echo-Melt (рис. 2) имеет место особое расположение гранул никеля, кусков алюминия и порошков слабелегирующих элементов таким образом, что первоначально в процессе формируется NiAl с достаточно низкой скоростью, затем NiAl реагирует с расположенным ниже никелем, который плавится позже, и в результате образуется конечное соедине-

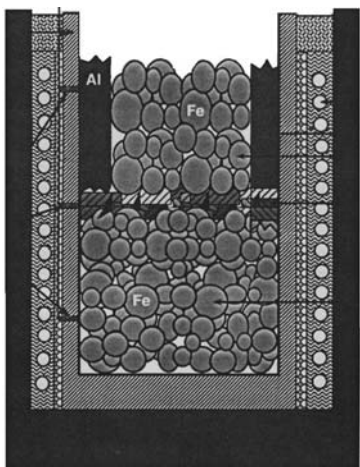


Рис. 2. Процесс Echo-Melt™: схема загрузки печи при плавлении алюминидов железа или никеля (Deevi и Sikka, 1998).

ние. Такая методика подходит и для получения алюминидов железа.

"Взрывной" характер реакции между Ni и Al, для ингибирования которого и был разработан процесс Echo-Melt, был ярко продемонстрирован в ранее упомянутой работе по изучению "самораспространяющейся реакции взрыва" в многослойных пленках Al/Ni, где скорость распространения фронта реакции была 4 м/с (Ma и др., 1990). В другой работе (Dumez и др., 1996) было рассмотрено воздействие высокого гидростатического давления и варьирующейся скорости нагрева на кинетику синтеза NiAl в режиме горения. Эта методика управления реакцией является гораздо более сложной, чем метод Echo-Melt.

Синтез в режиме горения используется также для получения композитов с матрицей NiAl и включениями Al_2O_3 (Lebrat и др., 1992). Было обнаружено, что для достижения хорошей плотности конечных продуктов плотность исходных смесей должна быть, по крайней мере, 75%. Композиты TiC/ Ni_3Al также получают методом СВС с последующим горячим изостатическим прессованием (Keskinen и др., 1999). Одним из интерметаллидов необычной химической композиции является RuAl, который вызывает особый интерес, благодаря своей пластичности. Его также можно получить методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (Cortie и др., 1996). Эта работа была выполнена в Южной Африке, где имеет место повышенный интерес к синтезу соединений металлов платиновой группы.

Механическое легирование и другие формы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с дополнительным воздействием для получения интерметаллидов

В последние два десятилетия все возрастающее внимание уделяется фазовым превращениям в результате механической активации порошковых смесей, обычно металлических. Когда порошки элементов подвергаются обработке вместе с размалывающими шарами, процесс называется механическим легированием. Когда же имеет место обработка порошков до легирования, процесс называется механическим размолом. На данный момент опубликовано огромное количество работ по механическому легированию: одним из примеров является изучение образования NiAl этим методом (Huang и др., 1995). За последнее десятилетие проведен ряд научных конференций по этой тематике (ISMAM - Международные симпозиумы по метастабильным, механически легированным и нанокристаллическим материалам). Во время размола смеси элемент-металлов может начаться СВС-реакция. И в этом случае процесс становится "реакционным шаровым размолом", о чем сообщал (Suryanarayana, 2001),

который подробно рассматривал все аспекты механического легирования и размола. Основные характеристики данного процесса можно видеть на рис. 3, где T_c - это температура, которая достигается в результате самого процесса измельчения (в зависимости от продолжительности), а $T_{\text{воспл}}$ - температура воспламенения, которая также меняется во времени, так как размол уменьшает размеры частиц и зерен. Запас энергии холодной обработки также может повлиять на $T_{\text{воспл}}$. Не так давно этот процесс назвали механически активированным самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (MASHS). В одной из последних работ (Gauthier и др., 2002), рассмотрено образование наноструктурного NbAl_3 методом MASHS, а также измерены температуры процессов и описаны собственно процессы воспламенения и горения.

Другой формой самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с дополнительным воздействием является использование электрического разряда наряду с шаровым размолем (Salka и др., 2002). Во время размола задаются низкочастотные электрические импульсы высокого напряжения. Авторы показывают, что такое воздействие способствует образованию метастабильных и нанокристаллических продуктов. Так был получен NiSi. Данная работа была представлена на последнем симпозиуме ISMANAM.

Перспективы развития

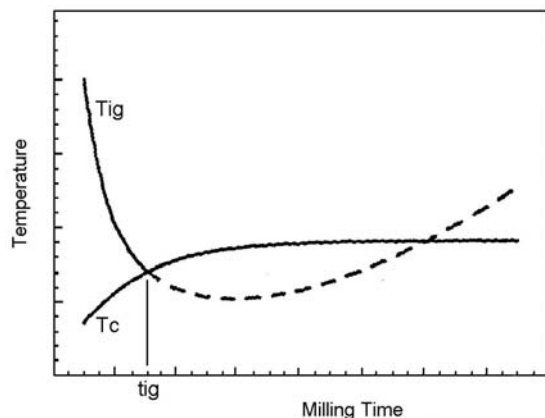


Рис. 3. Изменение T_c и T_{ign} в процессе размола порошковой смеси. Точка пересечения представляет минимальное время воспламенения (Suryanarayana, 2001).

Из всех вышеназванных методик единственной достигшей промышленного применения является Eho-Melt. Наиболее интересной, но в то же время и самой проблемной, является MASHS, так как непонятно, может ли процесс размола, достаточно интенсивный с точки зрения времени и энергии, стать экономически привлекательным для массового производства. В случае механического легирования имеет место большая масса шаров при небольшой загрузке порошков, так что при использовании одной мельницы в течение нескольких часов выход продукта составляет лишь несколько грамм. Поэтому я думаю, что этот комплекс процессов останется интересным для науки, но будет ограничен с точки зрения практического применения.

Вероятно, что собственно самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов будет по-прежнему развиваться и, возможно, найдет довольно неожиданные применения. Одним из примеров является работа Штанского с соавторами (1998) по изучению процесса СВС композиционных мишеней для напыления сложных четырехкомпонентных покрытий на основе Ti, например Ti-Si-B-N. Очевидно, что эти покрытия не могут быть получены другими методами.

На данный момент интерметаллиды считаются почти исключительными материалами с точки зрения их механических свойств. Возможно, что использование композитов на основе матрицы TiAl может быть экономически выгодным применительно к специальным задачам аэрокосмической отрасли. Но пока экономические соображения играют более важную роль при разработке реактивных двигателей, такая перспектива маловероятна. Также следует помнить, что интерметаллиды ценятся благодаря их неметаллическим свойствам. Примером того является широкое использование Nb_3Al в качестве сверхпроводящего материала (Glowacki и др., 1999). Данный материал, наряду с другими интерметаллидами, может быть получен в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Кроме того, в настоящее время исследуются новые соединения, некоторые из которых являются интерметаллидами, для применения в качестве материалов термоэлектрогенераторов. Что же касается методики, то выбор вновь может пасть на самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Весьма очевидно, что данный процесс является экономически благоприятным для применения при высоком соотношении цена/масса.

Подготовил R.W. Cahn, FRS (UK)

От макро- к микро- – будущее СВС?

Введение

До недавнего времени использование процессов СВС в технологических процессах в большей степени было связано с производством керамических и интерметаллических соединений для технических материалов. На сегодня эта методика является достаточно успешной, доказательством чего служит производство большого числа керамических соединений и интерметаллидов в промышленном масштабе во всем мире. СВС-интерметаллиды типа алюминидов никеля и железа используются в производстве металлических конструкций в качестве недорогих легких материалов, которые сочетают в себе механическую прочность и прекрасную стойкость к окислению и коррозии при высоких температурах. Помимо этого существует и ряд других примеров применения СВС для производства материалов технического назначения. Это и материалы для электроники, и металлические сверхпроводники, и огнеупоры. Однако широкое использование подобных материалов ограничено из-за высокой пористости, характерной для продуктов СВС. Особенно это касается керамики и интерметаллидов. В ходе СВС-реакций достигаются температуры выше 2000°C, т. е. достаточно высокие, чтобы вызвать испарение многих примесей и адсорбированных газов, присутствующих в реагентах. Процесс возгонки этих компонентов из прессованных образцов может быть очень интенсивным, в результате чего в продукте образуются пустоты, газовые каналы и трещины. Количество газов, выделяющихся в ходе синтеза, может быть значительно уменьшено за счет использования предварительной обработки реагентов, например спекания в вакууме или применения высокочистых реагентов. Оба этих пути ведут к повышению твердости продукта. Тем не менее, другим источником пористости, который трудно удалить, в большей степени является начальный объем прессованного образца, чем объем продукта. Это приводит

к появлению пористости, доля которой от общей может достигать 30%, но обычно - около 10%.

Если методом СВС необходимо получить действительно плотные материалы, тогда реагенты следует подвергнуть процессу вторичного уплотнения во время или сразу же после стадии самораспространяющегося горения. Изостатическое прессование в той или иной форме является самым популярным и простым способом, но и другие, более экзотические методики используются для достижения высокотемпературного уплотнения. Это быстрая штамповка и динамическое СВС-компактирование в волне давления, которое вызвано детонацией взрывчатых веществ. В большинстве случаев, если параметры реакции и уплотнения хорошо регулируются, становится возможным получение массивных материалов с плотностью порядка 98% от теоретической.

Однако уменьшение пористости за счет, например, вторичного уплотнения, или горячего изостатического прессования ведет к значительному увеличению стоимости продукта. Вероятно, что главными достоинствами СВС-метода являются малые энергетические и временные затраты, которые делают этот процесс также и экономически выгодным. Большинство преимуществ этого метода в сравнении с традиционными способами (для реализации которых требуется несколько дней, в то время как то же количество продукта при СВС-реакции может быть произведено за несколько минут и даже секунд) теряются, когда процесс производства включает еще и этап вторичной обработки. Трудно спрогнозировать, как одновременно можно успешно решить проблемы пористости и проблемы уменьшения стоимости. Чтобы СВС-материалы могли конкурировать с подобными материалами, полученными традиционными способами, и завоевать свое место на рынке, необходимо добиться значительных научных и технологических успехов в этой области. А это, по крайней мере, в данный момент, является отдаленной перспективой.

Для того чтобы СВС получил широкое признание во всем мире, необходимо разработать новые, экономически выгодные и пользующиеся спросом продукты. В двух направлениях в области СВС эти требования успешно реализованы:

- а) порошки микрокомпозитов, полученные в ходе СВС;
- б) СВС-микрореакции *in-situ* для улучшения спекания.

В обоих случаях пористость, явно присутствующая в продукте, не влияет в значительной степени на успех процесса в целом. Наоборот, во время получения порошков пористая природа продуктов реакции способствует процессу измельчения.

Далее приведены примеры того, когда новые микроразмерные продукты и реакции СВС используются для решения ряда технологических задач. Это те примеры, когда СВС используется в качестве более надежной технологии. СВС - достаточно гибкий процесс, охватывающий широкий спектр продуктов и их применений. Этот метод способен удовлетворить требованиям, предъявляемым к материалам XXI века. И в данном случае микрореакции и микрокомпози́ты являются прекрасными примерами.

Микрокомпозитные материалы

Коррозионно- и изностойкая сталь, получаемая методами порошковой металлургии

За последние годы приобретен достаточный опыт использования СВС для производства микропорошков композитов с металлической матрицей (ММК) с высоким процентом содержания карбидов, боридов или нитридов в таких матрицах, как сталь, сплавы никеля, кобальта, меди и алюминия. В большинстве случаев эти матричные композиты используются в качестве сплавов, которые подвергаются измельчению до порошка и затем добавляются к расплаву металла для получения разбавленного матричного композита. Проблемы, связанные с этим процессом, как то разница плотностей керамического материала и матрицы, загрязнение поверхности порошка, что ведет к плохому смачиванию, а также недостаточный контроль за растворением частиц, приводят к ограничению использования этого производственного процесса на промышленном уровне.

Альтернативным методом применения порошков этих сплавов, при котором не используются расплавленные металлы, является их введение в качестве спекающей добавки в некоторые системы в соответствии с технологиями порошковой металлургии (ПМ). Одна из таких систем - это нержавеющая сталь. Производство нержавеющей стали методом ПМ - привлекательный процесс, который обладает рядом достоинств по сравнению с традиционным методом литья. Среди этих достоинств: доступность сырья, низкие затраты электроэнергии, простота способа и возможность получения изделий заданной формы. Однако существует причина, лимитирующая широкое использование спеченных или прессованных из нержавеющей стали изделий. Это их более низкая коррозионная стойкость, чем у соответствующих кованных материалов подобного состава, особенно в среде, содержащей хлор-ионы. Остаточная пористость приводит к наличию в спеченной микроструктуре участков для из-

бирательной коррозионной атаки, при этом взаимосвязанные поры особенно чувствительны к классической щелевой коррозии. Кроме того, нержавеющая сталь, особенно класса аустенитов, не отличается высокой твердостью и износостойкостью, и процесс, который может улучшить эти свойства и в то же время увеличить коррозионную стойкость, будет иметь огромное значение для производства порошков и металлургических процессов.

Один из таких процессов, в котором используется СВС-микрокомпозит, был разработан для производства коррозионно- и износостойкой нержавеющей стали по методу ПМ. Микрокомпозит в виде порошка состоит из сферических частиц карбида титана (5-10 мкм в диаметре) которые размещены в матрице ферроалюминия. Материал был синтезирован в результате реакции между порошками составляющих элементов и может быть сконструирован таким образом, чтобы получить в одном материале широкий диапазон стехиометрий ферроалюминия, т. е. от $FeAl_3-TiC$ до $Fe_3Al-TiC$. Эти микрокомпозитные порошки обычно смешиваются с водораспыленным порошком нержавеющей стали на уровне 2-5 вес.%. Затем смешанные порошки прессуются и спекаются по методу ПМ. Спекание этих порошков характеризуется протеканием экзотермической реакции между оксидами на поверхности порошка стали и алюминид-составляющей композиционной добавки. Эта реакция, которая происходит при температуре близкой к эвтектической точке плавления, используемой в стехиометрии ферроалюминия, т. е. $652^{\circ}C$ для $FeAl_3$, приводит к высвобождению большого количества тепла в систему. Это предотвращает быстрое затвердевание небольшого количества присутствующей жидкости, позволяя ей течь между границами и восстанавливать оксиды, которые изначально не контактировали с порошковой добавкой на поверхности нержавеющей стали. Если процесс тщательно контролируется, то затвердевшая жидкость, состоящая главным образом из нанокристаллических оксидов (что объясняется переокислением восстановленных элементов, таких как Cr и Si, на оксидной поверхности стали, а также начальным окислением алюминида), удерживается между зёрнами стали, что приводит к уменьшению пористости в конечном образце. Это ведет к значительному увеличению коррозионной стойкости микроструктуры. Хотя реакции, приводящие к образованию жидкой фазы, инициируются при $650^{\circ}C$, спекание осуществляется при $1150^{\circ}C$. Это должно обеспечить спекание между частицами стали, которые не разделены жидкостью, и придать конечному продукту более высокую прочность. Компонент TiC не участвует в реакции получения жидкой фа-

зы, но распределяется по микроструктуре в результате переноса жидкостью, а также вследствие протекания процесса тщательного смешивания исходных порошков. Именно эти твердые карбиды второй фазы приводят к значительному увеличению износостойкости сталей. Для промышленности важно понять значение спекания этих материалов при 1150°C. Этот низкотемпературный процесс имеет ряд преимуществ. В случае его применения уменьшаются затраты электроэнергии и становится возможным использовать печи с ременной передачей вместо порционных печей, в которых требуется температура выше 1150°C. Другим достоинством этого процесса является то, что если уровень введения добавок тщательно контролируется, то изменение размеров порошков компонентов от начального до спеченного состояния будет минимальным.

Другие системы

Большое количество различных микрокомпозитов может быть получено методом СВС. Соединения в любой химической системе с подходящими термодинамическими характеристиками могут быть синтезированы таким способом. Перечень микрокомпозитов, получаемых различными компаниями и отдельными исследователями во всем мире, очень широк. Мы же рассмотрим только некоторые наиболее интересные системы.

Порошки NiCr-TiC для плазменного напыления

Эти порошки синтезируются из элементов с обязательной стадией размола и измельчения конечного продукта. Контроль размера и морфологии здесь очень важен, но трудно гарантировать и, как следствие, оптимизировать текучесть порошков. Покрытия, получаемые плазменным напылением этих порошков, состоят из частиц TiC в металлической матрице Ni-Cr. Материал матрицы обеспечивает стойкость к высокотемпературному окислению, в то время как TiC - прекрасную износостойкость. Эти покрытия находят применения в средах, в которых требуется длительная стойкость к высокотемпературному износу. Ранее в данных условиях применялись подобные стойкие покрытия, но обладающие относительно слабыми высокотемпературными свойствами, например карбид вольфрама.

Порошок Fe-Ti_x(O_yC_z) для затравки стальных расплавов

Уже хорошо известно, что микроструктуры прочной стали, особенно такой, которая содержит феррит с игольчатой структурой, могут неоднородно зарождаться и расти из частиц оксида титана

размером менее микрона, присутствующих в расплавленных сталях. Было обнаружено, что оксикарбиды титана могут в большей степени быть ядрами для образования этих фаз. Введение оксикарбидов в расплав путем добавления СВС-порошков имеет ряд преимуществ.

1) Стехиометрию и размер частиц оксикарбидов титана необходимо должным образом контролировать. Достичь этого очень трудно, если фазы образуются при прямом добавлении титана в сталь. Использование СВС-добавки способствует образованию нужных модифицированных структур путем отбора частиц с оптимальными химическими и морфологическими свойствами.

2) Как известно, оксиды любого типа с трудом поддаются смачиванию в жидких сталях. Тем не менее, составляющая оксикарбида титана в СВС-микроросках уже смочена матричной фазой металлического железа. Когда порошок этого сплава вводится в расплав, связка железа плавится и уже смоченный оксикарбид беспрепятственно диспергирует.

3) Уровень добавления оксикарбида к расплаву можно точно контролировать. Это очень важно, если необходимо получить модифицированную микроструктуру затвердевшей стали, близкую к 100%.

Прямое спекание СВС-микрокомпозитов

Большие разницы температур и чрезвычайно высокие скорости нагрева и остывания СВС-материалов вызывают в продуктах синтеза высокие концентрации дефектов. Существование таких дефектов позволяет ожидать, что продукт будет более реакционноспособным и спекаемость его улучшится. Существует возможность применения СВС-порошков для прямого производства спеченных композиционных материалов, что невозможно при использовании других методик. Процесс спекания имеет также определенное преимущество, которое заключается в возможности получения композитов с высокой однородностью. Эта возможность появляется благодаря тому, что удается избежать проблем, связанных с расплавленными металлами, например избежать смещения частиц. Работы по синтезу спеченных композитов с металлической матрицей, полученных на основе микрокомпозитов, еще находятся на начальном этапе развития. Однако уже выполненные работы по изучению нескольких простых систем на основе железа (например Fe-TiC и Fe-TiB₂) показали явную перспективность этого направления.

СВС-микрореакции *in-situ* для улучшения спекания**Магнитные материалы**

Магнитомягкие материалы сейчас широко используются в автомобильной промышленности, где механические устройства заменяются малыми и более надежными электронными системами. Материалы на основе железа-кобальта обладают прекрасными магнитомягкими характеристиками, но производить и обрабатывать их традиционными способами достаточно трудно. Это делает их дорогими и неконкурентоспособными по сравнению с более дешевыми, но менее эффективными магнитными материалами, такими как железо и сплав железо-кремний. Магниты Fe-Co были более привлекательными с экономической точки зрения, если бы было возможно использовать для их производства метод порошковой металлургии. В настоящее время этот метод не привлекает внимание специалистов, т. к. при использовании традиционной технологии ПМ невозможно получить детали с высокой плотностью из Fe-Co ни в ходе жидкофазной, ни в ходе твердофазной реакции.

In-situ СВС-микрореакции рассматриваются как перспективный способ производства дешевых и прочных магнитомягких материалов на основе Fe-Co методом ПМ. Процесс основан на добавлении порошковых образцов, обычно Al, к основной порошковой смеси Fe-Co. Эта добавка реагирует с оксидами, уже существующими (или искусственно осажденными) на поверхности железа в термитных реакциях (основная реакция СВС), высвобождая тепло, локализованное между частицами. Эта энергия, в свою очередь, инициирует реакцию СВС между порошком кобальта и добавкой, высвобождая определенное количество тепла. Эти две реакции происходят почти одновременно, и выделенной энергии достаточно для образования неустойчивой жидкой фазы, которая растекается по границам зерен и заполняет поры. Если исходная порошковая смесь была тщательно гомогенизирована, обеспечивая однородное распределение Al, Fe и Co, тогда эти микрореакции, ведущие к образованию жидкой фазы, происходят одновременно во всем образце во время спекания, что ведет к уменьшению пористости. Затем образцы Fe-Co уплотняются при спекании при $T \sim 1150^\circ\text{C}$. Это способствует осуществлению процесса диффузии в твердом состоянии между частицами Fe и Co, которые по-прежнему находятся в контакте друг с другом после затвердения жидкой фазы. Регулирование процесса в этой системе можно осуществить за счет измене-

ния типа образцов, размера порошков и уровня добавки реакционноспособного порошка одного из элементов. Если оксидная пленка осаждается искусственно, то должным образом надо учитывать ее толщину и, что более важно, химию процесса осаждения. Контролируя или, по крайней мере, принимая во внимание как можно большее число этих переменных, можно достичь лучшего компромисса между заполнением пор, магнитными свойствами и механической прочностью.

СВС-реакции *in-situ* успешно используются в ряде систем. Две из них рассмотрены ниже.

Реакционно-термическое спекание (РТС) нержавеющей стали

Помимо использования собственно продукта, полученного в ходе реакции СВС, для улучшения спекания нержавеющей стали (что описано в предыдущем разделе), был также разработан процесс, в котором используются две порошковые добавки. В этом случае используются порошки никеля и алюминия. Реакция СВС, происходящая между этими порошками на микроуровне, приводит к образованию небольших количеств расплавленного алюминид никеля. Это ведет к выделению энергии в систему. Жидкая фаза, содержащая интерметаллид, как и остаточный Al, реагирует с оксидами на поверхности порошков нержавеющей стали с образованием следующей жидкой фазы. Этот процесс аналогичен использованию добавки FeAl-TiC. Но в данном случае избыточная энергия, появившаяся в системе благодаря первоначальной реакции между Ni и Al, ведет к образованию более стойкой жидкой фазы, у которой есть большее время для заполнения пор. Возможность заполнения открытых и закрытых пор в изделиях из нержавеющей стали, при использовании метода порошковой металлургии, оптимизируется за счет процесса РТС. Также как применение алюминид и использование реакций с участием оксидов для образования жидкой фазы, процесс был разработан так, что избыток порошка никеля также формирует жидкую фазу. Во время спекания никель растворяется в стали, что ведет к образованию жидкой фазы, благодаря суперсолидусной реакции с кремнием, присутствующим в стальной матрице.

***In-situ* СВС-реакции в процессе плазменного напыления**

Метод плазменного напыления покрытий на подложки, в котором используются порошки, реагирующие во время самого процесса распыления, находится еще на начальной стадии своего развития. В этом случае микрореакции СВС инициируются между отдельными

ми частицами порошка в камере сгорания распылителя еще до начала процесса ускорения в разбрызгивающем сопле. Частицы продолжают реагировать в полете, достигают подложки в расплавленном состоянии и быстро затвердевают. Главным преимуществом этого процесса является то, что энергетические требования к распылителю значительно снижаются, т. к. большое количество энергии выделяется благодаря самой реакции СВС. Другим преимуществом является то, что порошковые системы, которые при обычных условиях были бы недостаточно экзотермичными с точки зрения реализации самораспространяющейся реакции, могут реагировать за счет использования энергии, выделившейся в результате горения присутствующих в реакционной камере газов. И, наконец, существует возможность производства менее загрязненных покрытий по сравнению с теми, которые получены традиционным способом напыления. Благодаря тому, что порошки продолжают реагировать в полете, можно предположить, что адсорбированные газы, присутствующие на поверхности исходных порошков, будут высвободаться и, при условии, что окисление в этом случае будет на том же уровне, что и при традиционной методике, приведут к получению менее загрязненного твердого покрытия.

Подготовили С.С. Degnan, D.P. Weston и J.V. Wood (UK)

Получение металлокерамических композиционных материалов методом СВС на трех уровнях: молекулярном, мезо- и макро-

Введение

СВС - это передовая технология синтеза и обработки материалов. Этот метод с успехом применяется для синтеза множества современных керамик, интерметаллидов и металлокерамических композиционных материалов. Благодаря преимуществам СВС, в ходе которого легко регулируются фазообразование материалов на атомном и молекулярном уровнях, фазовый состав и распределение фаз, размеры зерен (от нано- до микро-) и их распределение, синтез металлокерамических композитов может проходить на разных уровнях: молекулярном, мезо- и макро-

1. Молекулярный уровень: металлокерамический твердый раствор

Керамика, в сущности, представляет собой соединения, состоящие из металлических и неметаллических элементов. Она включает в себя также соединения элементов переходных металлов и углерода, такие как TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, которые относятся к передовым высокотехнологичным материалам, имеющим многообещающие перспективы в промышленности. Данные соединения имеют гранецентрированную кубическую решетку и возможность образовывать нестехиометрические структуры. Диапазон нестехиометрии карбида обычно находится в пределах от 0.5 до 0.97.

Используя преимущества такой нестехиометрии, мы с успехом смогли скоррелировать состав, химические связи и свойства материала (его проводимость, твердость, модуль упругости, точку плавления и высокотемпературную пластичность) в условиях СВС. TiC_x - типичный и наиболее изученный нестехиометрический карбид. Согласно диаграмме состояния, нестехиометрическое атомное соотношение Ti/C в нем ко-

леблется в пределах 0.47-1.0. С ростом x величина параметра кристаллической решетки возрастает с 0.430 до 0.433 нм, точка плавления - с 1918 до 3210 К, а энтальпия H_f - со 120 до 180 кДж/моль.

СВС - наиболее эффективный метод получения соединений с взаимной растворимостью компонентов более 40%. Серия твердых растворов $(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{C}_x$ впервые была синтезирована в системе Nb-Ti-C методом СВС. Были обнаружены некоторые интересные связи между составом, структурой, химической связью и свойствами этих твердых растворов.

1.1. При усилении допирования атомами металла карбидная керамика постепенно превращается из полупроводниковой фазы в металлическую. TiC_x представляет собой полупроводник. В случае допирования раствора TiC ниобием с образованием соединений типа $(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{C}_x$, имеет место уменьшение проводимости данного твердого раствора с ростом температуры и содержания допанта. Явление уменьшения сопротивления с увеличением температуры - основная характеристика полупроводника. Чем выше степень допирования ниобием, тем слабее проявляется уменьшение сопротивления. При $Y_c = 0.134$ основная характеристика полупроводников исчезает, что вскрывает новый тип перколяционного явления. Это также указывает на возможность синтеза металлокерамических соединений, проявляющих свойства металла и керамики на атомарном и молекулярном уровнях.

1.2. С увеличением содержания металлического допанта возрастает количество вакансий атомов углерода, и ковалентная химическая связь постепенно трансформируется в металлическую. По характеру химической связи керамические материалы делятся на три типа: (1) материалы, имеющие одновременно ковалентную и ионную связи (к этому типу относится большинство оксидов); (2) материалы с ковалентной и металлической связями (к этому типу принадлежит большинство карбидов); (3) материалы, характеризующиеся только ковалентной связью (среди них - карбид кремния и алмаз). Все три типа материалов имеют одинаковые характеристики ковалентной связи. Поэтому они сочетают в себе высокие точки плавления и твердость, а также пластичность и низкую способность к обработке.

Улучшение пластичности керамического материала возможно через увеличение интенсивности металлической связи и ослабления ковалентной. Расчетный метод Ха (SCF-DV-Ха), заимствованный из квантовой химии, был применен для изменения закономерности ха-

рактера химической связи в $(\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y})\text{C}_x$. Для расчетов были использованы модели атомного кластера. Так как с увеличением введения Nb-допанта возрастает число углеродных вакансий, расчеты проводились для трех ситуаций:

(а) модель без углеродных вакансий, описывающая соединения без Nb-допанта;

(б) модель только с одной вакансией углерода, соответствующая соединению с небольшим количеством Nb-допанта;

(в) модель с двумя вакансиями углерода, когда соединение содержит большое количество Nb-допанта.

Электронное облако может перераспределять условия существования вакансий в решетке карбида титана, вследствие чего перестраивается химическая связь. Уровень связи (ρ) обычно используется для оценки интенсивности металлической связи. С увеличением числа углеродных вакансий ковалентная химическая связь меняется на металлическую, что также видно по изменению уровня (ρ) от 0.0679 до 0.1793.

2. Нано/микро уровень: металлокерамические мелкозернистые композиционные соединения

Первая попытка объединить преимущества керамики и металла в металлокерамике была предпринята в 40-х годах прошлого века. До настоящего времени успех достигнут только при исследованиях твердых сплавов. Одна из важных причин этого состоит в традиционной технологии обработки материала, которая предполагает отдельную подготовку порошков металла и керамики, смешивание, формование и спекание. Она имеет два недостатка: слабое пограничное связывание и получение крупнозернистого керамического порошка.

Мы разработали основанную на СВС технологию *in-situ* получения композитов, состоящую из СВС/QP и СВС-плавления. Эта технология имеет следующие преимущества:

- предотвращается химическое разрушение поверхности мелких частиц керамики во время их *in-situ* образования;
- регулируется соотношение фаз в сравнительно широких пределах;
- улучшается межфазовое связывание;
- благодаря относительно малым временам протекания СВС-процесса имеется возможность избежать нежелательного роста зерен.

Серия металлокерамических мелкозернистых композитов ($\text{TiB}_2\text{-Al}$, TiC-Ni , TiC-NiAl , $\text{TiC-Ni}_3\text{Al}$, $\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ и др.) была синтезирована с помощью СВС, в результате чего были получены некоторые важные результаты.

2.1. Модель горения нового типа, которая была открыта в результате проведенных исследований. В ходе экспериментов по синтезу в режиме горения образцов системы TiB_2-xAl было обнаружено, что металлическая фаза в значительной мере влияет на температуру и скорость распространения волны горения. Было найдено, что плато на кривой зависимости содержания металлической фазы от температуры горения, которое связано с точкой кипения алюминия, появляется при содержании алюминия 10-30%. С другой стороны, с увеличением содержания металла наблюдается пик на кривой скорости при ~ 15% Al. Этот результат был назван вторым типом (тип II) модели горения Мержанова. Таким образом, температура и скорость распространения волны горения могут регулироваться содержанием металлической фазы.

2.2. Регулирование размера зерна в ходе *in-situ* композиционного СВС. Для взаимосвязи между микроструктурой и свойствами металлокерамических композитов важно контролировать содержание и размер зерен керамической фазы. СВС дает возможность управлять размером зерен и микроструктурой продукта. В связи с этим, данный метод является перспективным для получения металлокерамических мелкозернистых композитов на нано/микро уровнях. Во время *in-situ* СВС TiB_2-Al композита было обнаружено, что с увеличением содержания металлической фазы размер зерна TiB_2 в TiB_2-Al_x композите уменьшается с 10 до 0.5 мкм. Причинами этого явились понижение температуры горения и торможение роста кристаллов металлической фазой. Предполагается, что даже наноразмерные зерна могут образовываться при тщательном контроле за СВС-процессом (например, понижение температуры горения, обработка ультразвуком, быстрое охлаждение и т. п.) и удачном выборе ингибирующей фазы.

2.3. Композиты типа интерметаллид - керамика с высокими рабочими показателями, полученные методом СВС-плавления. Композиты типа *интерметаллид-керамика* являются многообещающими конструкционными материалами благодаря их высокой прочности при повышенных температурах и находят широкое применение в высокотехнологичных областях, таких как авиастроение и космонавтика. Традиционные процессы, используемые для получения композитов типа *интерметаллид-керамика*, усложняются высокими температурами плавления интерметаллических соединений. Метод СВС-

плавления был также применен в нашей лаборатории для получения композитов данного типа. В ходе процесса плавления *in-situ* образуется керамическая арматура, которая может быть распределена по расплавленной матрице.

TiC/Ni_3Al композит был успешно получен в системе $Ti-C-Ni-Al$ с использованием СВС-плавления. Это новый тип композитов, который проявляет и устойчивые свойства керамики при высоких температурах (прочность на изгиб $s_{1000} = 788$ МПа и $s_{1100} = 526$ МПа), и высокую ударную вязкость металла ($K_{IC} = 56$ МПа $m^{1/2}$).

3. Макро уровень: металлокерамические градиентные композиты

Металлокерамические градиентные материалы, одна из разновидностей функционально-градиентных материалов (ФГМ), являются новым поколением композитов. Имея отличные показатели с точки зрения наличия теплового барьера, они широко применяются в высокотехнологичных областях. В металлокерамических ФГМ одна сторона материала, ориентированная в область высоких температур, состоит из керамики, а другая - в область низких температур, состоит из металла. Они объединены между собой промежуточным градиентным металлокерамическим композитом. Состав, структура и реакция на тепловое воздействие составных частей ФГМ взаимосвязаны. Оптимизация их корреляции является ключом к успешному дизайну и получению материалов этого типа.

СВС, как важный метод синтеза ФГМ, имеет два значительных преимущества. Одно из них - возможность легко регулировать фазовый состав. Другое заключается в том, что при СВС распределение температуры подходит для процесса спекания ФГМ.

3.1. Регулирование фазового состава и улучшение смачиваемости промежуточной фазы.

Ввиду плохой смачиваемости между TiB_2 и Al (контактный угол жидкого алюминия с твердым TiB_2 - 140°), $TiAl_3$ фаза была введена в $Ti-B-Al$ систему при синтезе TiB_2-Al ФГМ. В результате фазовое распределение в ФГМ поменялось с двухфазового TiB_2-Al на трехфазовое TiB_2-TiAl_3-Al . Такое фазовое распределение в ФГМ значительно улучшило смачиваемость промежуточной фазы. Контактные углы жидкий Al-твердый $TiAl_3$ и жидкий $TiAl_3$ -твердый TiB_2 , измеренные в экспериментах с закрепленной каплей, соответственно составили 67° и 62°, что говорит об улучшении смачивающих свойств между этими компонентами. Другими словами, введение $TiAl_3$ фазы способствует улучшению связывания между Al и TiB_2 фазами. Таким образом, TiB_2-TiAl_3-Al ФГМ с хорошей фазовой структурой был успеш-

но синтезирован. Анализ электронных проб подтвердил градиентное распределение Al и Ti в TiB_2 - $TiAl_3$ -Al ФГМ.

3.2. Благоприятное для спекания ФГМ распределение температуры во время СВС. Во время процесса СВС, при формировании керамической составляющей материала выделяется больше тепла, чем при формировании металлической составляющей. В связи с этим, при спекании ФГМ имеют место температурные градиенты, которые могут ослабить тепловое напряжение, вызываемое спеканием. Количество тепла, выделяющееся при СВС-процессе, может регулироваться предварительным разогревом реагентов или их разбавлением продуктами реакции. Поэтому ФГМ могут быть успешно синтезированы методом СВС.

Заключение

1. Металлокерамические композиты могут быть получены методом СВС на молекулярном, мезо- и макроуровнях.
2. При СВС структура соединений может регулироваться на атомарном и молекулярном уровнях.
3. Серии мелкозернистых металлокерамических композитов могут быть получены с использованием *in-situ* технологии, основанной на процессах СВС.
4. СВС - один из важных методов получения ФГМ.

Подготовил Run Zhang Yuan (China)

Возможности и перспективы совмещения СВС и сверхпластической деформации труднодеформируемых материалов

Тугоплавкие, жаропрочные и жаростойкие материалы, такие как керамика и интерметаллиды, являются перспективными инструментальными и конструкционными материалами для использования в различных отраслях промышленности: в машиностроении и авиационной промышленности, в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях, в химии и медицине. Преимуществом таких материалов перед металлами и сплавами является высокая температура их плавления; высокая твердость и износостойкость, стойкость к окислению; возможность создания особых механических и физических свойств за счет управления составом и структурой. Изделия из них, в отличие от металлов и сплавов, обычно не подвергаются последующей термической, термомеханической или химико-термической обработке с целью формирования требуемой микроструктуры и свойств. Поэтому практически единственным методом воздействия на формирование микроструктуры в керамических и интерметаллидных материалах является их горячая пластическая деформация. Однако методы пластической деформации обычно считаются непригодными для промышленного использования из-за главного недостатка этих материалов - их хрупкости. Керамика может переходить в пластичное состояние только при достаточно высоких температурах, зачастую близких к температуре плавления или разложения.

Между тем, задача перевода материалов в пластическое состояние облегчается при использовании некоторых перспективных технологических процессов, когда имеет место выделение большого количества тепла уже на стадии синтеза материала. К таким процессам можно отнести самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Идея использования тепла экзотермической реакции для получения беспористых полуфабрикатов используется в так называемых

процессах силового СВС-компактирования и СВС-экструзии. Суть этих процессов заключается в том, что разогретые волной горения СВС-продукты подвергаются уплотнению путем деформационного воздействия. Необходимо отметить, что эти процессы представляют большой интерес для создания материалов с уникальными свойствами, так как дают возможность кардинальным образом воздействовать на структуру материала. К настоящему времени технологические приемы осуществления этих процессов главным образом определяются характеристическими временами задержек начала прессования, непосредственно прессования и остывания, подобранных эмпирическим путем. При такой обработке из-за высоких скоростей деформирования, быстрого остывания продуктов процессы формирования структуры полностью не завершаются, и при последующих воздействиях возможны существенные изменения структуры и свойств материалов. Доказательством формирования неравновесной микроструктуры в этих условиях являются результаты, полученные за последние 5-7 лет в Институте проблем сверхпластичности металлов РАН, где на примере классического СВС-материала - нестехиометрического карбида титана, созданного учеными ИСМАН, показано, что при горячей пластической деформации в материале одновременно развиваются процессы динамической рекристаллизации и фазового превращения. Результатом этого является измельчение карбидных зерен и изменение морфологии фаз, микроструктура трансформируется в структуру типа "микродуффекс". Высокотемпературная пластическая деформация фаз переменного состава приводит к сильному изменению ее химического и фазового состава, что особенно выражено для материалов, состав которых находится в нижней области гомогенности. На основании анализа экспериментальных данных разработана модель формирования микроструктуры в неравновесных фазах переменного состава, учитывающая динамическую рекристаллизацию и изменение фазового состава в результате пластической деформации.

Несмотря на формирование метастабильной структуры, методы силового воздействия на СВС-продукты позволяют получать различные безвольфрамовые твердые сплавы, длинномерные изделия из тугоплавких соединений, которые с успехом могут быть использованы в различных отраслях промышленности.

Однако разработка научных принципов управления процессами СВС требует проведения систематических исследований влияния различных факторов (температуры, скорости и степени деформации) на этапы формирования микроструктуры и свойств, т. е. создания научно-обоснованных способов получения из химического

СВС-продукта конструкционного или инструментального материала. Это становится возможным только тогда, когда в материале удастся получить равновесное состояние, стабильное при дальнейших температурных воздействиях на него. Наиболее эффективно это можно осуществить при использовании деформации в особых условиях - в режиме сверхпластичности.

Сверхпластичность - это способность поликристаллических тел к чрезвычайно большим деформациям при повышенных температурах (обычно температура сверхпластичности составляет $0.4-0.7 T_{пл}$) и при весьма низких значениях напряжения течения. Концепция сверхпластичности первоначально была разработана для металлов и сплавов. Многочисленными экспериментальными и теоретическими исследованиями было установлено, что основными механизмами сверхпластичности являются проскальзывание по границам зерен (зернограничное проскальзывание) и такие аккомодационные процессы, как внутризеренное дислокационное скольжение и диффузионная ползучесть. Эта "центральная догма" была установлена для структурной (микрозеренной) сверхпластичности и подтверждена микроструктурными наблюдениями, сохранением равноосной зернистой структуры после деформации и непосредственным измерением вклада зернограничного проскальзывания в общую деформацию. Впоследствии круг материалов, в которых наблюдалось сверхпластическое течение, резко расширился за счет труднодеформируемых или даже природно-хрупких материалов: интерметаллидов, композиционных материалов, твердых сплавов и керамик. Сегодня можно утверждать, что сверхпластичность является универсальным явлением, присущим не только металлам и сплавам, интерметаллидам и керамикам, но и широкому классу неорганических материалов, хотя в ее природе и механизмах деформации могут и наблюдаться некоторые специфические особенности.

Таким образом, перевод в сверхпластическое состояние труднодеформируемых и хрупких материалов дает возможность деформировать их на сотни и тысячи процентов без разрушения, причем при весьма малых приложенных усилиях. При этом одновременно решаются две крупные проблемы - формообразование и достижение высокого комплекса эксплуатационных свойств. Однако переход в сверхпластическое состояние требует выполнения некоторых условий: наличие ультрамелкозернистой микроструктуры (обычно необходимый размер зерен в керамике для перехода в сверхпластическое состояние составляет менее 1 мкм); высокая температура деформации ($\sim 0.7-0.9 T_{пл}$) и низкие скорости деформации ($10^{-5}-10^{-3} \text{ с}^{-1}$).

Создание таких условий возможно только при использовании дорогостоящих высокотемпературных печей, специального оборудования для поддержания изотермических или близких к ним условий.

При использовании тепла, выделяемого в процессе получения материала методом СВС, эти проблемы успешно решаются, то есть известный метод силового СВС-компактирования может быть усовершенствован за счет контролирования условий деформирования. Исследования показывают, что при такой обработке кардинальным образом меняются механизмы пластической деформации: основным механизмом является не внутризеренное дислокационное скольжение, как при обычной деформации, а зернограничное проскальзывание. При переходе в сверхпластическое состояние деформационные процессы в основном происходят в приграничных областях, и большую роль играют границы зерен и их протяженность, что резко ускоряет диффузионные процессы и приводит к более быстрому переходу материала в равновесное состояние. А материалы, имеющие стабильную равновесную структуру, в процессе эксплуатации показывают более высокую надежность, чем неравновесные материалы.

Не вдаваясь в подробности анализа состояния науки о сверхпластичности материалов, отметим, что в настоящее время к наиболее значимым достижениям в области получения материалов и изделий методом СВС и последующей деформацией в режиме сверхпластичности в одной технологической операции можно отнести:

- возможность получения больших пластических деформаций (до 90-95% при сжатии), что позволяет практически полностью устранить пористость материалов после СВС и получить крупногабаритные изделия сложной формы, так как необходимые усилия при сверхпластической деформации снижаются в десятки и сотни раз;

- возможность формирования равновесного состояния в синтезированных материалах за счет действия специфических механизмов, присущих сверхпластической деформации, приводящих к полному завершению процессов структурообразования. При этом материалы в равновесном состоянии показывают более высокий комплекс эксплуатационных свойств;

- управление процессом структурообразования путем использования более рациональных температурно-скоростных условий деформирования, что дает возможность снизить температуру хрупко-вязкого перехода тугоплавких соединений на 100-200°C. Это может существенно расширить область использования этих материалов.

Дальнейшие перспективы развития в изготовлении компактных

труднодеформируемых материалов и изделий методом совмещения СВС и сверхпластической деформации связаны с расширением экспериментальных и теоретических исследований при разработке новых технологий получения различных материалов, особенно интерметаллидных, композиционных и керамических; с изучением взаимосвязи структуры и комплекса физико-химических и механических свойств материалов; с разработкой новых методов целенаправленного воздействия на структуру СВС-продуктов; со снижением температуры хрупко-вязкого перехода тугоплавких соединений (особенно с преимущественно ковалентным типом химической связи между атомами) за счет использования новых структурных подходов; с поиском температурно-скоростных условий деформации, позволяющих получить резкое уменьшение размеров зерен (вплоть до наноразмеров).

Весьма важным является развитие прикладных исследований в этой области, в первую очередь, масштабная реализация уже отработанных технических решений по получению различных пластин из твердых сплавов необходимых форм (без дополнительной механической обработки), фильер для волочения арматуры и проволоки, твердосплавных насадок на буровой инструмент, прокатных валков для изотермической прокатки и др. Дальнейшим направлением прикладных исследований является получение крупногабаритных заготовок из $\gamma+\alpha_2$ интерметаллидных сплавов для последующей прокатки и штамповки, создание технологий изготовления крупногабаритных элементов штампового инструмента из твердых сплавов и градиентных материалов, нанотехнологий. Необходимо проведение научно-исследовательских работ по созданию специализированного оборудования для гидравлических прессов, сочетающих в себе СВС-реактор, нагревательные устройства для слабозкотермических систем и штамповую оснастку.

Только такое комплексное решение всех проблем позволит широко внедрить в производство новую ресурсосберегающую и экологически безвредную технологию совмещения СВС с последующей деформацией в режиме сверхпластичности.

Подготовили О.А. Кайбышев и Н.Г. Зарипов

ЭКОЛОГИЯ, БЕЗОПАСНОСТЬ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Экологические аспекты СВС-технологии

В последнее время вопросам обеспечения чистоты окружающей среды во всем мире уделяется повышенное внимание, и экология становится важным фактором человеческой деятельности. С экологических позиций СВС-технология смотрится неплохо. Есть две задачи, которые связывают СВС с экологией. Это экологическая чистота самой СВС-технологии и возможность использования СВС-технологии для решения разнообразных экологических задач.

Рассмотрим эти задачи подробнее.

СВС-процесс принято считать экологически чистым. Это, действительно, так, потому что он образует полностью или преимущественно конденсированные продукты. Но есть нюансы.

Один из них связан с выделением газообразных примесей в процессах СВС, что обусловлено недостаточной чистотой исходных реагентов. Они, как правило, содержат в небольших количествах летучие примеси, которые при горении испаряются. Типичный пример - содержание примесей водорода в титане. Другой пример связан с побочными реакциями. Это, например, восстановление оксидных пленок на частицах металла углеродом с образованием СО в реакциях синтеза карбидов. Обычно выделение газообразных примесей мало. Однако в технологических процессах, когда синтез ведется постоянно и в больших количествах, такое выделение газообразных примесей может представлять экологическую опасность. Кроме того, газы могут выделяться и в результате распада регулирующих добавок (таких как, например, фториды или хлориды в СВС-технологии нитрида кремния).

В связи с вышеизложенным, изучение объема и состава выделяющихся газов является необходимой стадией при подготовке СВС-тех-

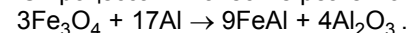
нологии к промышленному освоению. Такие работы проводились нерегулярно и, фактически, не решали каких-либо экологических задач. Здесь нужны целенаправленные экологические исследования. Возможно, что в некоторых случаях, когда вредных газообразных примесей выделяется много, необходимо организовывать предварительную дегазацию реагентов как отдельную экологическую стадию технологического процесса.

Другой аспект этой задачи связан с образованием побочных конденсированных (твердых) продуктов, которые надо утилизировать. В основном, это магнийтермические СВС-процессы, в которых образуется MgO наряду с целевым продуктом (карбидом, нитридом, боридом и др.). Полученный в результате протекания СВС-процесса полупродукт подвергается кислотной или щелочной обработке, в результате которой MgO растворяется, а целевой продукт выделяется в виде порошка. Возникает важная задача: переработка раствора с целью обеспечения его экологической чистоты. Решение таких задач из литературы известно. Есть примеры и в практике СВС. Это переработка раствора MgO в серной кислоте с образованием полезного продукта - сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в магнийтермической технологии нитрида бора, реализованная на испанской фирме "SHS Ceramics". Используя для растворения MgO соляную кислоту, можно получать в качестве второго полезного продукта $MgCl_2$ и т. д.

Из этих примеров ясно, что во всех СВС-технологиях, в которых образуется полупродукт, состоящий из целевого и побочных веществ, необходима дополнительная стадия его переработки. Она должна осуществляться с целью выделения "вторичных" полезных веществ и обеспечения экологической чистоты жидких остатков.

Второй экологический аспект, как уже отмечалось, связан с возможностью использования СВС-технологии для решения различных собственно экологических задач. Здесь выделим два направления. Первое - это переработка твердых промышленных отходов. И второе - создание веществ и материалов, используемых в экологических целях.

Основная идея применения СВС для переработки отходов связана с возможностью использования отходов в качестве реагентов в СВС-процессах. Типичный пример - это переработка окалина Fe_3O_4 и алюминиевой стружки. И то, и другое содержится в отходах машиностроительных предприятий. Оба "ненужных" продукта могут быть использованы в СВС-процессах в качестве реагентов в нижеследующей реакции:



При этом образуются ценные продукты, имеющие спрос - это ферроалюминий и корунд. В качестве реагентов в СВС-процессах могут

быть использованы отработанные катализаторы, отходы шлифования, стружка цветных металлов (Zr, Ti) и многое другое.

Детальный систематический анализ имеющихся твердых отходов производств и выбор СВС-технологии для их переработки является важной перспективной задачей, которую специалисты по СВС могут и должны решать совместно с производственниками.

Очень важные экологические задачи имеются в атомной промышленности. На первом плане - захоронение радиоактивных отходов. Как известно, эти отходы перед захоронением переводят в нерастворимую фазу, т. е. обеспечивают их "безопасное" для человека нахождение в земле. Метод СВС в решении этой задачи незаменим. В работах ИСМАН на нерадиоактивных моделях этих отходов разработаны приемы их перевода в нерастворимые кальцинаты. Минатом РФ разрабатывает сейчас специальную программу по переработке радиоактивных отходов с использованием технологий СВС с участием специалистов и организаций атомной промышленности.

Хочется обратить внимание экологов, что с помощью СВС-технологии можно решать задачи по созданию материалов и изделий специально для экологических применений. Приведем два примера. Первый - это получение с помощью СВС каталитических систем для дожигания выхлопных газов. Эти системы не содержат благородные металлы и проявляют каталитическую активность уже при 50°C. Второй пример относится к созданию методом СВС специальных пористых структур, которые могут быть использованы в качестве фильтров для очистки питьевой воды. Разработок в этой области сейчас много. Ценность СВС-фильтров в том, что они могут быть подвергнуты регенерации и восстанавливают свою фильтрующую способность. Некоторые из них обладают бактерицидными свойствами. Это только примеры. Изучение возможностей СВС для создания материалов и изделий экологического назначения и организация таких работ - это важное направление, которое необходимо развивать совместными усилиями специалистов по СВС и экологов.

Экологические проблемы в практике СВС являются сравнительно новыми. Как видно из вышеизложенного, структура связи СВС - экология, основные направления исследований и применений уже разработаны. Остается приложить совместные усилия для продвижения вперед.

Подготовили И.П. Боровинская и А.Г. Мержанов

Об обеспечении безопасности процессов СВС

Обеспечение безопасности процессов СВС подразумевает решение следующих основных вопросов:

- обеспечение пожаровзрывобезопасности исходных компонентов, шихт, а также продуктов синтеза на подготовительных и заключительных стадиях технологического процесса СВС;
- безопасность при операциях собственно синтеза;
- обеспечение токсикологической безопасности занятого в производстве персонала.

Важными вопросами являются также экология и защита окружающей среды, но эти проблемы обсуждаются отдельно.

Пожаровзрывобезопасность порошков и шихт

В основе технологии СВС лежит синтез порошков или изделий, основанный на экзотермическом взаимодействии исходных компонентов, протекающем в режиме самоподдерживающегося горения. При этом для поддержания горения, как правило, не требуется внешняя окислительная среда, поскольку окислитель и горючее входят в состав исходной шихты. Наличие внутреннего источника тепловыделения делает процессы СВС потенциально пожароопасными, поскольку появление случайных или неверно технологически заданных инициаторов воспламенения может привести к неконтролируемому протеканию процесса в режиме горения или взрыва на всех подготовительных (а иногда и заключительных) стадиях производства.

Для обеспечения пожаровзрывобезопасности конкретного производства СВС необходим тщательный предварительный анализ на каждой технологической стадии, включающий рассмотрение: строительных решений, применяемого технологического оборудования, межоперационного транспорта, пожаро- и взрывоопасности обращающихся веществ и шихт, возможных потенциальных инициаторов воспламенения.

Особое внимание следует обратить на возможность появления неконтролируемых инициаторов воспламенения, к которым можно отнести различного рода тепловые источники (нагретые элементы конструкции, открытый огонь, искры механического происхождения), механическое воздействие (удар, импульсное и длительное трение), электрические заряды (электростатика, искры замыкания-размыкания).

Таким образом, для обеспечения пожаровзрывобезопасности необходимо знать, с одной стороны, интенсивность различных возможных инициаторов воспламенения, а с другой - чувствительность обращающихся в производстве веществ к этим воздействиям. Следует отметить, что вероятность аварийных ситуаций в результате возникновения случайных инициаторов воспламенения можно значительно снизить за счет соблюдения общих правил техники безопасности, обеспыливания и хорошего заземления. А вот без технологически заданных возможных инициаторов воспламенения обойтись невозможно. К инициаторам подобного рода можно отнести: температурные режимы сушки порошков; уровень тепловых, механических и электрических напряжений на обрабатываемый материал в различных технологических аппаратах и в процессе пересыпания, рассева, транспортировки и т. д.

Показатели пожароопасности порошковых материалов, используемых в производстве СВС, определяются как для аэрогелей (порошок в слое), так и для аэровзвесей. Для аэрогелей это - температура самовоспламенения (T_B); минимальная энергия зажигания (МЭЗ); чувствительность к импульсному и длительному трению; чувствительность к удару; чувствительность к искрам механического и электрического происхождения; способность взрываться и гореть при соприкосновении с водой, кислородом воздуха и другими веществами. Для аэровзвесей, помимо уже перечисленных показателей, дополнительно определяются: нижний концентрационный предел воспламенения или распространения пламени (НКПВ); максимальное давление взрыва (P_M); минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК); скорость нарастания давления при взрыве.

Чувствительности веществ к различного рода воздействиям определяются распространенными в инженерной технике безопасности характеристиками пожаровзрывоопасности, полученными на стандартных установках. Эти характеристики не абсолютны и зависят от условий их определения. Полученные для различных материалов, они позволяют выявить приблизительный уровень их опасности в промышленных условиях и сравнительную пожаровзрывоопасность

этих материалов, правда, гарантированную только в условиях проведения эксперимента.

К наиболее распространенным характеристикам относится T_B . Эта характеристика зависит не только от условий проведения экспериментов и типа материала, но и от марки материала, его дисперсности, условий хранения и т. д. Например, для различных порошков титана T_B отличались на две сотни градусов.

Для смесевых составов (шихт) критические температуры воспламенения, в основном, лежат между критическими температурами воспламенения входящих в смесь компонентов. Однако возможны ситуации, когда T_B смеси либо меньше T_B составляющих ее компонентов, либо больше. Поэтому для каждой конкретной шихты необходимо проводить отдельные испытания.

НКПВ - основной параметр, определяющий взрывоопасность аэровзвесей, может меняться в пределах сотен раз. Так как значения НКПВ шихт не находятся в пропорциональной зависимости от составляющих компонентов, их оценка требует проведения специальных испытаний.

Очень важной характеристикой является чувствительность отдельных компонентов и шихт в целом к искрам механического происхождения. Их появление возможно на стадиях пересыпания, рассева, измельчения и т. д., при использовании для проведения этих операций искрящих материалов. Эти искры могут воспламенять слои порошка циркония, титана, магния, а также шихт (смеси титана с сажой, бором и др.).

Исследования электризации порошков при просеве через латунные и никелевые сита показали, что в условиях просева из всех исследованных порошков сильнее всего электризуется сажа. Этим можно объяснить и более высокую степень электризации шихты, содержащей сажу, по сравнению с исходным порошком титана.

При изучении чувствительности к удару и трению на стандартных копрах были получены критические энергии удара, определен класс и степень относительной опасности, нижний предел чувствительности давления прижатия трущего тела к образцу для широкого круга исходных материалов и шихт. Эти работы оказались чрезвычайно полезными для технологии, так как дали конкретные рекомендации для работы с чувствительными шихтами, а именно: замена CrO_3 на CrO_2 или $CaCr_2O_7$ резко снижает чувствительность к удару; применение инструментов, изготовленных из материалов, не дающих механических искр; использование хлопчатобумажной спецодежды, обуви и ковриков, не препятствующих стоку статического электричества; хорошая вентиляция и использование мер, предотвращающих высокий уровень запыленности.

Из приведенного выше краткого обзора работ видно, что для порошков и шихт, вновь применяемых в технологии СВС, изучение характеристик пожаровзрывоопасности является обязательным. Наряду с этим, в настоящее время встает необходимость нового подхода к вопросам определения пожаровзрывоопасности СВС-процессов. Суть этого нового подхода - получение количественных оценок, т. е. определение характеристик пожаровзрывоопасности материалов в условиях максимально приближенных к тем, которые реализуются в реальном производстве.

Безопасность на операции синтеза

Стадия синтеза специфична и является наиболее опасной. В первую очередь это относится к реакторам закрытого типа, где необходимо исключить аварийную разгерметизацию с последующим выбросом и взрывом шихты в окислительной атмосфере.

Основа безопасности синтеза заключается в прочности реактора и в правильной его эксплуатации. Прочность реактора закладывается на стадии проектирования, зависит от материалов, качества изготовления, испытания и последующей эксплуатации. В основе проектирования реакторов лежат нормы ГОСТа.

Для изготовления реакторов рекомендуются толстостенные промышленные трубы из коррозионно- и жаростойкой стали с необходимым запасом прочности на разрыв. Этим требованиям отвечают стали аустенитного класса типа 12Х18Н10Т. При синтезе эти стали насыщаются углеродом и азотируются на очень небольшую глубину (доли мм), хорошо выдерживают циклические нагрузки давлением из-за высокой вязкости, а в случае разрыва не образуют осколков.

Наиболее распространенным оборудованием для синтеза являются так называемые СВС-реакторы. Основные требования техники безопасности при работе на СВС-реакторах описаны в технологическом регламенте на производство конкретного продукта, где приведены максимально допустимые загрузки и давления газа, условия входного контроля и другие параметры. В процессе синтеза давление не должно превышать предельно допустимое, указанное в паспорте для данного реактора. С этой целью ограничивается вес загружаемой в реактор шихты и предусматривается сброс давления в процессе синтеза.

Давление при синтезе обусловлено влажностью, содержанием газовых примесей (водород, кислород и др.) и газифицирующих компонентов. Все новые шихты перед синтезом обязательно проверяют на газовыделение по специальной методике. Необходимой составляю-

щей каждого техпроцесса является проработка основных признаков аварийного состояния и мер по их устранению. К этим мерам при синтезе относятся: отсутствие водоохлаждения реактора, выход из строя газовой арматуры и манометра, разгерметизация реактора. По каждому случаю дается перечень возможных причин, действия персонала и способы устранения аварийной ситуации.

Наиболее безопасным устройством, за счет проведения синтеза при небольшом избыточном давлении (0.12-0.15 МПа) или вообще без давления - при постоянном сбросе газа, является реактор, изготовленный в заводских условиях для синтеза карбида титана. Для отвода или сброса реакционных газов в нем имеется специальное устройство, а система водяного охлаждения представляет собой ванну. Реактор рассчитан на объем до 150 литров. На этом же заводе был испытан способ сжигания в карьере, позволяющий увеличивать разовые загрузки шихты до тонны и более, совершенно безопасный и не требующий специальных помещений.

Таким образом, несмотря на уже 30-летний опыт эксплуатации реакторов, необходимость их совершенствования на всех стадиях жизненного цикла, от проектирования до эксплуатации, является актуальной задачей. Ее решение целесообразно планировать в направлении конкретизации разработок под синтез каждого определенного материала или класса материалов, например синтез карбида титана и соединений на его основе, синтез гидридов и т. д., с учетом максимальной безопасности. В связи с тем, что повышенное давление само по себе представляет опасность, в СВС-процессах, там, где это возможно (например, при синтезе без применения газов), необходимо избегать герметичных объемов.

Токсикологическая безопасность

Вещества, применяемые в процессах СВС, как правило, относятся к вредным веществам различных классов опасности: от 1-го - чрезвычайно опасные - до 4-го - малоопасные. Для большинства из применяемых исходных и конечных материалов основная характеристика токсичности, а именно предельно-допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны, изучена и имеется в ГОСТе. Токсичность некоторых продуктов СВС изучалась впервые, для них в установленном порядке определяли значения ОБУВ - общего безопасного уровня воздействия, на основании которых разрабатывались значения ПДК.

Необходимо знание характеристик токсичности веществ, с которыми приходится работать. Вредные вещества требуют специальных мер защиты работающих, герметизации пылящего оборудования и

очистки воздуха, а следовательно - определенных материальных затрат на обеспечение производства. Кроме того, законодательно запрещено использование в продукции производственно-технического назначения, а особенно в товарах народного потребления, веществ без указания характеристик их токсичности в документации на разрабатываемую вновь продукцию.

Характеристики каждого из используемых вредных веществ, их действия на организм и меры предупреждения отравления должны тщательно изучаться на стадии разработки каждой новой технологии СВС. Затем эти сведения должны приводиться в технической документации на процессы и продукцию с указанием конкретных мер безопасности, таких как, например: предупреждение пыления, использование индивидуальных средств защиты, первая помощь при отравлениях и др. Кроме того, при выборе сырьевых материалов для технологических процессов СВС предпочтение должно отдаваться менее токсичным веществам

Заключение

В качестве заключения следует выделить основные направления деятельности по обеспечению безопасности процессов СВС:

- обоснованное технологическое проектирование, включающее в себя категорирование помещений, выбор технологического и электрооборудования, решение вопросов аспирации, вентиляции и т. д.;
- разработка новых безопасных способов синтеза и их аппаратурного оформления;
- изучение необходимых характеристик пожаровзрывоопасности и токсичности всех новых веществ, соединений и шихт;
- разработка новых процессов СВС, использующих вместо пожароопасных и вредных материалов менее опасные вещества;
- разработка автоматического контроля правил безопасности и выполнения технологических норм регламента.

Выполнение этих действий позволит сделать производства, основанные на процессах СВС, в достаточной степени безопасными.

Подготовили В.К. Прокудина и Е.В. Черненко

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в технологии авиационного двигателестроения

Одной из актуальных проблем современного двигателестроения является повышение ресурса газотурбинных двигателей (ГТД) при необходимости удовлетворения все возрастающих требований снижения их удельной массы, повышения экономичности и эксплуатационной надежности.

Обеспечение комплекса таких требований сопровождается значительным повышением рабочих характеристик двигателя, и, прежде всего, увеличением температуры газа в турбине. Так, если температура газа перед турбиной двигателя IV поколения составляет 1300-1400°C, то у газотурбинного двигателя V поколения она должна возрасти до 1600-1650°C. При этом удельный расход топлива должен снизиться на 15-20%, а удельная масса двигателя - в 1.5-2.0 раза.

Повышение основных рабочих характеристик двигателя вызывает значительное увеличение температурно-силового воздействия на детали и узлы ГТД, в первую очередь на лопатки компрессора и турбины, роторы и диски турбин, зубчатые передачи, подшипники и др. Обеспечение их работоспособности - сложная комплексная проблема, требующая разработки и применения высокопрочных материалов и новых высокоэффективных технологических процессов изготовления деталей ГТД.

Создание новых материалов и технологий их упрочнения сыграло ключевую роль при производстве современных двигателей - двигателей IV поколения.

Наиболее значительные успехи достигнуты в разработке титановых сплавов для дисков и лопаток компрессора, многокомпонентных жаропрочных сплавов для лопаток турбин высокого давления, давших возможность увеличить рабочую температуру газов перед турбиной до 1400°C.

Объем применения жаропрочных сплавов и нержавеющей сталей в

двигателях нового поколения возрос до 70%, титановых сплавов - до 28%. Использование таких материалов позволило заметно повысить работоспособность основных систем двигателя АЛ-31Ф, но одновременно создало значительные технологические и производственные трудности. В связи с плохой обрабатываемостью новых материалов резко возросла трудоемкость изготовления деталей и узлов ГТД, снизилась эффективность производства.

Общая трудоемкость изготовления двигателя увеличилась по сравнению с двигателем III поколения в 2.2 раза, а удельная трудоемкость, приведенная к 1 кгс тяги, возросла в 2.8 раза. Острой проблемой стала разработка и применение высокоэффективных технологических процессов и нового оборудования. Необходимость решения этой проблемы обусловлена также тем, что создание новых (высоких) технологий становится приоритетным направлением в области обеспечения высокой надежности и эффективности газотурбинных двигателей. Возможности легирования для существенного улучшения функциональных свойств конструкционных материалов практически исчерпаны. В этих условиях особую значимость приобретает изыскание резервов в области совершенствования существующих материалов, разработки и применения новых материалов и высоких технологий.

Одной из наиболее критичных технологий, оказывающих определяющее влияние на ресурс двигателя, является технология изготовления лопаток турбины высокого давления (ТВД). Эта технология формирует свойства материала и геометрию охлаждаемых лопаток, которые, в свою очередь, определяют допустимую температуру газа перед турбиной. В силу этих причин первостепенное значение имеет совершенствование:

- технологии литья монокристаллических лопаток ТВД из новых, в том числе из интерметаллидных сплавов, применение новых вспомогательных материалов для литья;

- поиск новых комбинированных металлических и металлокерамических высокотемпературных покрытий.

Совершенствование технологии производства авиационных зубчатых передач, в части создания новых инструментов для их обработки, новых абразивных материалов, новых износостойких покрытий на инструмент, исключит отрицательное влияние обрабатываемого инструмента на возникновение остаточных напряжений в поверхностном слое деталей, обеспечит отсутствие шлифовочных трещин, уменьшит трудоемкость изготовления.

В кузнечно-штамповочном производстве прогрессивным технологическим процессом является изотермическая штамповка лопаток

и дисков из жаропрочных материалов и титановых сплавов. Актуален вопрос разработки материалов и технологии получения жаростойкой и жаропрочной штамповой оснастки с рабочей температурой $T = 1100^{\circ}\text{C}$.

К числу технологий, требующих тщательной разработки, относится получение неразъемных соединений методом сварки титановых и никелевых жаропрочных сплавов. Необходимость совершенствования этой технологии продиктована возможностью образования в сварных соединениях ротора ГТД холодных трещин, вызывающих снижение эксплуатационной надежности ответственных деталей двигателя.

К перспективным разработкам следует отнести разработку композиционных жаропрочных материалов на основе керамики (основа Al_2O_3 , ZrO_2 и др.).

В этой связи из множества технологий необходимо выбрать такие, которые в наибольшей степени удовлетворяют конструкторским требованиям и наиболее рациональны с технической и экономической точки зрения. Такие технологии все чаще называют критическими. Они оказывают решающее влияние на эксплуатационные свойства деталей и эффективность производства.

Одним из ключевых видов высоких технологий является применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения новых материалов (рис. 1).

Метод СВС позволяет подойти к решению традиционных задач авиационного двигателестроения с новых позиций и на новом технологическом уровне. СВС-материалы по своим свойствам резко отличаются от таких же материалов, полученных с помощью традиционных технологий. СВС-материалы обладают более высокой чистотой и более совершенной кристаллической структурой, что обеспечивает более высокие физико-механические свойства многих СВС-материалов.

Большую роль в разработке данной проблемы играет двусторонняя программа исследований и разработок ФГУП ММП "Салют" - ИС-МАН "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в технологии авиационного моторостроения". Полученные предварительные результаты (таблица 1) свидетельствуют о том, что ориентация на использование СВС-процессов выбрана правильно. Начата разработка перспективных задач по получению новых керамических материалов с аморфной структурой, минимальной усадкой, большой химической инертностью к высокотемпературным металлическим расплавам, а также композиционных материалов нового поколения, функционально-градиентных твердых сплавов, новых абразивных и антифрикционных материалов. Для решения этих и других задач

Перспективные направления развития технологии СВС в авиадвигателестроении

Рис. 1

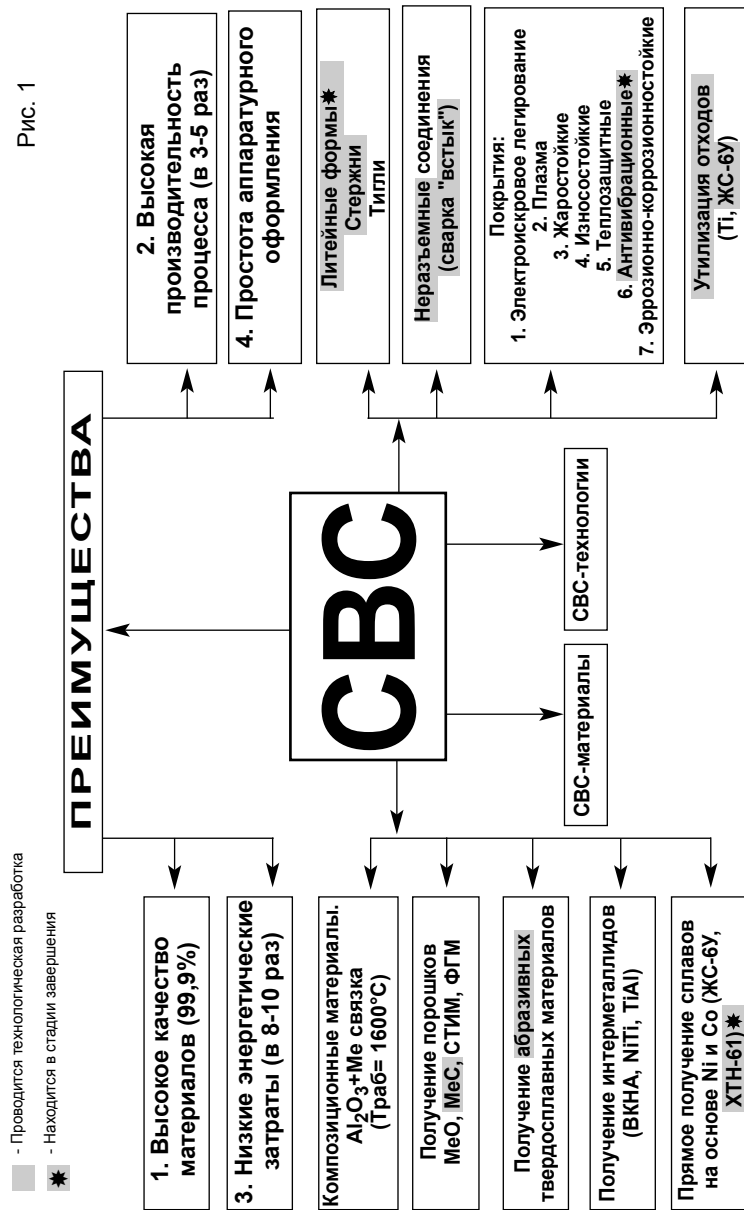


Таблица 1

Прикладные разработки "Салют" - ИСМАН

Задача	Основной результат	Эффективность
Создание нового материала для керамических стержней	Разработан материал на основе SiAlON-а	Отказ от экологически вредного продукта бифторида калия, улучшение чистоты поверхности внутренней полости лопатки
Заварка технологических отверстий	Разработан способ заварки отверстий на основе метода СВС-наплавки	Замена резьбового соединения с пайкой на более простой способ с уменьшением трудоемкости в ~ 10 раз
Переплавление деталей из сплава ЖС-6У	Разработана СВС-технология переплавления с сохранением состава сплава ЖС-6У	Возврат в основной процесс изготовления лопаток бракованных и отработанных деталей (экономия материальных ресурсов)
Сварка деталей из сплава ВТ-9	Найден эффективный шихтовый состав для СВС-сварки	Отказ от пайки с увеличением прочности шва (0.95-1.1 от прочности сплава ВТ-9)
Разработка материала для изотермической штамповки	Созданы материалы на основе сплавов группы СТИМ	Увеличение стойкости штампа по сравнению со штампом ГОСТ в 3-4 раза
Разработка порошков для нанесения износостойких и жаростойких покрытий	Разработан композиционный порошок состава TiC+Cr ₃ C ₂ +Ni и технология его производства	Повышение ресурса антикоррозионных покрытий вентиляторных лопаток в 2-3 раза

необходима разработка нового специализированного СВС-оборудования, особенно для технологий силового СВС-компактирования и высокотемпературных СВС-расплавов.

Привлечение к решению крупных технических задач СВС-технологии, которое ярко проявилось в проблеме авиационного двигателестроения, несомненно, принесет пользу и в других областях современной техники.

Подготовили Ю.С. Елисеев и А.Г. Мержанов

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида алюминия из отходов окалины*

К настоящему времени накоплено огромное количество отходов алюминиевой промышленности. Так называемые алюминиевые отходы обычно состоят из шлака и окалины, которые накапливаются в ходе плавления алюминия. В Японии их количество достигает 350 000 тонн в год. Они вызывают серьезные социальные проблемы, связанные с загрязнением воздуха, воды и сопровождающиеся плохим запахом. Оставленный на открытом воздухе шлак легко реагирует с влагой, образуя такие вредные газы, как сероводород, метан и аммиак. Кроме того, всегда ощущается недостаток мест для захоронения отходов. Во избежание возникновения подобных проблем, шлак обычно подвергают термическому разложению. Однако поскольку эта процедура довольно энергоемкая и требует расходов порядка 200-300 долларов на тонну, решение этой проблемы стало важной социальной задачей. Особенно остро эта проблема ощущается в крупных городах.

Материалы же на основе нитрида алюминия используются как тепловые емкости, жаростойкие, конструкционные материалы и т. п. благодаря их высокой теплопроводности, низкому коэффициенту теплового расширения и низкой плотности. Для получения этих материалов

* *Переработка промышленных отходов в настоящее время представляет собой важную проблему. Задача заключается не в том, чтобы уничтожить или захоронить их, а в том, чтобы использовать их в качестве сырья и разрабатывать технологические процессы для их переработки в полезные материалы и продукты. Весьма полезен для решения таких проблем метод СВС. Об одной разработке в проблеме переработки отходов рассказывает в этой статье. Ее можно рассматривать как концептуальную для работ подобного рода (Ред.)*

очень удобен синтез в режиме горения, когда нитрид алюминия синтезируется из чистого алюминия без отходов. Вообще, синтез в режиме горения имеет ряд достоинств: (1) низкая энергоемкость, (2) кратковременность процесса, (3) простота оборудования, (4) высокая чистота продукта и т. д. После поджига заготовки алюминиевого порошка с одной стороны при высоком давлении азота самораспространяющаяся реакция алюминия с азотом поддерживается высокой экзотермичностью процесса. Влияние таких параметров процесса, как примеси и давление азота, на все явления, наблюдаемые при синтезе в режиме горения (иницирование, распространение тепловой волны и завершение), легко прогнозируемо. Однако, несмотря на их значимость, влияние этих условий на возможность осуществления синтеза в режиме горения до сих пор недостаточно изучено. Естественно, среди известных нам публикаций крайне мало таких, где рассматривается получение нитрида алюминия из окалины.

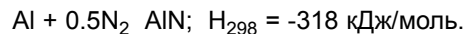
Окалина рассматривалась как сырье для синтеза горением лишь в нескольких работах, т. к. ее относят к промышленным отходам, хотя содержание металлического алюминия в ней достигает 10-60 масс. %. Фундаментальное исследование этой экологически важной проблемы было осуществлено в настоящей работе. Таким образом, целью настоящей работы было экспериментальное исследование возможности синтеза нитрида алюминия в режиме горения, а также анализ влияния концентрации алюминия в исходном материале и давления азота при использовании нового горизонтального СВС-оборудования. Полученные результаты позволят получить ценную информацию о возможных условиях синтеза, что повысит эффективность использования алюминийсодержащих отходов при производстве нитрида алюминия в режиме горения. Эта технология также может способствовать созданию системы переработки окалины методом восстановления и дальнейшего ее использования как сырьевого материала для других процессов.

Промышленные отходы алюминиевой окалины содержат от 10 до 60% металлического алюминия в виде порошка и пластинок. Они, в основном, состоят из алюминия, его соединений и небольшого количества нитрида алюминия. Поэтому порошковая смесь металлического алюминия и его соединений может быть приготовлена как образец с содержанием чистого алюминиевого порошка 99.8 масс.% и средним размером 59.7 мкм. Кроме этого, порошок соединений алюминия (0-80 масс.% и средним размером частиц менее 100 мкм) может быть добавлен в порошок алюминия для исследования влияния примесей, содержащихся в исходном материале.

Образец готовился следующим образом. Порошки алюминия и его соединений тщательно перемешивались стеклянной палочкой в жидком ацетоне до полного испарения ацетона, и затем смесь помещалась в контейнер без какой-либо подпрессовки. Это уникальная особенность нового дизайна СВС-оборудования. До сих пор образец обычно располагали вертикально и при традиционном синтезе горением процесс инициировали сверху или снизу, что требовало подпрессовки образца.

Экспериментальная установка состояла из трех частей: реактор высокого давления, система подачи газа и вакуумная система. Максимальное давление в реакторе - 1.0 МПа. После того как контейнер с образцом помещался в реактор, проводилась его откачка роторным насосом до давления 13.3 Па (0.1 Торр) и, в дальнейшем, заполнение чистым азотом. Затем один конец образца мгновенно нагревался с помощью углеродной фольги. Во время эксперимента по выявлению влияния давления на формирование продукта, давление азота может варьироваться от 0.2 до 1.0 МПа с шагом 0.2 МПа. В других случаях поддерживалось постоянное давление.

Хорошо известно, что распространение волны горения начинается сразу после поджига без приложения какой-либо дополнительной энергии. Это явление легко объясняется следующей экзотермической реакцией:



Все процессы, протекающие во время синтеза (зажигание, распространение и завершение), можно наблюдать и записывать на видеокамеру через верхнее и боковое кварцевые окна в кожухе установки.

Было подтверждено, что, как только поджигается один конец образца, волна горения начинает медленно распространяться к другому концу, испуская много света и дыма. Как и ожидалось, результаты показали, что распространение волны горения постепенно замедляется по мере уменьшения давления азота. Например, время распространения составляло всего 60 с при давлении азота 0.9 МПа, в то время как при 0.3 МПа оно возрастало до 190 с. Необходимо отметить, что давления в 0.3 МПа было достаточно для завершения процесса синтеза с образованием нитрида алюминия. Если давление было ниже 0.3 МПа, то процесс горения не инициировался или волна горения не начинала продвижения и затухала сразу после поджига.

Интересно, что при добавлении соединений алюминия к металлическому алюминию, скорость распространения волны горения замедля-

лась из-за эффекта разбавления. Так, при добавке к алюминию 5% его соединений синтез завершается примерно за 200 с, а при 40% - за 550 с. Более того, при добавлении очень малого количества соединений алюминия к металлу уменьшение скорости распространения было более резким по сравнению с процессом синтеза из чистого алюминия.

Очевидно, что давление азота оказывает большое влияние на чистоту продукта. Так, при давлении выше 0.4 МПа чистый алюминий образца полностью переходит в нитрид алюминия. Напротив, непрореагировавший алюминий был обнаружен при более низких давлениях, когда имело место затухание или отсутствие зажигания. Так, при давлении 0.2 МПа образец совсем не реагировал с азотом. При давлении 0.25 МПа хотя и наблюдалось зажигание и распространение волны, она не достигала противоположного конца образца из-за затухания. Продукт формировался в виде частиц неправильной формы с размерами от 1 до 5 мкм. Размер частиц продуктов слабо зависел от давления, но это всегда были частицы определенной формы.

Сорок семь экспериментов в режиме горения было проведено с использованием реагентов, не являющихся окалиной. Для подтверждения данных настоящая алюминиевая окалина (таблица 1) поджигалась после сушки по экспериментальной методике, описанной выше. Если концентрация алюминия в исходном материале должна была превышать 60%, в окалину добавляли порошок чистого алюминия.

Таблица 1

Химический состав используемой алюминиевой окалины*

Компонент	Al (мет.)	Al ₂ O ₃	AlN	MgO	Cl	SiO ₂
масс. %	60	30	7	2	0.4	0.6

* Следы Na, K, Ti, F, Fe

Для получения нитрида алюминия из алюминийсодержащих промышленных отходов, таких как окалина, было установлено влияние концентрации металлического алюминия в исходном материале и давления азота на протекание процесса горения и исследовалось систематически. Результаты также показали, что возможность осуществления синтеза в режиме горения в значительной мере зависит от соотношения внешних условий. Скорость распространения волны горения возрастала с увеличением давления азота и концентрации

алюминия. Проведенные эксперименты показали, что алюминиевая окалина может быть сырьем для промышленного получения нитрида алюминия в режиме горения при определенном контроле за его условиями. Порошок, получаемый из окалина (смесь алюминия и нитрида алюминия), может использоваться как жаростойкий материал, обладающий высокой теплопроводностью.

Авторы благодарят м-ра Т. Сакураи (TOKYO ALUMINUM, Ltd.) за полезное обсуждение конструкции экспериментальной установки.

Подготовили Tomohiro Akiyama, Yoshihisa Hirai и Nobuyuki Ishikawa (Japan)

Самораспространяющиеся высокотемпературные реакции для защиты окружающей среды

В работе рассматриваются наиболее важные достижения в области СВС, связанные с охраной окружающей среды. В частности, связывание и отверждение высокорadioактивных отходов, переработка и утилизация высокотоксичных твердых отходов заводов по электролизу цинка, утилизация кремниевых шламов и алюминиевых шлаков, получаемых в полупроводниковой промышленности и при литье алюминия соответственно, а также разрушение хлорсодержащих ароматических соединений. Также можно предложить другие научные и технологические направления, связанные с этой перспективной областью химической технологии.

Введение

Комплексную защиту окружающей среды в перерабатывающей и энергетической промышленности можно осуществлять путем пересмотра производственного процесса, повторной утилизации отходов и более безопасного расположения отходов с целью уменьшить или избежать действия загрязняющих веществ. Новый механизм процесса (производство тех же или подобных продуктов с использованием меньших количеств сырьевых материалов, энергии, а также меньший выход загрязняющих веществ), оборот материалов (повторная утилизация остатков и отходов и сокращение расхода исходных материалов) и безопасное захоронение отходов (Manahan, 1990) составляют характерные элементы модели устойчивого развития. В данной работе мы обращаемся к применению СВС-реакций для циклического использования отходов и безопасного для окружающей среды захоронения отходов.

Хорошо известно, что реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (типа *твердое-твердое* и *газ-твердое*) являются привлекательной альтернативой традиционным методам синтеза материалов. Данный процесс характеризуется тем, что исходная

шихта воспламеняется при кратковременном воздействии внешнего источника тепла, и высокоэкзотермическая реакция может распространяться по смеси исходных компонентов в форме самоподдерживающейся волны горения. Это приводит к образованию конечных продуктов без применения дополнительной энергии (Мержанов и Боровинская, 1972; Munig и Anselmi Tamburini, 1989; Мержанов, 1994; Hlavacek и Puszynski, 1996; Varma, 1998). СВС также характеризуется простотой, малым временем протекания реакции, легким в изготовлении оборудованием, низкими затратами энергии и возможностью получать сложные (многокомпонентные) и метастабильные фазы.

СВС-реакции термитного типа, где оксиды металла или неметалла восстанавливаются экзотермически с целью получения более стабильных продуктов (Wang, 1993), были предложены в литературе для решения проблемы окружающей среды, например для фиксации высокорadioактивных отходов (Spector, 1968). Суть предложенного процесса состоит в уменьшении объема жидких радиоактивных отходов и фиксации продуктов в виде труднорастворимой полисиликатной структуры в соответствующих термических реакциях. Кремний, оксиды кремния и железа используются при подготовке термитной смеси для обеспечения необходимой скорости реакции и состава продукта. Также были представлены конечные продукты и тесты на выщелачивание, и, хотя обсуждался только концептуальный проект процесса, данное исследование способствовало достижению надёжной фиксации продуктов расщепления.

Совсем недавно использование реакций СВС в деле охраны окружающей среды вновь привлекло внимание ученых. Интересные результаты были получены в следующих областях: фиксация и отверждение высокорadioактивных отходов (Боровинская и др., 1998), очистка и переработка высокотоксичных твердых отходов заводов по электролизу цинка (Orgu, 1999; Sannia, 2001), разрушение хлорсодержащих ароматических соединений (Сао, 1999; Соссо, 1999), а также утилизация кремниевых шламов и алюминиевых шлаков, получаемых в полупроводниковой промышленности и при литье алюминия (Miyamoto, 1998 и 2000).

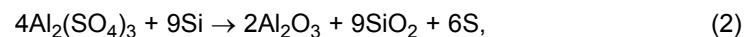
Фиксация радиоактивных отходов

Как было указано во введении, первая работа, которую можно найти в литературе и которая показывает преимущества СВС-реакций для защиты окружающей среды, связана с фиксацией радиоактивных отходов (Spector, 1968). Данный процесс основан на следующей экзотермической реакции:



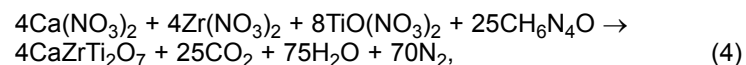
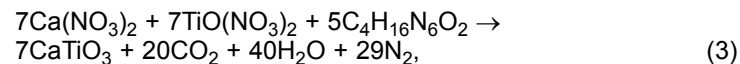
в результате протекания которой образуется полисиликатная система для связывания радиоактивных отходов. Этому термическому процессу предшествовала первичная переработка, а именно выпаривание, сушка и денитрификация радиоактивных отходов, которые первоначально представляли собой водные растворы. В процессе такой переработки все соли, содержащиеся в растворе с отходами, были переведены в оксиды. В соответствии с реакцией (1), термическая смесь состояла из Si и Fe₂O₃. Иногда в эту смесь вводился оксид кремния с целью управления скоростью реакции и составом продуктов синтеза.

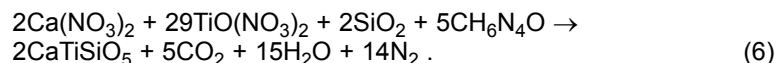
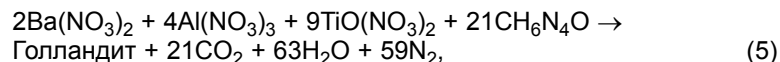
Альтернативным описанному выше является процесс, предложенный Spector с коллегами (1968). Он отличается тем, что все соли переводятся в сульфаты перед фиксацией радиоактивных элементов. Соответственно реакция (1) выглядит следующим образом:



где образуется полисиликатная структура для связывания радиоактивных отходов.

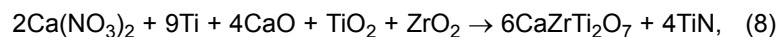
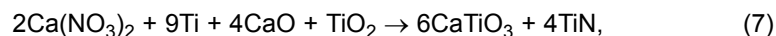
В литературе (Muthuraman и др., 1994) упоминается также другой процесс, где реакции горения используются для получения оксидных керамических соединений типа пероскита (CaTiO₃), цирконолита (CaZrTi₂O₇), голландита (Ba_{1.23}Al_{2.46}Ti_{5.54}O₁₆) и сфена (клина) (CaTiSiO₅), которые могут быть использованы для иммобилизации ядерных отходов. Эти отходы характеризуются присутствием в их структуре полостей и вакантных слоев, которые способны удерживать радиоактивные катионы (Muthuraman и др., 1994 и ссылки в этой статье). По существу, данный метод заключается во влажном горении нитратов металлов, соответствующих сложным оксидам, которые предстоит получить, и какого-либо топлива, например карбогидразида (CH₆N₄O) и тетраформил триамина (C₄H₁₆N₆O₂) при температуре 450°C в соответствии со следующими реакциями:





Недавно в литературе была описана прямая консолидации радиоактивных отходов в структуры перовскита и цирконолита с использованием СВС-метода отверждения (Боровинская и др., 1998).

Смесь, состоящая из оксида титана, оксида кальция, оксида циркония и титана в виде порошка с добавлением инертных изотопов ^{90}Sr и ^{137}Cs , использовалась для имитации реального состава радиоактивных ядерных отходов. При добавлении нитрида кальция в вышеописанную смесь в соответствии со следующими реакциями:



а также алюминия и оксида кремния, исходная смесь поджигалась и одновременно прессовалась в прессформах специальной конструкции. При давлениях порядка 200 кг/см² максимальная температура во время распространения волны горения достигала 1500°C, а скорость распространения фронта горения была в пределах 3.9-4.2 г/см³, в то время как остаточная пористость и механическая прочность составляли 0.2% и порядка 150 МПа соответственно.

В соответствии с реакцией (7), продукты представляют собой перовскитоподобную структуру или цирконолитные фазы, если в исходной *in-situ* шихте присутствовал оксид циркония (см. реакцию 8). Было показано, что кальций может быть изоморфно заменен стронцием в перовскитной пространственной решетке. С другой стороны, цезий остается включенным в некристаллическую фазу из оксидов кремния и алюминия. Тесты на выщелачивание стронциевых и цезиевых радионуклеидов ясно показали, что методика, основанная на использовании СВС-реакций, демонстрирует более высокую химическую стабильность по сравнению со стандартными методиками, используемыми при захоронении радиоактивных ядерных отходов, например такими, как их герметизация в виде фосфатного или борсиликатного стекла.

Фиксация токсичных соединений из отходов гидрометаллургического производства

Высокотоксичные твердые отходы заводов по электролизу цинка (язозит или гётит, в зависимости от способа переработки для удаления железа) были получены недавно в качестве побочных продуктов (около 750.000 т/год в Европе и 90.000 т/год в Сардинии, Италия). Большие объемы производства, высокая стоимость захоронения и все возрастающая сложность в поиске подходящих мест для захоронения четко демонстрируют их растущее влияние на окружающую среду (Pelino, 1994; 1996a; 1997).

В последнее время в литературе встречаются описания различных способов переработки, позволяющие решить эту актуальную проблему защиты окружающей среды. Они включают методики гидрометаллургии и пирометаллургии (Pelino, 1996 и ссылки к данной статье), которые в некоторой степени являются неэкономичными и технически рискованными. С другой стороны, например, перевод отходов в стекловидное вещество таким образом, что опасные компоненты заключаются в аморфную стеклянную структуру - "остекление" - является не только вариантом безопасного захоронения отходов, но и перспективной методикой (Ionescu, 1997). Так, превращение в борсиликатное стекло сегодня используется для отверждения и стабилизации определенных радиоактивных и опасных отходов. В частности недавно было продемонстрировано, что отходы гётита и язозита могут быть смешаны с сырьевыми компонентами и остатками производства, например осколками гранита и стеклянным боем, расплавлены и сформованы в стеклянную матрицу или ситалл, которые окружают собой твердые отходы (Pelino, 1997).

Была также представлена предварительная карта технологического процесса превращения в стекло для опытного завода (Pelino, 1996). Полученные материалы в настоящее время изучаются на предмет использования в качестве конструкционных.

Относительно недавно Cao с сотрудниками (Orru, 1999; Sannia, 2001) предложили процесс обработки и вторичного использования отходов гётита, основанный на самораспространяющихся термических реакциях. Так как в отходах содержится относительно большое количество оксидов железа, использовались следующие высокоэкзотермические реакции:





Было показано, что после смешивания этих отходов с соответствующим количеством восстанавливающих агентов (алюминием, кремнием, магнием, кальцием), а также оксидом железа, в соответствии с реакциями (9)-(12), и воспламенения полученной смеси, волна горения быстро распространялась по смеси без дополнительной подачи энергии. Таким образом, исходные вещества превращались в два твердых продукта, называемые P_1 и P_2 , и один газообразный продукт, состоящий главным образом из SO_2 . Продукт P_2 в виде порошка распределяется в стенах реакционной камеры, вероятно, вследствие выталкивания в ходе реакции. С другой стороны, продукт P_1 остается в том положении, в котором исходный образец был помещен в реакторе. Данные относительно всех исследуемых смесей приведены в таблице 1.

Сама возможность протекания СВС-реакций зависит от сочетания агентов-восстановителей и содержания отходов в исходной смеси, как это видно из таблицы 2. Там же приведены температуры, измеренные термопарой, введенной в реакционную смесь, как это описано Orru (1999) и Sannia (2001), а также соотношение масс продукта P_1 в зависимости от состава исходной смеси. Так, было показано, что комбинация алюминия и кремния в качестве агентов-восстановителей соответствует максимальному объему этого отношения. Кроме того, испытания на выщелачивание показали, что продукт P_1 удовлетворяет самым строгим требованиям безопасности по тяжелым металлам. Этот результат был объяснен характеристикой микроструктуры продукта P_1 , полученного при использовании комбинации восстановителей Al/Si. Так, в случае смеси AISArP/a можно видеть, что продукт P_1 представляет собой аморфную стеклянную структуру из железо-алюмосиликатов, заключающую в себя тяжелые металлы. На рис. 1 приведена схема процесса по переработке отходов гидрометаллургического производства цинка. Можно видеть, что твердый продукт P_2 , структура которого соответствует смеси AISArP/a по результатам рентгеноструктурного анализа, благодаря его составу, может утилизироваться в печи обжига промышленных заводов производства цинка. Следует заметить, что, несмотря

Таблица 1

Обзор смесей, исследованных при обработке отходов гидрометаллургического производства цинка в реакциях СВС (Sannia, 2001)

Состав смеси	Отход (% вес)	Fe_2O_3 из гетитового отхода (% вес)	Fe_2O_3 добавленный (% вес)	Восстановитель				Атмосфера	Тип образца
				Al (%вес)	Mg (%вес)	Si (%вес)	Ca (%вес)		
SArP	17.86	7.86	63.36	-	-	18.78	-	Аргон	таблетка
AlArP/a	35.71	15.71	44.08	20.21	-	-	-	Аргон	таблетка
AlArP/b	44.64	19.64	36.42	18.94	-	-	-	Аргон	таблетка
AlArP/c	53.57	23.57	28.75	17.68	-	-	-	Аргон	таблетка
MgArP/a	35.71	15.71	39.21	-	25.08	-	-	Аргон	таблетка
MgArP/b	44.64	19.64	31.85	-	23.51	-	-	Аргон	таблетка
MgArP/c	53.57	23.57	24.49	-	21.94	-	-	Аргон	таблетка
MgArP/d	62.50	27.50	17.12	-	20.38	-	-	Аргон	таблетка
MgArP/e	71.4	31.43	9.76	-	18.81	-	-	Аргон	таблетка
MgArP/f	80.36	35.36	2.40	-	17.24	-	-	Аргон	таблетка
CaSAPO	34.48	15.17	39.10	-	-	9.52	16.90	Воздух	порошок
AlSArP/a	35.71	15.71	45.79	10.38	-	8.12	-	Аргон	таблетка
AlSArP/b	44.64	19.64	38.01	9.74	-	7.61	-	Аргон	таблетка
AlSArP/c	53.57	23.57	30.24	9.09	-	7.10	-	Аргон	таблетка
AlSAPO/#	30.00	13.2	50.75	10.81	-	8.44	-	Воздух	порошок
AlSAPO/a	35.71	15.71	45.79	10.38	-	8.12	-	Воздух	порошок
MgSArP/a	35.71	15.71	44.57	-	9.17	10.55	-	Аргон	таблетка
MgSArP/b	44.64	19.64	36.87	-	8.60	9.89	-	Аргон	таблетка
MgSArP/c	53.57	23.57	29.17	-	8.03	9.23	-	Аргон	таблетка
MgSArP/d	62.50	27.50	21.48	-	7.45	8.57	-	Аргон	таблетка
MgSArP/e	71.43	31.43	13.78	-	6.88	7.91	-	Аргон	таблетка
MgSAPO/c	53.57	23.57	29.17	-	8.03	9.23	-	Воздух	порошок
MgAlSArP/c	53.57	23.57	29.68	4.50	4.05	8.20	-	Аргон	таблетка

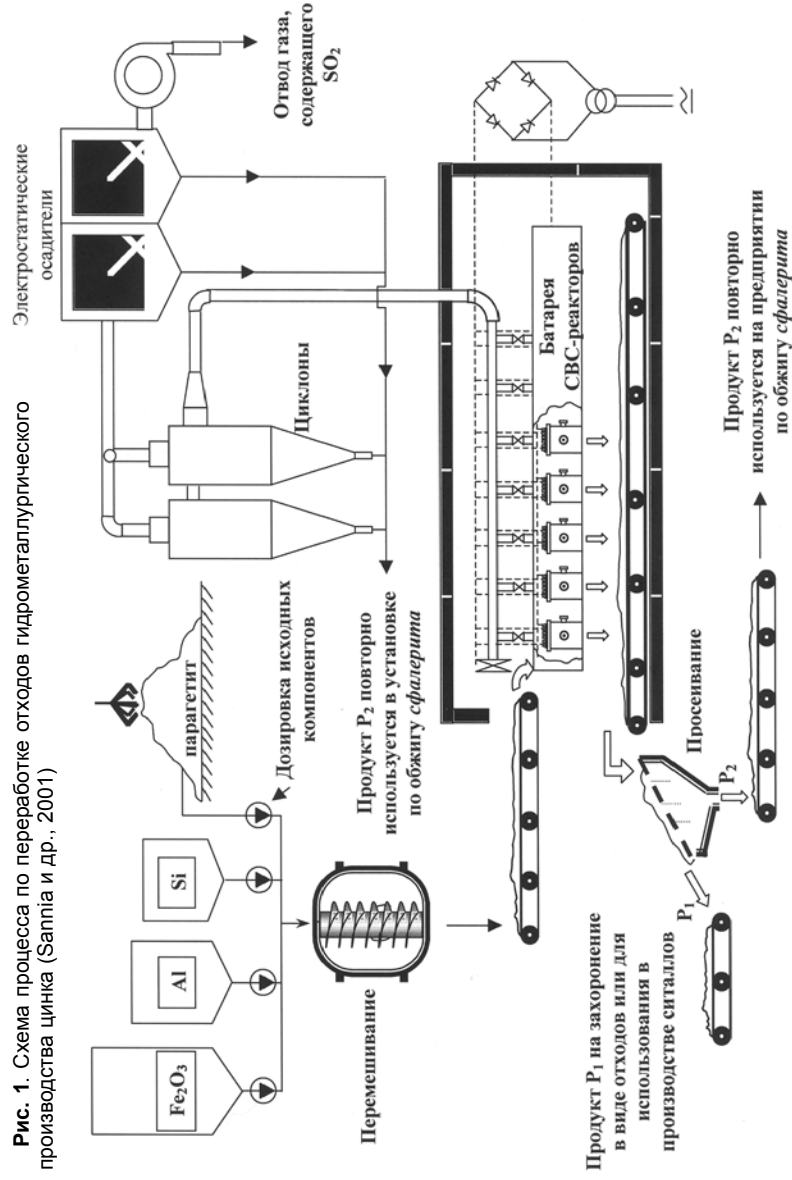


Таблица 2

Характер СВС-реакций в исследуемых смесях отходов гидрометаллургического производства цинка (Sapina, 2001)

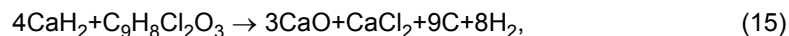
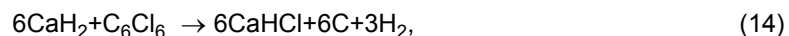
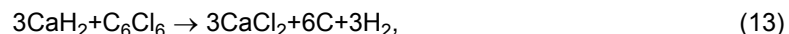
Состав смеси	Самораспространение	Максимальная температура (К)	Отношение массы продукта P ₁ к массе исходной смеси
SArP	Нет	-	-
AlArP/a	Да	2113	0.63
AlArP/b	Да	2048	0.60
AlArP/c	Да	2026	0.67
MgArP/a	Да	2849	0.83
MgArP/b	Да	2791	0.75
MgArP/c	Да	1855	0.70
MgArP/d	Да	1844	0.68
MgArP/e	Да	1617	0.68
MgArP/f	Нет	-	-
CaSAPO	Да	-	-
AlSArP/a	Да	1794	0.85
AlSArP/b	Да	1706	0.84
AlSArP/c	Нет	-	-
AlSAPO/#	Да	-	-
AlSAPO/a	Да	-	-
MgSArP/a	Да	1735	0.79
MgSArP/b	Да	1681	0.77
MgSArP/c	Да	1710	0.77
MgSArP/d	Да	1409	0.76
MgSArP/e	Нет	-	-
MgSAPO/c	Да	-	-
MgAlSArP/c	Да	1565	0.75

на использование коммерческих порошков оксида железа, алюминия и кремния, в настоящее время изучается возможность использовать их аналоги из отходов.

Разрушение хлорсодержащих ароматических соединений

Разрушение угрожающих жизни соединений является наиболее значительной проблемой в области менеджмента опасных отходов (Goldhaber и Chessin, 1997). Хлорорганические пестициды, хлорсодержащие дифенилы, дибензофураны, диоксины и другие синтетические производные хлорбензола - вот наиболее важные и часто встречающиеся соединения, с которыми приходится иметь дело. Кроме того, галогензамещенные ароматические кольца высокоустойчивы к окислительной деградации, а возможная эмиссия еще более опасных побочных продуктов представляет собой один из основных недостатков технологий, используемых в традиционных мусоросжигательных печах.

В последнее время много внимания уделялось использованию СВС-реакций для разрушения хлорированных ароматических соединений (Сао, 1999; Соссо, 1999). Гексахлорбензол (C_6Cl_6) и рацемат 2-(2-4-дихлорофенокси)-пропионовой кислоты ($C_9H_8Cl_2O_3$) и коммерческий гербицид Dichlorprop (далее 2,4DP) использовались в качестве образцов для испытания, в то время как гидрид кальция использовался в качестве восстановителя. Реагенты на первой стадии были перемешаны в соответствии со следующими реакциями:



Полученные смеси были спрессованы в цилиндрические таблетки, которые фиксировались в специальном держателе в реакционной камере. Реакция протекала при небольшом избыточном давлении очищенного аргона. Образцы поджигались при подаче электрического импульса (2 кВт в течение 2 с) на вольфрамовую спираль. Затем реакция спонтанно распространялась по всему образцу.

Это отражает высокий экзотермический эффект рассматриваемых реакций. По литературным данным, энтальпия реакции составляет

1709.6 кДж/моль для прямого и полного восстановления гексахлорбензола в соответствии с реакцией (3) и возрастает до 1804.6 кДж/моль при избыточном содержании CaH_2 . В случае 2,4-DP рассчитанная энтальпия для реакций (15) и (16) составляет соответственно 1295.4 и 1321.7 кДж/моль (Domalski и Hearing, 1993).

Теплоты описанных выше реакций достаточно велики для протекания самоподдерживающихся реакций при синтезе значительного числа соединений. В действительности, области горения аналогичны для двух исследуемых соединений и меняются при молярном соотношении CaH_2 /органолит от 2-3 до 15-18, т. е. до очень большого избытка гидроксида кальция. Наибольшая температура распространения фронта горения наблюдалась в стехиометричных областях для реакций 1-4. Так, температура выше 2650 К была зарегистрирована при помощи инфракрасного пирометра для смеси CaH_2/C_6Cl_6 с молярным соотношением 3. Это значение соответствует рассчитанной адиабатической температуре 2984 К. Оно достигается благодаря избытку CaH_2 , который не влияет на теплоту реакции, а увеличивает теплоемкость реакции. С помощью видеозаписей для всех изучаемых соединений было установлено, что скорость распространения волны горения составляет 0.5-1.5 см/с.

В соответствии с уравнениями (13)-(16), относительно низкие исходные соотношения CaH_2 /органолит необходимы для полного восстановления хлорорганических соединений. Необходимо, по меньшей мере, 3 моля гидроксида кальция для полного восстановления гексахлорбензола и 4-5 - для 2,4-DP. Образцы из "головной" части реактора были проанализированы с помощью газохроматографического массспектрометра (GC/MS). Водород и метан (CO и CO_2 в случае 2,4-DP) были основными газовыми соединениями (Сао, 1999). Следы бензола, моно-, ди- и трихлорбензола, дихлорметана, ди- и триметилбензола также были обнаружены Агентством по защите окружающей среды (EPA) методом TO15 (Сао, 1999).

Твердые органические порошковые продукты реакций были также проанализированы методом высокого разрешения GC/MS. Были установлены высокие концентрации продуктов реакции и степень превращения органического хлора в каждой исследуемой партии - более 99,999 %.

При использовании гексахлорбензола было установлено, что порошки продуктов реакций состоят из графита, $CaCl_2$ и $CaHCl$. Причем последняя смешанная соль хлороводорода становится доминирующей фазой при более высоком содержании CaH_2 . При использовании 2,4-DP был также обнаружен CaO. Эти предварительные результаты

указывают на то, что самоактивирующиеся процессы могут служить альтернативой традиционной термической обработке вредных хлорсодержащих ароматических веществ. Преимущества очевидны, т. к. высокие температуры достигаются локально при низком давлении и в контролируемых условиях. Твердые и газообразные продукты реакции могут быть также легко проконтролированы перед их выпуском. Простота и низкая потребность в энергии - это два других преимущества данного метода.

Следует отметить, что для крупномасштабного СВС-производства до 100 тонн в год необходимо относительно простое оборудование. Однако практическое применение представляемой методики переработки отходов крупномасштабного производства требует дальнейших исследований.

СВС-утилизация

Помимо применения вышеописанных СВС-реакций и предварительного изучения возможности кремниевых отходов выплавки цинка (Miyamoto, 1995), был представлен новый процесс утилизации, предназначенный для получения керамики на основе кремния (Miyamoto, 1998 и 2000), основанный на горении в азоте кремниевых шламов (отходов полупроводниковой промышленности) и алюминиевых шлаков (отходов литья алюминия).

Процесс обработки кремниевых шламов основан на взаимодействии кремния с азотом и образовании Si_3N_4 согласно экзотермической реакции:



которая характеризуется энтальпией реакции 748 кДж/моль и адиабатической температурой 4127°C (Miyamoto, 1995). Так как шлак состоит из Si (26% вес.), Al_2O_3 (14% вес.), ZrSiO_4 (31% вес.), Fe_2O_3 (27% вес.) и CaO (2% вес.), то содержание кремния слишком мало для протекания процесса СВС-азотирования. Для решения данной проблемы к отходам добавлялись регенерированные (очищенные) промышленные порошки кремния и алюминия.

Полученная смесь поджигалась при прохождении по ленточному углеродному нагревателю тока 50А в течение 5 секунд в атмосфере с избытком азота до тех пор, пока не начиналась СВС-реакция. Продукт состоял из трех различных сиалонов ($\text{Si}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{21}\text{N}_4$, $\text{Si}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.8}$ и $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$), силицида железа (FeSi_2) и моноклинного циркония (ZrO_2).

Для повышения стойкости к окислению оксид железа удалялся из кремниевых шламов при выщелачивании соляной кислотой. При такой обработке оксид кальция также удалялся из шлама. В итоге получался следующий состав шлама: Si (31% вес.), Al_2O_3 (30% вес.), ZrSiO_4 (35% вес.). Если продукт состоял из SiAlON (80% вес.) и циркония (20% вес.), он спекался при температуре 1600°C в течение 2 часов, его термические и механические свойства приведены в таблице 3(В). Следует отметить, что прочность полученного продукта меньше, чем у традиционного сиалона (около 360 МПа), но сравнима с прочностью нитрида кремния, полученного при реакционном спекании (около 250 МПа).

Другой процесс СВС-утилизации алюминиевых шлаков, предложенный в литературе, заключается в азотировании алюминия в соответствии со следующей реакцией:



Тепловыделение в этой реакции 11855 кДж/кг (Miyamoto и др., 2000). Алюминиевые шламы, содержащие 75% вес. AlN, 12.5% вес. Al_2O_3 и 12.5% вес. Al, сперва измельчались и перемешивались с регенерированным кремнием, чтобы самораспространяющееся горение стало возможным в соответствии с описанной выше методикой. Затем полученная смесь поджигалась в атмосфере азота, и конечный продукт представлял собой смесь $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ и других фаз сиалона.

Таким образом, процесс, предложенный для утилизации огромного количества отходов полупроводниковой промышленности и алюминиевых шлаков, основанный на использовании реакций СВС, является перспективной альтернативой неэффективному захоронению этих отходов.

Таблица 3

Механические и термические свойства спеченных компактов, полученных при СВС-утилизации кремниевых отходов (Miyamoto et al., 1998 и 2000)

	Объемная плотность (г/см ³)	Прочность на изгиб, (МПа)	Коэффициент термического расширения (10 ⁻⁶ /К)	Потеря веса (1200°C/10час) (мг/см ²)	
				Ar	Воздух
А	2.7	150	4.8	-1.9	+7.2
В	3.0	270	4.5	-0.7	+0.25

Обсуждение и будущие научно-технологические направления

В первой части данной работы были продемонстрированы наиболее важные достижения в области реакций СВС для защиты окружающей среды. Было показано, что применимость стратегии инертизации отходов, минимизация и повторное использование, безусловно, зависят от доступности при относительно низкой стоимости соответствующих восстановителей. Этот аспект может представлять основной недостаток предложенных технологий на основе реакций СВС. И хотя агенты-восстановители, например металлический лом, могут быть доступны на рынке, использование соответствующих коммерческих продуктов необходимо для обеспечения этой доступности. Напротив, применение реакций СВС позволяет использовать преимущества технологий данного типа при получении широкого круга передовых материалов (Varma, 1998), а именно - малое время синтеза, простоту процесса, низкую потребность в электроэнергии и т. д. (Юхвид, 1998).

Следует отметить, что потенциальное преимущество СВС, а именно описанная выше низкая стоимость процесса, теряет свою значимость во многих случаях синтеза материалов из-за высокой стоимости начальных компонентов, таких как Ti, Mo, B, используемых для производства карбида титана, силицидов молибдена, боридов и т. д. *И напротив, они могут быть полностью утилизированы, когда речь идёт об экологически выгодных применениях СВС-реакций.*

Практическое применение технологии СВС для защиты окружающей среды может быть также улучшено при более глубоком понимании кинетики и механизма СВС-реакций типа *твёрдое-твёрдое* и *газ-твёрдое*. Это представляет собой очень трудную задачу, как недавно отмечалось в литературе (Varma, 1998), т. к. одновременно имеют место протекание сложных физико-химических процессов (плавка и диффузия реагентов; химические реакции, в которых образуются промежуточные фазы; зародышеобразование; рост зерна и т. д.). Следует заметить, что только несколько методов пригодны для изучения кинетики и механизма СВС, а именно рентгенофазовый анализ с временным разрешением, а также эксперименты "частица-фольга" и закалка фронта горения, которые позволяют идентифицировать, какие реакции и фазовые трансформации имеют место. К сожалению, эти методы часто характеризуются трудностью осуществления экспериментов и их интерпретации, даже для систем, состоящих из двух реагентов.

Комплексная природа систем, исследуемых в рамках применения СВС-реакций для защиты окружающей среды, значительно затрудня-

ет всестороннее изучение кинетики и механизма формирования структуры продуктов синтеза. Помимо этой трудности, следует отметить ограниченное число таких методик. Однако такие исследования, где установление прямых и обратных связей между условиями горения и структурообразованием является основной задачей, известны в литературе как исследования структурной макрокинетики и представляют одно из наиболее перспективных направлений для дальнейшего применения СВС-реакций типа *твёрдое-твёрдое* и *твёрдое-газ*.

В соответствии с этим, сравнение между термически и механически активированными самоподдерживающимися реакциями может способствовать пониманию сути протекающих процессов, в результате чего могут появиться новые направления применения СВС-реакций. Недавно сравнение двух этих процессов, протекающих при разных режимах, в случае разложения гексахлорбензола в соответствии с реакциями (13) и (14), было проведено в работе (Сао, 1999). В частности, существует достоверно определенный барьер активации для возникновения самораспространяющейся волны горения, в то время как механохимические реакции инициируются в условиях непрерывного возникновения дефектов и прогрессирующей структурной нестабильности (Forrester and Schaffer, 1995). Несмотря на эти особенности, по-видимому, в обоих процессах имеет место один и тот же механизм. Данное заключение может быть сделано в связи с практически одинаковыми значениями температуры и скорости распространения волны горения в измельченных порошках на стадии ее спонтанного распространения. Те же самые продукты горения, обнаруженные после реакций (Сао, 1999), подтверждают идентичность химических превращений, которые имеют место. Одним из очень перспективных направлений исследования является использование данного подхода для других систем с целью применения механизма, имеющего место при протекании СВС-реакций, для защиты окружающей среды, а также для других интересных процессов в области материаловедения и технологии материалов (Сао, 1997; Mulas, 2001).

Кроме описанной выше, также представляется очень сложной проблема конструирования реакторов для СВС-реакций, как это было описано Hlavacek с сотрудниками (Hlavacek, 1990; Hlavacek and Puszynski, 1996). Это вызвано протеканием большого количества реакций, связанных с СВС-процессами типа *твёрдое-твёрдое* и *твёрдое-газ*, такими как взрывной выброс газов во время распространения волны горения, плавление промежуточных и конечных продуктов и т. д. Все это требует проектирования реакторов специфической конструкции. Данные аспекты очень важны при разработке подходящих

технологий на основе реакций СВС для вторичного использования или захоронения отходов. Кроме этого, следует принять во внимание возможность организации крупнотоннажных производств на базе данного явления в связи с интенсивным производством отходов во всем мире. До одной тысячи тонн отходов могут быть переработаны с учетом преимуществ сборки из связанных между собой реакторов. Разработка реакторов непрерывного действия, где реакции типа *твердое-твердое* и *твердое-газ* имеют место, представляет собой важное технологическое решение (Мержанов, 1995). В связи с этим недавно был предложен шнековый и качающийся реактор (Merzhanov, 1995). В первом случае реагенты загружались в реактор через шнек, а затем реагировали в выпускном отверстии, где положение фронта волны горения устойчиво. Одновременно продукты могут измельчаться в роторной мельнице. Качающийся реактор состоит из двух вращающихся валков, через которые пропускают полученные продукты. Однако практическое использование этих реакторов непрерывного действия, по-видимому, будет ограничено по ряду причин. Прежде всего, могут возникнуть некоторые операционные проблемы с момента помещения смеси реагентов внутрь реактора, т. к. тяжелые твердые материалы могут вызвать сильную эрозию в трубе реактора. Более того, реагирующая среда может иметь тенденцию к образованию конгломератов, что может перекрыть газопоток. Те же проблемы могут иметь место в случае, если в процессе реакции происходит выпуск газа. Все эти неудобства затрудняют стабилизацию фронта волны горения, а это необходимое условие для работы на реакторах непрерывного действия. Таким образом, за исключением нескольких сообщений в литературе, можно сказать, что разработка реакторов непрерывного действия с использованием СВС-реакций находится в начальной стадии.

В заключение следует отметить, что, помимо изучения технологии, описанной в данной работе, необходимо проводить сравнение различных существующих процессов для утилизации и захоронения отходов с целью выбора наиболее подходящего из них.

Авторы благодарят Consiglio Nazionale delle Ricerche (Gruppo Nazionale di Ricerca per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici) за финансовую поддержку.

Литература

Borovinskaya, I.P., "Ecological Aspects of SHS", *Proceedings of 1st Russian-Japanese Workshop on SHS*, Karlovy Vary, Czech Republic, 50, (1998).

Borovinskaya, I.P., T.V. Barinova, V.I. Ratnikov, V.V. Zakorzhevsky, and T.I. Ignatjeva, "Consolidation of radioactive wastes into mineral-like materials by the SHS method", *Int. J. SHS*, **1**, 129, (1998).

Cao, G., Concas, G., Corrias, A., Orru, R., Paschina, G., Simoncini, B., and G. Spano, "Investigation of the reaction between Fe_2O_3 and Al accomplished by Ball Milling and Self-propagating High-temperature techniques", *Z. Naturforsch.*, **52a**, 539 (1997).

Cao, G., S. Doppiu, M. Monagheddu, R. Orru, M. Sannia, and G. Cocco, "The thermal and mechanochemical self-propagating degradation of chloro-organic compounds: the case of hexachlorobenzene over calcium hydride", *Industrial Engineering Chemistry Research*, **38**, 3218 (1999).

Cocco, G., S. Doppiu, M. Monagheddu, G. Cao, R. Orru, and M. Sannia, "Self-propagating high-temperature reduction of toxic chlorinated aromatics," *Int. J. of SHS*, **8(4)**, 521 (1999).

Domalski, E.S., and E.D. Hearing, "Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds", *J. Phys Chem. Ref. Data*, **22(4)**, 805, (1993).

Forrester, J.S., and G.B. Schaffer, "The Chemical Kinetics of *Mechanical Alloying*", *Metallurgical and Materials Transaction A*, **26A**, 725, (1995).

Goldhaber, S.B., and R.L. Chessin, "Comparison of hazardous air pollutant health risk benchmarks", *Environmental Science & Technology*, **31**, 568, (1997).

Hlavacek, V, S. Majorowski, and J. Puszynski, "Engineering Scale-up Principles of SHS Reactors", *Proceedings of the First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis*, Kaieda, Y. and J.B. Holt. (Editors), National Research Institute for Metals, Tokyo, 169, (1990).

Hlavacek, V., and J.A. Puszynski, "Chemical Engineering Aspects of Advanced Materials", *Industrial Engineering Chemistry Research*, **35**, 349, (1996).

Ionescu, D., T.R. Meadowcroft, and P.V. Barr, "Classification of Eaf Dust: the Limit of Fe_2O_3 and ZnO Content and an Assessment of Leach Performances", *Canadian Metallurgical Quarterly*, **36**, 269, (1997).

Manahan, S.E., *Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment*; Lewis Publishers/CRC Press: Boca Raton, FL, (1990).

Merzhanov, A.G., and I.P. Borovinskaya, "Self-propagated high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **204**, 366, (1972).

Merzhanov, A.G., "Solid Flames: Discoveries, Concepts, and Horizon of Cognition", *Combust. Sci. Technol.*, **98**, 307, (1994).

Merzhanov, A.G., "Ten Research Directions in the Future of SHS", *Int. J. SHS*, **4**, 323, (1995).

Miyamoto, Y., Z. Li, and K. Tanihata, "Recycling Processes of Si Waste to Advanced Ceramics Using SHS Reaction, *Ann. Chim. Fr.*, **20**, 197, (1995).

Miyamoto, Y., K. Arata, and O. Yamaguchi, "Application of SHS to Ecological Problems - Recycle of Wastes in Si Wafer Production to Sialon based Ceramics," *Proceedings of 1st Russian-Japanese Workshop on SHS*, Karlovy Vary, Czech Republic, 46, (1998).

Miyamoto, Y., S. Kanehira, and O. Yamaguchi, "Development of Recycling Process for Industrial Wastes by SHS", *Int. J. SHS*, **9**, 357 (2000).

Mulas, G., Monagheddu, M., Doppiu, S., Cocco, G., Maglia, F., Anselmi Tamburini, U. "Metal-metal oxides prepared by MSR and SHS techniques", *Solid State Ionics* **141-142**, 649 (2001).

Munir, Z.A., and U. Anselmi-Tamburini, "Self-Propagating Exothermic Reactions: the Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion", *Materials Science Report*, **3**, 277, (1989).

Muthuraman, M., N. Arul Dhas, and K.C. Patil, "Combustion Synthesis of Oxide Materials for Nuclear Waste Immobilization", *Bull. Mater. Sci.*, **17**, 977, (1994)

Orru, R., M. Sannia, A. Cincotti, and G. Cao, "Treatment and recycling of zinc hydrometallurgical wastes by self-propagating reactions", *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3053 (1999).

Pelino, M., C. Cantalini, F. Veglio, and P. Plescia, "Crystallization of Glasses obtained by Recycling Goethite Industrial Wastes to Produce Glass-Ceramic Materials", *J. Mat. Sci.*, **29**, 2087, (1994)

Pelino, M., C. Cantalini, C. Abbruzzese, and P. Plescia, "Treatment and Recycling of Goethite Waste arising from the Hydrometallurgy of Zinc", *Hydrometallurgy*, **40**, 25, (1996a).

Pelino, M., C. Cantalini, and F. Ullu, "Re-Utilization of Jarosite and Goethite Zinc Hydrometallurgy Wastes and Granite Mud in the Glass-Ceramic Production", *Proceedings of SWEMP '96*, Ciccu, R. (Editor), 1011, (1996b)

Pelino, M., C. Cantalini, and J. MA. Rincon, "Preparation and Properties of Glass-Ceramic Materials obtained by Recycling Goethite Industrial Wastes", *J. Mat. Sci.*, **32**, 4655, (1997).

Sannia, M., R. Orru, A. Concas, and G. Cao, "Self-propagating reactions for environmental protection: Remarks on treatment and recycling of zinc hydrometallurgical wastes", *Industrial Engineering Chemistry Research*, **40**, 801, (2001).

Spector, M.L., E. Suriani, and G.L. Stukenbroker, "Thermite Process for the Fixation of High Level Radioactive Wastes", *I&EC Process Des. Dev.*, **7**, 117, (1968).

Varma, A., A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, and S. Hwang, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications", *Adv. Chem. Eng.*, **24**, 79, (1998).

Wang, L.L., Z.A. Munir, and Y.M. Maximov, "Thermite Reactions: their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials", *J. Mat. Sci.*, **28**, 3693, (1993).

Yukhvid, V.I., "Solution of Ecological Problems by SHS - Metallurgy Method", *Proceedings of 1st Russian-Japanese Workshop on SHS*, Karlovy Vary, Czech Republic, 53, (1998).

Подготовили Roberto Orru, Daniela Carta, Alessandro Concas u Giacomo Cao (Italy)

НАУЧНЫЕ СТАТЬИ КОНЦЕПТУАЛЬНОГО ХАРАКТЕРА

Использование метода СВС в производстве композитов с керамической матрицей

Среди возможных областей применения СВС как экономически выгодного и легко управляемого метода получения материалов одним из наиболее перспективных представляется использование композиционных порошков, синтезированных этим методом, при получении композитов с керамической матрицей.

1. Введение

Композиционные материалы с керамической матрицей (ККМ), которые обычно имеют в своей основе тугоплавкие керамические фазы, образующие матрицу, а также распределенные в ней частицы композита, сегодня являются объектом активной исследовательской и дизайнерской деятельности благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных свойств, делающих их технологически и экономически выгодными [1]. В данной работе оцениваются преимущества (и недостатки) использования порошков СВС-композиционных материалов при получении подобных композитов, т. е. порошков, состоящих из двух и более тугоплавких керамических фаз. Рассматривается их использование в области производства керамики методом порошковой металлургии, когда исходные порошки сначала формируются различными способами, а затем уплотняются с помощью спекания или горячего прессования при высоких температурах. Роль СВС в таком производстве показана на рис. 1. Одностадийный процесс с одновременным использованием СВС, а также уплотнения, горячей прокатки или одноосного прессования сразу после прохождения волны горения, пока продукт еще горячий, не обсуждается. Это связано с тем, что еще

нужно определить, имеет ли данная технология более-менее очевидные преимущества по сравнению со стандартной керамической технологией (метод порошковой металлургии), в которой используются СВС-порошки.

Для выявления преимуществ (и недостатков) использования СВС-порошков в производстве ККМ с помощью стандартной керамической технологии следует вспомнить основные требования, предъявляемые к порошкам и получаемым композитам, и посмотреть, как используемые СВС-продукты способствуют выполнению этих требова-

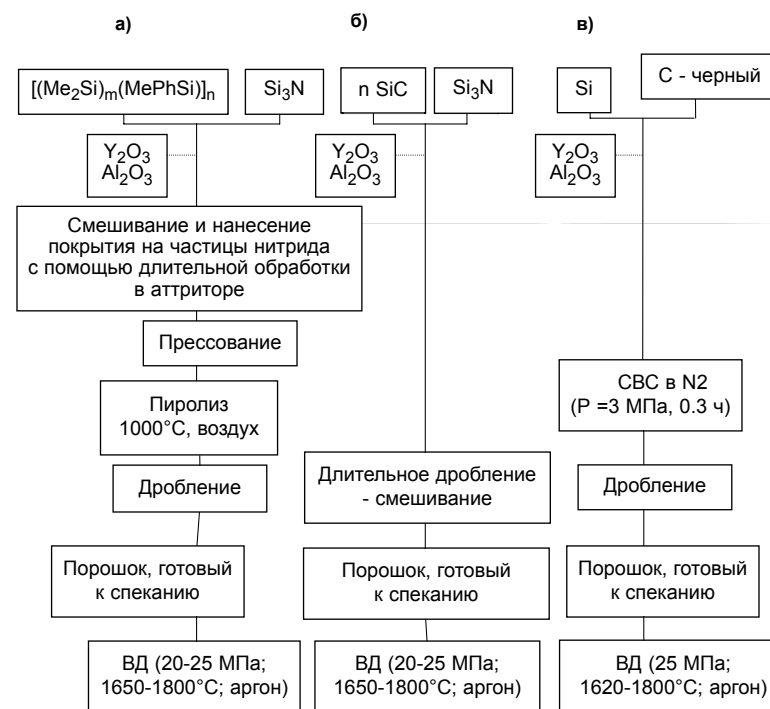


Рис. 1. Три способа получения порошков для синтеза Si_3N_4 (или SiAlON)- SiC (нано)композитов с керамической матрицей: (а) с использованием порошков элементарноорганических прекурсоров; (б) с использованием механической смеси нанопорошков SiC и мелких порошков Si_3N_4 ; (в) с использованием порошков СВС-композиата Si_3N_4 - SiC .

ний. Имплантация рассеянных частиц керамики в керамическую матрицу дает возможность увеличить устойчивость материала к образованию трещин и/или прочность на изгиб по сравнению с однокомпонентными материалами. Для этого необходимо выполнение нескольких условий, а именно:

- достаточно однородная высокая плотность шихтовой заготовки (компактная порошковая форма перед спеканием),
- достаточно однородное распределение компонентов в порошке и шихтовой заготовке, соответственно образующих матрицу и частицы ККМ,

- достаточная спекаемость порошка.

Помимо этого важен выбор соответствующих фаз, образующих матрицу и частицы ККМ.

2. Необходимые свойства порошков

Достаточно высокая и однородная плотность шихтовой заготовки, а также достаточная спекаемость частиц необходимы для получения ККМ, обладающих низкой пористостью и оптимальными свойствами. Адекватная спекаемость порошков обычно наблюдается в случае, когда размер частиц порошка довольно мал, и порошок содержит весьма малое количество нежелательных примесей.

СВС-продукты, по крайней мере тугоплавкие керамические порошковые соединения, удовлетворяют этим требованиям. Обычно СВС-продукты представляют собой куски материала (конгломераты), состоящие из спеченных кристаллитов. При использовании порошковых систем, состоящих из тугоплавких соединений, их удельная поверхность должна быть равной 12-15 м²/г для достижения хорошей спекаемости [2, 3]. Частицы СВС-продуктов имеют меньшую удельную поверхность и, следовательно, должны подвергаться измельчению. Однако мягкую деагломерацию можно заменить размолом, особенно при предварительном разбавлении реагентов инертными продуктами для уменьшения уровня взаимной спекаемости кристаллитов. Загрязнения продуктов в процессе размола можно избежать при продолжительном и высокоэнергетичном размоле, который вместе с частичной самоочисткой через испарение (в основном) металлических примесей при повышенных температурах СВС позволяет получить продукты, содержащие сравнительно малое количество примесей металлов. Относительно порошков карбидов, нитридов, боридов и т. д. можно сказать, что содержание примеси кислорода в них находится на более низком уровне, чем при использовании других методов получения порошковых материалов [4].

Кристаллиты порошка почти полностью сохраняют свою идентичность под действием сил, обычно возникающих при размоле и холодном прессовании. Поэтому их форма и размер зависят, в основном, собственно от метода синтеза порошкового соединения. Благодаря кратковременности протекания процесса преобразования исходных веществ в продукты синтеза, размер частиц продуктов СВС, особенно карбидов, нитридов и боридов, обычно меньше 0.2 мкм.

При получении ККМ следует использовать многокомпонентные порошки, имеющие относительно равномерное распределение фаз, т. е. увеличение значений параметров $K_{КС}$ и σ_c может иметь место только в отсутствие значительной агломерации рассеянных частиц [5]. При спекании и горячем прессовании, особенно в отсутствие жидкой фазы и транспорта газовой фазы, связывание кристаллитов происходит из-за незначительного уровня массопереноса и перегруппировки частиц. Поэтому для достижения более-менее равномерного уплотнения порошка и распределения частиц в матрице композита необходимо сравнительно однородное распределение частиц фаз, образующих исходный порошок.

Ярким примером получения гомогенных продуктов, известным на данное время, является синтез композиционного порошка SiC-B₄C в режиме СВС из смеси кремния, аморфного бора и углерода (полученного из продуктов пиролиза фенолсодержащего полимера). Было обнаружено, что частицы композиционного порошка состоят из чередующихся нанослоев кристаллического SiC и B₁₃C₂ [6], как видно из дифрактограммы одиночной частицы (рис. 2). Существование двух фаз в одной частице может быть достоверно объяснено механизмом СВС в системе Si-C. Считается, что реакция между Si и C протекает вначале образованием тонкого реакционного слоя SiC, который, с одной стороны, продвигается в глубь слоя углеродного реагента, а с другой - растворяется с той же скоростью в обогащенной кремнием жидкой фазе, которая движется в периферийной части реакционного слоя; конечный продукт образуется осаждением из жидкой фазы [7]. SiC, углерод и кремний растворяются в жидкой фазе в системе Si-C-B, поэтому обнаруженная структура частицы может быть образована очередным осаждением нанослоев карбидов кремния и бора.

Относительно равномерное распределение фаз наблюдалось также в других порошковых СВС-композитах, например в Si₃N₄-SiC [8]. Используя эти порошки, удалось получить Si₃N₄-SiC композит с керамической матрицей, в котором сравнительно равномерное распределение наночастиц SiC сохраняется даже при значительном объеме фракции SiC в порошке. Гомогенность СВС-порошка аналогична го-

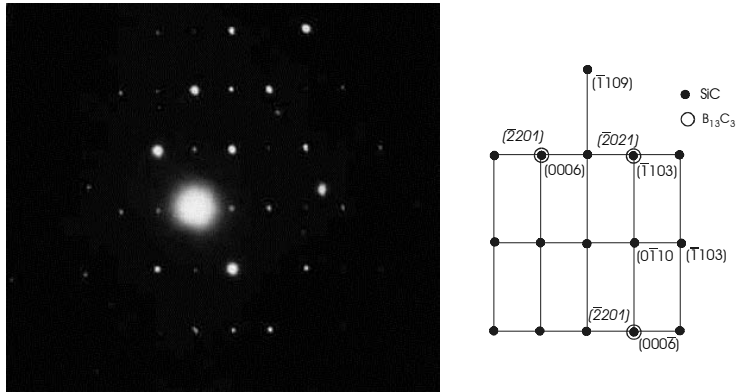


Рис. 2. Данные электронной дифракции отдельной частицы порошка системы Si-C-B, полученного в режиме СВС. Дифракционная картина может рассматриваться как возрастание суперпозиции дифракционных пятен SiC и $B_{13}C_3$.

могенности Si_3N_4 -SiC порошков, синтезированных в результате более сложных процессов, в частности с использованием элементоорганических прекурсоров [9]. Более равномерное распределение SiC в порошке делает возможным введение большего объема фракции SiC частиц в матрицу без агломерации.

Для определения лимитирующего объема фракции SiC, микроструктура полученного из СВС-порошков Si_3N_4 -SiC ККМ была проанализирована с использованием ковариантной функции $C(r)$. Анализ показал, что агломерация рассеянных частиц начинается при содержании SiC 20 объемных % [10, 11]. Как видно из рис. 3 и 4, относительные значения трехточечной прочности на изгиб σ_c и устойчивости к образованию трещин K_{KC} композита из СВС-порошков действительно начинают уменьшаться после некоторого порогового значения, достигаемого после начального роста вместе с объемом фракции SiC. Эти данные сравнивались (рис. 3 и 4) с данными для композитов Si_3N_4 -SiC, полученных горячим прессованием механических смесей мелкий порошок Si_3N_4 - нанопорошок SiC и порошков, синтезированных из элементоорганических прекурсоров соответственно. Сравнение было вполне уместным, т. к. все композиты имели одинаковые значения плотности и микроструктуры, близкие к теоретическим. Видно, что при использовании механических смесей порошков прочность на из-

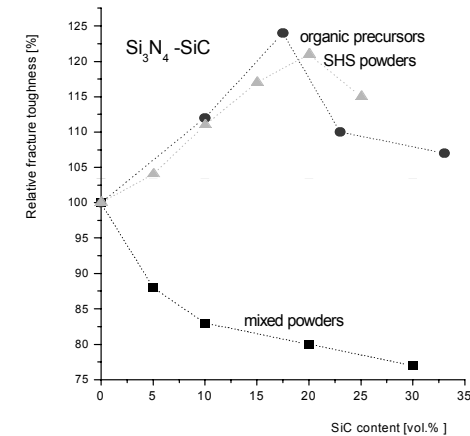
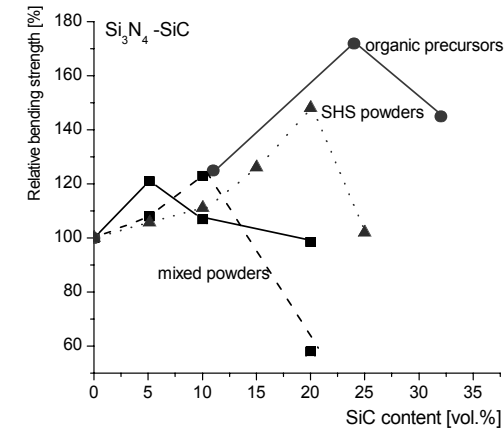


Рис. 3. Относительная трехточечная прочность на изгиб σ_c нанокompозитов Si_3N_4 -SiC (матрица)-SiC с плотностью, близкой к теоретической, полученных в условиях горячего прессования, из различных порошков. Значения σ_c приравнены к 100% при нулевом содержании частиц (по данным [9, 10]).

Рис. 4. Относительная устойчивость к образованию трещин нанокompозитов Si_3N_4 -SiC (матрица)-SiC с плотностью, близкой к теоретической, полученных в условиях горячего прессования, но из различных порошков. Значения K_C приравнены к 100% при нулевом содержании частиц (по данным [9, 10]).

гиб увеличивается только у композитов с содержанием SiC 5-10 объемных %. Было обнаружено, что устойчивость к образованию трещин понижается даже при меньшем содержании SiC. Эти данные находятся в соответствии с гипотетическим предположением о менее равномерном распределении компонентов в механических смесях порошков, чем в порошках, полученных в режиме СВС. Для прекурсоров, синтезированных из элементоорганических $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ККМ, были получены результаты аналогичные тем, которые наблюдались для композитов из СВС-порошков. Однако синтез с использованием последних значительно более прост (см. также рис. 1).

Возможность успешного внедрения довольно большого количества частиц второй фазы в композиты с керамической матрицей не является единственным преимуществом использования композиционных СВС-порошков. Есть и другие, заслуживающие внимания аспекты использования СВС-порошков в процессах получения этих композитов. Одним из примеров такого использования являются SiC- B_4C ККМ. Независимо от метода получения, они имеют одинаковую двойную микроструктуру, состоящую из взаимопроникающих фаз [12-14]. Благода-

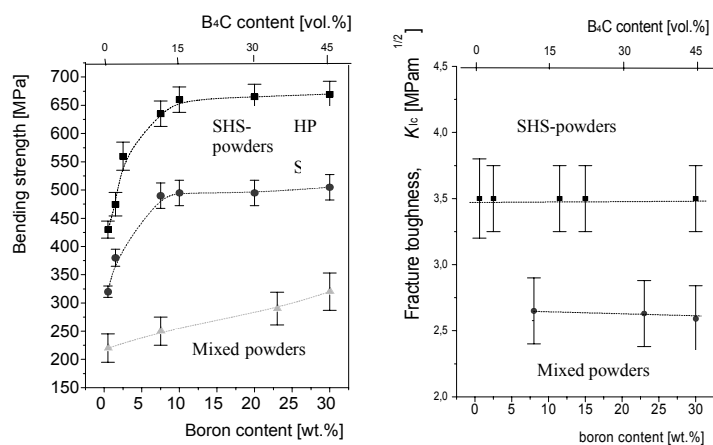


Рис. 5. Прочность на изгиб и устойчивость к образованию трещин нанокompозитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ (матрица)-SiC с плотностью близкой к теоретической, полученных в условиях горячего прессования (ГП) и традиционным спеканием (С) в зависимости от содержания B_4C . Под "СВС" подразумеваются СВС-порошки, под "М" - смеси SiC и B_4C порошков (по данным [12, 14]).

ря этому, большой объем фракции B_4C может быть введен в композит практически любым из существующих синтетических методов. Однако способ обработки влияет на свойства композита. Например и прочность на изгиб, и устойчивость к образованию трещин SiC- B_4C композита при данном содержании B_4C выше, если в процессе синтеза использовались СВС-порошки (рис. 5). Т. к. на микронном уровне SiC- B_4C композиты имеют одинаковую микроструктуру, независимо от способа синтеза, предполагается, что композиционные материалы, полученные с использованием порошков СВС-композита, имеют менее дефектную структуру на более низком уровне размеров.

3. Фазовый состав композитов с керамической матрицей

СВС дает возможность синтезировать многие порошковые огнеупорные фазы, включая наиболее важные с точки зрения их свойств. Благодаря неплохим результатам, наблюдаемым при использовании порошковых СВС-продуктов, позволяющим осуществлять внедрение довольно большого объема фракций второго (и третьего) компонента в ККМ, есть возможность варьирования фазовых комбинаций и соотношений в ККМ в широких пределах. В композитах с плотностью близкой к теоретической фазовый состав матрицы и частиц, а также их соотношение определяют доминирующий режим образования и развития трещин под действием нагрузок. Поэтому данные факторы также определяют и возможность увеличения устойчивости к образованию трещин K_{Ic} и/или механическую прочность σ_c при имплантации частиц второй фазы. Таким образом, использование порошков СВС-композитов способствует получению ККМ с заданными свойствами.

Следует рассмотреть эту проблему более детально. В настоящее время принято считать, что образование и распространение трещин в ККМ в основном определяется остаточным напряжением, возникающим из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения фаз (α) [1, 15, 16]. Карта этих напряжений показана на рис. 6 для двух граничных случаев. Распределение напряжений остается практически неизменным настолько долго, насколько вторая фаза находится в форме частиц, независимо от их размера (микро- или нано-) [17]. Рост трещин должен особенно легко проходить в зонах с максимальным растягивающим напряжением, где сила образования трещин (G) выше, чем в зонах с максимальным сжимающим напряжением. При нагрузке (l) величина (G) определяется из уравнения:

$$G_l = K_{Ic}^2/E' = (\sigma_{av} + \sigma_{int})^2 \alpha Y(\alpha/h), \quad (1)$$

где K_I - коэффициент интенсивности напряжения; E' - модуль Юнга E для случая плоского напряжения или $E' = E/(1-\nu^2)^{1/2}$ для случая плоско-деформационного состояния; a - размер трещины; $Y(a/h)$ - функция расположения и формы трещины; σ_{av} - усредненное напряжение; σ_{int} - остаточное напряжение ($\sigma_{int} > 0$ для растягивающего напряжения, $\sigma_{int} < 0$ для сжимающего напряжения).

Когда $\alpha(m) > \alpha(p)$, растягивающие остаточные напряжения концентрируются в промежутках между частицами (левая схема на рис. 6), что способствует образованию коротких трещин в этой зоне. Рассмотрим эту ситуацию с помощью графика в следующей системе координат: G (сила образования трещин) и R (сопротивление среды росту трещин) vs. a (размер трещин) (рис. 7). Функция R обозначена жирными линиями, а G - тонкими. В соответствии с (1) ее наклон пропорционален напряжению материала внутри квадрата. Принимая, что R не оказывает влияния на короткие трещины, катастрофическое распространение трещин должно произойти, когда $G = R = G_{Ic} = K_{Ic}^2/E'$ при данном размере трещин. С увеличением объема фракции частиц расстояние между частицами и, следовательно, размер типичной трещи-

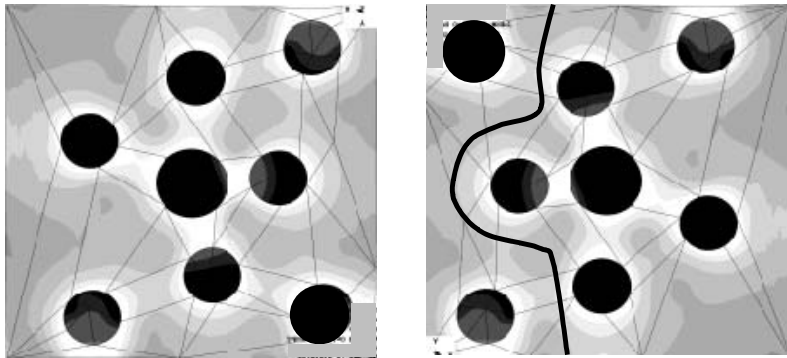


Рис. 6. Карта полей локального остаточного напряжения, вызванного несоответствием коэффициентов теплового расширения матрицы $\alpha(m)$ и частиц $\alpha(p)$ при $\alpha(m) > \alpha(p)$ (левая карта) и $\alpha(m) < \alpha(p)$ (правая карта). Серый цвет становится темнее с увеличением растягивающей составляющей остаточного напряжения и светлее - с увеличением сжимающей составляющей. Наиболее вероятное направление трещины под действием нагрузки указано на правой карте (по данным [1])

ны должны уменьшиться. Как видно из рис. 7, это должно привести к увеличению напряжения, при котором $G = R = G_{Ic}$ при постоянной устойчивости к образованию трещин: $K_{Ic} = (G_{Ic}E)^{1/2}$. Другими словами, только прочность композита σ_c должна возрасти с увеличением объема фракции частиц второй фазы.

При $\alpha(m) < \alpha(p)$ длинные устойчивые трещины могут образовываться перед их катастрофическим распространением. Это происходит из-за прогибающего воздействия частиц на трещины, которое ассоциируется с распространением трещин в зонах с остаточным растягивающим напряжением, окружающих частицы (правая схема на рис. 6). Такая ситуация соответствует поведению кривой R , которое представлено графиками в системе координат G, R vs. a (рис. 8). В этом случае условие катастрофического распространения трещин можно записать как $\partial G/\partial a|_{\alpha c = \text{const}} = dR/da$. С увеличением объема фракции частиц должна возрасти частота воздействия частиц на трещины и привести к большей длине извилистых трещин. Как видно из рис. 8, это соответствует увеличению G_{Ic} , а также устойчивости к образованию трещин, $K_{Ic} = (G_{Ic}E)^{1/2}$, которые не обязательно сопровождаются ростом прочности σ_c .

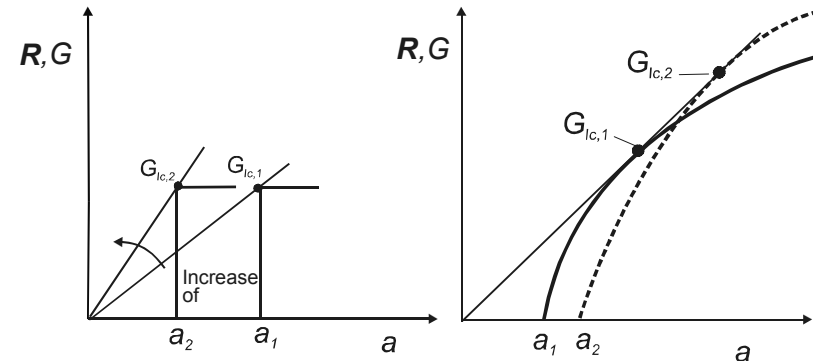


Рис. 7. Сопротивление распространению трещин R (жирные линии) и сила образования трещин G (тонкие линии) в зависимости от размера трещины a для ККМ с $\alpha(m) > \alpha(p)$ при разном содержании фракции частиц.

Рис. 8. Сопротивление распространению трещин R (жирные линии) и сила образования трещин G (тонкие линии) в зависимости от размера трещины a для ККМ с $\alpha(m) < \alpha(p)$ при разном содержании фракции частиц.

Как и ожидалось, эти наблюдения были подтверждены определением K_{Ic} и σ_c в многочисленных теоретически плотных (свыше 99%) композитах с керамической матрицей, полученных в нашей лаборатории с использованием порошков СВС-композитов. Изменения K_{Ic} и σ_c , связанные с изменением объема фракции частиц, приведены на рис. 9. Видно, что увеличение объема фракции частиц в композитах, где $\alpha(m) < \alpha(p)$, обычно вызывает рост только K_{Ic} , в то время как в композитах с $\alpha(m) > \alpha(p)$ увеличивается только σ_c .

4. Заключение

Рассмотренные выше примеры являются доказательствами того, что СВС обладает огромным потенциалом и может быть применен в пластической, время- и энергосберегающей обработке керамики при производстве композитов с керамической матрицей (ККМ). Использо-

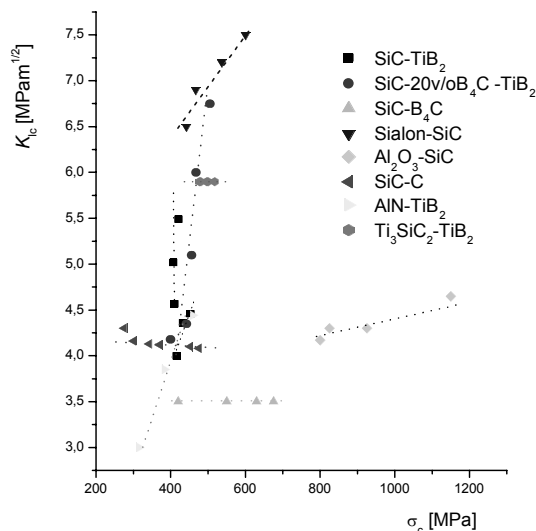


Рис. 9. Изменения значений K_{Ic} и σ_c , вызванные увеличением объема фракции рассеянных частиц (на рисунке - вверх слева направо), обнаруженные в ККМ с плотностью, близкой к теоретической: при $\alpha(m) < \alpha(p)$ - существенное увеличение K_{Ic} сопровождается лишь умеренным изменением значения σ_c , тогда как при $\alpha(m) > \alpha(p)$ - имеет место существенное увеличение σ_c и почти неизменное значение K_{Ic} .

вание этих порошков в обычных процессах получения керамики создает в ККМ многообразие огнеупорных фаз с широким спектром их композиционных соотношений. Сравнительно равномерное распределение фаз в порошках СВС-композитов дает возможность увеличить объем фракции равномерно рассеянных частиц в ККМ без избыточной агломерации частиц. Поэтому таким методом могут быть получены ККМ с лучшими механическими свойствами, чем любым другим способом. Результаты, полученные при использовании порошков СВС-композитов, сравнимы с теми, которые наблюдаются при применении более сложных и тонких химических методов.

Литература

1. R. Pampuch "Ceramic Composites (in Polish)", *Composite Materials (Poland)*, vol. 3, pp.1-30, 2002.
2. L. Stobierski, "Silicon Carbide (in Polish)" Papers of the Commission of Ceramic Science Polish Academy of Sciences, *Ceramics*, vol. 48, pp. 5-115, 1996.
3. J. Lis, "Sinterable Powders of Covalent Compounds Prepared by SHS (in Polish)" Papers of the Commission of Ceramic Science Polish Academy of Sciences, *Ceramics*, vol. 44, pp. 5-169, 1994.
4. R. Pampuch, "Processing of Particulate SHS Products to Sinterable Powders", *Intern. J. of SHS*, vol. 6, pp. 187-201, 1997.
5. R. Pampuch, L. Stobierski, J. Lis, "Advances in Ceramic Matrix composites (in Polish)" Papers of the Commission of Ceramic Science Polish Academy of Sciences, *Ceramics*, vol. 64, pp. 30-44, 2001.
6. L. Stobierski, F. Thevenot, "SiC-B4C composites obtained by SHS" *Trans. Mat. Res. Jpn.* vol. 14A, pp. 823-826, 1994.
7. R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, "Heterogeneous reaction mechanism in the Si-C system under conditions of solid combustion" in: *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Compounds*, Z.A. Munir, J.B. Holt (eds.) VCh, New York, Weinheim, pp. 211-218, 1990.
8. D. Kata, J. Lis, R. Pampuch, "Combustion synthesis of multiphase powders in the Si-C-N system", *Solid State Ionics*, vol. 101-103, pp. 65-70, 1997.
9. M. Sternicke, "Review: Structural ceramic nanocomposites", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, pp. 1061-1082, 1997.
10. R. Pampuch, L. Stobierski, J. Lis, "Use of SHS-Powders in Synthesis of Complex Ceramic Materials" *Intern. J. of SHS*, vol. 10, pp. 201-214, 2001.
11. D. Kata, K. Rozniatowski, private communication to the authors.
12. M. Bougoin, F. Thevenot, J. Dubois, G. Fantozzi, "Synthese et

- proprietes thermomecaniques de ceramiques denses composites carbure de bore-carbure de silicium" *J. of the Less-Comm. Met.*, vol. 132, pp. 209-218, 1987.
13. R. Pampuch, "Multiphase ceramics from combustion-derived powders", in: *Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level*, A.P. Tomsia, A. Glaeser (eds), Plenum Press, New York, 1998.
 14. R. Pampuch, L. Stobierski, J. Lis, "SHS-powders: the present and future" in: *Ceramic Processing Science and Technology*, H. Hausner, G.L. Messing, Shin-Ichi Hirano (eds), Amer. Ceram. Soc. Columbus, OH, pp. 119-126, 1995.
 15. K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*, Chapman and Hall, London, 1998.
 16. K. Yasuda, Y. Sekiguchi, J. Taytami, Y. Matsuo, " Derivation of Crack Path in Particle-Dispersed Ceramic Composites by Finite Element Method" in: *Key Engineering Materials*, TransTechPublications, Switzerland, pp. 577-580, 1999.
 17. M. Grabowski, unpublished work in the Department of Advanced Ceramics, AGH, Cracow
 18. T. Hirano, K. Niihara, "Microstructure and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites", *Mater. Lett.* vol. 22 , pp. 249-254, 1995.

Подготовили Roman Pampuch, Ludoslaw Stobierski u Jerzy Lis (Poland)

Свойства и применение керамически футерованных композиционных стальных труб

В Китае синтез в режиме горения используется для производства в промышленном масштабе стальных композиционных труб, облицованных керамикой. Это способствует решению проблемы несоответствия тепловых коэффициентов стали и керамической облицовки. В настоящей работе приведены такие свойства композиционных труб, как состав и структура керамического слоя, коэффициент текучести воды, сопротивляемость абразивному износу, коррозионная стойкость к тепловому и механическому воздействию, а также рассмотрено их поведение при сварке и обработке. Стальные композиционные трубы, облицованные керамикой, очень удобны для транспортировки абразивных материалов и весьма успешно используются в угольной и металлургической промышленности, теплоэнергетике и т. п.

1. Введение

Синтез в режиме горения, или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), - новый метод производства материалов, а также сварки и нанесения покрытий. Это экзотермическая реакция, в которой используется химическая энергия реагирующих веществ. В некоторых процессах синтеза в режиме горения, например в термической реакции, высвобождается огромное количество тепловой энергии, которого зачастую достаточно для разогрева продуктов реакции выше их температур плавления. По этой причине продукты реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ находятся в расплавленном состоянии. Если эта реакция протекает во вращающейся стальной трубе (рис.1), то расплавленные продукты под действием центробежных сил образуют слоевую конструкцию. Железо отделяется от смеси и распределяется по внутренней стороне стенки стальной трубы, образуя промежуточный слой. Расплавленный алюминий растекается по слою железа и образует керамический облицовочный слой.

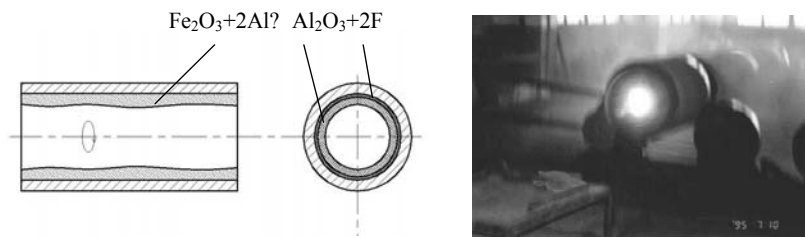


Рис. 1. Схема получения стальных композиционных труб с керамической облицовкой

В промышленной практике разница коэффициентов расширения стальной трубы и керамического слоя приводит к растрескиванию и образованию хлопьев на последнем, что является серьезной технической проблемой. Сетчатая структура керамического слоя может увеличить его прочность и решить данную проблему.

Облицованные керамикой стальные композиционные трубы применяются для транспорта абразивных материалов, а их производство стало в Китае отраслью промышленности.

2. Свойства

Облицованная керамикой стальная композиционная труба состоит из трех слоев: керамического, железного и матричной трубы (рис. 2). Керамический слой образуется вследствие затвердевания расплавленного при температуре выше 2500°C оксида алюминия. Поэтому керамический слой имеет высокую плотность, гладкую поверхность и прочно связывается со стальной основой.

Облицованные керамикой стальные композиционные трубы имеют следующие характеристики:

2.1. Состав керамического слоя. Керамический слой состоит из Al_2O_3 и FeAl_2O_4 .

2.2. Структура керамического слоя. Так как стальная труба имеет иной коэффициент теплового расширения, чем керамический слой, последний подвергается давлению сил, возникающих при охлаждении и вызывающих его растрескивание и образование хлопьев. Керамический слой, имеющий сетчатую структуру (рис. 3), достаточно прочен, чтобы противостоять давлению и разрушению.

2.3. Сопротивление износу. Облицованные керамикой стальные композиционные трубы имеют хорошую сопротивляемость износу.



Рис. 2. Разрез стальной композиционной трубы с керамической облицовкой.

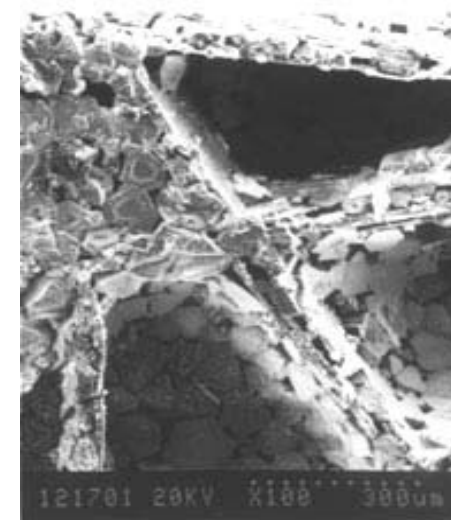


Рис. 3. Сетчатая структура керамического слоя.

Колено, изготовленное из композиционной трубы, использовалось горнодобывающей компанией Shanghai Meishan около 50 000 часов (обычный срок службы около 700 часов). Другое колено, использовавшееся там же, прослужило около 20 000 часов, так как соединение между фланцами имело достаточно широкий разъем, вызывавший образование вихревого тока жидкости. Разрушение фланцев было серьезным, тогда как керамический слой пострадал лишь слегка.

2.4. Коэффициент текучести воды. Коэффициент текучести воды в композиционных трубах меньше, чем в стальных. Эти данные были проверены и представлены Горно-металлургическим институтом г. Чанджоу, а ранее - горнодобывающей компанией Shanghai Meishan при прокладке 25-километровой непрерывной линии облицованных керамикой стальных композиционных труб (рис. 4). В данном случае для композиционных труб ими использовался коэффициент текучести, определенный для стальных труб. Линия проработала в течение 4 лет, и транспортная нагрузка в ней оказалась значительно ниже запроектированной.

2.5. Прочность на сдвиг. Прочность на сдвиг указывает на прочность связи между керамическим слоем и металлической трубой. Прочность можно найти по формуле P/DL , где P - давление, при котором керамический слой разрушается, D - внутренний диаметр трубы, L - длина образца. Прочность на сдвиг у облицованных керамикой стальных композиционных труб примерно равна 15-20 МПа.

2.6. Сопротивляемость механическому удару. При обычном механическом воздействии на керамический слой не наблюдается его растрескивания или образования хлопьев.

2.7. Термостойкость. При нагреве до 800°C и последующей закатке керамический слой не растрескивается и не уменьшается за счет образования хлопьев.

2.8. Способность к сварке. Облицованные керамикой стальные композиционные трубы можно соединить сваркой матричной трубы. Этим способом можно пользоваться при изготовлении колен.

2.9. Коррозионная стойкость. Композиционные трубы обладают хорошей сопротивляемостью коррозии. В течение года не наблюдалось заполнения композиционных труб рапой, тогда как обычные стальные трубы подверглись значительной коррозии при тех же условиях. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является хорошим коррозионно-стойким материалом. Если решить проблему образования пробок на стыках, то облицованные керамикой стальные композиционные трубы могут быть использованы для транспортировки коррозионных материалов.



Рис. 4. Проложенная непрерывная 25-километровая линия.

2.10. Способность к обработке. Детали и узлы облицованных керамикой стальных композиционных труб, включая колена, Т-образные детали, трубы с отверстиями и т. п., могут быть изготовлены с помощью достаточно простых технологических операций, в том числе и с использованием процесса центрифугирования.

3. Применение

Сочетающие в себе свойства стали и керамики, композиционные трубы обладают многими исключительными свойствами, описанными выше, и имеют широкий спектр применений, особенно в условиях большого износа и разрушения. Некоторые из областей их успешного применения представлены ниже:



Рис. 5. Применение стальных композиционных труб с керамической облицовкой на горно-обогатительном комбинате.

Угольная промышленность. В угольной промышленности расходуется огромное количество стальных труб из-за высокого уровня нагрузок. Она является ведущим потребителем стальных композиционных труб, облицованных керамикой. Композиционные трубы могут быть использованы почти на всех транспортных линиях в шахтах. Некоторые из них, используемые на горно-обогатительных предприятиях, представлены на рис. 5.

Теплоэнергетика. Более чем 300 млн. тонн угля расходуется в Китае ежегодно на выработку тепловой энергии. Порошкообразный уголь впрыскивается в котлы через трубы, и зола выводится в зольники тоже через трубы. Стальные композиционные трубы с керамической облицовкой удобны для транспортировки угольного порошка и золы. В связи с этим теплоэнергетика также является большим рынком потребления композиционных труб.

Металлургическая промышленность. Во многих железо- и сталеплавильных компаниях стальные композиционные трубы, облицованные керамикой, используются как ветродуи и детали пылесборников. Части композиционных труб были изготовлены для использования в плавильной печи.

Прочее. Стальные композиционные трубы с керамической облицовкой могут быть использованы в угольной, нефтяной, золотодобывающей, литейной, строительной и других отраслях.

Подготовили *ShuGe Zhang, XiaoXin Zhou и DongHao Qian (China)*

СВС на пути к индустриализации*

Введение

В настоящее время самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой самостоятельную научно-техническую область, имеющую развитую инфраструктуру [1-2]. Работы ведутся в разных странах широким фронтом, от разработки научных основ твердопламенного горения до создания промышленных производств неорганических материалов (см. обзоры [3-7]). В рамках развития СВС интересными представляются следующие вопросы:

- механизм высокотемпературных химических реакций (в особенности, в гетерогенных средах);
- закономерности выделения и передачи тепла в ходе химических реакций;
- характер распространения фронта и структура волны горения;
- динамика формирования состава и структуры продуктов горения;
- методы экспериментальной диагностики высокотемпературных, быстропотекающих процессов;
- математическое моделирование процессов горения (в общем случае, неоднородных и нестационарных);
- синтез химических соединений и материалов;
- технология порошков, изделий, покрытий;
- вторичная переработка продуктов горения;
- создание производств и их эффективность;
- маркетинг и коммерциализация.

При этом используется научный аппарат химической физики, общей и структурной макрокинетики, неорганической химии, материаловедения и технологии материалов и некоторых смежных с ними научных дисциплин.

* Статья написана по материалам одноименного доклада, представленного Автором на VI Международном симпозиуме по СВС, Хайфа, Израиль, 2002 г.

За прошедшее с момента открытия явления твердого пламени время (с 1967 г.) [8] сделано немало полезного и внесен значительный вклад в науку [7]. Химия обогатилась новыми классами реакций горения, теория горения - познанием новых для нее процессов (безгазовых, фильтрационных, конденсационных), нелинейная динамика - явлениями и эффектами неустойчивости автоволн, экспериментальная техника - малоинерционными динамическими термографическими и рентгенографическими приемами, материаловедение - новыми классами материалов (особенно неравновесных), технология - оригинальными автотермическими процессами и т. д.

Работы в области СВС сначала развивались по пути от науки к производству. Результаты научных исследований, которые имели практическое значение, в ряде случаев завершались созданием производств того или иного масштаба. Иными словами, сначала ставилась чисто научная задача, которая затем могла перерасти в производственную.

Приведем старый, хорошо известный пример. В первой половине 70-х годов в бывшем СССР в ходе научных исследований условий синтеза тугоплавких соединений были обнаружены отличные абразивные свойства карбида титана, полученного в режиме СВС [9-10]. Это позволило переориентировать исследования в практическое русло, в результате чего были созданы новые специальные абразивные порошки и пасты, а также их высокоэффективное производство.

Сейчас, благодаря большому опыту исследований и накопленным знаниям, развивается другой, противоположный подход - от практической задачи к целенаправленным исследованиям и затем - к созданию производств. Примеры успешной реализации такого подхода имели место в практике СВС и раньше.

Когда в середине 80-х годов на Куйбышевском моторостроительном производственном объединении возникла острая необходимость создания высокоэффективных керамических изоляторов для печей направленной кристаллизации, задача была успешно решена (выбор материала, разработка СВС-технологии изоляторов, создание производственного участка на объединении). Но это были отдельные (в некоторой степени случайные) примеры.

В настоящее время вопросам индустриализации (и коммерциализации) СВС уделяется повышенное внимание. На V Международном симпозиуме по СВС (Москва, август 1999 г.) активно и интересно прошла дискуссия, посвященная этой проблеме. Очевидно, что СВС может и должен вносить значительно больший вклад в развитие техники, технологии, производства, экономики, чем это делается сейчас.

В данной статье, написанной по материалам одноименного доклада на VI Международном симпозиуме по СВС (Хайфа, февраль 2002 г.), сделана попытка рассмотреть комплексную методологию работ в области СВС, выполняемых по пути от технической или рыночной идеи (задачи) через минимум необходимых исследований и разработок к созданию специальных СВС-производств.

Этапы пути от практической задачи к промышленному производству известны и изображены на схеме (рис. 1). Этот путь может быть длинным или коротким в зависимости от сложности задачи и мастерства исполнителей. Работа начинается с четко сформулированной технической или рыночной задачи. Затем, после предварительного анализа проводятся необходимые исследования с выходом на технологические разработки. Каждый следующий этап осуществляется только в случае успешного завершения предыдущего. Работа заканчивается созданием опытного, опытно-промышленного или промышленного производства в зависимости от объема потребностей в СВС-продукции и устойчивости спроса на нее. На каждом этапе работы могут быть получены результаты, имеющие самостоятельное, чисто научное значение. В этом случае разработка может внести вклад в развитие той или иной научной области, даже не решив свою основную задачу.

Рассмотрим особенности работ на каждом этапе в отдельности и приведем соответствующие примеры.

Постановка задачи и первичный анализ

Следует различать два типа задач: технические и рыночные. Техническая задача - это создание нового продукта моноцелевого назначения с заданными свойствами (обычно, высокого качества) при небольшой потребности и, соответственно, небольшом объеме производства для решения конкретной комплексной технической проблемы. Решение рыночной задачи нацелено на создание нового промышленного производства известной продукции, имеющей широкий спрос на рынке с целью уменьшения стоимости, улучшения качества и/или ликвидации дефицита.

Первичный анализ конкретной постановки задачи должен ответить на следующие вопросы:

- возможно ли использовать для ее решения метод СВС?
- если да, то целесообразно ли это делать или лучше применить какой-либо другой способ?
- если да, то какой вариант СВС-метода предпочтителен (синтез из элементов, магнийтермический СВС, алюминотермический СВС, силовое СВС-компактирование, СВС-литье и т. д.).



Рис. 1. Вехи на пути индустриализации СВС.

Для ответа на эти вопросы необходимо провести препаративный анализ (химические схемы, сырье), термодинамические расчеты, экономические оценки, пробные эксперименты по горению. И в результате принять решение: идти вперед или отказаться от использования метода СВС.

Приведем некоторые примеры.

В конце 70-х годов в бывшем СССР была поставлена задача создания промышленного производства порошка MoSi_2 объемом 100 тонн/год для использования в технологии высокотемпературных нагревателей для воздушных печей. Данную технологию предполагалось разработать взамен существовавшей на Кирово-Канском заводе в Армении устаревшей технологии, согласно которой MoSi_2 синтези-

ровался из порошков Mo и Si в индукционных печах со значительными затратами электроэнергии и малой производительностью. Первичный анализ показал, что СВС легко реализуется в смесях порошков Mo и Si, что сырье доступно и экономически приемлемо. Главная задача дальнейших исследований свелась к нахождению оптимальных условий синтеза однофазного $MoSi_2$, что и было успешно сделано.

Другой пример противоположного знака.

Несмотря на постоянное желание заменить устаревшую Ачесоновскую технологию абразивных порошков SiC на более современную и эффективную, специалисты по СВС отказались от решения этой задачи. Первичный анализ показывает, что любое СВС-сырье дорого для такого процесса (в Ачесоновской технологии SiC получают из очень дешёвых песка и кокса). Кроме того, получение монокристаллических порошков, необходимых для грубой абразивной обработки, требует больших дополнительных затрат энергии (даже в СВС-процессах), что технически сложно и экономически невыгодно.

В то же время для производства керамических изделий из SiC СВС-технология нашла практическое применение.

Очень важно грамотно провести первичный анализ, чтобы свести к минимуму риск дальнейших затрат на исследования.

Исследования процессов и продуктов

Это очень важный этап работы, т. к. позволяет разработчику понять, как идет процесс, каким образом и какие образуются продукты. В настоящее время исследования процессов и продуктов СВС составляют наибольшую часть всего объема работ по СВС. Большинство исследований было проведено исходя из чисто научных целей. Необычность процессов СВС по сравнению с другими процессами горения и другими синтетическими приемами всегда вызывала и продолжает вызывать повышенный интерес к механизму этого процесса.

В результате многочисленных исследований ученые:

- поняли основной механизм СВС (распространение тепловой волны, которая подпитывается выделяемой теплотой химического превращения, с образованием конечных продуктов как в самой волне, так и после ее прохождения, с важной ролью процессов теплопередачи и влиянием различных фазовых переходов и гидродинамических эффектов);

- вскрыли влияние различных параметров (состав и структура шихты, размеры частиц реагентов, плотность, размеры и температура образцов, состав и давление окружающего газа и др.) на характер и скорость

распространения фронта горения, структуру волны, тепловые режимы;

- типизировали основные процессы твердопламенного горения;
- обнаружили и описали ряд новых явлений и эффектов (горение и догорание, послыное и поверхностное горение, явление капиллярного растекания, "сверхадиабатический" эффект, автоколебания фронта, спиновые волны, тепловая турбулентность и пр.);
- разработали методологию и идеологию структурной макрокинетики с анализом динамики образования конечных продуктов (их состава, строения, структуры);
- построили математические модели многих процессов;
- разработали приемы аттестации конечных СВС-продуктов и сформулировали их особенности.

Некоторые результаты этих исследований обобщены в монографии [11].

Результаты, отмеченные выше, имеют не только научное значение. Они важны и для решения конкретных прикладных задач. Разработчик, владеющий знаниями в области механизма СВС, способен быстро ориентироваться в собственных результатах и минимизировать необходимые исследования, чтобы кратчайшим образом получить нужную, конечную информацию.

Ниже приводится перечень минимальных данных, полученных на лабораторных образцах и необходимых для принятия решения о дальнейших действиях.

Процесс:

- характер и скорость распространения волны,
- температура горения.

Продукт:

- химический состав (основные вещества по схеме реакции, непрореагировавшие элементы, примеси),
- фазовый состав,
- гранулометрический состав и удельная поверхность (для порошков),
- микроструктура с данными по размерам зерен и пор (для материалов),
- форма и геометрические размеры (для изделий),
- химические, физические, механические свойства (в соответствии с предназначением продукта). При этом важное значение имеет удачный выбор условий эксперимента. Обычно такого типа эксперименты проводятся для нескольких наиболее типичных групп параметров. В результате исследователь принимает одно из трех решений:
 - провести дополнительное исследование (регулирование) с выбором оптимальных условий;

- организовать технологическую проработку;
- прекратить исследование (если выяснятся непредвиденные важные обстоятельства).

Регулирование

Очень часто ошибочно считают, что с помощью СВС легко получить конечный результат, готовый к практическому использованию. Для этого необходимо правильно выбрать состав реагентов, смешать их и поджечь. В редких случаях, действительно, так бывает (если к продукту не предъявляется особых требований), однако в большинстве случаев требования строги, и, чтобы им удовлетворить (т. е. получить продукт нужного качества), необходимо провести работу по регулированию и тонкому управлению составом и структурой продукта с выбором оптимальных условий синтеза. Такая работа требует глубоких знаний и высокой квалификации.

Известные в настоящее время приемы регулирования [7] можно разделить на две группы: простейшие (тривиальные) и специальные.

Простейшие приемы - это изменение параметров, влияющих на СВС (размеров частиц реагентов, плотности и размеров образцов, давления и состава окружающего газа и др.). Они позволяют в определенных пределах регулировать скорость, температуру и полноту горения, а также состав и структуру продуктов.

Специальных приемов много, но наиболее распространены из них следующие:

1. Разбавление шихты инертным (в том числе конечным) продуктом с целью уменьшения температуры горения (и соответственно размеров частиц продукта) и регулирования фазового состава продукта.

2. Дополнительный нагрев (печной, джоулев, индукционный) с целью повышения температуры горения, стимулирования реакции горения, увеличения полноты превращения и регулирования структуры материала.

3. Введение в шихту функциональных добавок с целью регулирования маршрута реакций и структуры материала (это наиболее распространенный и тонкий подход, содержащий себе множество "know-how").

4. Использование силовых воздействий с целью увеличения плотности продукта и регулирования его формы. В настоящее время известно много примеров их эффективного применения.

Следует иметь в виду три обобщенные задачи регулирования:

Первая - синтез соединений с требованиями к химическому и фазовому составу.

Вторая - прямой синтез материалов с дополнительными требованиями к структуре и свойствам.

Третья - прямой синтез изделий (покрытий) с дополнительными требованиями к форме и размерам, а также эксплуатационным характеристикам.

Вот несколько типичных, более конкретных задач:

1. Синтез однофазных соединений с минимальным содержанием примесей (в том числе и непрореагировавших реагентов).

2. Синтез порошков высокой чистоты с заданными формой и размерами частиц.

3. Синтез твердых сплавов (прямое получение) с требованиями к величине твердости и прочности.

4. Получение проницаемых материалов заданной пористой структуры.

5. Нанесение покрытий с требованиями к их толщине и износостойкости (и/или жаростойкости).

6. Сварка тугоплавких деталей с требованиями к прочности шва.

Приведем два, на наш взгляд, интересных конкретных примера регулирования:

1. Известно, что при синтезе порошков Si_3N_4 большое значение имеет их фазовый состав. Обычно продукт состоит из двух фаз: α и β . Технологическое значение в процессах спекания и горячего прессования имеет α -фаза, легче поддающаяся консолидации. Поэтому синтетика стараются получить продукт, обогащенный α -фазой. В работе [12] исследовалась зависимость содержания α -фазы в СВС-продукте от температуры горения кремния в азоте. Кривая зависимости приведена на рис. 2. Видно, что при температурах 1400-1450°C СВС-продукт полностью состоит из α -фазы. Проводя процесс синтеза Si_3N_4 с учетом этого результата, авторы получили продукт, удовлетворяющий высоким рыночным требованиям. Его состав:

содержание в продукте:

азота	38.9 вес. %
примесного кислорода	0.79 вес. %
α -фазы	> 95 вес. %
удельная поверхность	3.8 м ² /г.

Этот результат получил технологическую и производственную реализацию.

2. В работах И.П. Боровинской с соавторами [13-15] проводилось регулирование структуры и электрофизических свойств керамики $\text{TiB}_2 + \text{BN}$. Было показано, что для одного и того же химического и фазового состава конечного продукта возможно получение принципиально

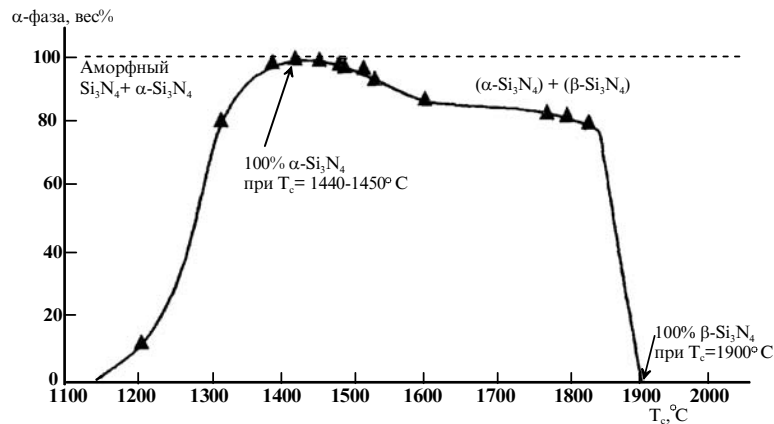


Рис. 2. Содержание α-фазы в зависимости от T_{горения} в системе Si-N₂.

разных структур (квазиоднородной и каркасной) путем изменения состава шихты и реакции горения. Результаты приведены на рис. 3. Значения электросопротивлений обеих "предельных" структур существенно отличаются. Для квазиоднородной структуры оно близко к BN, для каркасной - к TiB₂. Этот результат позволил авторам создать материал с требуемым электросопротивлением для испарительных элементов.

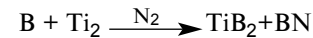
В настоящее время без регулирования СВС-процесса трудно представить себе научно-технические разработки.

Технологические разработки

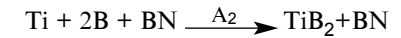
При работе в промышленных условиях главная задача заключается в следующем: на основе лабораторных результатов создать процесс в укрупненном варианте, обеспечивающий получение продукта стабильного качества в достаточно больших количествах. При этом необходимо решить следующие вопросы:

1. Создать специализированное оборудование;
2. Подобрать стандартное вспомогательное оборудование нужной производительности;
3. Изыскать наиболее подходящие марки сырья;
4. Обеспечить пожаро- и взрывобезопасность;
5. Оценить технологическую эффективность.

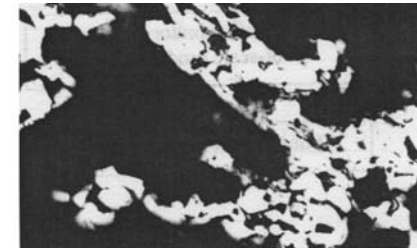
Микроструктура TiB₂+BN
СВС-реакция:



Квазигомогенная структура



Структура типа скелета



Сопротивление:

$$\rho > 8 \cdot 10^{13} \Omega \quad \rho > 8 \cdot 10^{13} \Omega$$

$$\text{при BN } \rho = 10^{14} \Omega \text{ см} \quad \text{при TiB}_2 \rho = 10^{-5} \Omega \text{ см}$$

Рис. 3. Исследование электрических свойств СВС-керамики TiB₂+BN.

Анализ выполненных технологических разработок позволил предложить следующую обобщенную схему СВС-технологии [2] (рис. 4). Она включает в себя три стадии: подготовка сырья, собственно синтез (СВС), обработка продуктов горения. Вторая стадия оригинальна, первая и третья - типичны для традиционной технологии синтеза неорганических материалов.

Технологическое преимущество СВС - в использовании специализированного оборудования. Существует немного разновидностей СВС-оборудования, но все они оригинальны и имеют реальное практическое применение. Среди них следует отметить:

1. СВС-реакторы универсального типа, емкостью до 30 литров, используемые в технологии порошков;
2. СВС-газостаты с давлением до 300 МПа, без дополнительного подогрева, используемые для прямого получения нитридной керамики;
3. Термовакuumные СВС-камеры с температурой до 1000°С, используемые для синтеза пористых материалов;
4. Разнообразные СВС-пресс-формы, используемые для силового СВС-компактирования, в том числе и для крупногабаритных изделий из твердых сплавов;

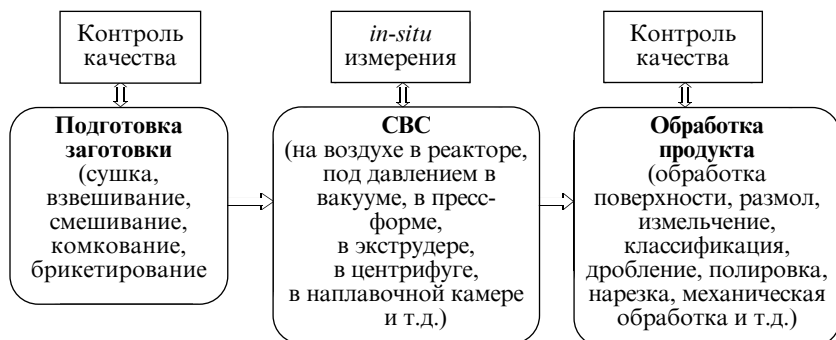


Рис. 4. СВС технология [2].

5. Центробежные аппараты, используемые для литья высокотемпературных СВС-расплавов, в том числе для получения труб.

На рис. 5 и 6 изображены фотографии некоторых видов оборудования.

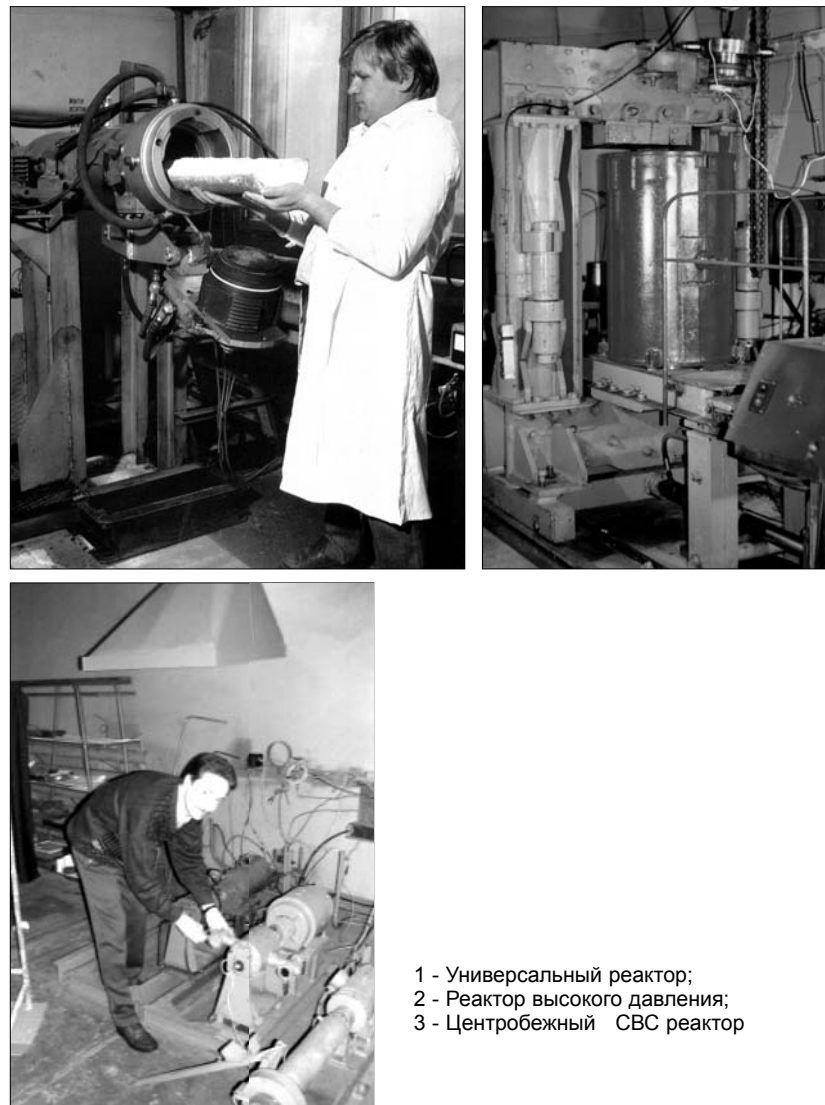
Развитие интереса к производственным СВС-процессам ставит вопрос о непрерывных технологиях. Некоторые схемы обсуждены в работе [16]. В настоящее время есть успехи в создании непрерывных СВС-технологий для синтеза оксидов. В [2] и [6] упоминается о производительном непрерывном СВС-реакторе типа вращающейся наклонной трубы для синтеза ферритов. Недавно была предложена непрерывная установка типа шахтной печи для синтеза пигментов [17]. Разработки в области технологий и оборудования СВС в настоящее время активно развиваются.

Производство

В настоящее время существует три типа СВС-производств: опытные, опытно-промышленные и промышленные.

В опытном производстве изготавливают малые серии продукции по заказам различных потребителей. Оно тесно связано с разработчиками технологии, часто располагается на их базе. Обычно используется ручной труд при малом объеме производства. Главная цель - проверка новых технических решений и возможностей в условиях самофинансирования.

Опытно-промышленное производство осуществляет выпуск серий-



1 - Универсальный реактор;
2 - Реактор высокого давления;
3 - Центробежный СВС реактор

Рис. 5. Некоторые виды специализированного оборудования



Автоматизированный
компактирующий пресс (2000 тонн)

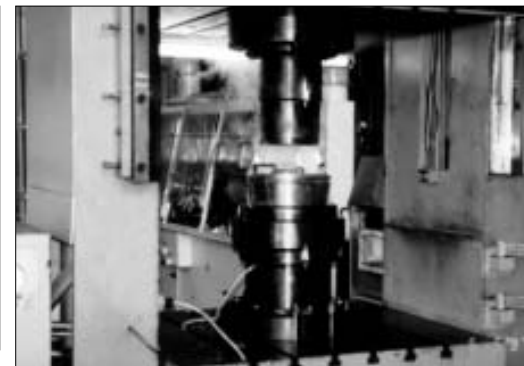
Рис. 6. СВС- производство больших твердосплавных деталей

ной продукции (часто однотипной) целевого назначения с поставками постоянным потребителям. Оно более оторвано от разработчика, часто базируется на крупном заводе как маленькое его подразделение. Обычно оно частично или полностью механизировано. Главные цели - промышленная апробация новой технологии с элементами бизнеса.

Промышленное производство осуществляет серийный выпуск продукции обычно большого объема в целях реализации на рынке (часто с использованием дилеров и дистрибьюторов). Как правило, оно состоит из автоматизированных (роботизированных, компьютеризированных) технологических линий, представляет собой самостоятельное предприятие (фирму). При промышленном производ-



Специальные фиксаторы



Детали из твердых сплавов, полученные методом СВС

стве меньше интересуются прямой связью с разработчиком и обратной связью с потребителем, часто не знают, как используется их продукция.

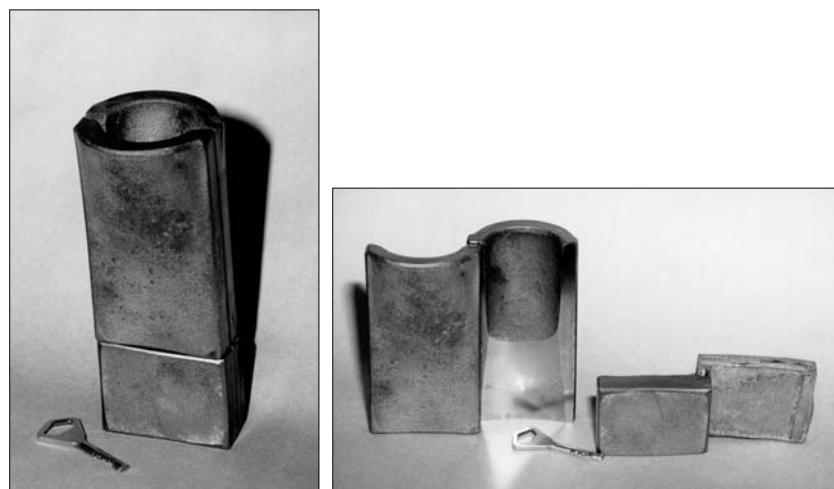
Наиболее старым является опытное производство ИСМАН. Оно действует с 1972 года (т. е. с того момента, когда коллектив специалистов по СВС находился в составе Института химической физики). Первой продукцией были СВС-порошки карбида титана абразивного назначения. Из продукции прошлых лет отметим порошок высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (производство которого осуществлялось по заказам фирм США), керамические теплоизоляторы (BN), режущие пластины группы СТИМ, сопла плазменных газорезок (BN).

В настоящее время опытное производство ИСМАН выполняет заказы по поставкам нитридных порошков высокой чистоты (AlN , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, BN), композитного порошка $\text{TiC}+\text{Cr}_2\text{C}_2+\text{Ni}$, теплопроводящих пластин (AlN), градиентных твердосплавных пластин, чехлов для термопар, измеряющих температуру алюминиевых расплавов, сопел для пескоструйных аппаратов (рис. 7).

Большим успехом пользуется новейшая продукция опытного производства ИСМАН - керамические фильтры из TiC с селективным слоем для тонкой очистки воды от ионов металлов (в том числе железа), вредных органических соединений, взвешенных микрочастиц и др. Фильтры имеют ряд достоинств: простая регенерация, удовлетворительное сопротивление потоку, бактерицидность, перспективность применения для очистки различных жидкостей и газов.

Структура СВС-фильтра изображена на рис. 8, а фотографии фильтровальных элементов и установок - на рис. 9.

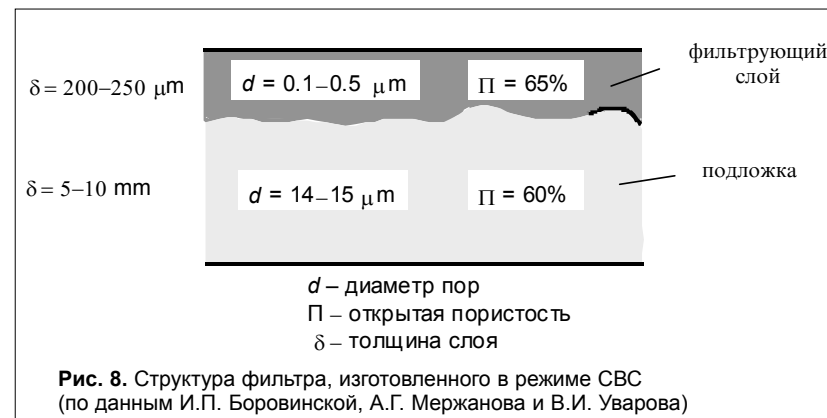
В бывшем СССР по схеме опытного производства ИСМАН был создан ряд опытно-промышленных производств в разных городах и республиках. На рис. 10 приведен перечень таких производств с указа-



Сопло в сборке

Детали сопла

Рис. 7. Изготовленные одностадийным процессом сопла для пескоструйных машин (по данным В.Л. Кванина и Н.Т. Балихиной).



Цилиндрические



Плоские



Коммерческая продукция - бытовые фильтры



Рис. 9. Опытное производство в ИСМАН: фильтрующие элементы и устройства.

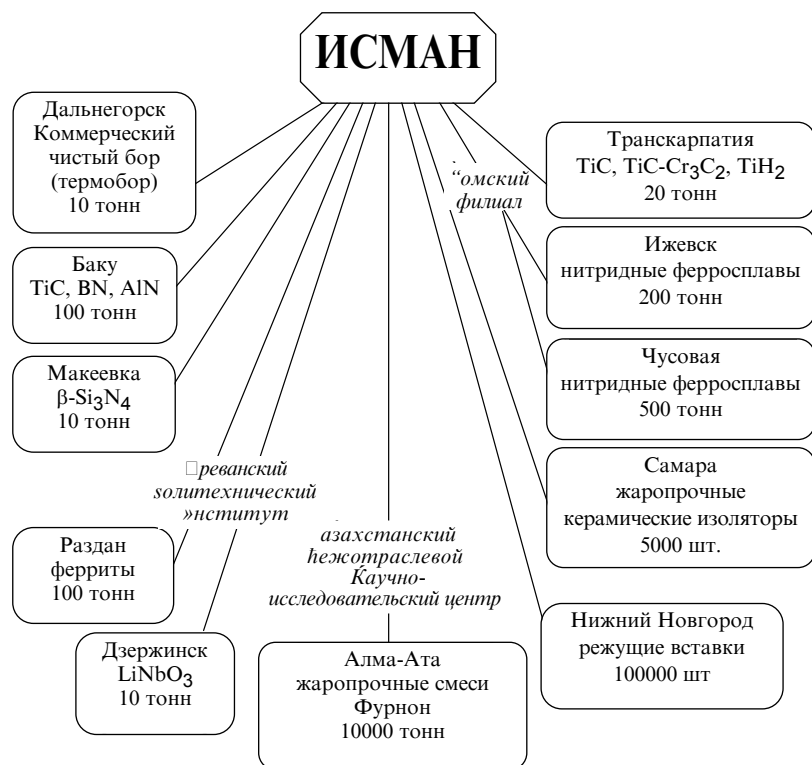


Рис. 10. Промышленное применение СВС на территории СНГ.

нием созданных мощностей. В 1992 году общий объем производства СВС-продукции составил свыше 2 000 тонн.

Из других стран первой освоила производство СВС-продукции Япония. В статье Y. Miyamoto [18] содержится информация об этих производствах (табл. 1). В Казахстане развивается производство огнеупоров марки "Фурнон" [19] (табл. 2).

В INTERNET есть информация о производстве в Англии порошков FeTiC, FeNbC, FeWTiC, FeNbTiC для газотермического нанесения покрытий (London & Scandinavian Metallurgical Company Ltd, LSM), в США - порошков TiB₂ (субмикронные размеры) и TiB₂+Al₂O₃

Таблица 1

СВС производство в Японии *

Производитель	Продукт	Назначение
Kyoritsu Ceramic Co. Ltd.	TiNi порошок с хорошим стехиометрическим составом TiAl порошок высокой чистоты	Ортодонтовая проволока для зубов, рамки корсетов и т.п. Напылительный материал для лопастей турбин
Toyo Aluminum Co. Ltd.	Крупнозернистый AlN порошок	Наполнитель в полииммерных пакетах
Sumitimo Light Metal Industries Ltd.	TiAl краны	В автомобилях
Sumitimo Osaka Cement Co. Ltd.	SiC/C композиты	Детали для аэрокосмической индустрии, износостойкие электроды, детали станков

* по данным Y. Miyamoto

Таблица 2

Опытное производство огнеупоров типа Фурнон в Казахстане *

Производитель	Филиал Института проблем горения, Алма-Ата
Продукт	СВС смесь для упрочнения жаропрочного кирпича (<i>in-situ</i>)
Производительность	120-150 тонн/год
Экономичность	10-20 тонн высококачественного кирпича на 1 тонну СВС-огнеупора
Энергосбережение	в 1.2-1.5 раза
Техническая характеристика	Высокая прочность соединения (10-15 МПа при 1300-1700°C)
Увеличение срока службы	в 1.5-2.0 раза

* по данным Г.И. Ксандопуло

(Advanced Engineering Materials, LLC). В американской компании Tiberian Technology, как сообщает Kathryn Logan [20], создано опытное производство высококачественных композитных порошков TiB_2/Al_2O_3 . В основе технологии лежит СВС-процесс со стадией алюмотермического восстановления, реагенты - оксиды титана и бора. Преимущества СВС-порошков по сравнению с порошками, полученными традиционным карботермическим методом, такие: они дешевле, легче уплотняются, спрессованный из них продукт обладает лучшими характеристиками. С экономической точки зрения, СВС-процесс также более выгоден. При производительности 1 000 000 фунт/год цена порошка составляет 3\$-5\$/фунт.

Большое впечатление производят успехи китайских специалистов, которые нацелены на решение производственных проблем и умеют проходить путь от исследований к производству кратчайшим образом. Некоторая информация о китайских опытно-промышленных производствах приведена в таблицах 3, 4 [21, 22].

Крупные успехи достигнуты китайскими учеными в производстве труб с износостойкими внутренними керамическими покрытиями из Al_2O_3 . Идея, предложенная в работе [23] и затем реализованная при создании крупной трубы в [24], была воплощена двумя группами китайских ученых, возглавляемых Sheng Yin и Shu Ge Zhang, в крупномасштабное промышленное производство. В табл. 5 приведена информация о разработках Sheng Yin [22].

В своем сообщении [25] Shu Ge Zhang сообщает о состоянии промышленного производства СВС-труб в Китае. СВС-трубы используются для транспортировки абразивных материалов. Применять их можно в различных областях промышленности. Они используются при добыче полезных ископаемых, на электростанциях, в металлургии и строительстве. Тридцать заводов Китая освоили производство стальных композитных труб с керамическим СВС-покрытием с общим объемом производства - 10 000 тонн/год. Компания Shaughai Meishau (Group) Mine Ltd. установила 25-километровую линию из этих труб. За 2 года работы выяснилось, что транспортное давление в таких трубах гораздо ниже расчетного (расчетное такое же, как и для стальных труб). Стойкость СВС-труб намного выше стальных. Так, например, на участках труб в форме колена, она выше в 70 раз. Для развития производства СВС-труб в Китае создана новая компания - Nanjing Jintao Wear Resistant Ping Co, Ltd (президент Shu Ge Zhang). Некоторые фото, отражающие ее работу, см. на рис. 11-13. От китайских специалистов по СВС следует ожидать новых производственных успехов.

Таблица 3

Опытное производство порошка TiB_2 *

Производитель	Wuhan Minsheng Conducting Ceramics Co. Ltd.	
Продукт	TiB_2 порошок	Электропроводящие испарители
Производительность	10-30 тонн/год	100000-200000 шт./год
Процесс	СВС технология	Спекание СВС-порошков
Преимущества СВС-продукта	1. Низкая себестоимость при той же чистоте, что у традиционного продукта 2. Ранее в Китае не было производства коммерческого TiB_2 порошка	
Применение	Тигли, электроды, износостойкие детали, твердые сплавы, режущие инструменты и т.п.	

* по данным Zheng Yi Fu

Таблица 4

Опытное производство различных порошков в Китае *

Производитель	Northwest Institute of Nonferrous Metal Research, Xian 7100016 (pilot-scale production)			
Продукт	Сплав-основа AlV	Порошок ZrNi	Порошок TiN	Порошок ZrN
Производительность, тонн/год	35	1	0.5	0.5
Процесс	$3V_2O_5+16Al$ $6AlV+5V_2O_5$			
Назначение получения сплава	Ti-6Al-4V	накопитель водорода		
Экономический эффект, юань/год	5 млн.	1 млн.		
Преимущества СВС-продукта	более высокая чистота и плотность, гомогенность фазовой структуры и химического состава	более низкое содержание кислорода, лучшая дисперсность		

* по данным Sheng Yin

Таблица 5

СВС производство труб, облицованных керамикой в Китае *

Производитель	Jianhu Corundum-Metal Composite Materials Co. Ltd., Jiangsu	University of Science and Technology, Beijing (опытное производство в лаборатории СВС)
Продукт	Стальные трубы с керамической футеровкой (d = 20-800 мм)	Стальные трубы (d = 2-600 мм) и колена (d = 20-325 мм) с керамической футеровкой
Производительность, тонн/год	4000	200-300
Процесс	Центробежный СВС	Центробежный СВС, гравитационный СВС
Срок службы СВС-труб/стальных труб	5/20	5/20
Применение	Транспортировка угля, кокса, золы, минеральных удобрений, цементной смеси, расплавленного алюминия, смеси нефть-вода	Транспортировка угля, угольной пыли, кокса, минеральных удобрений, цементной смеси, расплавленного алюминия, смеси нефть-вода
Себестоимость/цена	7/10	7-10/10-15

* по данным Sheng Yin



Рис. 11. Здание цеха.



Рис. 12. СВС- трубы..



Рис. 13. Колено, впервые изготовленное из композиционной трубы

Одно из последних достижений в создании СВС-производств осуществлено в Испании вблизи города Родриго (Rodrigo). Испанская компания ENUSA (Мадрид) совместно с ИСМАН создала новую фирму "SHS Ceramics" [26] и промышленное СВС-производство керамических порошков α - Si_3N_4 , BN и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (последний производится путем вторичной переработки продукта горения BN + MgO). Порошки по качеству отвечают мировым стандартам. Вклады партнеров:

ИСМАН - опытная разработка технологии, обеспечивающей высокое качество продукции,

ENUSA - создание автоматизированных технологических линий с роботизированной подачей шихты в СВС-реактор и выгрузкой продукта из него.

На рис. 14 изображено фото производственного здания фирмы, а на рис. 15 - цеха синтеза с центральным роботом. Фирма приступила к выпуску СВС-продукции. Ожидается дальнейшее расширение ее ассортимента.

Говоря о производстве СВС-продуктов в целом, следует заключить, что это пока что отстающий участок деятельности в области СВС, что только в последнее время началось серьезное использование больших потенциальных возможностей СВС-технологии, и в этом направлении многое еще впереди.

Эффективность

Важную роль в принятии решения о создании нового СВС-производства играет эффективность. Очевидно, что невыгодное производство никто создавать не будет.

Еще на заре СВС первичный (физический) анализ свидетельствовал о том, что СВС - потенциально эффективный процесс. На рис. 16 приведена простая диаграмма эффективности, заимствованная из статьи [2]. Она позволяет правильно ориентироваться в этой проблеме. Интересный анализ эффективности применительно к синтезу керамических материалов провел R. Ramrich [27]. Этот анализ демонстрирует преимущество СВС-метода получения керамических материалов по сравнению с традиционными технологиями.

В оценке технической эффективности основу составляют данные измерений эксплуатационных характеристик, которые трактуются просто. В оценке же экономической эффективности возможны два подхода: теоретический и практический.

При теоретическом подходе проводится сравнение основных технологических характеристик и экономических показателей новой СВС-технологии с промышленным прототипом и оценивается реальная

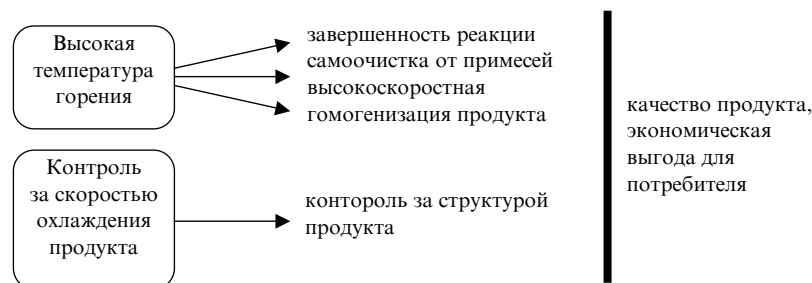


Рис. 14. Завод компании SHS Ceramics Co. в Испании (внешний вид).

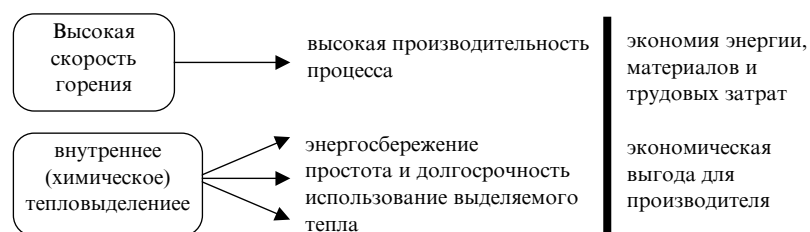


Рис. 15. Завод компании SHS Ceramics Co. в Испании (производственная линия СВС-порошков).

Эффективность продукта



Технологическая эффективность



Уравнение эффективности

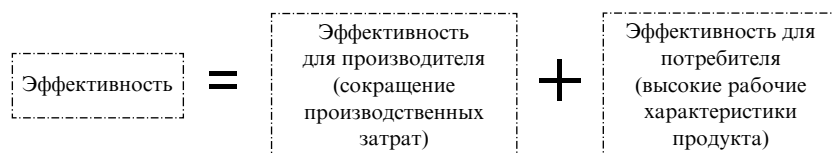


Рис. 16. Физические основы эффективности СВС

эффективность с учетом таковой как у производителя, так и у потребителя. Это корректный подход, но часто его трудно реализовать из-за конфиденциальности технико-экономических показателей. Один из немногих примеров приведен в статье [28], где сравнивались три технологии порошков АIN (СВС, печная и плазмохимическая), реализованные в опытно-промышленном масштабе.

Практический подход элементарно прост: рассчитывается себестоимость продукции и сравнивается с ценами на рынке. Если стоимость ниже, то будет образовываться прибыль. Это значит, что производить продукцию выгодно. В табл. 5 приведена информация о различии себестоимости и рыночной цены при производстве труб (данные Sheng Yin), а в статье [29] проведен более общий анализ для некоторых СВС-порошков, свидетельствующий о том, что производить СВС-продукты выгодно.

Конечно, при создании производства надо учитывать и другие факторы (спрос на рынке и наличие дефицита, доступность сырья и транспортные издержки, наличие производства специализированного оборудования, степень автоматизации производства и обеспечение пожаро- и взрывобезопасности и др.). Следует иметь в виду, что "прорваться" на рынок и приобрести свою нишу - это исключительно сложная задача.

Заключение

В 35-летней истории СВС вопросы индустриализации и коммерциализации являются, как уже отмечалось, отстающим участком работы. Успехи здесь есть, но они не могут конкурировать с научными достижениями. Объемы работ существенно отличаются один от другого, а научными исследованиями занимаются большие количества людей и более длительное время.

Однако СВС уверенно идет по пути индустриализации, и следует ожидать прогрессивного роста интереса к производственной деятельности. В этом автора убеждают и информация, собранная в данной работе, и понимание кратчайшего пути к конечной цели.

Автор благодарит профессоров К. Logan, Г.И. Ксандопуло, Sheng Yin, Shu Ge Zhang и Zheng Yi Fu за присланные материалы о собственных разработках.

Литература

- [1] A.G. Merzhanov, *Ceram. Trans.: Adv. Synth. and Process. of Compos. and Adv. Ceram. (Special Issue)*, vol. 56, pp. 3-25, 1995.
- [2] А.Г. Мержанов, *Известия Акад. Наук. Сер. Химическая*, т. 46, № 1, стр. 7-31, 1997.
- [3] A.G. Merzhanov, "Twenty Years of Search and Findings.

- Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials", in: *Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Munir Z. A., Holt J. B., Eds., New York: VCH, pp. 1-53, 1990.
- [4] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, *Mater. Sci. Reports*, vol. 3, NN 7-8, pp. 277-365, 1989.
- [5] A. Varma, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, S. Hwang, *Adv. Chem. Eng.*, vol. 24, pp. 79-226, 1998.
- [6] A.G. Merzhanov, *Ceram. Int.*, vol. 5, N 21, pp. 371-379, 1997.
- [7] A.G. Merzhanov, *Int. J. SHS*, vol. 6, N 2, pp. 119-163, 1997.
- [8] А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская, *Фр. пат.* № 2 088 668, 1972; *США пат.* № 3 726 643; *Великобр. пат.* № 1 321 084, 1974; *Япон. пат.* № 1 098 839, 1982; *Бюл. изобрет.*, № 32, 1984.
- [9] А.Г. Мержанов, Г.Г. Карюк, И.П. Боровинская, С.Ю. Шаривкер, Е.И. Мошковский, В.К. Прокудина, Е.Г. Дядько, *Порошк. Металлург.*, № 10, с. 50-59, 1981.
- [10] A.G. Merzhanov, *Chemistry of Advance Materials/Eds. C. N. R. Rao*, Blackwell Sci. Publ., pp. 19-39, 1992.
- [11] А.Г. Мержанов, *Твердопламенное горение*, Черноголовка, ИСМАН, 2001.
- [12] V.V. Zakorzhevskii, I.P. Borovinskaya, *Int. J. SHS*, vol. 9, N 2, pp. 171 -191, 2000.
- [13] I.P. Borovinskaya, *Abstr. III Int. Symp. on SHS, Wuhan*, 1995.
- [14] I.P. Borovinskaya, V.A. Bunin, G.A. Vishnyakova, A.V. Karpov, *Int. J. SHS*, vol. 8, N 4, pp. 451-457, 1999.
- [15] А.В. Карпов, Ю.Г. Морозов, В.А. Бунин, И.П. Боровинская, *Известия Акад. Наук. Сер. Химическая (в печати)*.
- [16] A.G. Merzhanov. *Int. J. SHS*, vol. 4, N 4, pp. 323-350, 1995.
- [17] S.G. Vadchenko, A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, F. Ibarreta Lopez, I. Caro Calzada, M. Gutierrez Stampa, *Spnsh. Pat. #№ 00500126.8-2111*, 2000.
- [18] Y. Miyamoto, *Int. J. SHS*, vol. 8, N 3, pp. 375-384, 1999.
- [19] Г.И. Ксандопуло, *частное сообщение*, 2001.
- [20] K. Logan, *частное сообщение*, 2001.
- [21] Zheng Yi Fu, *частное сообщение*, 2001.
- [22] Sheng Yin, *частное сообщение*, 2001.
- [23] А.Г. Мержанов, А.Р. Качин, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Г.А. Вишнякова, *Бюлл. Изобр.* 684 849, 1977; *США пат.* № 2 511 747, 1977, № 4 217 948, 1980; *ФРГ пат.* № 2 837 688, 1978. *Фр. Пат.* № 2 401 771, 1978; *Итал. Пат.* № 1 104078, 1985.
- [24] O. Odawara, *USPat.* 4 363 832, 1982.
- [25] Shu Ge Zhang, *частное сообщение*, 2001.

- [26] SHS Ceramics. Poligono Industrial, 2001, Suidad Rodrigo, Spain (leaflet).
- [27] R. Pampuch, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19, N 13-14, pp. 2395-2404, 1999.
- [28] A.G. Merzhanov, in *Particulate Materials and Processes. Advances in Powder Metallurgy, Princeton: Metal Powder Ind. Fed. Publ.*, pp. 341-368, 1992.
- [29] A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, V.K. Prokudina, N.A. Nikulina, *Int. J. SHS*, vol. 3., N 4, pp. 353-370, 1994.

Подготовил А.Г. Мержанов

Последние достижения в производстве гидридов металлов, базирующиеся на процессах СВС

1. Введение

Сплавы на основе магния потенциально являются наиболее важными материалами-накопителями водорода благодаря их легкости, высокой удельной накопительной способности (3.6 масс.% от теоретической), огромным запасам сырья для их производства (~ 2.33% в земной коре и ~ 1.29 г/дм³ в мировом океане), слабому загрязнению окружающей среды при их производстве и многочисленным областям применения. Однако с использованием традиционного процесса (металлургия слитков), в принципе, невозможно получить этот сплав необходимого состава (например Mg₂Ni) из-за большой разницы точек плавления магния (923 К) и никеля (1726 К). Магний легко испаряется благодаря высокому давлению его паров во время металлургического процесса. Поэтому необходима повторная переплавка с дополнительной подпиткой магнием для получения сплава Mg₂Ni с необходимой химической композицией. Кроме того, продукт должен быть активирован в течение более чем десяти циклов гидрирования/дегидрирования после процесса измельчения, чтобы получить соединение Mg₂NiH₄, пригодное для практического использования [1]. Процесс активирования обычно заключается в абсорбции при комнатной температуре и давлении водорода 7.0 МПа и десорбции при 673 К и 0.1 МПа. Схема традиционного процесса (металлургии слитков) получения сплава - накопителя водорода Mg₂NiH₄ схематически представлена на рисунке 1В.

Новый метод получения магний-никелевого сплава Mg₂Ni с использованием процессов горения был предложен в 1995 г. [2]. Синтез в режиме горения, или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [3], в основе которого лежит высокоэкзотермическая реакция, является новым технологическим процессом получения материалов. Типичным примером СВС является синтез TiC [4]. После нагревания нижнего края заготовки из смеси титана и углерода, инициируется высокоэкзотермическая реакция, в ходе которой высво-

бождается большое количество тепла. Тепло, образованное реакцией в нижней части, распространяется вверх. В результате температура в верхней части заготовки может возрасти настолько, что там инициируется и поддерживается реакция синтеза без участия какой-либо дополнительной внешней энергии.

Более того, процесс прямого синтеза магний-никелевого гидрида Mg₂NiH₄ из смеси магния и никеля, получивший название синтеза в режиме горения, совмещенного с реакцией гидрирования, был предложен в 1997 г. [5]*. В этом случае синтез Mg₂Ni осуществлялся в атмосфере водорода с целью обеспечения одновременного протекания реакции гидрирования сплава до Mg₂NiH₄ (рис. 1А). По сравнению с традиционным процессом синтеза в режиме горения, совмещенный с реакцией гидрирования, представляется весьма привлекательным ввиду кратковременности процесса, простоты аппаратного оформления и низких энергозатрат. После проведенных предварительных экспериментов началось систематическое исследование этого процесса.

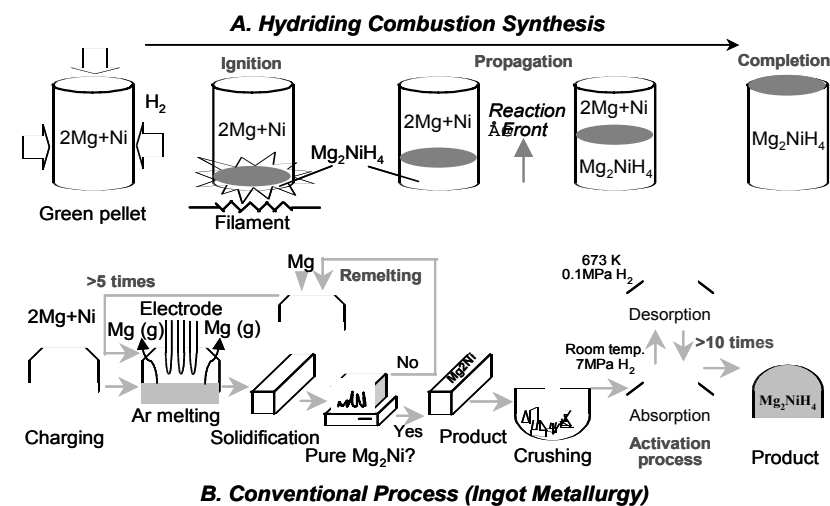


Рис. 1. Схематическая диаграмма процессов получения Mg₂NiH₄ в режиме горения с одновременным протеканием реакции гидрирования (А), традиционным методом металлургии слитков (В).

2. Усовершенствования процессов получения и обработки сплавов - накопителей водорода

2.1. Синтез Mg_2Ni в режиме горения

Первое сообщение о процессе синтеза интерметаллида Mg_2Ni в режиме горения было опубликовано Т. Акиутама, Н. Исогои и Я. Яги в 1995 [2]. В нем обсуждалась возможность применения синтеза в режиме горения для получения Mg_2Ni и анализировалось влияние размера частиц сырья, процессов смешивания и прессования заготовки Mg_2Ni на ее зажигание. Были определены некоторые параметры получения высококачественного сплава Mg_2Ni . Например, синтез заготовки, приготовленной из очень мелкого порошка никеля (1-2 мкм) при использовании мокрого смешения и холодного изостатического прессования, должен обязательно осуществляться печным методом. Также был сделан вывод о том, что температура зажигания была близкой к эвтектической температуре системы Mg-Ni.

Была исследована морфология продукта Mg_2Ni , синтезированного в режиме горения [6]. Сообщалось, что, независимо от химического состава, макроскопическая структура продукта очень чувствительна к воздействию температуры. Структура сплава Mg_2Ni , синтезированного в атмосфере аргона, меняется от очень плотной до структуры типа ультрачастиц с увеличением времени выдержки при температуре выше эвтектической (779 К) для системы Mg-Ni. Более того, форма мелких частиц, синтезированных при высокой температуре, меняется со сферической на псевдокубическую, а присутствие среды водорода приводит к увеличению распыления продукта.

Была изучена реакционная кинетика синтеза сплава Mg_2Ni в режиме горения из смеси порошков магния и никеля [7-8]. С целью получения уравнения для оценки скорости, физические и химические изменения структуры и свойств образца в ходе синтеза изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского микроанализа электронных проб (РМЭП), рентгеновской дифракции (РД) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Проведенные эксперименты показали, что синтез Mg_2Ni проходит скорее гомогенно, чем топомхимически, без образования какой-либо промежуточной фазы и с ускорением при образовании жидкой эвтектической фазы (рис. 2). Наиболее подходящим оказалось необратимое уравнение второго порядка, $k(1-f)^2$, с энергией активации 165 кДж/моль.

Математическая модель синтеза Mg_2Ni в режиме горения была исследована теоретически и экспериментально [9-10]. Была построена неравновесная двумерная математическая модель, отображающая изменения теплофизических свойств в процессе перехода исходной

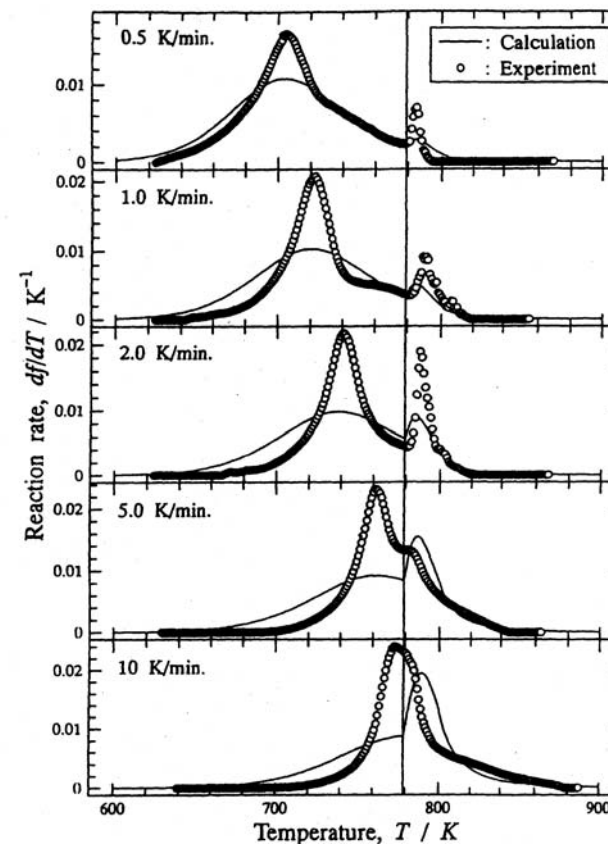


Рис. 2. Экспериментальные (определенные по данным ДСК) и теоретические кривые скорости реакции.

магний-никелевой смеси в интерметаллический продукт, а также экспериментально определенной скорости твердофазной реакции при наличии плавления и без него. Для экспериментальной проверки построенной модели регистрировалась температура цилиндрического образца. Сравнение теоретической и экспериментальной температур выявило их удовлетворительное согласование в том случае, когда в базовую систему уравнений модели было внесено уравнение, учиты-

вающее эффект частичного плавления эвтектической фазы.

Реакционный механизм синтеза Mg_2Ni в режиме горения включает в себя два процесса. Один из них - твердофазный синтез, а другой - горение с частичным плавлением, инициированное присутствием в системе жидкой фазы. Синтез Mg_2Ni в режиме горения ускоряется за счет нагрева, который сопровождается частичным плавлением эвтектической фазы $Mg-Ni$ при температуре около 779 К. Как показали результаты СЭМ и РМЭП исследований, процесс горения в этой системе проходит гомогенно, с макроскопической точки зрения. Во время всего процесса синтеза от исходных реагентов до конечного продукта Mg_2Ni не наблюдается образования промежуточных фаз [11]. В результате исследований процесса синтеза в режиме горения было выявлено, что теплопроводность сплава - накопителя водорода [12] катастрофически уменьшалась по мере превращения уплотненного металлического порошка в интерметаллид.

2.2. Гидрирование сплава Mg_2Ni при синтезе в режиме горения

Синтез сплавов - накопителей водорода в режиме горения, сопровождающийся реакцией гидрирования, был предложен как процесс получения Mg_2NiH_4 непосредственно из прессованной заготовки, содержащей смесь магния и никеля, под давлением водорода [5, 13]. Заготовка из гомогенной смеси порошков магния и никеля равномерно нагревалась до 873 К в атмосфере водорода. Для сравнения, промышленный способ получения данного материала из сплава Mg_2Ni (99.9 масс.%) также включает в себя процесс нагрева при том же давлении водорода. Полученные продукты анализировались с помощью рентгеновской дифракции. Фазовый анализ показал, что рентгенограмма продукта, полученного из заготовки, содержит сильные пики Mg_2NiH_4 и $Mg_2NiH_{0.3}$ и совсем не содержит пики Mg_2Ni , в то время как коммерческий Mg_2Ni совсем не реагировал с водородом в этих условиях.

Исследование реакционного механизма синтеза Mg_2NiH_4 в режиме горения, сопровождавшегося реакцией гидрирования, проводился с помощью ДСК, ТГ-ДТА и РД [14-16]. Интересно, что процесс синтеза данного материала Mg_2NiH_4 из заготовки, состоявшей из смеси магния и никеля, под давлением водорода 2.0 МПа состоял не менее чем из семи реакций. Они выявляются как по пикам тепловых потоков на ДСК кривых, так и по данным РД анализа: (1) $Mg + H_2 \rightarrow MgH_2$ в широком температурном диапазоне от 520 до 660 К; (2) $MgH_2 \rightarrow Mg + H_2$ в диапазоне 675-700 К; (3) $2Mg + Ni \rightarrow Mg_2Ni$ (ж) - реакция, связанная с образованием эвтектики в системе $Mg-Ni$; (4) $2Mg + Ni \rightarrow Mg_2Ni$, от 675 до 840 К; (5) $Mg_2Ni + 0,15H_2 \rightarrow Mg_2NiH_{0.3}$ - реакция образования

твердого раствора на стадии охлаждения; (6) $Mg_2Ni + 2H_2 \rightarrow Mg_2NiH_4$ (ВТ) при 645-600 К; и (7) Mg_2NiH_4 (ВТ) \rightarrow Mg_2NiH_4 (НТ), начинающаяся при 510 К. Mg_2Ni образуется раньше, чем Mg_2NiH_4 , который образуется в процессе гидрирования Mg_2Ni при высокой температуре с первоначальным образованием высокотемпературной модификации Mg_2NiH_4 (ВТ) и ее последующей трансформацией в низкотемпературную модификацию - Mg_2NiH_4 (НТ), как показано на рис. 3.

Об исследованиях процесса синтеза Mg_2NiH_4 в режиме горения, сопровождавшемся реакцией гидрирования, с помощью рентгеновской дифракции в режиме реального времени, которые включали в себя два цикла температурного сканирования при скорости 16.7×10^{-3} К/с и давлении водорода 1.0 МПа, сообщалось в [17]. Оказалось, что после второго цикла охлаждения Mg_2Ni не полностью преобразовался в продукт Mg_2NiH_4 , а содержание Mg_2NiH_4 в образце после второго цикла гидрирования было гораздо выше, чем в образце, полученном после первого цикла. Хотя в образце после стадий нагревания в циклах 1 и 2 была

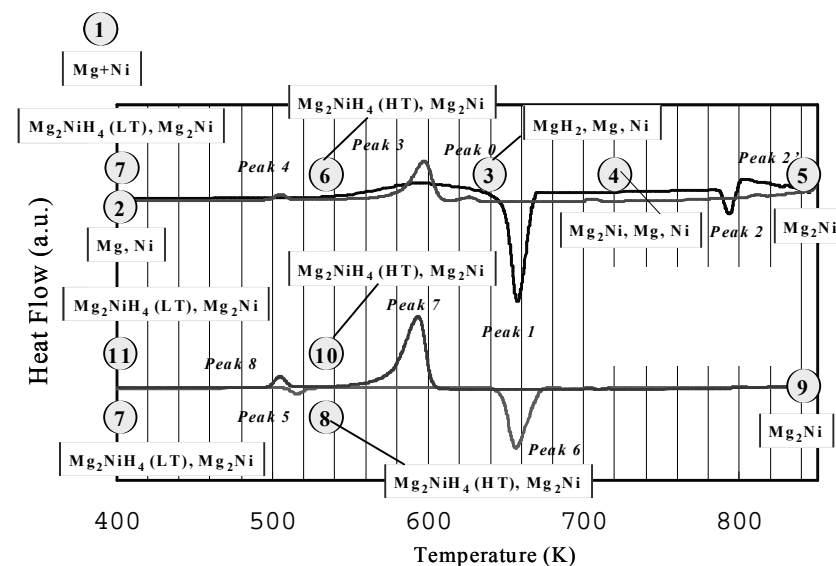


Рис. 3. Кривые ДСК двух температурных циклов сканирования со скоростью 0.1 К/с под давлением водорода 1.0 МПа, совмещенные с результатами динамической рентгенографии исследуемых систем при 11-и различных температурах.

обнаружена только одна фаза Mg_2Ni , интенсивность пиков Mg_2NiH_4 на рентгенограмме после второго цикла охлаждения была в шесть раз выше, чем после первого (рис. 3). Этот результат показывает, что интенсивности абсорбирования водорода сплавом Mg_2Ni после первого и второго периодов нагревания сильно различаются, и для получения полностью конвертированного Mg_2NiH_4 необходимы дальнейшие нагревательные циклы, т. е. активационный процесс [18-19].

В ходе лабораторного исследования процесса получения Mg_2NiH_4 в режиме горения, сопровождавшемся реакцией гидрирования, в качестве сырьевых материалов использовались порошковые смеси соответствующих металлов, спрессованные в цилиндрические образцы при различных давлениях [20-21]. Как показали результаты рентгенографического анализа, давление прессования не оказывало существенного влияния на фазовый состав продукта синтеза (рис. 4). Используя этот процесс, сплав - накопитель водорода Mg_2NiH_4 можно получить в условиях доменных печей непосредственно из порошковой смеси без дополнительной подпрессовки. Микроструктура порошкового продукта отличается от структуры продукта, полученного из

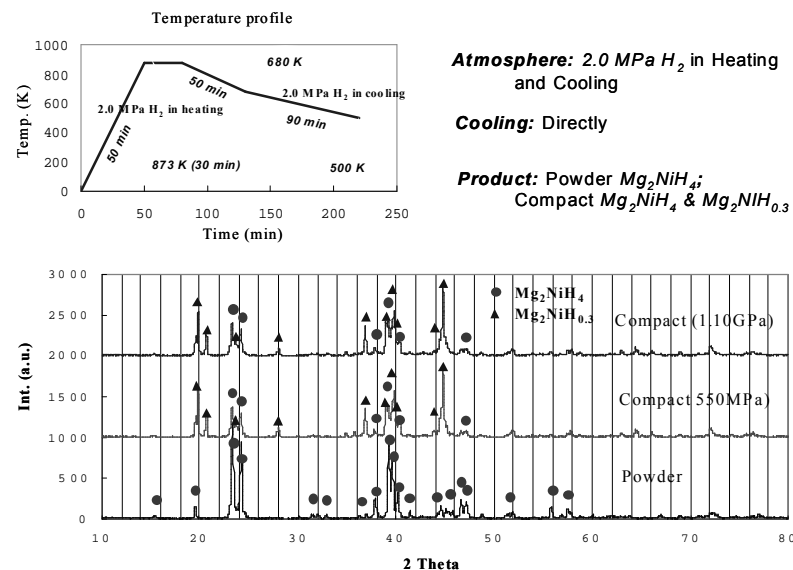


Рис. 4. Рентгенограммы соединения Mg_2NiH_4 , полученного в режиме горения с одновременной реакцией гидрирования из спрессованных заготовок и порошка.

спрессованных цилиндров: в первом случае - большой размер частиц, имеющих гладкую поверхность, и агрегированная масса с хорошо соединенными каналами, а во втором - малый размер частиц с шероховатой поверхностью и сильно пористая масса (рис. 5.).

Из проведенных исследований стало ясно, что для получения чистого продукта Mg_2NiH_4 в режиме горения, сопровождающемся реакцией гидрирования, в период нагревания необходимо использование

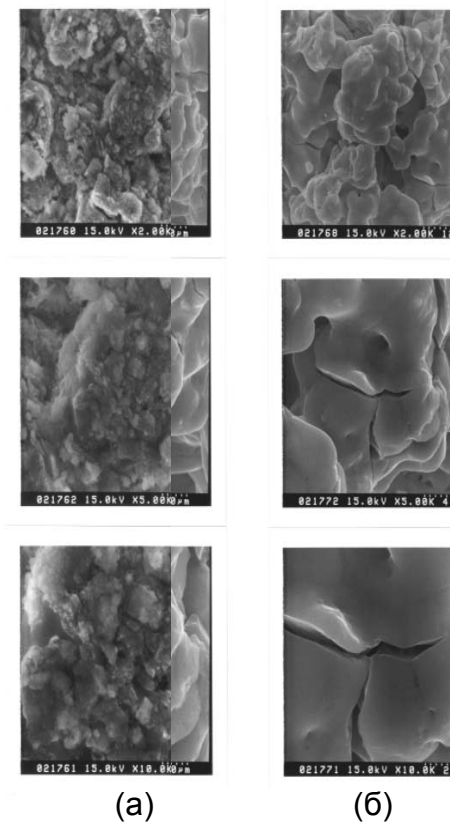


Рис. 5. Результаты СЭМ продуктов, синтезированных из спрессованных заготовок (а) и порошка (б).

водородной атмосферы, которая играет очень важную роль и в реакции гидрирования Mg_2NiH_4 во время охлаждения. Эти данные подтверждают то, что реакции гидрирования и дегидрирования, протекающие в ходе нагрева, приводят к образованию пористой массы во всех заготовках в результате их сильного расширения после синтеза. В дальнейшем эти заготовки, пребывая в одинаковых условиях, могут быть легко насыщены водородом в течение периода охлаждения.

В результате дальнейших исследований были найдены некоторые дополнительные преимущества, которые дает синтез в режиме горения, совмещенный с реакцией гидрирования [22]. Чистый продукт Mg_2NiH_4 был получен лишь при давлении водорода 0.5 МПа, когда в качестве сырьевого материала использовалась смесь порошков магния и никеля, которая просто выдерживалась достаточное время при температуре реакции гидрирования. Этот результат предполагает возможность использования новой системы для получения Mg_2NiH_4 , имеющей такие преимущества, как простота процесса предварительной подготовки и используемого оборудования, высокое качество продукта и экономия энергии.

2.3. Гидрирование сплавов Mg-Fe и Mg-Co непосредственно в процессе синтеза в режиме горения

Синтез в режиме горения с одновременной реакцией гидрирования может быть применен и к другим гидридообразующим системам. Металлические гидриды, которые могут быть получены в системах Mg-Fe и Mg-Co, достаточно привлекательны в качестве сплавов-накопителей водорода, т. к. они характеризуются высокой накопительной способностью: 5.5 масс.% в Mg_2FeH_6 и 4.5 масс.% в Mg_2CoH_5 . Однако синтез сплавов Mg_2Fe и Mg_2Co перед процессом гидрирования был затруднен из-за их нестабильности. Возможность получения сплавов в системе Mg-X (X = Fe, Co) в режиме горения с одновременной реакцией гидрирования была изучена с помощью методики "давление - композиция - температура" (ДКТ), а также рентгеновской дифракции и СЭМ. В этих исследованиях давление водорода, время прессования и время выдержки при необходимой температуре были использованы в качестве параметров процесса получения чистых металлических гидридов. Условия эксперимента представлены в таблице 1.

Чистые металлические гидриды могут быть успешно синтезированы при контролируемом давлении водорода, а также условиях нагрева и прессования. Например, для получения чистого продукта необходимо: высокое давление водорода 9 МПа и длительное время вы-

держки в 180 кс при температуре 773 К для Mg-Fe и 723 К для Mg-Co. Для увеличения скорости реакции гидрирования предпочтительно длительное прессование заготовки из порошковой смеси [23]. На рис. 6 и 7 показано влияние давления водорода на структуру рентгенограмм продуктов Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 соответственно.

Также были исследованы реакционные механизмы синтеза сплава Mg-X (X = Fe, Co) в режиме горения с одновременной реакцией гидрирования [24]. Установлено, что магний сначала частично абсорбирует водород, а затем выделяет его с ростом температуры. Это явление характерно для обеих систем. При высоких температурах Mg-Co и Mg-Fe системы ведут себя по-разному. В первой Mg_3CoH_5 и Mg_2CoH_5 образуются, дегидрируются и вновь образуются, в то время как в системе Mg-Fe абсорбция водорода не наблюдается. Предполагается, что гидриды синтезируются непосредственно из смеси металлических порошков, т. к. в обеих системах не образовывались интерметаллические соединения.

2.4. Мировой рекорд накопительной способности

Как было отмечено ранее, сплав на основе магния является многообещающим материалом с точки зрения его использования в качестве накопителя водорода, благодаря его экологической чистоте, легкости и значительным сырьевым ресурсам. В частности, в данной системе популярным соединением является Mg_2Ni , имеющий высокую накопительную способность: 3.6 масс.% H_2 в Mg_2NiH_4 [25-26]. Более того, существует возможность увеличения накопительных свойств за счет уменьшения добавок никеля в магний. Однако этот процесс трудно контролировать в условиях традиционной металлургии слитков из-за очень высокого давления паров магния. Насколько нам известно,

Таблица 1

Экспериментальные условия изучения процесса синтеза образцов Mg_2FeH_6 и Mg_2CoH_5 в режиме горения с одновременной реакцией гидрирования

Эксп. No.	Время выдержки при необходимой температуре (кс)	Давление водорода (МПа)	Время выдержки под давлением (кс)	Температура выдержки (К)
1	3.6, 18, 36 & 180	9	0.6	3(Mg-Fe)
2	36	3, 5, 7 & 9	0.6	
3	18	9	7.2 & 18	723(Mg-Co)

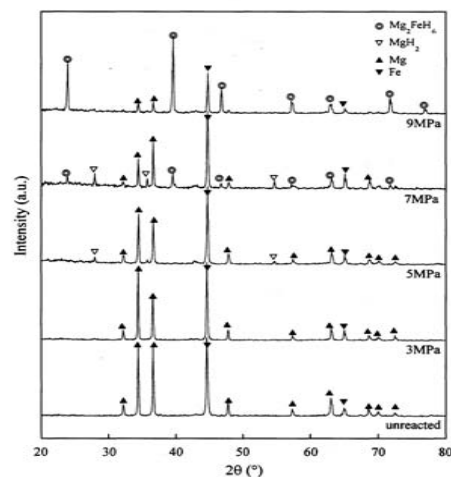


Рис. 6. Влияние давления водорода на рентгенограммы продуктов после выдержки образцов системы Mg-Fe при 773 К в течение 36 кс.

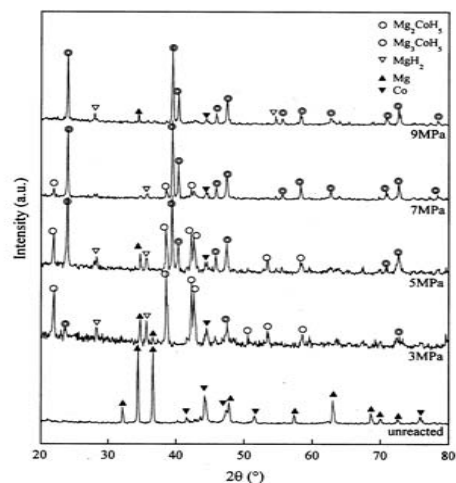


Рис. 7. Влияние давления водорода на рентгенограммы продуктов после выдержки образцов системы Mg-Co при 723 К в течение 36 кс.

наивысший зарегистрированный уровень способности к накоплению водорода для сплава на основе магния равен 6.4 масс.% H₂ в строго химически контролируемой композиции Mg-2 масс.% Ni [27, 28]. В этом случае магний легировался никелем, входившим в состав жидкофазного органического соединения. Однако о влиянии количества добавленного в магний никеля на накопительную способность никогда не сообщалось, несмотря на значимость данной характеристики. Это связано с трудностями экспериментального контроля химического состава в ходе традиционного процесса плавления.

Чистый сплав Mg₂Ni может быть легко синтезирован без испарения магния в процессе горения. Двумя наиболее важными преимуществами этого процесса являются простота контроля химического состава продукта и отсутствие необходимости активации процесса гидрогенизации. Поэтому целью данной работы было изучение накопительной способности Mg-Ni сплава, полученного в режиме горения, и влияния добавок никеля на его накопительные свойства. Сплав Mg-Ni был получен в атмосфере аргона с помощью нагрева смеси хорошо перемешанных прессованных порошков магния и никеля в различных соотношениях [29].

Коммерческие порошки реагентов - магния (размером менее 177 мкм с чистотой 99.9 масс.%) и никеля (2-3 мкм и 99.9 масс.%) - интенсивно перемешивались в сверхзвуковом гомогенизаторе при комнатной температуре в ацетоне до его полного испарения [13]. Затем смесь прессовалась в цилиндрические образцы (10 фмм x 5 мм) под давлением 60 МПа. В таблице 2 представлены химические составы четырех типов образцов с содержанием добавок никеля от 1 до 6 масс.%. Отметим, что образец Mg-2 масс.% Ni имеет тот же состав, что и образец - мировой рекордсмен, с точки зрения способности к накоплению водорода [28].

Для исследования взаимосвязи свойств образцов в цепочке "давление - композиция - температура" было также использовано специальное экспериментальное оборудование. Образцы были впрессованы в

Таблица 2

Образцы, синтезированные в режиме горения

Номер образца	1	2	3	4
Добавка никеля (масс. %)	1.02	2.04	4.22	6.02

ячейки из нержавеющей стали (4 фмм x 255 мм), которые затем были вакуумированы до 1.3×10^{-4} Па с помощью турбомолекулярного насоса. После этого образец выдерживался в атмосфере аргона при постоянной температуре в течение тридцати минут до завершения процесса горения [29-30]. И, наконец, производилась оценка способности продукта к накоплению водорода.

Взаимосвязь свойств в цепочке "давление - композиция - температура" для всех продуктов синтеза показана на рис. 8. Закрашенные значки относятся к процессу накопления образцом водорода, а белые - к процессу выделения водорода. Выдерживалось практически постоянное давление 0.7 МПа. Что касается способности образцов к накоплению водорода, образец, содержащий 1 масс. % Ni, имеет максимальное значение - 7.2 масс. % H_2 , а затем идут образцы с добавкой 2, 6 и 4 масс. % Ni. Сравнительные данные по экспериментальной и теоретической способности образцов к накоплению водорода представлены в таблице 3. Уровень накопления водорода всеми синтезированными в режиме горения образцами равномерен и достигает 90-95% от теоретического, несмотря на отсутствие каких-либо активирующих процессов. Это, возможно, связано с тем, что поверхность продукта не повреждена воздействием кислорода или влаги воздуха. Кроме того, на кривых ДКТ наблюдается гистерезис. Давление водорода в процессе его накопления колеблется в пределах от 0.6 до 0.8 МПа, а в процессе выделения водорода - от 0.5 до 0.6 МПа. Период накопления и выделения водорода длился несколько часов.

На рис. 9 показаны сравнительные данные по способности к накоплению водорода между образцом Mg-1 масс. % Ni, имеющим наивысшее значение, и образцом, полученным Богдановичем [28]. Из рисунка видно, что плато давления почти одинаково, хотя очевидно, что продукт данного исследования имеет большую по величине кривую, демонстрирующую возрастание способности образца к накоплению водорода на 12.5%. Из этого можно сделать вывод, что предложенный процесс синтеза образцов в режиме горения имеет преимущества, выражающиеся в уменьшении времени подготовительного и рабочего периодов, потребляемой энергии, производственных затрат и увеличении способности продуктов синтеза к накоплению водорода.

3. Заключение

Проблема традиционного процесса получения сплавов - накопителей водорода заключается в использовании процессов плавления, а

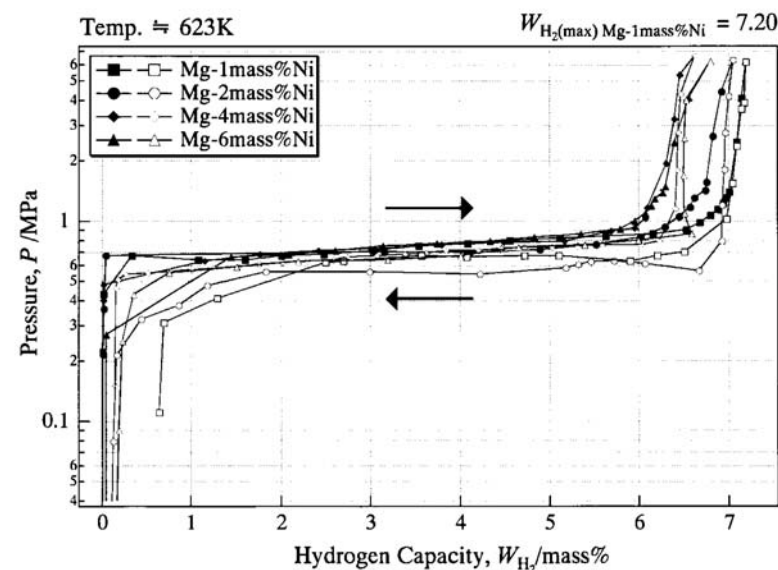


Рис. 8. Взаимосвязь свойств "давление - композиция - температура" (ДКТ) образцов.

Таблица 3

Экспериментальная (W_{H_2}) и теоретическая (W_0) способность образцов к накоплению водорода (по данным [29-30])

Номер образца	W_{H_2} (масс. %H ₂)	W_0 (масс. %H ₂)	$W_{H_2}/W_0(-)$
1	7.20	7.59	0.949
2	7.05	7.51	0.939
3	6.63	7.36	0.901
4	6.80	7.22	0.942

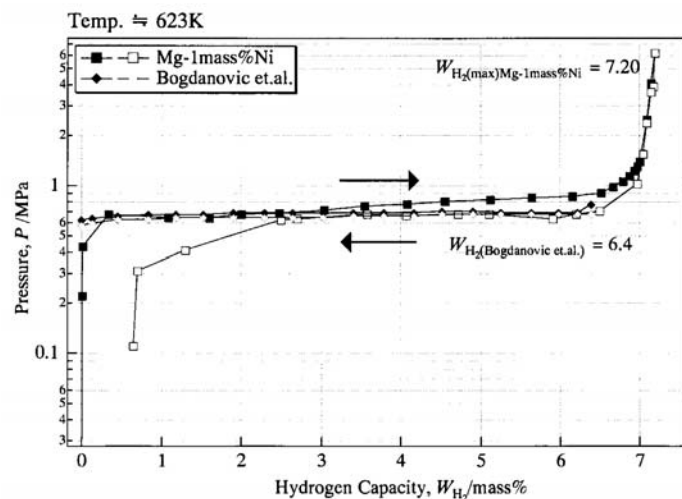


Рис. 9. Взаимосвязь свойств "давление - композиция - температура" (ДКТ) образца Mg-1 масс.% Ni в сравнении с данными Богдановича и др. [29, 30].

именно процесса металлургии слитков, в результате протекания которого имеет место потеря металла за счет испарения, загрязнение продукта воздухом и влагой, в связи с чем метод требует длительных временных затрат и применения дополнительных процессов активации. Решением этой проблемы является прямое получение сплавов, основанное на **процессах синтеза горением с одно-временным использованием реакции гидрирования**, когда гомогенизированная смесь порошков металлов, используемая как сырьевой материал, линейно нагревается при высоком давлении водорода. Этот метод дает много преимуществ: увеличение способности материала к накоплению водорода, сокращение длительности процесса, его упрощение, уменьшение энергозатрат и достижение более высокой оплаты труда. Этот инновационный метод применим к любым интерметаллическим гидридам, в частности наиболее привлекательным является синтез сплавов на основе магния, благодаря возможности тщательного контроля их состава. Одним из наиболее успешных примеров является получение спла-

ва Mg-Ni, который обладает хорошей реакционной способностью без дополнительной активации и имеет самую высокую в мире способность к накоплению водорода, превышающую 7.0 масс. %.

Литература

1. H. Tamura (Ed.), "Hydrogen Storage Alloy; Fundamental to Cutting-Edge Technology (in Japanese)" N.T.S., Tokyo (1998).
2. T. Akiyama, H. Isogai and J. Yagi, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **4(1)**, 69-77 (1995).
3. T. Akiyama and J. Yagi, *Metal*, **68**, 178-180 (1998).
4. A.G. Merzhanov, *Intern. J. Self-Propagating High-temperature Synthesis*, **6**, 119-135 (1997).
5. T. Akiyama, H. Isogai and J. Yagi, *Journal of Alloys and Compounds*, **252**, 1-4 (1997).
6. H. Kohno, T. Akiyama, T. Kobayashi and J. Yagi, *J. Japan Inst. Metals*, **61**, 166-170 (1997).
7. T. Akiyama, H. Isogai and J. Yagi, *Powder Technology*, **95/2**, 175-181 (1998).
8. T. Akiyama, H. Isogai and J. Yagi, *AIChE Journal*, **44/3**, 695-700 (1998).
9. T. Akiyama, H. Isogai and J. Yagi, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **7/2**, 161-172 (1998).
10. H. Isogai, T. Akiyama and J. Yagi, *J. Japan Inst. Metals*, **60**, 647-652 (1996).
11. T. Akiyama, H. Kohno and J. Yagi, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **8/2**, 177-186 (1998).
12. T. Akiyama, H. Kohno, H. Nogami, R. Takahashi and J. Yagi, *Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, **4**, 2567-2573 (1997).
13. H. Isogai, T. Akiyama and J. Yagi, *J. Japan Inst. Metals*, **60**, 338-344 (1996).
14. L. Li, T. Akiyama and J. Yagi, *Intermetallics*, **7**, 201-205 (1999).
15. L. Li, T. Akiyama and J. Yagi, *Intermetallics*, **7**, 671-677 (1999).
16. L. Li, T. Akiyama, T. Kabutomori, K. Terao and J. Yagi, *J. of Alloys and Compounds*, **287**, 98-104 (1999).
17. L. Li, T. Akiyama, T. Kabutomori, K. Terao and J. Yagi, *J. of Alloys and Compounds*, **281**, 175-180 (1998).
18. L. Li, T. Akiyama and J. Yagi, *J. of Alloys and Compounds*, **316**, 118-123 (2001).
19. L. Li, T. Akiyama and J. Yagi, *Materials Transactions, JIM*, **40/10**, 1079-1083 (1999).
20. L. Li, T. Akiyama and J. Yagi, *J. of Alloys and Compounds*, **308**, 98-103 (2000).
21. L. Li, T. Akiyama and J. Yagi, *J. of Materials Synthesis and Processing*, **8**, 7-14 (2000).
22. T. Akiyama, Toshimitsu Negishi, Katsushi Saito, Liqun Li and J. Yagi, *Materials Transactions, JIM*, **42/8**, (2001), in press.
23. T. Otsuji, T. Akiyama and J. Yagi, *J. Japan Inst. Metals*, **64**, 656-661 (1997).
24. T. Otsuji, T. Akiyama and J. Yagi, *J. Japan Inst. Metals*, **64**, 651-655 (1997).
25. J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr, *Inorg. Chem.*, **7**, 2257 (1968).
26. J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr, *Inorg. Chem.*, **13**, 218 (1974).
27. E. Akiba, *Materia (Japanese)*, **35**, 1191 (1996).
28. B. Bogdanovic and B. Spliethoff, *J. Hydrogen Energy*, **12**, 863 (1987).
29. S. Nagashima, T. Akiyama and J. Yagi, *J. Japan Inst. Metals*, **63**, 1555-1560 (1997).
30. T. Akiyama and J. Yagi, *HYDROGEN ENERGY PROGRESS XIII* [International Association for Hydrogen Energy], **515-518** (2000).

Подготовили Tomohiro Akiyama, Jun Yagi (Japan) и Liqun Li (Japan-China)

Научное издание

**Концепция развития СВС как области
научно-технического прогресса**

Гл. редактор Б. Николаев
Редактор-корректор Н. Мартынова
Верстка О. Матлашова

142432, Россия, Московская обл., Ногинский р-н,
г. Черноголовка, ИСМАН, ООО «Территория»
Тел.: (09652) 46-366
Факс: (095) 962-80-25

Сдано в набор 15.11.2002. Подписано в печать 20.06.2003.
Формат 60x84^{1/16}. П. л. 23. Бумага офсетная № 1.
Печать офсетная. Тираж 400 экз. Заказ №

