

Кафедра ФВТМ ИФВТ ТПУ

**Автоматизация и управление вакуумным
оборудованием**

Модуль 3

Разработчик:

Гончаренко И.М., к.т.н., доцент кафедры ФВТМ

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ (СВС)

Явление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких соединений было открыто академиком Мержановым А.Г. с соавторами в 1967 году.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - это процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, проводимый с целью синтеза веществ материалов. СВС представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи.

Процесс возможен в системах с различным агрегатным состоянием, имеет тепловую природу. Характерный признак - образование твердого продукта. Главное предназначение СВС - синтез веществ и материалов, создание новых технологических процессов

Сущность процесса: в системе, состоящей из смеси порошков химических элементов, локально инициируется экзотермическая реакция синтеза. Выделившееся в результате реакции тепло благодаря теплопередаче нагревает соседние (более холодные) слои вещества, возбуждает в них реакцию и приводит к возникновению самораспространяющегося процесса.

1. Исходные системы

1.1. Морфология реагентов и типы исходных систем

Реагенты в СВС процессах используются в виде тонкодисперсных порошков, тонких пленок, жидкостей и газов. Наиболее распространены два типа систем: смеси порошков (спрессованные или насыпной плотности) и гибридные системы газ-порошок (или спрессованный агломерат). Известны СВС-процессы и в системах: порошок-жидкость, газовзвесь, пленка-пленка, газ-газ.

Главные требования к структуре исходной системы - обеспечение условий для эффективного взаимодействия реагентов.

Шихта в СВС-процессах может находиться в вакууме, на открытом воздухе, в инертном или реагирующем газе под давлением.

1.2. Химические классы компонентов исходных систем

В создании СВС системы могут участвовать все химически активные при высоких температурах вещества в качестве реагентов (химические элементы, индивидуальные соединения, многофазные структуры) и инертные вещества в качестве наполнителей или разбавителей.

Наиболее популярные реагенты:

H_2 , В, Al, С, N_2 , O_2 , Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , NiO и др.

В качестве реагентов используется также минеральное сырье и промышленные отходы.

Условия подбора компонентов СВС-системы:

- экзотермичность взаимодействия реагентов
- образование полезных твердых продуктов
- техническая и экономическая целесообразность.

2. Процессы

2.1. Горение в СВС-процессах оно получило название "твердое пламя" (или "твердопламенное" горение)

Наиболее распространены три типа горения:

- безгазовое (горение в перемешанных системах без газовой выделением или с выделением небольших количеств примесного газа)
- фильтрационное (горение в гибридных системах с фильтрационным подводом газообразного реагента к фронту горения)
 - *Фильтрационное горение в СВС-процессах*
 - *Эффект Алдушина-Сеплярского*
- многофазное (горение в многофазных средах - исходных или образующихся)

2.2. Способы иницирования

Основной способ - локальное иницирование реакции на поверхности системы путем подвода кратковременного теплового импульса (электрическая спираль, электроискровой разряд, лазерный луч и др.) с формированием волны горения и ее распространением по не нагретому исходному веществу. Длительность иницирования обычно намного меньше времени сгорания шихты.

В некоторых случаях (например, для слабо экзотермических реакций) процесс иницируют путем нагрева всей поверхности шихты в печи и проводят его в режиме теплового взрыва.

2.3. Режимы распространения фронта горения

В простейшем и наиболее важном стационарном режиме (фоторегистрограмма процесса устойчивого горения) все точки фронта движутся с постоянной во времени и одинаковой скоростью. Когда стационарный режим теряет устойчивость, могут возникнуть неустойчивые режимы распространения фронта:

- плоские автоколебания скорости фронта горения (пульсирующее горение),
- локализация реакции горения в очагах, движущихся по винтовой траектории (спиновые волны),
- беспорядочное движение множества очагов горения (хаотические твердые пламена).

Волна горения не распространяется по шихте в случае сильных теплопотерь в окружающую среду (малые диаметры шихтовых образцов, низкие адиабатические температуры взаимодействия реагентов).

2.4. Термограммы горения

Термограмма горения - это зависимость температуры в фиксированной точке шихты от времени при набегании волны горения. Простейшая термограмма состоит из восходящего участка, точки с максимумом температуры (температура горения) и нисходящего участка (остывание). На более сложных термограммах имеются изломы, перегибы, плато

(изотермические площадки). В неустойчивых режимах горения на термограммах фиксируются колебания температуры на восходящем участке.

2.5. Фронт, волна и пост-процессы

В волне горения протекают различные химические, физические и физико-химические процессы, обеспечивающие в своей совокупности необходимое тепловыделение. Волна имеет определенную протяженность и состоит из ряда зон:

- зоны прогрева или предпламенной зоны (в ней реакции горения еще не протекают, а только осуществляется теплоперенос и нагрев шихты)
- зоны реакции (в ней протекают основные реакции горения, обеспечивающие необходимое тепловыделение)
- зоны догорания (в ней продолжают химические реакции, но они уже не влияют на скорость распространения фронта)
- зоны (стадии) вторичных физико-химических превращений, определяющих состав и структуру конечных продуктов.

Распространение зоны химических реакций называют волной горения. Фронт - это условная поверхность, разделяющая зоны прогрева и реакции (передний край высокотемпературной зоны волны). Прохождение волны горения является основной стадией СВС. Популярная формула:

СВС = горение + структурообразование,

вторичные физико-химические превращения составляют вторую стадию СВС.

2.6. Основные характеристики

Процесс распространения волны характеризуют:

- пределом погасания (связь между параметрами системы, разделяющие две ситуации: распространение волны и отсутствия горения при любых условиях инициирования)
- пределом потери устойчивости (связь между параметрами системы, разделяющими режимы стационарного и неустойчивого горения)
- скоростью распространения фронта,
- максимальной температурой и
- темпом нагрева вещества в волне стационарного горения,
- в неустойчивых процессах - частотой пульсаций, скоростью движения очага по винтовой траектории, величиной сверхадиабатического эффекта и др.
- глубиной химического превращения исходных реагентов в конечные продукты (полнота горения)
 - Зависимость недогорания от размеров частиц металла
 - Зависимость недогорания от относительной плотности образца
- неравновесностью продукта горения, характеризующую незавершенность фазовых и структурных превращений в процессе; темпом остывания продуктов горения (редко).

Наиболее часто реализуемые значения некоторых характеристик СВС-процесса:

Скорость горения	0.1-20 см/с
Температура горения	2300-3800 К
Скорость нагрева вещества в волне	10^3 - 10^6 град/с
Мощность зажигания	10-200 кал/(см ² с)

Задержка зажигания	0.2-1.2 с
Температура зажигания	800-1200 К

Благодаря высоким значениям скорости и температуры горения и скорости нагрева вещества в волне СВС относят к категории экстремальных химических процессов.

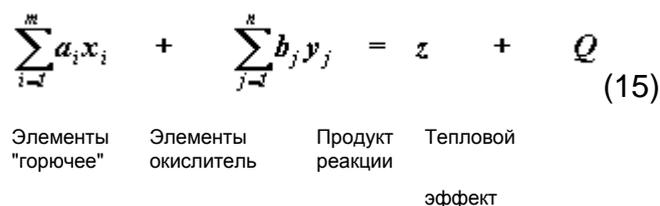
2.7. Химические классы реакций СВС

Для процессов СВС химическая природа реагентов непосредственного значения не имеет - важны лишь величина теплового эффекта реакции и законы тепловыделения и теплопередачи, агрегатное состояние реагентов и продуктов, кинетика фазовых и структурных превращений и другие макроскопические характеристики процесса.

Поэтому химия СВС-процессов разнообразна. Наибольшее распространение получили

В таком процессе химическая реакция протекает в узкой зоне, самопроизвольно перемещающейся по веществу с определенной линейной скоростью. Высокая температура, необходимая для быстрого протекания реакции, создается в результате освобождения химической энергии, запасенной в исходной системе. Протекание реакции сопровождается ярким свечением. Такой процесс является разновидностью горения и рассматривается на основе теории горения.

В химическом отношении схема процесса может быть представлена следующим общим выражением:



где x_i - Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W и др.,

y_j - C, B, Si, N₂, H₂, O₂, S, Se и др.

z - карбиды, бориды, силициды, нитриды и другие соединения,

a_i, b_j - стехиометрические коэффициенты.

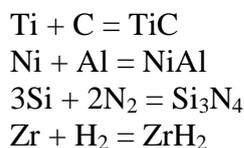
Характерно, что в большинстве сочетаний x и y выделяется много тепла и организация самораспространяющегося процесса незатруднительна. Наибольшее число осуществленных СВС-реакций относится к классам металл-неметалл (например, $Zr + C \rightarrow ZrC$). Однако удаются самораспространяющиеся реакции в системах из двух металлов ($Ni + Al \rightarrow NiAl$) или двух неметаллов ($3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$). Интересно, что процесс осуществляется не только на перемешанных конденсированных системах - смесях порошков, горящих в инертной среде, но и с участием газообразных агентов (H₂, N₂, O₂).

Физические параметры процесса определяются в первую очередь химическим составом системы и лежат в широком интервале значений: максимальная температура горения $T_{\text{макс}} = 800-4000^\circ\text{C}$, линейная скорость горения $V=0,1-15$ см/с. К настоящему времени синтезировано более 100 соединений: бинарных карбидов, боридов, силицидов, нитридов,

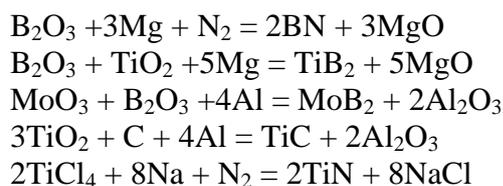
гидридов, сульфидов и других соединений предельного и нестехиометрического состава, а также их твердых растворов, а также сложные по составу ВТСП-керамики.

Наибольшее распространение получили

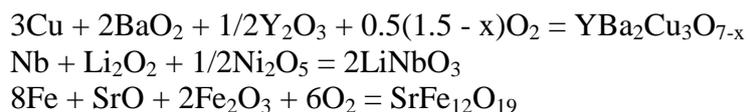
- реакции синтеза из элементов



- окислительно-восстановительные реакции



- реакции окисления металлов в сложных оксидных средах

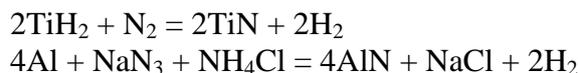


Известны также СВС-реакции

- синтеза из соединений



- взаимодействия разлагающихся соединений с элементами



- термического разложения сложных соединений



3. Продукты

Характеризуются разнообразием состава и микро- и макроструктур.

За последние годы получено десятки тонн СВС-продуктов и были выяснены направления их эффективного использования. Наибольшее распространение получили следующие СВС-продукты: TiC, TiN, TiC–TiN, TiB₂, ZrC, ZrB₂, ZrH₂, MoSi₂, MoS₂, WSe₂, Si₃N₄, BN, AlN, TaN_{куб.}, TiH₂, TiB₂–CrB₂. Области применения: алмазно-абразивный инструмент, твердые сплавы, наплавочные материалы, высокотемпературные нагреватели, испарительные элементы, смазочно-охлаждающие жидкости, твердые смазки, жаростойкие покрытия, конденсированные источники водорода и др. Использование

СВС-продуктов благодаря их высокому качеству и простоте получения приводит к высокой экономической эффективности.

1. Морфология и макроструктура

Продукты СВС представляют собой твердые вещества произвольной формы, разных размеров. Это порошки разной дисперсности, слабо связанные конгломераты частиц, пеноматериалы, спеки и слитки с разной прочностью, пленки, волокна, кристаллы. Масса продуктов зависит от ее начальных значений и, в некоторой мере, от механизма процесса.

В перемешанных системах макроструктура обычно однородна, в гибридных (пористое тело-газ) при наличии фильтрационных затруднений может иметь место распределение состава по сечению образца после СВС.

В специальных случаях преднамеренно создают неоднородную макроструктуру продукта горения (получение многослойных и функционально-градиентных материалов).

3.2. Состав

Химический и фазовый состав продуктов определяется составом исходных систем, их диаграммами состояния, полнотой сгорания, условиями остывания (охлаждения).

Примесный состав продуктов определяется не только чистотой реагентов, но и зависит от глубины процессов самоочистки при горении. Продукты, полученные в оптимальных условиях, характеризуются высокой чистотой по непрореагирующим исходным веществам и примесному кислороду.

3.3. Микроструктура

Продукты СВС представляют собой обычно поликристаллическую структуру с размерами кристаллитов 1-5 мкм. Известны примеры получения наноразмерных (и аморфных), а также крупнокристаллических структур (с размерами кристаллов до 3 мм). Размеры кристаллитов зависят от темпа остывания образца после горения и кинетики кристаллизационных и рекристаллизационных процессов.

Пористость сплошных (не дисперсных) продуктов горения может изменяться от практически нулевого значения (компактные материалы) до высоких значений (90-95%, пеноматериалы).

3.4. Химические классы

Методом СВС получают индивидуальные неорганические соединения:

- бескислородные тугоплавкие соединения, оксиды, интерметаллиды, халькогениды, фосфида, гидриды и др.
- восстановленные элементы (бор, титан, молибден и др.)
- гетерогенные неорганические материалы (керамика, металлокерамика, минералокерамика, композиты)
- органические соединения (пиперазин манолат, хингидрон, ферроцен и др.)
Фотографии образцов в процессе реакции:
 - Протонирование (пиперазин/малоновая кислота)
 - Галогенирование (малоновая кислота/галогенирующие агенты)
 - Окисление-галогенирование(8-оксихинолин/бета-хлорамин)
- особый класс составляют полимеры, полученные в режиме фронтальной полимеризации
 - *Открытие явления фронтальной полимеризации*

- Видеокадры фронтальной полимеризации
- Изделия, полученные фронтальной полимеризацией

Таблица 1 – Примеры СВС-реакций и характеристики химических продуктов.

Реакция ($P_{Ar} - 1$ ат)	$T_{пл.}, K$	$T_{ад.}, K$ (расчет)	T, K (эксп.)
$Nb + C \rightarrow NbC$	3750	2800	2650
$2Ta + C \rightarrow Ta_2C$	3770	2600	2250
$Ti + 2B \rightarrow TiB_2$	3190	3190	3190
$Mo + B \rightarrow MoB$	2820	2100	2100
$Ni + Al \rightarrow NiAl$	1910	1910	1910
$Co + Al \rightarrow CoAl$	1900	1900	1880
$Ti + Si \rightarrow TiSi$	2190	2000	1850
$Mo + 2Si \rightarrow MoSi_2$	2360	1900	1920

Температура, развиваемая при СВС-процессе, высокая, и, как правило, близка к температуре плавления продукта (Таблица 1). Тем не менее, качественного спекания продукта обычно не происходит. И дело здесь не в том, что после прохождения волны синтеза образец остывает и время пребывания его в высокотемпературном состоянии ограничено и часто невелико. Главное, как выяснилось, это примесное газовыделение. Газы, выделяющиеся при СВС-процессах, в результате восстановления окисных пленок или разложения гидридных примесей, удаляясь из образца с большой скоростью, препятствуют спеканию. Примесное газовыделение не мешает достижению полноты синтеза, но на физическое состояние образовавшихся продуктов влияет сильно. Обычное состояние продуктов в таких случаях – пористое, плохо спеченное вещество, легко разваливающееся на отдельные частицы или конгломераты частиц. Объем образца в ходе СВС-процесса заметно увеличивается (в 1,5–2 раза). Таким образом, примесное газовыделение является полезным процессом при получении порошков, так как облегчает размельчение, и вредным при получении компактных материалов. Несмотря на примесное газовыделение, в некоторых случаях удается получить прочно спеченные материалы.

Существует несколько вариантов процесса.

1. СВС проводят в больших герметических реакторах почти при полном заполнении объема исходной шихтой. Разрыхления при горении нет, так как газы практически не удаляются из образца и лишь приводят к увеличению давления в реакторе. Из-за большого объема остывание происходит медленно, что способствует спеканию. В результате продукт представляет собой прочно спеченную губку (со сквозной пористостью 30-60%), довольно однородную по объему реактора. Из такого материала могут быть изготовлены различные пористые изделия (например, фильтры с большой удельной поверхностью) для работы в условиях, исключающих сильные нагрузки. Сейчас отработаны процессы поручения губки из карбидов титана и циркония (пенокарбид).

2. СВС-процесс проводится при высоких давлениях инертного или реагирующего газа (~1000-5000 атм.). В этом случае удельный объем выделяющихся газов невелик и они не оказывают разрыхляющего действия. В таких условиях исследовано получение материалов из нитрида титана. Опыты проводились путем сжигания пористых образцов титана, разбавленных нитридами титана, в азоте при давлениях 500–4500 атм. Изменение параметров синтеза (давления, температуры горения, размеров частиц титана, плотности образца и др.) позволило получать прочно сцепленные материалы из нитрида титана, близкого к предельному состава ($TiN_{0,97}$), с пористостью, регулируемой в пределах от 13 до 40%. На основе этого материала решены две прикладные задачи: а) получение тиглей для испарения никеля (максимально допустимая пористость ~15%); б) получение электродов для электролиза агрессивных сред (солевых расплавов) с максимальной пористостью 40% (здесь высокая пористость необходима).

3. После прохождения волны синтеза образец подвергается всестороннему сжатию. Такой прием можно рассматривать как вариант горячего прессования, в котором процесс горения подготавливает компоненты для формования материала (синтезирует и нагревает). Этот метод был применен для получения безвольфрамовых твердых сплавов из элементов. Шихта составлялась в расчете на получение промышленных сплавов ТНМ-20 и ТНМ-30. В опытах варьировались исходная плотность образца, давление сжатия (500–1500 кг/см²), температура горения (путем разбавления исходной смеси конечными продуктами горения), величина задержки в приложении давления, размеры образца и др.

В определенных условиях получались материалы с неплохими свойствами (близкими к промышленным маркам): пористость – 0–1,5%; твердость по Роквеллу – 88–89 HRA; прочность при изгибе – 100–105 кг/мм², модуль сдвига – 16900 кг/мм², модуль Юнга – 39200 кг/мм²; коэффициент Пуассона – 0,16. Структура образцов характеризуется равномерным распределением связки между карбидными зёрнами. Микротвердость зёрен находится в пределах 2500–2900 кг/мм². Размер зёрен колеблется от 1 до 10 мкм.

Большой интерес вызывает возможность получения плавящихся тугоплавких материалов и литых изделий из них, с использованием приемов горения. Получение литых изделий из тугоплавких материалов – это сложнейшая техническая задача из-за высоких температур плавления карбидов, боридов, нитридов и других соединений (2500–4000°C). При горении же саморазогрев вещества достигает больших величин и, если создать такие условия, при которых температура горения будет выше температуры плавления продукта, целевой продукт образуется в виде расплава и к нему можно будет применить многие операции, известные из металлургической практики.

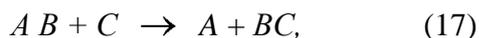
Однако, как уже отмечалось (Таблица 1), при СВС температура горения не превышает температуру плавления тугоплавкого продукта, хотя и близка к ней. Фактически СВС– процесс нагревает вещество до температуры плавления, но химической энергии не хватает для того, чтобы расплавить продукт. Это обстоятельство и стимулировало новое направление исследований – СВС-процессы с дополнительными источниками энергии. Один путь – внешний подвод энергии (печной или высокочастотный нагрев исходных образцов перед горением). На этом пути удалось решить задачу получения для абразивной техники плавленного карбида титана методом СВС с электротермическим подводом энергии. Второй путь – введение внутренних (химических) источников тепла. Для этого составляются многокомпонентные высокоэнергетические смеси, образующие при горении целевой продукт и развивающие очень высокую температуру.

Рассмотрим один из вариантов такого процесса. Схему реакции представим в виде:



где A – Mo, V, Cr, W и др. восстанавливаемый металл; B – кислород; C – Al, Mg, Si, Ti, В – элемент восстановитель; D – В, С, Si – элемент окислитель. Процесс в первом приближении протекает в две стадии.

1. Металлотермическая стадия (восстановление из окисла):



2. Стадия СВС:



Таким образом, элемент-горючее, необходимый для протекания СВС-процесса, образуется в результате вспомогательной металлотермической реакции. Обе стадии экзотермические. Некоторые результаты оценочного термодинамического расчета температур горения (без учета возможной диссоциации продукты и кипения летучих компонентов) приведены для случая восстановления алюминием (Таблица 2).

Как видим, наиболее горячие реакции протекают с участием окислов хрома, молибдена, вольфрама и ванадия. Поэтому получение плавленных материалов на их основе наиболее целесообразно и выгодно.

Таблица 2 – Расчетные температуры горения и температура плавления тугоплавких соединений при различных СВС-реакциях.

Реакции	$T_{ад}, K$	$T_{пл.}, K$
$3CrO_3 + 6Al + 2C \rightarrow Cr_3C_2 + 3Al_2O_3$	6500	2168
$WO_3 + 2Al + C \rightarrow WC + Al_2O_3$	3860	3058
$2MoO_3 + 2Al + C \rightarrow Mo_2C + 2Al_2O_3$	4800	2653
$3V_2O_5 + 4Al + C \rightarrow 6VC +$	3600	3160

Al ₂ O ₃		
MoO ₃ + 2Al + B → MoB + Al ₂ O ₃	4000	2820
CrO ₃ + 2Al + 2B → CrB ₂ + Al ₂ O ₃	4100	2470
MoO ₃ + 2Al + 2Si → MoSi ₂ + Al ₂ O ₃	3300	2320
CrO ₃ + 2Al + 2Si → CrSi ₂ + Al ₂ O ₃	3800	1820
3V ₂ O ₅ + 10Al + 3N ₂ → 6VN + 5 Al ₂ O ₃	4800	2320

Характерной особенностью процесса является наличие двух продуктов реакции – тугоплавкого соединения и окисла металла-восстановителя (например, Al₂O₃). Физическая структура такого двухкомпонентного материала зависит от многих факторов: взаимной растворимости, отношения удельных весов, размеров реакционной массы, давления газа и др. Здесь существует два предельных случая.

1. Продукты разделяются в пространстве. Тяжелый продукт (обычно тугоплавкое соединение) оседает, легкий (окисел) всплывает, образуя шлак. В результате продукты легко отделяются друг от друга. Тугоплавкое соединение может быть вылито в форму. Для интенсификации фазоразделения процесс горения удобно проводить в центрифуге.
2. Продукты не разделяются вовсе и образуют равномерно перемешанную структуру. Таким способом можно получать керамические материалы (керметы), состоящие из окиси и тугоплавкого соединения.

Условия реализации того или иного предельного случая определяются величиной отношения

$$\sigma = t_{охл.}/t_{ф},$$

где $t_{охл.}$ – характерное время охлаждения продукта горения (время тепловой релаксации):
 $t_{ф}$ – характеристическое время фазоразделения продуктов при температуре горения. Если $t_{ф} \ll t_{охл.}$ ($\sigma \gg 1$), происходит разделение фаз. В противном случае образуется перемешанная структура.

Рассмотрим два примера практического использования этого процесса при получении литых материалов.

1. Получение плавящихся соединений хрома, вольфрама, молибдена и ванадия с углеродом, бором и кремнием. Область применения - наплавочные материалы, абразивная техника, катализаторы. Найдены условия получения следующих соединений с химическим составом, близким к стехиометрическому: Cr₃C₂, Mo₂C, CrB₂, CoB, MoSi₂, Mo₂B₅. Рентгеновский анализ указывает, что продукты однофазны.

Ниже приведено сравнение микротвердостей для литых и спеченных материалов (Таблица 3).

Соединение	Микротвердость, (кг/мм ²)	
	Литые	Спеченные
WC-W ₂ C	2300-2800	2300-2800
Cr ₃ C ₂	1800	1350
Mo ₂ C	2000-2500	1500
VC	2100	2100
W ₂ B	2400	2400

Как видно, для литых материалов микротвердость либо находится на уровне спеченных, либо заметно выше. Способ использования материалов - дробление на частицы разной дисперсности в пределах 10-1000 мкм с последующим применением зернистого материала для различных целей.

Основные преимущества этих материалов - высокая монокристалличность зерен, приводящая к повышенным абразивным свойствам.

2. Получение литого твердого сплава - аналога промышленного состава ВК-15. Осуществляется реакция горения по схеме:



Смесь WC и Co отделяется и кристаллизуется, образуя твердый сплав. Полнота разделения фаз высокая (95-97% от теоретического возможного), что обусловлено сильным различием удельных весов WC и Co, с одной стороны, и Al₂O₃ - с другой. Фазы WC и Co не разделялись, несмотря на различие в удельных весах, по-видимому, из-за хорошей смачиваемости WC с кобальтом и, возможно, значительной взаимной растворимости при температурах ~3000К.

	C _{общ} , %	C _{своб} , %	Al, %	ρ, г/см ³	HRA	Относ. износостойкость
ВК-15	5,2	0,1	0	14,0	86	9
Литой сплав	4,3	0	0,2	13,9	95	12

Основное отличие в структуре промышленного сплава ВК-15 и полученного СВС: в литом сплаве несколько крупнее зерна WC. Некоторое сопоставление двух марок сплава приведено ниже (Таблица 4).

Для литого сплава характерно полное отсутствие свободного углерода при малом содержании алюминия, а также более высокие значения твердости и износостойкости. Повышенные значения твердости и износостойкости могут определить новые области применения твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

Рассмотрим различные возможности методов, основанных на горении, в создании неорганических материалов

Эти возможности определяются главным образом величиной температуры горения T_g и соотношением между T_g , с одной стороны, и температурами плавления ($T_{пл}$) и кипения (T_k) продукта горения, с другой стороны.

Если $T_g \ll T_{пл}$ продукт рыхлый, почти неспеченный. Он может быть использован для получения порошков, дисперсность которых определяется дисперсностью исходной смеси.

При $T_g < T_{пл}$ продукт спекается, но сохраняет пористость. Важный фактор, влияющий на структуру продукта, газовыделение. В таком режиме можно получать пористые материалы с невысокой прочностью (фильтры и др.). Для получения беспористых изделий необходимо осуществлять сжатие продукта горения (горячее прессование),

В случае $T_{пл} < T_g < T_k$ продукт горения жидкий. Здесь возможны многие операции, характерные для металлургии: литье в формы, направленная кристаллизация, прокат, распыление и др. Продукция может быть разнообразной: поликристаллические материалы в виде литых изделий (в том числе и композиционные), сферические частицы, выращенные монокристаллы.

И, наконец, если $T_g > T_k$, то продукт горения образуется в порошкообразном состоянии.

Поскольку температура горения поддается регулированию в широких пределах, то один и тот же продукт удастся получать в разных фазовых состояниях. Это значительно расширяет возможности методов, основанных на горении.

=====
==

Исследования

Для понимания механизма, нахождения приемов управления, определения оптимальных условий синтеза, возможностей практического использования процесс и продукты СВС подвергают экспериментальным исследованиям, т.е. осуществляют экспериментальную диагностику СВС в каждой конкретной системе или каждом классе близких систем.

4.1. Три уровня диагностики

Различают три уровня диагностики в зависимости от поставленной задачи.

1-ый уровень. Феноменология.

В экспериментах определяют обычно режим распространения фронта (стационарный, автоколебательный, спиновый) и легко измеряемые характеристики:

- скорость фронта и максимальную температуру горения (для стационарного режима)
- среднюю скорость фронта и частоту пульсаций (для автоколебательного режима)
- среднюю скорость фронта и скорость спинового очага (для спинового горения)

Приемы исследований: фоторегистрация и видеосъемка (с компьютерной обработкой), термометрия (с использованием термоэлектрических датчиков или пирометров). Кроме этого, анализируют химический и фазовый состав продукта, его морфологию макро- и

микроструктуру обычными приемами химического и рентгенофазового анализа и металлографии (первичный минимум), при решении конкретных задач продукты СВС подвергаются более глубоким исследованиям.

Феноменологический уровень - простейший, наиболее доступный начинающим исследователям.

II-ой уровень. Зонная структура волны.

Типичный прием - анализ **термограмм** (или профилей температуры), полученных с помощью микротермопар или динамической пирометрии. Расшифровка позволяет охарактеризовать вид профиля (простой, сложный), определять характерные точки (например, плавления реагентов и продуктов) и по температурным признакам предполагать физико-химический механизм превращения вещества.

Обработка профилей дает возможность устанавливать данную структуру волны и определять ширину зон и подзон, а также ведущую зону горения.

Полные термограммы горения характеризуют и эффекты, проявляющиеся после прохождения волны горения.

Работа на 2-м диагностическом уровне требует высокой квалификации экспериментатора.

III-ий уровень. Динамика фазовых и структурных пост-процессов за волной горения

Цель исследований - определить какие физико-химические процессы определяют фазовый состав и структуру конечных продуктов и как они протекают.

Два приема получили развитие:

- **динамическая рентгенография** (снятие дифрактограмм из одной точки горячей шихты в разные моменты времени с помощью синхротронного излучения или лабораторного дифрактометра со специальным детектором). *Пример: последовательность дифрактограмм для горения образцов состава Ni+Al*);

- **закалка** (остановка) СВС-процесса с последующим анализом частично и полностью сгоревшей части шихты.

Работа на III-м уровне диагностики требует использования сложной аппаратуры.

4.2. Приемы управления

Задачи - управление - скоростью, температурой и полнотой СВС-процесса - составом, структурой и, соответственно, свойствами СВС-продуктов.

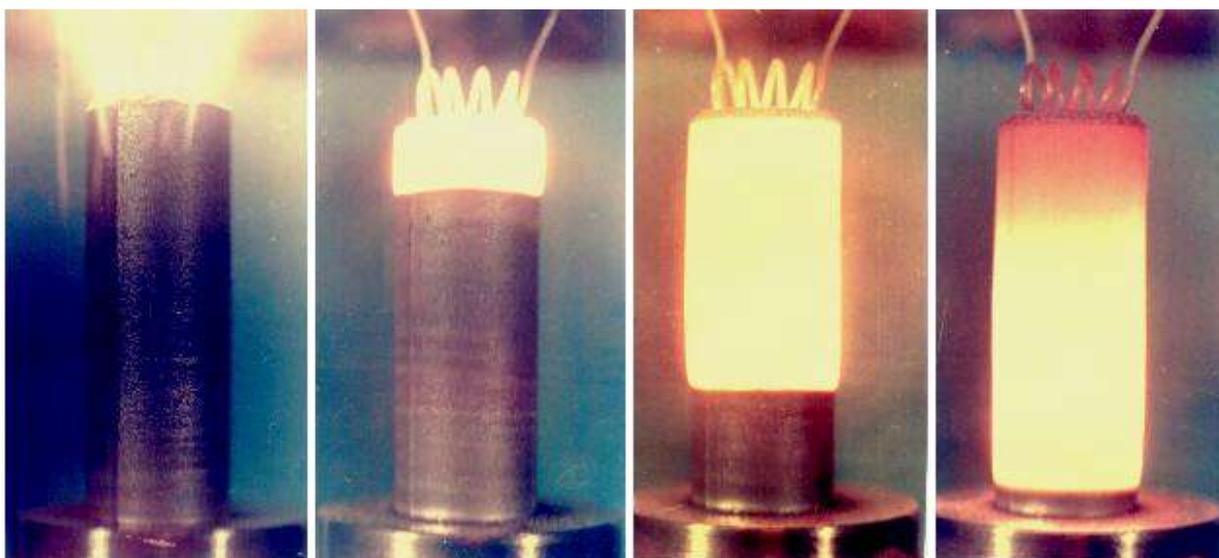
Цель - оптимизация СВС для удовлетворения предъявляемым требованиям в тех или иных случаях.

Приемы управления - влияние на характеристики СВС основных параметров исходной шихты (состав шихты, размер частиц реагентов, плотность, размеры и начальная температура шихты, природа и концентрация регулирующих добавок и инертных наполнителей), а также условий горения (состав и давление окружающей среды, действие электрических, электромагнитных и гравитационных полей, механические воздействия) с использованием предварительных исследований и известных общих закономерностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.explosive.ru> - Гордолоповый Ю.А «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез», А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская «СВС - ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ».
2. <http://www.lgz.ru> - «Твердый огонь СВС», Литературная газета, выпуск 19 (59), 2003.
3. <http://ism.ac.ru> - А.Г. Межанов, А.Е. Сычев «О самораспространяющимся высокотемпературном синтезе».
4. <http://gazeta.chernogolovka.net> - «Седьмой международный», еженедельник, 26 (622), 3.07.2003
5. А.Г. Мержанов. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы». Физическая химия. М. «Химия» 1983 г.
6. Журнал Всесоюзного химического общества им. Менделеева XXXV том 6, 1990
7. Журнал Всесоюзного химического общества им. Менделеева XXIV том 3, 1979

Демонстрационный материал

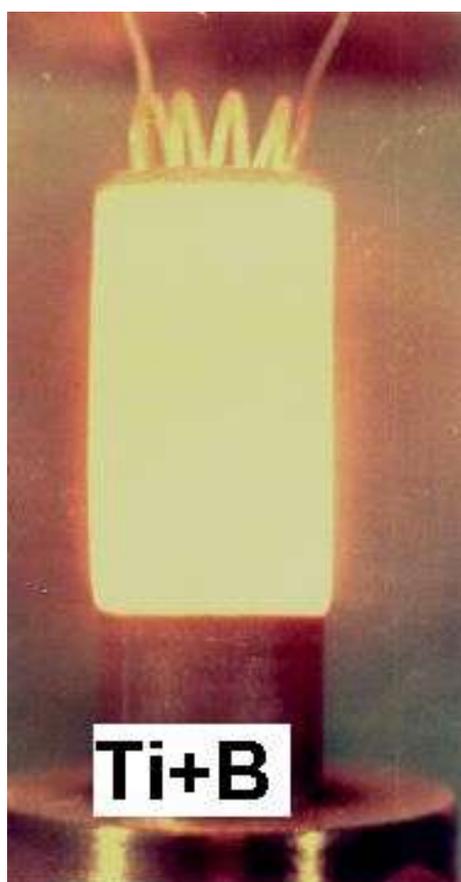


t=0s

t=0.1s

t=2.7s

t=4.0s



Ti+B

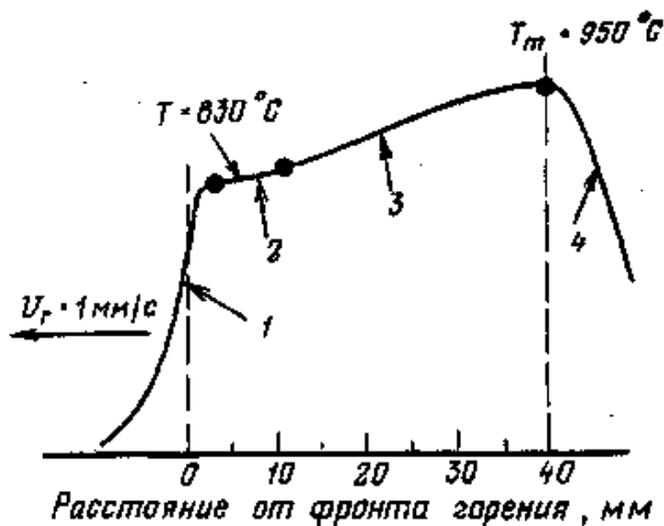
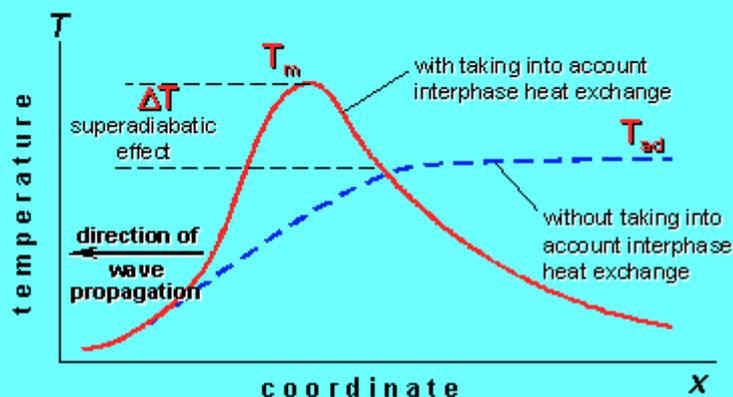
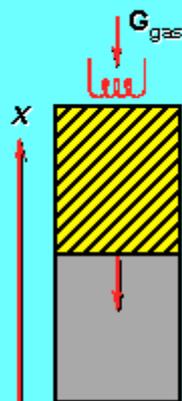


Рис. 3 Термограмма волны горения системы $3\text{Cu} + 2\text{BaO}_2 + \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$:

1 — окисление (горение) меди и разложение пероксида бария; 2 — образование расплава из купратов, начало растворения Y_2O_3 ; 3 — дальнейшее растворение Y_2O_3 , кристаллизация $\text{Y}_{123}^{\text{ТЕТРА}}$; 4 — образование $\text{Y}_{123}^{\text{ОРТО}}$

Aldushin-Seplyarskii Effect



$$\Delta T = T_m - T_{ad} = \frac{2q}{(\alpha_0 / \delta) - (\delta / \alpha_0)}$$

$$\delta / \alpha_0 \rightarrow 1 \quad \Delta T \rightarrow \infty$$

q ~ heat released during combustion

$\frac{\delta}{\alpha_0}$ filtration heat transfer rate front propagation velocity ratio

Наиболее часто реализуемые значения некоторых характеристик СВС-процесса:

Скорость горения	0.1-20 см/с
Температура горения	2300-3800 К
Скорость нагрева вещества в волне	10^3 - 10^6 град/с
Мощность зажигания	10-200 кал/(см ² с)
Задержка зажигания	0.2-1.2 с
Температура зажигания	800-1200 К