

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Инновационный Евразийский университет

Допущен (а) к защите:
зав. кафедрой «Химия и экология»,
кандидат педагогических наук, доцент,
и.о. профессора _____ Ш.Ш. Хамзина
(подпись)
« ____ » _____ 20__ г

Магистерская диссертация

**СОЗДАНИЕ НОВОГО ФОРМОВАННОГО ОГНЕУПОРНОГО
МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

специальность: 6М072000 – Химическая технология неорганических веществ

Магистрант

(подпись) К.К. Копеева
(инициалы, фамилия)

Научный руководитель,
д.х.н., профессор

(подпись) А.К. Свидерский
(инициалы, фамилия)

ПАВЛОДАР – 2013

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

К.К. Копеева

**СОЗДАНИЕ НОВОГО ФОРМОВАННОГО ОГНЕУПОРНОГО
МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

Магистерская диссертация на соискание
академической степени магистра технических наук по специальности
6М072000 – Химическая технология неорганических веществ

ПАВЛОДАР – 2013

Содержание

Нормативные ссылки		5
Термины, обозначения и сокращения		6
Введение		7
1	Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	9
1.1	Основные положения протекания процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	12
1.2	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в режиме теплового взрыва	17
1.3	Классификация процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза по агрегатному состоянию компонентов	20
1.4	Шесть основных типов технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	22
1.5	Современные подходы к синтезу огнеупоров нового поколения на основе технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	24
1.6	Термодинамика систем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	26
1.7	Ударные волны в СВС на примере титан-углерод	27
1.8	Перспективы использования метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для производства огнеупоров	35
2	Экспериментальные методы исследования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	39
2.1	Формирование структуры продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	41
2.2	Получение порошков самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	42
2.3	Получение огнеупорных материалов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	43
2.4	Термодинамическое моделирование технологий получения новых импортозамещающих огнеупорных материалов	46
2.5	Магнетитовые огнеупоры	48
2.6	Доломитовые огнеупоры	51
3	Экспериментальная часть	53
3.1	Прессование и формование огнеупорных материалов	53
3.2	Термическая обработка	56
3.2.1	Сушка материалов	58
3.2.2	Обжиг материалов	59
3.3	Экспериментальные методы исследования огнеупоров	

	самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	58
3.3.1	3.3.1 Подготовка образцов	59
3.3.2	Самоспекающаяся масса для изготовления формованных огнеупорных материалов	60
Заключение		64
Список использованных источников		67

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы следующие стандарты

- 1 Межгосударственный стандарт формованные огнеупоры ГОСТ 5040-96
- 2 ГОСТ 52918-2008 Огнеупоры. Методы определения зернового состава
- 3 СНиП 2.2.1/2.1.1.567 Строительные нормы и правила. Производство формованных огнеупорных материалов

ТЕРМИНЫ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей магистерской диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - физико-химический процесс синтеза материалов производственно-технического назначения (порошков, изделий и покрытий), основанный на экзотермическом взаимодействии двух или нескольких компонентов, протекающем в режиме горения.

Газопоглощающий синтез – осуществляется обычно в системах металл - газ. Характерной особенностью такого синтеза является то, что при «средних» (до 10 МПа) давлениях, газа, содержащегося в порах образца, недостаточно для полного превращения твердых реагентов, и основная часть газа поступает к реагирующему материалу путем фильтрации по порам образца.

Обжиг — завершающая стадия производства обожженных огнеупорных изделий.

Сушка – процесс удаления влаги из твердых пористых материалов путем испарения при температуре обычно ниже точки кипения.

Структурная макрокинетика – новое направление в исследованиях процессов СВС, делающая акцент на структурообразовании в продуктах горения.

Сокращения

СВС - самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

ВВ – взрывчатые вещества

СДО – смолодоломитовые огнеупорные материалы

СМО – смоломгнезитовые огнеупорные материалы

СДМО – смолодоломитомagneзитовые огнеупорные материалы

ВВЕДЕНИЕ

Уровень технического развития общества в значительной мере зависит от тех материалов, которыми оно располагает. В связи с развитием в нашей республике металлургической, химической, нефтеперерабатывающей промышленности, энергетики, возникает потребность в создании новых огнеупорных импортозамещающих материалов, изготавливаемых из местного недорогого и доступного сырья и отходов производства. При этом полученные материалы должны обладать достаточной прочностью, стойкостью и выдерживать высокую температуру. Создание таких огнеупоров возможно лишь после проведения комплексного физико-химического исследования свойств и процессов, происходящих в исходных компонентах и их смесях при различных температурах. Подобные эксперименты позволяют в дальнейшем исключить стадию подбора исходного состава методом «проб и ошибок» и создать научно обоснованный подход к выбору условий синтеза новых огнеупорных материалов с заданными свойствами.

В связи с тем, что в последнее время наблюдается стабильное увеличение спроса на качественные огнеупорные материалы, разработка научных основ технологии получения новых отечественных огнеупорных материалов на базе местных сырьевых ресурсов и отходов металлургической промышленности Казахстана является одной из актуальнейших задач фундаментальной науки Республики.

Анализ научно-исследовательских работ ученых, а также исследователей-практиков показывает, что традиционная технология получения огнеупоров не только не обеспечивает высокого качества огнеупорных кирпичей и растворов, но и вызывает преждевременное разрушение стойкости футеровки высокотемпературных узлов металлургических агрегатов, тем самым отрицательно влияет на качество производимой продукции цветной и черной металлургии. В связи с этим весьма актуальной проблемой является разработка, создание и особенно, организация технологии по производству формованных огнеупорных материалов, способных выдерживать значительные силовые и тепловые нагрузки в условиях высоких температур, обеспечивающих максимальную стойкость футеровки металлургических агрегатов. В этом плане промышленность нуждается в новых эффективных разработках - нетрадиционных технологиях.

Среда, способная реагировать в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, может быть самой разной: твердой, жидкой, газообразной, смешанной. Важно лишь, чтобы остывший продукт горения представлял собой твердое вещество с полезными эксплуатационными свойствами.

Среди различных направлений в физической химии изучение процессов горения занимает особое место. Возможность быстрого достижения высокотемпературного состояния вещества, сопровождающееся разнообразными физико-химическими, фазовыми и структурными

превращениями в волне горения, в сочетании с высокой информативностью легко измеряемых характеристик процесса, сделали горение не только объектом, но и одним из самых изящных методов физико-химических исследований.

Экономное расходование огнеупоров может быть достигнуто путем повышения технического уровня производства и применение более дешевых жаростойких материалов.

Цели, объект и предмет, задачи исследований являются:

- проведение теоретического анализа протекания СВС-системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ в специализированной программе HCS-Chemistry;
- проведение анализа результатов теоретических расчетов программы СВС-системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ с практическим проведением СВС;

Новизна темы состоит в необходимости дальнейшего развития и рассмотрения СВС-систем, в связи с необходимостью огнеупорных формованных материалов в промышленности.

Научная новизна заключается в:

- исследовании и проведении термодинамического анализ протекания возможных физико-химических процессов в специализированной программе HCS-Chemistry;
- разработке состава формованного огнеупорного материала и проведение пробного синтеза формованного материала в соответствии с разработанным компонентным составом.

Практическая значимость исследования состоит в разработке состава формованного огнеупорного материала с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

1. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза начал развиваться с 1967 г. после открытия Мержанова А.Г. и его научной школой. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), являющийся эффективной основой для получения продуктов различных классов, в том числе гетерофазных и композиционных материалов. Большой вклад в развитие СВС внесли работы Максимова Ю.М. Имея ряд общих черт с технологическими процессами традиционной порошковой металлургии, СВ-синтез характеризуется такой уникальной особенностью, как существование высокотемпературной твердо-жидкой среды в течение протекания процесса синтеза и допускающий различные типы внешних воздействий, посредством которых возможно регулирование структуры и свойств целевых продуктов. Поскольку высокотемпературный синтез является разновидностью горения, то он начинается с инициирования этой реакции [1].

Сущность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза заключается в проведении экзотермических реакций в режиме распространения бегущей волны с образованием продуктов реакции в виде соединений представляющих практическую ценность.

Преимуществом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза по сравнению с методами порошковой металлургии, в которых образование целевых продуктов осуществляется путем спекания смесей порошков в вакууме или газовой среде контролируемого состава в условиях внешнего нагрева, являются следующие [2]:

- высокие температуры синтеза, что позволяет повысить скорость превращения реагентов, при этом повышается производительность процессов и изменяется соотношение продолжительностей различных стадий (в печной технологии синтез обычно - одна из самых медленных стадий в общем цикле, а в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе это самая быстрая стадия);

- использование менее дорогой химической энергии вместо электрической для нагрева исходных материалов;

- относительная простота оборудования;

- использование быстрого послойного нагрева вместо медленного прогрева через стенки от внешних источников тепла. Тепло реакции выделяется внутри заготовки, что с одной стороны уменьшает время прогрева и в то же время способствует более равномерному прогреву шихты. Значение послойного характера тепловыделения возрастает при изготовлении крупных изделий, которые трудно равномерно прогреть в печах.

Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) могут быть условно разделены на три группы [3].

1. Безгазовый синтез, при котором осуществляется реакция между твердыми порошкообразными материалами. Такие синтезы в основном проводятся в вакууме или в атмосфере инертного газа. При этом ход процесса и структура конечных продуктов слабо зависят от давления газа. Основными

факторами влияющими на скорость процесса и структуру продукта являются концентрации и дисперсность реагентов, плотность шихты и начальная температура. Безгазовым синтезом получают бориды, силициды и карбиды металлов, интерметаллиды и другие соединения [4, 5].

2. Газопоглощающий или фильтрационный синтез осуществляется обычно в системах металл - газ. Характерной особенностью такого синтеза является то, что при «средних» (до 10 МПа) давлениях, газа, содержащегося в порах образца, недостаточно для полного превращения твердых реагентов, и основная часть газа поступает к реагирующему материалу путем фильтрации по порам образца. Известны две основные разновидности фильтрационного синтеза, Первая - синтез с естественной фильтрацией газообразного реагента, при котором движущей силой течения газа внутрь образца является перепад давления между зоной реакции, где происходит поглощение газообразного реагента, и внешней средой. Вторая - синтез с вынужденной фильтрацией, при которой перепад давления, необходимый для движения газа, создается внешним источником. В группу фильтрационных синтезов входят процессы получения нитридов, гидридов, оксидов [6].

К третьей группе процессов относят синтезы с сильным газовыделением. В эту группу входят системы с летучими компонентами такие как смеси металлов с серой, теллуром, фосфором или сжиженными газами. В процессах этой группы также как и в газопоглощающем синтезе большое значение имеет фильтрация выделяющихся газов. Значительные трудности в таких системах обусловлены возможными потерями реагентов в окружающую среду.

Фильтрационное горение. Синтез, в котором существенное значение имеет фильтрация газа - реагента называется фильтрационным. При фильтрационном типе синтеза большое влияние на скорость процесса и состав конечного продукта оказывает газопроницаемость образца, которая зависит от его пористости.

Важной чертой фильтрационного синтеза является то, что фильтрующийся по порам образца газ не только доставляет недостающий реагент к зоне реакции, но и может переносить заметное количество тепла, оказывая влияние на температуру зоны реакции и на скорость синтеза. Поэтому, при изучении фильтрационного режима синтеза, следует обращать внимание на направление движения газа. В литературе по СВС рассматривают горение с встречной фильтрацией (фильтрующийся газ движется в направлении противоположном движению фронта реакции) и со спутной фильтрацией (направление движения потока газа совпадает с направлением движения фронта реакции). При спутной фильтрации, газ проходит через разогретые продукты реакции, нагревается и приносит в зону реакции дополнительное количество тепла, что может повысить температуру в зоне реакции и, следовательно, скорость реакции [7].

Одним из наиболее крупных промышленных применений метода самораспространяющегося синтеза явилась технология получения азотированного феррованадия разработанная в работах Ю.М. Максимова и М.Х. Зиатдинова [8] и внедренная на ряде металлургических предприятий.

Устойчивость волн самораспространяющегося синтеза. Для технологии наибольший интерес представляет стационарный, послыйный режим распространения фронта реакции. Это такой режим, при котором не меняются форма фронта зоны реакции и скорость физико- химических процессов и температура в реакционной зоне. При этом остается постоянной и средняя скорость распространения зоны реакции. Встречающиеся на практике, неоднородность шихты и небольшие изменения внешних условий могут приводить к некоторому отклонению скоростей процессов. Процесс распространения волны синтеза называется устойчивым, если впоследствии происходит самопроизвольное восстановление стационарных параметров (температуры и скорости распространения зоны реакции). В противоположном случае процесс будет неустойчивым [9, 10]. Неустойчивые процессы делятся на апериодические (затухание) и периодические. Наиболее изученными периодическими процессами являются: автоколебательный, при котором периоды быстрой реакции сменяются, примерно через одинаковые промежутки времени, периодами депрессии при неизменной форме зоны реакции, и спиновый, при котором плоская зона реакции вырождается в небольшой очаг движущийся по спирали [11].

Влияние фазовых переходов на процессы самораспространяющегося синтеза. Нагрев реагентов в волне самораспространяющегося синтеза может сопровождаться фазовыми переходами первого рода (плавление, диссоциация, испарение), которые происходят при определенных температурах. Влияние фазовых переходов на структуру волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза рассмотрено в [12]. Авторы показали, что, в зависимости от соотношения температуры фазового перехода и максимальной температуры зоны химической реакции, фазовый переход в волне синтеза может происходить в одном из двух режимов: в режиме Стефана или в режиме «химического превращения». В режиме Стефана фазовый переход происходит в зоне прогрева в области температур, в которой скорость реакции относительно невелика. Фазовый переход в этом случае осуществляется за счет тепла поступающего из высокотемпературной зоны химической реакции. Глубина превращения за время протекания фазового перехода практически не меняется. На температурном профиле волны горения появляется излом в зоне прогрева, означающий скачок градиента температуры при температуре фазового перехода. Высокотемпературная часть зоны реакции не меняется.

Фазовый переход в режиме «химической реакции» происходит, в случае, если температура перехода близка к максимальной температуре зоны реакции (выше критической температуры). За время фазового перехода изменяется степень превращения основной реакции, но температура при этом не меняется. На температурном профиле волны самораспространяющегося синтеза наблюдается плато – зона постоянной температуры. В работе получено аналитическое выражение для критической температуры и показано, что фазовые переходы исходных компонентов полностью расходуемых в реакции всегда протекают в режиме Стефана, если реакция одностадийная. Фазовые

переходы инертных компонентов, а также продуктов реакции могут протекать как в режиме Стефана, так и в режиме «химического превращения».

Авторы рассматривали теоретически особенности распространения волны синтеза для случая системы, в которой протекают две последовательные реакции и кроме того в зоне реакции происходит фазовый переход первого рода (в режиме «химического превращения»). Основными особенностями такой системы являются возможность неполноты превращения по обеим реакциям (в состав продукта могут входить исходные компоненты и оба продукта реакции) и отсутствие однозначной зависимости между глубиной превращения и температурой реакции. В работе показано, что в зависимости от соотношения тепловых эффектов реакций и скоростей химических реакций возможны различные режимы распространения зоны реакции. Это режим отрыва, при котором зона первой реакции распространяется за счет собственного тепловыделения этой реакции. На температурном профиле волны синтеза в таком режиме должны наблюдаться два максимума тепловыделения. Режим слияния, при котором, скорость второй реакции больше скорости первой, промежуточный продукт расходуется сразу после своего образования, зона первой реакции сливается с зоной второй реакции, и распространение волны синтеза происходит за счет суммарного тепловыделения. Кроме того, возможны еще три промежуточных режима распространения [13].

1.1 Основные положения протекания процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Изучая экспериментальные модели горения конденсированных систем, авторы обнаружили процесс, в ходе которого все вещества (исходные, конечные, в некоторых случаях промежуточные) находятся в твердом состоянии даже при высоких температурах. В дальнейшем это явление получило название «твердого пламени». Интерес вызвала не только необычность процесса горения, но и получаемые продукты. В зависимости от исходных реагентов конечные продукты представляли собой тугоплавкие соединения - бориды, карбиды, силициды, а также многокомпонентные соединения, ранее известные способы получения которых были энергоемкими и малопродуктивными.

Так возник новый метод их получения, который был назван «самораспространяющийся высокотемпературный синтез» (СВС).

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, возникший на стыке теории и практики горения, с одной стороны, и химии и технологии материалов, с другой, послужил своеобразным трамплином к новым оригинальным направлениям исследований. Так из нового научного открытия выросла крупное, прогрессивно развивающееся научное направление [14].

В начальных экспериментах изучались только реакции прямого синтеза из элементов с образованием тугоплавких соединений, протекающих по схеме:



где R_1 - Ti, Zr, Hf, Nb, Ta; R_2 – D, C, N_2 , Si; P - продукт (бориды, карбиды, нитриды, силициды); Q - тепловой эффект реакции.

С первых экспериментов стало ясно, что процессы СВС имеют тепловую природу, и реакция горения обусловлена выделением тепла при химическом взаимодействии реагентов и его передачей от горячих слоев вещества к холодным. Образующиеся тугоплавкие соединения обладают высокой энергией связи между атомами, и их синтез из элементов сопровождается выделением большого количества тепла. Благодаря этой особенности, вышеупомянутые соединения стали идеальными экспериментальными моделями для исследования СВС.

В первых экспериментах ставились простые задачи - изучить зависимости скорости движения фронта и других характеристик процесса горения, состава конечных продуктов от таких параметров, как размер частиц реагентов, плотность, начальная температура образца, диаметр, состав шихты, концентрация добавок и разбавителей, давление и природа окружающего газа и т.д. Большое влияние на методологию исследований оказал опыт, накопленный при изучении горения газифицирующих конденсированных систем - порохов, взрывчатых веществ, твердых ракетных топлив [15].

Возможность реализовать в СВС высокие скорости и температуры горения позволило отнести СВС к категории экстремальных химических процессов. Метод СВС основан на использовании особенностей взаимодействия большинства элементов с азотом, бором, углеродом, кремнием.

Особенность метода заключается в возможности протекания самораспространяющейся реакции в узкой зоне, которая перемещается по всему веществу за счет теплопередачи после локального кратковременного инициирования в ненагретой смеси реагентов. В большинстве случаев при взаимодействии реагентов происходит выделение большого количества тепла, что и определяет возможность горения.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез - это разновидность горения, в котором образуются ценные в практическом отношении твердые вещества (материалы). Процесс возможен в системах с различным агрегатным состоянием (смеси порошков, гибридные системы: твердое - газ, твердое — жидкость, твердое - твердое) и имеет тепловую природу. Характерный признак СВС-процесса - это образование твердого продукта (полностью или преимущественно). Главное предназначение СВС - синтез веществ и материалов, создание новых технологических процессов, организация новых производств [16].

СВС, по своей сути, является одним из разновидностей процессов горения, а, следовательно, имеет тепловую природу. Поэтому в основе природы СВС, в том числе и для безгазовых систем, лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, протекающих в режиме направленного горения. Следуя классической модели горения, после локального инициирования реакции процесс взаимодействия реагентов осуществляется в тонком слое и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов в зоне реакции к холодному исходному

веществу. Касаясь стадии инициирования реакции, можно сказать, что существует множество способов и выбор одного из них определяется лишь практическими удобствами, поскольку он не влияет на свойства конечного продукта. Часто горение инициируют спиралью из вольфрамовой проволоки, пропуская через нее электрический ток, либо с помощью дозированного потока лучистой энергии.

Основные черты СВС - процессов следующие:

1. Процесс горения происходит в конденсированной фазе и сопровождается свечением; температура горения может достигать 4000°C . Стационарная зона может распространяться в плавном или в пульсирующем режиме. После прохождения фронта горения образец продолжает светиться в течение времени, превышающем время тепловой релаксации, что связано с наличием двух стадий протекания химических реакций: реакции в узкой зоне при распространении фронта горения и реакции во всем объеме образца, разогретого волной горения (догорание).

2. Образцы могут менять или не менять свою первоначальную форму. Структура продуктов горения может быть различной (неспекшиеся порошки, прочно спеченные образцы, застывший расплав с различной пористостью).

3. В системе «твердое тело + газ» газ подводится к зоне горения гидродинамически, путем фильтрации по пористому веществу. Фильтрация происходит за счет разности давлений в результате поглощения газа во фронте горения. Изменяя условия поступления газа к зоне горения, можно осуществить различные режимы горения (послойный, поверхностный).

4. Глубина превращения исходных реагентов при горении может быть различной и определяется как термодинамическими (диссоциация продукта), так и макрокинетическими (недогорание) ограничениями.

Реагентами в СВС - процессе служат порошки, газы, иногда жидкости (жидкий азот). В зависимости от химической природы реагентов все СВС системы делят на такие классы как: безгазовые, фильтрационный, газовыделяющие, и системы с восстановительной стадией (металлотермического типа).

К безгазовым относятся системы, в которых исходные, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном (твердом или расплавленном) состоянии. Фильтрационные синтезы проводят в системах металл - газ. К газовыделяющим системам относятся системы с легколетучими компонентами и со сжиженными газами. Горение в системах с восстановительной стадией имеет две различные химические стадии 1 восстановление элементов из оксидов и взаимодействие элементов между собой и с добавками [17].

Процесс СВС осуществляется довольно просто. Смесь исходных реагентов и раскаленный продукт разделяются фронтом химической реакции, который перемещается по исходной смеси, переводя ее в конечный продукт. Инициирование горения происходит подведением кратковременного теплового импульса к поверхности образца. Выделяемое тепло прогревает соседние холодные слои и возбуждает в них самораспространяющуюся

высокотемпературную реакцию. После прохождения фронта реакции продукт остывает и представляет собой массу с различной пористостью в виде слитка, спека, которая может быть использована практически.

За внешней простотой скрываются сложнейшие химические и физико-химические превращения, которые влияют как на скорость горения, так и на качество конечных продуктов. Подучить продукт, удовлетворяющий требованиям по химической, фазовой чистоте, наличию примесей, микроструктуре, физическим свойствам - это исключительно сложная задача, которая требует детальных исследований. СВС является автокаталической реакцией, которая сама создает условия для своего протекания. Волновой комплекс в СВС-процессах имеет сложную структуру. Ее важным элементом является фронт горения, разделяющий предпламенную зону и зону химических превращений. В зоне химического превращения происходит основное выделение тепла, которое влияет на распространение фронта горения. В предпламенной зоне интенсивно идут процессы теплопереноса, но химические реакции не происходят. На скорость горения в СВС аттяет передняя часть зоны химического превращения (тепловыделение), а в остальной части протекают процессы догорания, глубина химических превращений в которых может быть значительна. Особенностью процесса является наличие широких зон фазовых и структурных превращений в продуктах горения, которые могут протекать и после того, как химические реакции уже завершены. Эти процессы определяют структуру конечного продукта и играют важную роль в их формировании свойств синтезируемых материалов. Скорость процессов СВС определяется закономерностями выделения и распространения тепла и основных зонах горения, а характеристики конечных продуктов зависят от постпроцессор (фазоструктурообразование, скорость охлаждения). Условия охлаждения конечного продукта могут влиять на упорядочивание структуры образовавшегося продукта. Если остывание медленное, то происходит автоотжиг и продукт имеет равновесную структуру. Если темп остывания велик, то происходит закалка, продукт становится неравновесным, кристаллическая решетка не успевает сформироваться полностью.

Скорость горения может сильно зависеть от различных параметров и изменяться в одной и той же системе в 10 - 15 раз. Существуют пределы горения, связанные с потерями тепла из зоны горения в окружающую среду. Стационарным режимом горения называется режим, при котором все точки фронта движутся с одинаковой скоростью. При изменении некоторых параметров стационарный режим может нарушаться, терять свою устойчивость, но при этом процесс распространения фронта горения не прекращается, а приобретает новые формы: тепловые автоколебания, спиновые волны, тепловая турбулентность. Возможны предельные ситуации, когда горение происходит поверхностно, а средняя часть остается непрореагировавшей. Возможно недогорание исходных реагентов (особенно в случае крупных частиц реагентов и малых времен тепловой релаксации продуктов горения). Для безгазовых процессов, фактором, осложняющим полноту превращения, может выступить низкая относительная плотность образцов. Для фильтрационных - высокая

плотность. Большая неполнота превращения в зоне горения, может приводить к необычным явлениям, таким к наличие нескольких фронтов горения, движущихся друг «и другом, повторное горение в сгоревшем образце, отражение фронта горения от юрия образца и движение в противоположную сторону. Экспериментальные и теоретические исследования режимов горения привели к обнаружению и описанию таких необычных и неизвестных ранее явлений [18, 19]. Авторы предложили следующую классификацию режимов распространения фронта горения:

1. Плоские автоколебательные фронты. При этих режимах перемещения фронта происходит периодическими колебаниями. При этом происходит продольное сгорание прогретого слоя.

2. Спиновые волны. Плоский фронт горения распадается и возникает спиновое горение, при этом химическая реакция локализуется в некотором очаге, который перемещается поперек основного направления фронта по винтовой траектории. При этом сгорает поперечный прогретый слой.

Новым направлением в исследованиях процессов СВС является структурная макрокинетика, делающая акцент на структурообразовании в продуктах горения. В основу концепции структурной макрокинетики легли представления о реакционной диффузии в СВС - процессах и промежуточном образовании нестабильных перенасыщенных растворов и аморфных веществ в волне горения. Исследования структурной макрокинетики проводятся по следующим направлениям:

1. Изучение связей между конечной структурой, структурой шихты и условиями горения.

2. Изучение динамики структурных превращений в зонах горения и формирования конечной структуры.

Метод СВС основан на использовании внутренней энергии исходных реагентов. Если теплота реакции горения мала, то волна горения не способна распространяться. Значительное превышение скорости теплотерь в окружающую среду над скоростью выделения тепла создает критическую ситуацию, препятствующую протеканию реакции. В этих случаях используют различные приемы, стимулирующие горения - подогрев шихты, ввод в зону горения дополнительной энергии, химически активных добавок и т.д. Существуют системы, обладающие слабым запасом внутренней энергии и не способные протекать в режиме СВС [20].

В самом общем виде скорость процесса СВС и температура реакции зависят от целого ряда физико-химических параметров. В частности к ним относятся:

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

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

- технологические параметры (равномерность перемешивания компонентов смеси, степень активации порошков);
- химические параметры (степень увлажненности порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и растворенных газов).

В реальных технологиях СВС, оперируя этими параметрами, можно достигнуть желаемого результата, то есть получить конечный продукт с прогнозируемыми свойствами за оптимальный период времени.

Все процессы СВС относятся к разряду гетерогенных, т.е. скорость реакции и тепловыделения пропорциональны удельной поверхности реагентов. Следовательно, чем меньше размер частиц компонентов смеси СВС, тем выше скорость процесса. На практике в любых системах СВС размер частиц реагентов не должен превышать 200 мкм. Однако довольно часто используют порошки с размером частиц менее 50 мкм [21].

1.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в режиме теплового взрыва

Одним из вариантов проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является нагрев с заданной скоростью, приводящий к тепловому взрыву или задание постоянной температуры в окружающем реакционном объеме.

Основная особенность этого способа синтеза заключается в том, что инициирование проводится не только с поверхности, но и за счет прогрева всего объема реагирующего вещества. В зависимости от соотношения определяющих параметров, максимум температуры может возникать либо в центре реакционного объема, либо между центром и поверхностью (переходные режимы к зажиганию, некоторые режимы фильтрационного самовоспламенения). В любом из этих случаев температурная и концентрационная неоднородность формирует один или два фронта горения и в дальнейшем процесс протекает в самораспространяющемся режиме.

В таких условиях синтез осуществляется в значительной степени в послеиндукционный период [22]. В классической теории теплового взрыва послеиндукционные периоды не рассматривались, т.к. основным практическим приложением теории являлось определение безопасных условий производства, хранения и переработки взрывчатых веществ и самовоспламеняющихся смесей. Для этого было необходимо рассчитать критические условия теплового взрыва и период индукции над взрывным пределом. Изучение послепериода началось в результате развития исследований и совершенствования процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и необходимости понимания процессов, протекающих при синтезе в режиме теплового взрыва.

Основы теории теплового взрыва заложил Семенов, решив стационарное уравнение теплового баланса и получив критическое условие, включающее все основные параметры, которые определяют тепловой режим процесса в предположении равномерности температуры по объему.

Франк-Каменецкий впервые решил стационарную задачу о тепловом взрыве при наличии градиентов температуры внутри реагирующего вещества. Важные результаты для понимания процесса были получены Мержановым и сотрудниками. Авторы теоретически изучили переход от теплового взрыва к зажиганию с учетом стадии прогрева.

Пространственно — временное развитие процесса теплового взрыва (самовоспламенения) зависит от скорости нагрева. При низких скоростях нагрева температура растет медленно. Разогрев системы, тепловое ускорение реакции компенсируется ее кинетическим торможением, т.е. падением скорости реакции из-за выгорания вещества. С увеличением скорости нагрева достигается некоторая критическая скорость, начиная с которой оказывается уже невозможным предотвратить взрыв. В надкритической области (и при статических условиях), наблюдаются области самовоспламенения или теплового взрыва и переход от воспламенения к зажиганию. При самовоспламенении, возникающий вблизи поверхности максимум разогрева в ходе процесса движется к центру, и срыв температуры происходит в центре. С ростом скорости нагрева, максимум все позже попадает в центр, а при некоторых значениях скорости нагрева, он попадает в центр одновременно с взрывом.

Существует различие между развитием теплового взрыва в динамических и статических условиях. В статических условиях разграничение взрывного и невзрывного режимов, происходит за счет соотношения теплоприхода и теплоотвода, а выгорание является второстепенным фактором, который вносит только количественную поправку в критическое условие. В динамическом режиме критические условия связаны с выгоранием, а теплоотвод является второстепенным фактором, играющим роль только в конце процесса, так как значительную часть времени теплоотвод в системе вообще отсутствует.

В статических условиях характеристиками теплового взрыва системы с фиксированными параметрами является критическая температура окружающей среды, выше которой процесс завершается взрывом, и период индукции - время развития процесса, отсчитываемое от момента, когда температура в веществе сравнялась с температурой окружающей среды. Для динамических условий аналогом критической температуры является критическая скорость нагрева. Понятие периода индукции в динамических условиях не используется, так как не ясно, с какого момента отсчитывать время. Удобной характеристикой является температура окружающей среды в момент взрыва.

Интерес к исследованиям в области теплового взрыва возник также и в статических условиях), наблюдаются области самовоспламенения или теплового взрыва и переход от воспламенения к зажиганию. При самовоспламенении, возникающий вблизи поверхности максимум разогрева в ходе процесса движется к центру, и срыв температуры происходит в центре. С ростом скорости нагрева, максимум все позже попадает в центр, а при некоторых значениях скорости нагрева, он попадает в центр одновременно с взрывом.

Существует различие между развитием теплового взрыва в динамических и статических условиях. В статических условиях разграничение взрывного и невзрывного режимов, происходит за счет соотношения теплоприхода и

теплоотвода, а выгорание является второстепенным фактором, который вносит только количественную поправку в критическое условие. В динамическом режиме критические условия связаны с выгоранием, а теплоотвод является второстепенным фактором, играющим роль только в конце процесса, так как значительную часть времени теплоотвод в системе вообще отсутствует.

В статических условиях характеристиками теплового взрыва системы с фиксированными параметрами является критическая температура окружающей среды, выше которой процесс завершается взрывом, и период индукции - время развития процесса, отсчитываемое от момента, когда температура в веществе сравнялась с температурой окружающей среды.

Для динамических условий аналогом критической температуры является критическая скорость нагрева. Понятие периода индукции в динамических условиях не используется, так как не ясно, с какого момента отсчитывать время. Удобной характеристикой является температура окружающей среды в момент взрыва.

Интерес к исследованиям в области теплового взрыва возник также и в связи с возникновением одной из разновидностей СВС - технологии – синтеза неорганических соединений в режиме теплового взрыва. Возник вопрос осуществляется ли синтез в самораспространяющемся режиме или происходит объемное горение. А.Г. Мержанов высказал мнение о том, что способ проведения синтеза в режиме теплового взрыва относится к процессам СВС, так как имеет значительную стадию самораспространения [23].

Самым распространенным способом осуществления синтеза в режиме теплового взрыва является линейный нагрев с постоянной скоростью.)тим способом синтезирован ряд систем, в основном интерметалл иды и композиты [24].

В ряде случаев для получения продукта используется комбинированный способ. Синтез проводится в режиме теплового взрыва, но исходные вещества или предварительно подогреваются до определенной начальной температуры, или используется принцип химической печи [25], когда применяется высококалорийная система для инициирования реакции

Процесс СВС и его реакции зависят от целого ряда физико-химических параметров. К ним относят термодинамические параметры (теплота образования химического соединения, теплоемкости продуктов реакции, начальная температура процесса, состав смеси); физические параметры (теплопроводность смеси порошков, плотность брикета, внешнее давление газа, форма и размер частиц порошков, полидисперсность порошков, степень наклепа или дефектность структуры частиц компонентов, наличие внешних воздействий); технологические (равномерность перемешивания компонентов смеси, степень активации порошков); химические (степень увлажненности порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и растворенных газов). Изменяя эти параметры можно воздействовать на процесс СВС для получения того или иного продукта [26].

1.3 Классификация процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза по агрегатному состоянию компонентов

В зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов реакции процессы СВС делят на безгазовые, малогазовые, фильтрационные и металлотермические.

Безгазовые системы. Исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном (твердом или расплавленном) состоянии. При этом газовыделение практически отсутствует (давление паров компонентов даже при максимальной температуре горения пренебрежимо мало, и газовыделения, если имеется, связано с самоочисткой от примесей). Состав продуктов и параметры горения слабо зависят от внешней атмосферы, поэтому процесс синтеза можно проводить в вакууме или в атмосфере инертного газа при разных давлениях. Основными факторами, управляющими синтезом, являются: состав смеси порошков, соотношение и размер частиц реагентов, плотность смеси, диаметр брикета и др. По схеме безгазовых синтезов получают бориды, карбиды, силициды, интерметаллиды и другие соединения, состоящие из термически устойчивых при высоких температурах элементов. На основе метода СВС решаются задачи синтеза твердых растворов, нестехиометрических карбидов, карбоборидов, твердых сплавов, пористых изделий.

Для случаев безгазового горения обнаружены следующие режимы горения – автоколебательный (пульсирующий), спиновый и устойчивый. Устойчивый режим характеризуется постоянством мгновенной скорости горения и однородностью синтезирующего материала, при разбавлении шихты инертным наполнителем стационарный режим вырождается в автоколебательный, когда мгновенная скорость горения во времени имеет пилообразный характер. При автоколебательном режиме горения материал получается слоистым, что вовсе нежелательно. При дальнейшем разбавлении шихты автоколебательный режим горения вырождается в спиновый: когда волна горения в виде точки движется как бы по спирали вокруг боковой поверхности образца. Синтезируемый материал получается существенно неоднородным, его прочностные и иные качества резко падают.

Таким образом, в случае СВС неорганических материалов приходится рассматривать не просто способность к горению, а к горению в устойчивом режиме. Эта очень важная в практическом отношении задача решена с помощью численного эксперимента путем решения уравнений макрокинетики.

Малогазовые системы. К этому классу относятся системы с легколетучими компонентами - серой, фосфором, селеном, теллуром. Основная трудность в проведении таких синтезов связана с потерями реагента в окружающую среду. Наиболее простое решение заключается в использовании герметичных сосудов, полностью заполненных шихтой. В этом случае испаряющийся реагент не покидает реакционный объем, а заполняет лишь поровое пространство. Потери реагента можно регулировать давлением

внешнего газа. Таким образом получают качественные сульфиды, селениды, теллуриды, фосфиды и другие халькогениды.

Фильтрационные системы. Если один из реагентов находится в исходном газообразном состоянии, то синтез происходит в режиме фильтрационного горения. Фильтрационные синтезы проводят в гибридных системах твердое-газ. Их главная особенность - сильная зависимость состава продуктов и параметров горения от давления и состава газовой среды, от диаметра брикета и его проницаемости. Важное значение имеет способ доставки газового реагента к зоне горения: самопроизвольная фильтрация (при этом зона горения выполняет роль насоса, всасывающего газ-реагент), принудительная продувка (в том числе сверхадиабатический режим). Особенностью фильтрационных синтезов является то, что уменьшение температуры и скорости горения приводит как к увеличению количества связанного газа в продукте, так и к равномерности его распределения по объему образца. Эта особенность вызвана возможным расплавлением полупродуктов реакции, ухудшением проницаемости образца и отсутствием процессов догорания. Избежать этих нежелательных процессов и улучшить качество продуктов можно разбавлением шихты или реагирующего газа инертными продуктами и газами. Качество синтезированных продуктов в процессах данного класса зависит от соотношения характерных времен фильтрации (t_f), химической реакции (t_R) и тепловой релаксации продукта (t_0). В случае малого времени фильтрации ($t_f \ll t_R \ll t_0$) до начала основной реакции в зоне прогрева газ успевает продиффундировать на всю глубину пористого брикета. При этом процессы догорания успевают завершиться до полного охлаждения продуктов. Условию $t_f \ll t_R$ соответствует так называемый послойный режим горения. Напротив, при соотношении $t_f \gg t_R$ горение протекает в поверхностном режиме, когда центральная часть образца остается недогоревшей.

Важное значение для фильтрационных синтезов имеет процесс догорания. Поскольку для самопроизвольного распространения волны горения достаточно 30...50%-ного превращения, то последующее дореагирование возможно лишь при существовании стадии догорания. Ввиду высоких температур, развиваемых в зоне горения, может быть реализовано условие $T_g > T_m$ (T_g - температура горения; T_m - температура плавления продуктов), при котором полупродукты расплавляются и проницаемость образца существенно снижается. Газообразный реагент по механизму реакционной диффузии насыщает лишь поверхностные слои образца, а внутренняя часть остается недореагировавшей. В практике фильтрационных синтезов к исходным компонентам добавляют некоторое количество конечных продуктов горения (например, при синтезе нитрида титана по реакции $2Ti + N_2 \rightarrow 2TiN$ к титану добавляют TiN), что позволяет избежать плавления полупродуктов синтеза и сохраняет достаточную для догорания проницаемость.

Фильтрационные факторы, важные при синтезе нитридов, играют менее существенную роль в процессах синтеза гидридов: из-за высокой диффузионной подвижности водорода условие однородности практически всегда выполняется.

Металлотермические системы с восстановительной стадией. Горение в таких системах имеет две принципиально различные химические стадии: восстановление элементов из оксидов, взаимодействие элементов между собой и с добавками. Различают магнийтермические и алюминотермические процессы СВС. Испарение легко плавких металлов-восстановителей, а также испарение и диссоциация некоторых оксидов приводят к значительному газообразованию и разбросу реагентов. Особенность металлотермических процессов состоит в том, что температура горения большинства систем значительно превышает температуру плавления продуктов реакции. В связи с этим продуктом горения является многокомпонентный высокотемпературный расплав. Под действием гравитации в расплаве происходит фазоразделение: легкий оксид алюминия всплывает, а тяжелое тугоплавкое соединение тонет. Поэтому в отличие от магнийтермических процессов проблема выделения целевого продукта решается [29].

1.4 Шесть основных типов технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

В настоящее время разработано более 100 технологических разновидностей СВС, объединенных, согласно классификации А.Г. Мержанова, в шесть технологических типов, краткая характеристика которых приведена ниже.

1. технология СВС-порошков. В результате горения шихтовых смесей или брикетов в реакторах образуются пористые продукты в виде спеков, форма которых не имеет значения. Затем спекы проходят механическую или химикотермическую обработку в целях измельчения и очистки от побочных продуктов, после чего классифицируются. Конструкция реакторов позволяет проводить СВС как на воздухе, так и в инертной атмосфере или в вакууме. По этой технологии получают порошки тугоплавких соединений, металлические, композиционные и т.п.;

2. СВС-спекание. Процесс осуществляют таким образом, чтобы образующийся спек продуктов горения сохранил форму и размеры шихтовой заготовки. В итоге продукт горения с пористостью 5...50% представляет собой готовое спеченное изделие: пористое (фильтр, носитель катализаторов, заготовка для пропитки), огнеупорное (плиты и кирпичи) или плотное керамическое (металлопротекторы, лопатки турбин). СВС-спекание проводят в термовакуумных камерах, на открытом воздухе и в специальных СВС-газостатах;

3. силовое СВС-компактирование. Идея этой технологии заключается в приложении давления к еще не остывшим продуктам горения, что позволяет получать практически беспористые изделия требуемой формы. Виды технологии различаются оборудованием и, соответственно, способами уплотнения продуктов: прессование, прокатка, экструзия, детонация. По этой технологии получают изделия из твердых сплавов (режущие пластины, фильтры, валки, электроды, мишени для осаждения покрытий);

4. СВС-металлургия. Продуктом горения в данном случае является расплав целевого продукта. Для этого подбирается шихта, в которой СВС-реакция протекает с большим тепловыделением, что позволяет использовать металлургические литейные технологии: литье слитков из тугоплавких соединений, наплавку, центробежное литье труб и других изделий из оксидных и композиционных материалов. Разновидности СВС-металлургии также определяются способом получения конечного продукта;

5. СВС-сварка. Процесс СВС осуществляется в зазоре между свариваемыми деталями и является источником энергии для сварки. Продукты горения служат сварочным материалом. Для обеспечения качественного сварного шва и, следовательно, прочного соединения деталей часто используют дополнительную энергию, для чего пропускают электрический ток через прижимное устройство и свариваемые детали. В этом случае технология называется СВС-электросваркой. Эта технология позволяет сваривать такие материалы, как твердый сплав, молибден со сталью;

6. технология газотранспортных СВС-покрытий. Используется для нанесения тонких (5... 150 мкм) покрытий на малогабаритные детали типа втулок, фильер и т.п. Обработываемые детали размещаются в реакционной шихте, в которую вводится газотранспортный агент. По мере прохождения волны горения по шихте реализуется газотранспортный процесс и детали покрываются тонким слоем конечного продукта. Как правило, это карбиды и бориды переходных металлов - титана и хрома.

Во многом СВС-технологии опираются на методы порошковой металлургии, но благодаря преимуществам СВС получение многих материалов и изделий более выгодно экономически. К преимуществам СВС-технологий следует отнести:

- низкие затраты электроэнергии;
- простоту технологического оборудования, высокую производительность;
- способность сохранять экологическую чистоту;
- уменьшение числа технологических операций по сравнению традиционными технологиями;
- возможность создания гибких производств, легко переходящих от получения одних материалов к получению других на одном и том же оборудовании и поддающихся механизации и автоматизации;
- возможность замены сырьевых материалов на более дешевые при производстве одних и тех же продуктов;
- высокие технические и экономические показатели по ряду ценных материалов и изделий для современной техники.

Сейчас с помощью СВС синтезировано более 1000 различных неорганических соединений, материалов и изделий. Опыт применения СВС-технологий показывает, что разнообразие приемов и широкий спектр параметров позволяют получать практически любые известные в настоящее время ценные тугоплавкие, жаростойкие, твердые, износостойкие порошки, материалы и изделия, а также композиционные материалы и изделия.

Как было сказано выше, наиболее эффективно преимущества СВС можно реализовать в технологиях тугоплавких материалов и изделий, получение которых связано с большим расходом энергии и многостадийными процессами. Поэтому основными классами неорганических соединений, получаемых методом СВС, являются бориды, карбиды, нитриды, силициды, фосфиды, гидриды, оксиды (сложные), халькогениды, а также интерметаллиды.

Первоначально СВС возник как метод синтеза тугоплавких соединений: боридов, карбидов, силицидов и нитридов. Синтез большинства этих соединений характеризуется высокой экзотермичностью, а получаемые соединения - высокой термической стабильностью. Затем методом СВС стали получать соединения с более низкими показателями экзотермичности и термической стабильности: халькогениды, фосфиды, гидриды и т.д. СВС стал полноправно считаться методом синтеза неорганических соединений. Потом в реакционных смесях взамен элементов стали использовать химические соединения, состав продуктов горения усложнился, были синтезированы сложные оксиды. От синтеза отдельных химических соединений перешли к получению материалов с одно- и многофазным составом с заданными структурой, пористостью, плотностью и распределением фаз по размерам и в объеме материала. Затем перешли к использованию СВС для прямого синтеза материалов и изделий определенной формы и размеров. Благодаря успехам в этом направлении понятие СВС расширили до метода получения неорганических материалов и изделий в режиме горения [30].

1.5 Современные подходы к синтезу огнеупоров нового поколения на основе технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Общеизвестно, что научно-теоретической основой металлургических процессов является термодинамический анализ, так как с помощью законов химической термодинамики решается целый ряд производственных задач. Отсутствие научно обоснованных сведений об этих важнейших характеристиках затрудняет не только создание общих закономерностей синтеза огнеупорных материалов, но и определение физико-химического и компьютерного моделирования (прогнозирования) управляемого синтеза в широком диапазоне температур и, в особенности, при высоких температурах, что связано с потребностями развития современной науки и техники. Такое положение дел объясняется также не только сложностью самих технологических процессов, но и трудностью проведения экспериментов в условиях высоких температур.

Разработка научно-теоретических основ проведения технологических процессов металлургической и других отраслей промышленности невозможно без систематических и всесторонних исследований термодинамических и термохимических закономерностей этих процессов. Зная термодинамические и термохимические закономерности, умея анализировать и рассчитывать

отдельно типовые стадии процессов, можно построить оптимальную модель технологического процесса.

Отсутствие экспериментальных термохимических данных и целенаправленных исследований по огнеупорным материалам вызывает необходимость проведения фундаментального научного исследования (в частности методами высокотемпературной калориметрии, термогравиметрии, рентгенофазового и химического анализа), так как оно вполне может представить не только исходные данные для точного прогнозирования поведения огнеупорных материалов при высоких температурах, но и явиться мощной научной базой для создаваемой огнеупорной промышленности Республики Казахстан [31].

Назрела необходимость в разработке научно обоснованных подходов к решению данной проблемы, которые позволили бы выявить закономерности образования неформованных и формованных огнеупоров, что в свою очередь даст ценную информацию для эффективного управления сложными физико-химическими и технологическими процессами получения новых марок огнеупоров. Это, несомненно, окажет громадную помощь при моделировании (прогнозировании) состава новых высокоэффективных огнеупорных материалов и тем самым восполнит пробел в этой области.

Определение термохимических и термодинамических данных также позволяет установить зависимость выхода продуктов реакций от условий проведения процесса, а также выявить наиболее оптимальные условия образования новых продуктов, и следовательно, научно обоснованно решать задачу разработки высокопроизводительных и экономически эффективных технологических процессов. Определение, накопление и систематизация информации о термодинамических и термохимических свойствах новых огнеупорных веществ также будут способствовать распространению термодинамических расчетов, выполняемых на компьютере.

Ярким примером технологического процесса нового типа является СВС, основанный на способности целого ряда неорганических веществ и соединений вступать в экзотермическую реакцию, распространяющуюся по объему реакционной среды в волновом режиме. Высокое качество и относительно невысокая стоимость СВС - продуктов, обусловленное утилизацией химической энергии компонентов, а также возможность быстрого получения широкой номенклатуры материалов в требуемых количествах способствует их успешному применению для решения различных практических задач.

Как технологический подход, метод СВС по комплексу показателей превосходит традиционные методы синтеза с использованием высокотемпературных печей и имеет большие перспективы в промышленности современных материалов, интерметаллидов и композитов. СВ-синтез позволяет развить технологические и экономические предпосылки производства материалов, получение которых с помощью других приемов невыгодно, а порой и невозможно. Например, метод СВС позволит развернуть активные исследования по использованию интерметаллических соединений перспективного класса материалов, отличающихся высокими прочностными

показателями, характеристиками сопротивления термоокислительной и коррозионной деструкции.

Поэтому единый комплексный научный подход (теоретические и технологические исследования) позволит провести полный цикл работ, а именно от разработки теории управления технологическими процессами до промышленного производства огнеупорных материалов и тем самым обеспечить эффективное решение насущной для Республики проблемы.

Создание огнеупорных материалов на основе СВС - технологий предполагает снижение доли сырьевой составляющей в импорте Республики Казахстан за счет выпуска конкурентоспособной высокодоходной продукции, что явилось бы одним из реальных шагов в достижении высоких экономических показателей в рыночных условиях [32].

1.6 Термодинамика систем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Если температура разогрева для какой-либо реакции окажется недостаточной или желаемые продукты не образуются, то придется искать другую химическую реакцию, использовать дополнительные источники нагрева (химические или иные). Таким образом, с термодинамического анализа должна начинаться разработка любого метода и технологии СВС того или иного продукта (материала).

Термодинамические расчеты процессов СВС имеют две цели: предсказать температуру продуктов после синтеза и фазовый состав конечных (т.е. равновесных) продуктов. О второй задаче будем говорить ниже, при рассмотрении фазообразования и структурообразования продуктов. Сосредоточимся на вопросе о температуре, которая достигается при синтезе того или иного материала. От ответа на этот вопрос зависит сама возможность синтеза в самоподдерживающемся режиме. Для проведения процессов СВС необходимо, чтобы при синтезе выделялось большое количество теплоты. Эта теплота разогревает зону реакции до высокой температуры и поддерживает распространение волны горения. Не всякая реакция сопровождается тепловыделением, значит, не любой продукт может быть получен в режиме СВС. Поэтому в самом начале исследований, более 30 лет назад, каждая новая экспериментально найденная СВС-система вызывала повышенный интерес. Когда число этих систем превысило несколько десятков, стало очевидно, что существует определенная закономерность и необходимо вести широкомасштабный поиск систем, способных реагировать в режиме СВС. Это стало одной из первых задач термодинамики процессов СВС. Было показано с помощью термодинамических расчетов и проверено экспериментально, что многие тугоплавкие соединения, устойчивые при высоких температурах, образуются из элементов со значительным тепловыделением и, следовательно, могут быть получены с помощью СВС. Таким образом, возможность реализации процесса СВС является не экзотическим исключением, а правилом для очень многих тугоплавких соединений.

Наиболее надежный способ предсказать возможность проведения СВС в какой-либо смеси - расчет адиабатической температуры ее горения. Эта температура должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить интенсивную гетерогенную реакцию.

Желательно, чтобы адиабатическая температура горения была выше точки плавления хотя бы одного из компонентов. Итак, рассмотрим кратко методику и результаты расчета температуры горения.

Расчет температур горения смеси различных элементов и соединений проводят, как правило, в предположении адиабатичности процесса (т.е. отсутствия теплотерь) и полного превращения реагентов.

Процессы, приводящие к неполноте превращения (диссоциация продуктов реакции или недогорание исходных веществ), также могут быть заложены в термодинамическую модель расчета и учтены [33].

Основным условием для расчета адиабатической температуры горения $T_{ад}$ является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре $T_{ад}$:

$$\sum_{i=1}^m [H(T_0)]_i = \sum_j^n [H(T_{ад})]_j \quad (2)$$

(суммирование ведется по всем исходным реагентам m и продуктам реакции n).

Энтальпию продуктов при адиабатической температуре горения можно записать в виде:

$$\sum_{j=1}^n [H(T_{ад})]_j = \sum_{j=1}^n [H(T_0)]_j + \int_{T_0}^{T_{ад}} \sum_{j=1}^n c_j dT \quad (3)$$

где c_j – теплоемкость j -го продукта (теплоемкость является функцией температуры)

1.7 Ударные волны в СВС на примере титан-углерод

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 быстропротекающих 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 превращений, 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.

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

Ударно-волновое прессование СВС-порошков. Возможность применения ВВ для прессования порошковых материалов известна давно. Впервые об этом сообщалось приблизительно в 1900 г., когда 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 [34].

Взрывное прессование снимает эти ограничения, поскольку не требует дорогостоящего и громоздкого оборудования позволяет создать эквивалентные условия 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. Этих 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 10⁶ град/с). Это приводит к тому, что на границах раздела между спрессованными частицами наблюдаются мелкозернистые дендритные структуры, псевдоаморфные и аморфные состояния вещества [35].

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 активирует 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).

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 остановка 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 [36].

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 ~ 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 температура 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 твёрдофазной детонации до настоящего времени надёжно 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 твёрдофазной детонации, но тем интереснее может быть работа экспериментатора [36].

1.8 Перспективы использования метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для производства огнеупоров

Современная концепция развития огнеупорной промышленности заключается в переходе на производство ресурсосберегающих огнеупоров нового поколения, изготовленных по СВС-технологии и отличающихся повышенной экологической безопасностью и износоустойчивостью, а также обеспечивающих повышения качества конечной продукции. Целесообразность создания огнеупоров нового поколения обусловлена возрастающими требованиями потребителей, а также необходимостью улучшения условий службы огнеупоров и снижения энергетических затрат при их изготовлении. Разработка технологии изготовления огнеупоров на основе СВС - технологии решает эту задачу.

Огнеупорные изделия (как формованные, так и неформованные), изготовленные методом СВС, превосходят по качеству изделия печного синтеза вследствие воздействия высокой температуры, полноты реакций и интенсивной самоочистки в процессе горения. Этим методом получают различные порошки, пасты, мертели, нагреватели с высокой термостойкостью, прокатные валики, торкрет-массы и огнеупоры. При этом процесс наиболее целесообразен при использовании экзотермических связей.

Наиболее доступными металлами для экзотермических магниевых смесей являются алюминий, магний, кремний, титан, поскольку они обладают высокой теплотворной способностью.

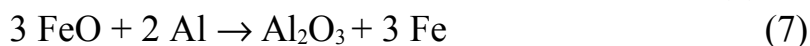
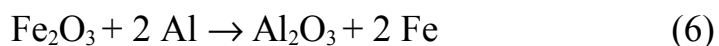
Разрабатываемая авторами СВС-технология производства огнеупоров по сравнению с традиционными методами имеет следующие преимущества:

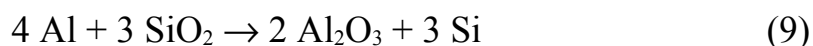
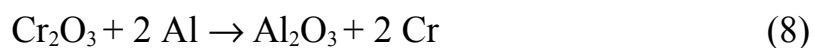
- существенное сокращение температуры обжига изделий;
- резкое сокращение затрат времени на производство изделий;
- высококачественное формирование структуры и состава изделий вследствие высокой температуры самих металлотермических процессов (до 2400°C). При этой температуре резко ускоряется синтез соединений; существенное повышение качества огнеупорных изделий вследствие формирования связующей части изделий при высокой температуре;
- технология является экологически чистой;
- организация производства огнеупоров по предлагаемой технологии не требует значительных капитальных затрат и может быть организована на существующем оборудовании любого огнеупорного завода.

В основу СВС-технологии огнеупоров положены твердофазные окислительно-восстановительные реакции в режиме горения между восстановителями-металлами (алюминий, магний) и окислителями-оксидами, солями кислородсодержащих кислот, смешанными оксидами. Горение в системе осуществляется в режиме СВС.

В отличие от обычной металлотермии, в которой целевым продуктом является восстановленный металл, в СВС-процессе целевым продуктом являются все продукты горения в совокупности. Если в металлотермии реакция доводится до плавления продуктов с целью фазоразделения, то в СВС-технологии получения огнеупоров плавление и фазоразделение нежелательны. Это достигается регулированием тепловыделения и скорости горения надлежащим подбором соотношения восстановителя, окислителя и наполнителя в экзотермической смеси.

Принципиально положительным качеством получаемых по данной технологии огнеупорных материалов является то, что тело огнеупора синтезируется в результате окислительно-восстановительных реакций горения алюминия, как с окислителями, так и со связующим. После сгорания шихты связующего уже нет, огнеупор имеет стабильные свойства при температурах и условиях эксплуатации. Экзотермические реакции можно представить в виде следующих схем:





Алюминий является восстановителем, хромит - окислителем и одновременно наполнителем, сульфат магния - связующим и окислителем.

В свою очередь активные оксиды Al_2O_3 , SiO_2 бентонита, вступая во взаимодействие с MgO , способствуют образованию кристаллических фаз форстерита и магнезиально-глиноземистой шпинели. Это стабилизирует прочность огнеупора во всем интервале температур, приводит к хорошему спеканию и получению ровного плотного изделия без трещин. Влияние бентонита как пластификатора проявляется и в способности увеличивать подвижность частиц хромитового концентрата и шамота, создавая условия для плотной их упаковки, что снижает пористость изделий. Выбранное оптимальное содержание бентонита в смеси обуславливает необходимое максимальное количество форстеритовой связки между частицами наполнителя, что также улучшает прочностные и огнеупорные свойства материала. Фактический состав продуктов сгорания, по данным рентгенофазового анализа, более сложен, так как элементные фазы образуют шпинелиды, твердые растворы и даже интерметаллиды. Процесс осложняется неравновесностью процесса. С термодинамической точки зрения реакции (3 - 5) являются главными. Температура горения, в зависимости от соотношения компонентов, колеблется в пределах 1200 - 1900 °С. При нагревании сформованной шихты до 950°С масса самовоспламеняется и сгорает с линейной скоростью порядка 1 мм /с. Синтезированный в результате горения огнеупорный материал имеет предел прочности на сжатие до 40 МПа, пористость 10 - 27 %, кажущуюся плотность - 2,7 - 3,2 г/см³, огнеупорность - 1850°С.

Ввиду экзотермичности реакций (3 - 8), процесс спекания огнеупорной смеси протекает очень активно. В результате получают продукты реакции в расплавленном состоянии. Поэтому введение наполнителей - хромитового концентрата и шамота позволяет разбавить продукты реакции и снизить температуру до параметров необходимых для самоспекания.

Дальнейшее исследование проводили с целью изучения кинетики спекания и определения оптимальных составов композиций. Выявление основных параметров, влияющих на качество огнеупорных изделий и выбор конкретной рецептуры мертеля проводили с использованием метода математического планирования эксперимента. С целью определения влияющих технологических факторов и параметров изготовления огнеупорных кирпичей был реализован полный факторный эксперимент. В качестве факторов были выбраны: содержание каждого компонента в смеси ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Al , Fe_2O_3 , бентонита, шамота, хромитовой руды), %; время выдержки при температуре обжига, час; температура термообработки, °С; давление прессования, МПа. Параметрами оптимизации служили: кажущаяся плотность, г/см³; открытая

пористость, %; предел прочности при сжатии, МПа; огнеупорность, °С; количество теплосмен (1300°С - вода). Реализация опытов производилась в соответствии с условиями проведения эксперимента и матрицей планирования. Каждый опыт дублировался четырежды. Анализ проведенных поисковых исследований по изучению гранулометрического состава наполнителя, природы связующих, кинетики процесса, а также тепловых, физико-химических и физико-механических свойств композиций позволил определить оптимальные составы композиций с целью их дальнейшего использования в производственных условиях. По результатам полного факторного эксперимента выбраны оптимальные соотношения компонентов и технологические факторы (температура обжига, продолжительность термообработки). Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что нагрев печи ниже 850°С не создает условий для воспламенения и спекания массы. Повышать температуру выше 900°С нет необходимости, т.к. спекание осуществляется за счет окислительно-восстановительной реакции и эффект действия температуры с ее повышением не возрастает, а только увеличивает расход электроэнергии.

При составлении рецептуры композиций постоянно проводили контроль всех вышеперечисленных характеристик. В случае неудовлетворительных значений любого из указанных параметров, состав считали неперспективным. Приведенное в таблице 1 соотношение компонентов в огнеупорном составе продиктовано достижением технического результата и определено экспериментально. Ухудшение огнеупорных и термостойких свойств огнеупора при изменении соотношений компонентом объясняется многими причинами.

В результате экспериментальных исследований установлено, что содержание сульфата магния в составе менее 6 мас.%, алюминия - менее 7 мас.%, оксида железа - менее 16 мас.%, хромитового концентрата - более 32 мас.% не обеспечивает протекания реакции с достаточной полнотой. При проведении идентичных экспериментов, но с увеличением в смеси содержания сульфата магния - более 7 мас.%, алюминия - более 12, мас.%, оксида железа - более 18 мас.%, хромитового концентрата - менее 25 мас.% обнаружено, что экзотермическая смесь сгорает и огнеупорный материал получается оплавленным и пористым. При содержании бентонита менее 15 мас.% огнеупорный состав теряет прочность, повышается пористость, а при содержании более 17 мас.% отсутствуют условия для полной упаковки частиц, что влечет понижение плотности огнеупора [37].

2. Экспериментальные методы исследования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Первые опыты в области СВС проводились на установке, называемой бомбой постоянного давления. Нами испытана бомба Б-150, которая по своему принципу действия не отличается от предложенной позже. Конструкции бомб постоянных давлений разнообразны, однако, они состоят из одних и тех же основных элементов: корпус бомбы, крышка или две крышки бомбы, вводы для подачи и сброса давления в бомбу, электроввод высокого напряжения (для питания спиралей нагрева) и низкого напряжения (концы термопар), окошки для оптических методов измерения, вводы для датчиков давления. В качестве примера на рисунке-1 показана схема бомбы Б-150 конструкции Института химической физики Академии Наук СССР объемом два литра.

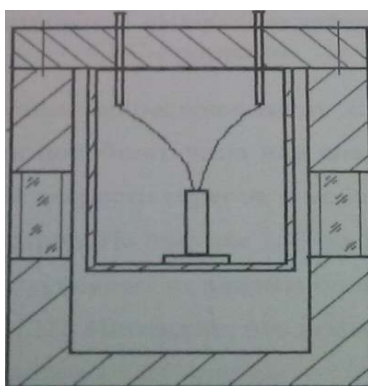


Рисунок 1. Принципиальная схема реактора постоянного давления Б-150

Наиболее распространенный способ измерения максимальных температур горения в настоящее время - термопарный. Применяются вольфраморениевые термопары (BP5/BP20) диаметром 100-200 мкм. В высокотемпературных системах с интенсивным плавлением возможно лишь однократное использование термопары, а погрешность измерения оценивается в 100-200 °С, если измерение вообще возможно. В области высоких температур применяются оптические методы: измерение яркостной или цветовой температуры. Оптическая пирометрия более удобна по сравнению с термопарными измерениями, но погрешности ее больше: они связаны, во-первых, с отсутствием точных данных об излучательных способностях СВС-систем, и, во-вторых, с различием температуры излучающей поверхности и температуры в области образца. В последние годы повысился интерес к процессам происходящим на микроскопическом уровне в волне горения [35].

Экспериментально установлено, что СВС реализуется в широком диапазоне соотношения компонентов. Так для безгазовых систем СВС реализуется в диапазоне концентраций от 0,4 до 2,5. При этом скорость СВС процессов изменяется в диапазоне от 1,6 до 25,0. Оптимальное соотношение реагентов соответствует образованию соединений (конечных продуктов синтеза) с наибольшей теплотой образования, если процесс СВС приводит к синтезу одного продукта. Быстрее всего распространяется волна синтеза по

стехиометрической смеси. В стехиометрических смесях, как правило, горение стационарное, т.е. скорость продвижения фронта СВС по образцу одинакова в любой момент времени. При некотором фиксированном для каждой системы соотношении компонентов наступает предел горения. Например, для смеси титана с углеродом он соответствует соотношению компонентов углерода к титану (C:Ti), равному 0,32.

В зависимости от теплоты реакции взаимодействия реагентов в безгазовой системе скорость горения по-разному реагирует на размеры образца. Для систем с высокой теплотой реакции (например, в системе титана с углеродом) скорость их горения слабо зависит от диаметра образца даже при очень малых значениях (менее 1 см), поскольку уровень тепловыделения в зоне реакции значительно превосходит уровень теплопотерь (быстрогоорящие системы). Однако для многих СВС-систем (медленногорящих), в которых уровень тепловыделения недостаточно высок, теплопотери начинают сказываться при размерах образца порядка 1 см, приводят к снижению скорости горения, недогоранию и даже затуханию процесса.

Экстремальная зависимость скорости горения СВС-систем наблюдается и при изменении их плотности. Для безгазовых систем максимум скорости процесса находится в пределах от 50 до 70 % от теоретической плотности. Увеличение скорости горения с ростом плотности объясняется улучшением контакта между компонентами и теплопередачи от горячего продукта к холодному.

Падение скорости горения при высоких плотностях вероятнее всего связано с резким увеличением теплоотвода из зоны реакции в исходную реакционную смесь. Образцы с большой плотностью (порядка 90 % от теоретической и выше) обычно не удается поджечь, либо горение в таких смесях затухает. Определение оптимальной плотности для распространения СВС приводит к очень важному в практическом отношении выводу, а именно: при получении беспористых материалов стадия уплотнения (например, горячее прессование) должна следовать за волной СВС, так как преждевременное уплотнение среды может привести к гашению процесса синтеза.

В настоящее время имеются веские доказательства тому, что влияние всех указанных параметров на скорость распространения фронта осуществляется преимущественно через изменение температуры горения. Варьируя соотношением компонентов, их дисперсностью, плотностью и размерами образцов, можно изменить температуру горения для выбранной системы на 500 – 700 °С. Таким образом, температура горения, так же как и скорость распространения фронта, в определенных пределах поддается регулированию. В процессах СВС наиболее часто используют приемы понижения температуры горения разбавлением исходных веществ продуктами сгорания (например, для системы титана и углерода соединением TiC) и повышения температуры горения с помощью предварительного подогрева шихты [38].

2.1 Формирование структуры продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Интенсивное изучение процессов фазо- и структурообразования в процессе СВС было начато в связи с развитием научно-технологических работ по прямому получению керамических и керамико-металлических материалов в волне горения. Если на начальном этапе исследований в области СВС основное внимание уделялось получению заданных химического состава и чистоты порошковых продуктов, то второй этап - синтез материалов - выдвинул задачу исследования микроструктуры и кристаллической структуры синтезируемых материалов во взаимосвязи с их свойствами. В середине 1980-х годов А.Г. Мержановым была сформулирована концепция первичного и вторичного структурообразования в процессе СВС. Исходная реакционная среда представляет собой смесь порошков с определенными фазовым составом и микроструктурой, которые полностью или частично разрушаются в ходе химической реакции. В результате реакции образуются продукты, микроструктура и фазовый состав которых сильно отличаются от исходных. Процесс формирования структуры продуктов при химической реакции называется первичным структурообразованием, а образующаяся при этом микроструктура - первичной микроструктурой продукта. Характерное время химической реакции при СВС составляет 0,001...0,1 с, такова же продолжительность первичного структурообразования. Тепловыделение от химической реакции приводит к саморазогреву гетерогенной среды до температуры порядка 2000...3500 К, при этом в подавляющем большинстве СВС-систем происходит плавление по крайней мере одного исходного реагента или продукта реакции. Высокая температура и наличие расплава создают благоприятные условия для процессов собирательной рекристаллизации (растворения-осаждения и коалесценции зерен), жидкофазного спекания, т.е. способствуют дальнейшей эволюции структуры продукта. Все эти процессы происходят после окончания химической реакции и называются вторичным структурообразованием. Продолжительность такого процесса зависит от режима охлаждения образца и составляет, как правило, от нескольких до десятков секунд, но может достигать и нескольких часов, если образец остывает очень медленно. Процессы вторичного структурообразования играют решающую роль в формировании микроструктуры, кристаллической структуры и фазового состава целевого продукта синтеза.

Необходимо отметить, что деление на первичное и вторичное структурообразование условно и зачастую трудно провести четкую границу между этими стадиями. В частности, реакция горения может быть многостадийной, следовательно, во время первичного структурообразования могут последовательно формироваться несколько продуктов, некоторые из которых могут оказаться короткоживущими. В то же время не всегда реакция проходит до конца во фронте горения. Во многих СВС-системах за зоной горения следует широкая зона дореагирования, в которой происходит медленное изменение химического состава продукта одновременно с

процессами вторичного структурообразования. Учитывая это, можем тем не менее заключить, что выделение стадий первичного и вторичного структурообразования имеет большой методологический смысл для понимания динамики формирования структуры продуктов СВС. В основе этого деления лежит фундаментальное различие движущих сил структурообразования на разных стадиях СВС: сначала это химическая реакция, а затем - уменьшение поверхностной энергии и переход кристаллической структуры к равновесному состоянию. Это различие сохраняется даже в том случае, когда процессы первичного и вторичного структурообразования частично совпадают по времени [39].

2.2 Получение порошков самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Выбор химической схемы синтеза зависит от требований, предъявляемых к порошку: химический и фазовый состав, содержание примесей, размер частиц, гранулометрический состав, удельная поверхность, форма частиц, стоимость. Химическая схема синтеза порошков тугоплавких соединений в свою очередь определяет особенности конкретной технологии. Так, при получении порошков из элементов, естественно, обеспечивается их более высокая чистота, отсутствуют операции по кислотному обогащению или отмывки порошков от примесей. Однако стоимость исходных элементных порошков очень высока по сравнению с порошками того же состава, полученными по реакциям с участием оксидов. Это часто делает синтез из элементов экономически невыгодным. Трудности возникают при синтезе нитридов и гидридов, т.е. при горении в азоте и водороде, так как в этом случае необходимо обеспечить подвод газа-реагента по порам ко всему объему шихтового брикета. Размер и распределение пор, а также соотношение открытой и закрытой пористости оказывают сильное влияние на качество продукта горения. Как правило, стремятся понизить температуру и скорость горения в целях увеличения времени пребывания компонентов в зоне реакции для повышения степени реагирования.

Снижение температуры горения имеет два положительных аспекта. Во-первых, это препятствует спеканию продукта – порошка. Во-вторых, уменьшает количество жидкой фазы, что мешает фильтрации газообразного реагента. С этой же целью используют разбавление шихты конечным продуктом в виде крупнодисперсного порошка [40].

Решением вышеуказанных проблем является проведение синтеза при высоких давлениях газа - порядка 6... 14 МПа. Перепад давлений обеспечивает подвод газа-реагента (азот, водород) в зону реакции.

В основе технологий получения порошков по химическим схемам с алюминотермическим или магниотермическим восстановлением лежат реакции СВС с восстановительной стадией, в которых в качестве исходного сырья используются не сами элементы, а их оксиды вместе с алюминием или магнием в качестве металла-восстановителя. Выбор этих схем подразумевает

многостадийность процесса горения (имеются как минимум две стадии). На первой стадии происходит восстановление оксида целевого металла или металла и неметалла, на второй - взаимодействие восстановленного металла с неметаллом. Продукт горения представляет собой двухфазный спек, состоящий из целевого продукта и оксида-восстановителя. Из него после механической (размол или дробление) и химической (выщелачивание раствором кислоты или щелочи) обработки получают порошок тугоплавкого неорганического соединения. В большинстве реакций с окислительно-восстановительной стадией температура горения выше температуры плавления образующихся продуктов. Особенно это характерно для реакций с алюминотермической стадией. Это обусловлено высокой экзотермичностью процесса. Количество теплоты, выделяющейся при образовании 1 моля MgO и Al_2O_3 , составляет 602 и 1677 кДж/моль соответственно. В результате образуется расплав, в котором под действием гравитационных сил происходят расслоение и последующая независимая кристаллизация обоих продуктов, так как плотности продуктов различаются. После остывания порошки легко отделяются друг от друга.

Если температура горения ниже температуры плавления продуктов реакции, то расплав не образуется и разделение на фракции не происходит. В результате после размола получают композиционные керамические порошки, состоящие из тугоплавкого соединения и оксида. Порошок тугоплавкого соединения выделяется при химической обработке. Выбор восстановителей алюминия и магния обусловлен их дешевизной и распространенностью. В продаже имеется большое количество алюминиевой и магниевой стружки - отходов обработки соответствующих сплавов. Плотность и температура плавления этих оксидов меньше плотности и температуры плавления многих целевых продуктов, например карбида и диборида титана, что способствует разделению фаз.

При СВС взаимодействие между компонентами исходной шихты происходит в достаточно узкой (ОД...5,0 мм) волне горения, распространяющейся с высокой (0,10...0,15 см/с) скоростью по шихте. В связи с этим неоднородность шихты приводит к неоднородности конечного продукта, поэтому качество смешивания существенно влияет на состав продукта горения.

2.3 Получение огнеупорных материалов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

К направлению СВС-спекания относится технология производства огнеупорных СВС-материалов и оксидов. Выбор состава исходной шихты осуществляется исходя из требований, предъявляемых к огнеупорам (огнеупорность, термостойкость), и требований достаточной экзотермичности шихты, небольшой усадки и малой потери массы во время горения. Огнеупорность - это способность материалов и изделий противостоять воздействию высоких температур без потери формы. Термостойкость характеризует способность огнеупорного материала выдерживать без

разрушения резкие колебания температур и оценивается числом теплосмен (нагрев до 1300°C – резкое охлаждение в воде 18°C) до разрушения.

Огнеупорные изделия изготавливают из смеси хромата щелочноземельного металла (MgCrO_4 , CaCrO_4 , BaCrO_4), металла-восстановителя (Al , Mg) и огнеупорного оксида (Al_2O_3 , MgO , CaO). Смесь формируют, размещают в специальные формы и инициируют реакцию горения на воздухе. Таким способом получают огнеупорные кирпичи с пористостью 30..40 % и огнеупорностью до 1900°C .

В Институте проблем горения Казахского национального университета им. Аль-Фараби под руководством Г.И. Ксандопуло разработана серия огнеупорных СВС-материалов марки «Фурнон», которые могут применяться как кладочные растворы для высокоогнеупорных и шамотных изделий, огнеупорный бетон (набивная масса), огнеупорная обмазка.

Получение некоторых материалов основано на использовании хромитовой руды, в коммерческом концентрате которой содержится более 50% Cr_2O_3 и менее 5 % SiO_2 . Большое содержание фазы SiO_2 нежелательно, так как ухудшается огнеупорность материала. Такие СВС-огнеупоры по показателям превосходят традиционные огнеупоры [41].

В качестве примера можно привести состав соответствующего СВС-огнеупора, % масс.: хромитовый концентрат - 52,0; железная окалина - 25,0; алюминиевый порошок (ПА-4) - 13,0; сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - 10,0. Хромитовый концентрат является основным окислителем в реакции СВС. Железная окалина выполняет роль энергетической добавки, обеспечивающей надежное прохождение синтеза по всему объему материала. Алюминиевый порошок служит восстановителем. Сульфат магния является связующим компонентом, который придает кладочному раствору необходимую пластичность, а в процессе естественной сушки до проведения СВС обеспечивает всей конструкции футеровки печи необходимую строительную прочность.

Кладочный СВС-раствор готовится по следующей технологической схеме. Компоненты сушат при температуре 400°C в течение 2 ч. Затем их измельчают в шаровой мельнице в течение 30 мин до фракции <100 мкм, причем остаток на сите 100 мкм не должен превышать 15 %. В смеситель с принудительным перемешиванием в соответствии с рецептурой засыпается сульфат магния и заливается вода до полного его растворения при перемешивании. Затем засыпаются все остальные компоненты в соответствии с рецептурой и перемешиваются в течение 40...60 мин до получения однородной пластичной массы консистенции густой сметаны. После этого кладочный раствор готов к применению в течение 3 сут. Если он загустевает, то добавлением небольшого количества воды при перемешивании его приводят в работоспособное состояние.

Приготовленный кладочный СВС-раствор используют при кладке кирпичей в футеровке печи. Сложенная футеровка сначала сушится естественным образом. Затем начинается нагрев печи по стандартному режиму. При достижении температуры 800...950 $^{\circ}\text{C}$ происходят самовоспламенение и

горение высушенного кладочного раствора с синтезом огнеупорного материала, который сваривает кирпичную кладку в монолит. Поскольку линейная скорость синтеза равна 2...3 мм/с, то футеровка набирает необходимые параметры в течение 1...5 мин. Полученная футеровка имеет высокие термостойкость, шлакоустойчивость, теплоизоляционные свойства и повышенный (в 1,4-3,0 раза) срок службы.

Таким образом, технология СВС-спекания позволяет исключить самую продолжительную и энергоемкую стадию получения огнеупоров - обжиг материала. Роль обжига в данном случае выполняет горение, что обеспечивает высокую производительность и эффективность всего процесса.

Достижением данного направления явилась возможность нанесения огнеупорных покрытий на поверхности сложного профиля, а также разработка технологий получения пористых плит из композиционных материалов (по реакции типа $TiO_2 + B_2O_3 + ZnO_2 + Al$) и сложных оксидов (титанаты, цирконаты, ниобаты, ферриты и т.д.) для электронной техники.

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

По технологии СВС-спекания с использованием хромата щелочно-земельного металла, металла-восстановителя (Al, Mg) и огнеупорного оксида получены огнеупоры и покрытия из них со свойствами, приведенными в таблице 1.

Таблица 1– Свойства огнеупорных покрытий

Система	Характеристика покрытия			
	Пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Прочность сцепления, МПа	Огнеупорность, °С
MgCrO ₄ -Al-Al ₂ O ₃	14	28,5	3,3	1900
MgCrO ₄ -Mg-MgO	16	31,5	3,5	2000
CaCrO ₄ -Al-Al ₂ O ₃	18	31,0	3,3	1900
CaCrO ₄ -Al-CaO	15	30,5	3,5	1900
BaCrO ₄ -Al-Al ₂ O ₃	20	18,5	2,8	1800
CaCrO ₄ -Mg-MgO	20	30,0	3,2	1950

Применение природного сырья (хромитовой руды), что экономически целесообразнее, позволило получить огнеупорные материалы высокого качества для футеровки больших объемов печей. Характеристики этих огнеупоров даны ниже:

Огнеупорность, °С – 1800... 1850

Предел прочности при сжатии, МПа – 40...80

Пористость, % – 40..65

Теплопроводность, Вт/(м·К) – 0,5 ...1,1

Термостойкость (900 °С - вода), теплосмен – до 22

По технологии СВС-спекания получены пористые плиты из композитов типа $\text{MeB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. В экзотермическую смесь вводят легколетучие связки, увеличивающие пористость до 85 % [42].

2.4 Термодинамическое моделирование технологий получения новых импортозамещающих огнеупорных материалов

Разработка научно-теоретических основ технологических процессов металлургической, химической и других отраслей промышленности невозможно без систематических и всесторонних исследований термодинамических и термохимических закономерностей этих процессов. Зная термодинамические и термохимические закономерности, умея анализировать и рассчитывать отдельные типовые стадии процессов, безусловно, можно построить оптимальную модель технологического процесса. Термодинамическое моделирование целесообразно применять как при сопоставлении различных схем синтеза, так и при ориентировочном, уточнении оптимальной области реализации химического процесса, что позволяет значительно сократить объем последующей экспериментальной работы.

В настоящее время становится очевидным необходимость разработки единого комплексного научного подхода к изучению оптимальных условий синтеза огнеупорных изделий и исследованию их термодинамических свойств при моделировании перспективных технологий. До сих пор не проводилась систематические работы по определению термодинамических и термохимических свойств огнеупорных материалов. Отсутствие сведений об этих важнейших характеристиках затрудняет не только создание общих закономерностей синтеза огнеупорных материалов, но и определение физико-химического и компьютерного моделирования (прогнозирование) управляемого синтеза в широком диапазоне температур и, в особенности, при высоких температурах, что связано с потребностями развития современной науки и техники. Такое положение дел объясняется также не только сложностью самих технологических процессов, но и трудностью проведения экспериментов в условиях высоких температур. В связи с чем необходимость комплексного научного исследования (в частности методами высокотемпературной калориметрии, термогравиметрии, рентгенофазового и химического анализа и т.п.) огнеупорных материалов очевидна, так как оно вполне может не только обеспечить исходными данными для точного прогнозирования поведения указанных материалов при высоких температурах, но и явиться мощной научной базой для огнеупорной промышленности суверенного Казахстана. Именно в этом мы видим пути решения проблемы экспериментального и расчетного определения энергетики взаимодействия исходных компонентов и всестороннего изучения термодинамических характеристик конечных огнеупорных материалов. Поэтому единый комплексный научный подход

(теоретические и технологические исследования) позволил бы провести полный цикл работ, а именно от разработки теории управления технологическими процессами до промышленного производства огнеупорных материалов и тем самым обеспечил бы эффективное решение данной проблемы [43].

Традиционная технология получения огнеупоров не только не обеспечивает высокого качества огнеупорных кирпичей и растворов, но и вызывает преждевременное разрушение стойкости: футеровки высокотемпературных узлов металлургических агрегатов, тем самым отрицательно влияет на качество производимой продукции цветной и черной металлургии. Широко известные традиционные составы огнеупорных масс, шихт и способы изготовления огнеупорных кирпичей, например алюмосиликатных, хромитовых, шамотных и др., включают следующие операции: перемешивание компонентов, увлажнение, формование, прессование и обжиг. Недостатками указанных технологий являются трудоемкая операция прессования, высокая температура обжига (в пределах от 1700 до 1800 °С) и его продолжительность (в пределах от 20 до 30 часов), которые требуют значительного расхода электроэнергии и специального оборудования (туннельных печей). В связи с этим весьма актуальной экономической задачей является разработка и внедрение ресурсо- и энергосберегающих прогрессивных технологий по производству неформованных и формованных огнеупорных материалов, изготовленных на базе местных Казахстанских сырьевых ресурсов, и способных выдерживать значительные силовые и тепловые нагрузки в условиях высоких температур, что призвано обеспечить максимальную стойкость футеровки металлургических агрегатов.

Экспериментальное определение термодинамических характеристик огнеупорных материалов методом высокотемпературной калориметрии (в интервале от 298 до 1800 К) позволило прогнозировать физико-химические свойства конечных продуктов и получить их энергетический тепловой баланс и тем самым установить корреляционную зависимость между термодинамическими свойствами огнеупорного материала и его составом. Полученные закономерности с использованием компьютерного моделирования представили возможность прогнозировать оптимальный состав синтезируемого нового соединения, т.е. оригинальность данной технологии заключается в синтезе огнеупорных материалов с заданными термодинамическими, термохимическими и другими физико-химическими характеристиками, не ограничивающими стехиометрически состав в самых различных комбинациях. Следовательно, исчезла необходимость проведения трудоемкого эксперимента.

Предлагаемые новые технологии получения огнеупорных материалов позволяют упростить и удешевить процесс за счет исключения трудоемкой операции прессования, уменьшения расхода электроэнергии на термообработку посредством снижения температуры до 850 - 900 °С и продолжительности до 15 - 20 минут, а также использования природного дешевого сырья Республики Казахстан.

При внедрении данных технологий на металлургических заводах предполагается уменьшение количества текущих и капитальных ремонтов

медеплавильных и сталеплавильных агрегатов, что позволит получить значительный экономический эффект.

Таким образом, разработка нетрадиционных технологий получения огнеупорных изделий, которые могут быть использованы в качестве футеровочных материалов в высокотемпературных металлургических агрегатов цветной и черной металлургии и других отраслей промышленности, представляется весьма перспективным направлением [44].

2.5 Магнезитовые огнеупоры

Магнезитовые огнеупорные изделия являются основными. Магнезитовые изделия применяются для футеровки стен и пода мартеновских и электросталеплавильных печей. Ими полностью или частично футеруется большинство печей и конвертеров цветной металлургии. Отличительной особенностью всех магнезитовых изделий является их высокая шлакоустойчивость. Эти два свойства в настоящее время и определяют места их применения в кладке промышленности печей. Для производства металлургических порошков и магнезитовых изделий сырьем служат магнезит и окись магния, искусственно получаемая из морской воды и рапы соляных озер. Магнезит представляет собой горную породу, состоящую почти из чистого минерала магнезита (MgCO_3).

Периклазовыми (магнезитовыми) называют огнеупоры, содержащие не менее 85 % оксида магния. Огнеупорной основой периклазовых материалов служит периклаз. Главные примеси (CaO , SiO_2 , Fe_2O_3), содержащиеся в сырье, связаны в монтichelлит, форстерит и магнезиоферрит, из которых первые два образуют твердый раствор и являются по отношению к периклазу связующим минералом. Последний распылен во всей массе кристаллов периклаза и образует с ним при высоких температурах твердый раствор и влияет на природу периклазовых изделий, поскольку изменяет состав и свойства основной фазы - кристаллов периклаза.

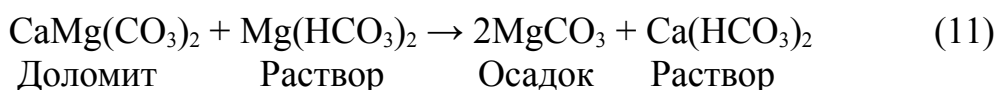
Периклазовые огнеупорные материалы делят на штучные изделия и порошки. Главный вид штучных - это простые изделия, используемые для кладки разных печей, футеровка которых контактирует с расплавами металлов и основных шлаков. Периклазовые порошки служат материалом для устройства подин металлургических печей и торкретирования, а также сырьем для производства периклазосодержащих изделий.

Сырьем для производства периклазовых огнеупоров служит горная порода магнезит, а также морская вода, из которой химической и термической переработкой получают оксид магния. Морскую воду используют в тех случаях, когда нет достаточных запасов магнезита. В России в качестве основного сырья для производства периклазовых огнеупоров применяют природный магнезит [45].

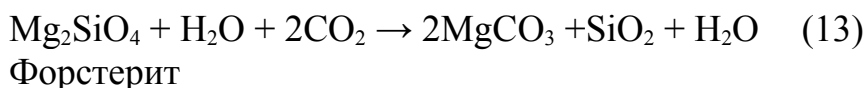
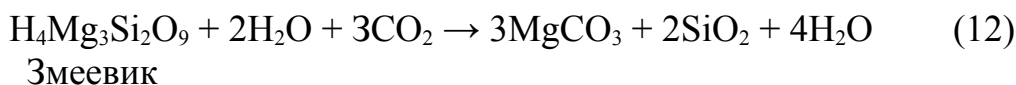
Магнезит (горная порода) состоит исключительно из кристаллического минерала – магнезита MgCO_3 . Чистый минерал магнезит содержит 47,6 % MgO

и 52,4 % CO₂. Цвет магнезита белый с сероватым или желтоватым оттенком, иногда снежно-белый, блеск стеклянный; твердость по шкале Мооса 4,0-4,5, истинная плотность 2,9-3,1800 г/см³, распространен чаще в виде крупнозернистых агрегатов. Магнезит образует непрерывный ряд твердых растворов с сидеритом MgFe(CO₃)₂. При содержании в магнезите более 30 % сидерита минерал называют брейнеритом. С кальцитом CaCO₃ магнезит образует двойное соединение - доломит CaCO₃MgCO₃.

Кристаллический магнезит представляет собой продукт изменения известняков или доломитов, полученный при воздействии на них растворов, содержащих двууглекислый магний.



Кроме кристаллических, известны аморфные магнезиты, представляющие собой продукты разрушения гидросиликатов магния, например змеевика или форстерита, при воздействии на них воды и углекислоты:



Главные примеси в кристаллическом магнезите – доломит, кальцит, диабаз и кварц, в аморфном - змеевик и кварц. Особенно вредны в сырье примеси минералов, содержащих оксид кальция и кремнезем. Диабаз оказывает (рисунок-2) особенно отрицательное влияние на огнеупорность периклазовых материалов. Примесь Fe₂O₃ вредна, поскольку она снижает огнеупорность магнезита.

Оксид кальция после обжига присутствует в свободном виде или при наличии кремнезема в форме легкоплавкого монтичеллита CaO-MgO-SiO₂Н очень редко как двухкальциевый силикат 2CaOSiO₂. Небольшое содержание кремнезема образует в магнезитовых изделиях форстеритовую связку, которая повышает температуру деформации под нагрузкой.

Оксиды железа с оксидом кальция образуют легкоплавкие соединения; Fe₂O₃, связанный в магнезитоферрит, образующий при температуре выше 1000 °С твердый раствор с периклазом, улучшает спекание изделий.

1000

40

80

Рисунок 2 - Влияние добавки диабаза на огнеупорность магнезита (1) и доломита (2)

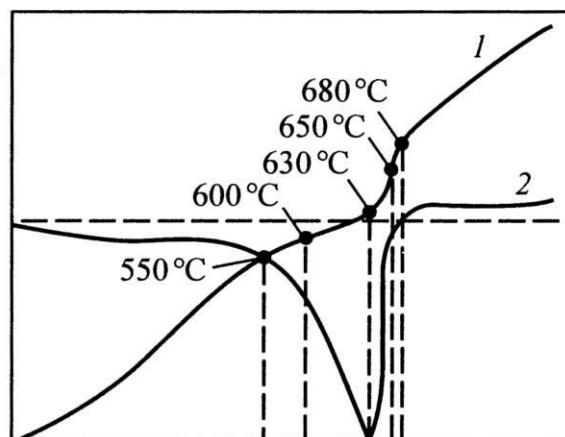
При 400°С магнезит начинает разлагаться по уравнению:



превращаясь в оксид магния в виде периклаза; быстрое разложение наступает при 640°С (рисунок-3).

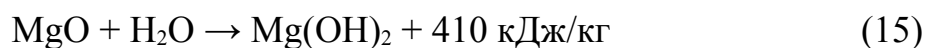
Скорость разложения природного магнезита зависит не только от температуры, но и от характера примесей, строения и плотности вещества. При обжиге чистого углекислого магния из 1 т MgCO_3 получают 476 кг оксида магния, что соответствует расходному коэффициенту $1000:476 = 2,1$ т. Практически расходный коэффициент из-за производственных потерь, особенно из-за уноса пыли, значительно выше и составляет на 1 т обожженного продукта 2,5-2,8 т.

Рисунок 3 – Кр
магния: 1 - кривая тем
температуры



о анализа углекислого
ая дифференциальной

В зависимости от температуры в процессе обжига магнезита получают два вида продукта: при 800-1000 °С - каустический магнезит, при 1500-1700 °С - спеченный периклаз. Каустический магнезит при обычной температуре взаимодействует с водой (гидратируется) по реакции:



Объем получающегося гидроксида примерно в 1,97 раза больше исходного, поэтому нельзя применять каустический магнезит в качестве основного компонента шихты для производства периклазовых изделий [46].

2.6 Доломитовые огнеупоры

Магнезиальноизвестковые (доломитовые) огнеупоры составляют большую и разнообразную по химическому составу группу основных огнеупоров системы MgO-CaO. Наиболее распространенными представителями группы являются изделия на смоляной связке: смолодоломитовые (СДО), смоломагнезитовые (СМО) и смолодоломитомагнезитовые (СДМО). Огнеупорной основой здесь, кроме оксидов магния и кальция, служит углерод.

Доломит представляет собой кристаллическую горную породу, сложенную исключительно из минерала того же названия. Минерал доломит является двойной углекислой солью кальция и магния $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. В доломите теоретического состава содержится 30,4% CaO; 27,9% MgO и 47,7% CO_2 , соотношение по массе $\text{CaO/MgO} = 1,39$.

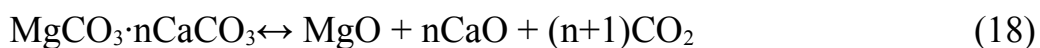
Образование доломита связывают с воздействием растворенных в морской воде магнезиальных солей на продукты осаждения — известняки — по реакции:



В доломитах содержатся примеси SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , редко — щелочи. Цвета доломитов разнообразны, но преобладает светлая окраска. Твердость доломитов 3,5-4,0, плотность 2,8-2,9.

При обжиге доломита получают свободную известь, периклаз и силикаты [47].

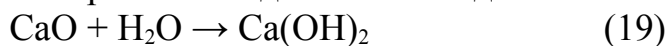
Доломит при нагревании разлагается по реакции:



Первая реакция необратима и происходит при 750°C , вторая обратима и происходит при $\sim 950^\circ \text{C}$.

В системе CaO-MgO (рисунок-4) нет бинарных химических соединений. Оксиды кальция и магния дают твердые растворы с ограниченной растворимостью. Оксид кальция в чистом виде в природе не встречается и получается при разложении природных кальцийсодержащих соединений. Он имеет температуру плавления 2625°C .

Оксид кальция энергично соединяется с водой:



Реакция сопровождается увеличением объема почти в два раза.

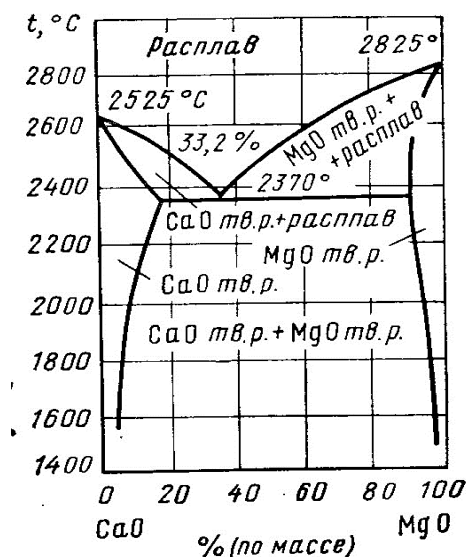


Рисунок 4 – Диаграмма состояния системы MgO-CaO

Гидратация оксида кальция вызывает большие трудности в технологии известковых огнеупоров.

Применяются три способа предотвращения гидратации:

1. покрытие зерен извести смолой или пеком и таким путем изолировать их от паров воды (смолосодержащие огнеупоры);
2. связывание свободного оксида кальция в высоко-огнеупорные силикаты, не разрушающиеся от гидратации на воздухе (стабилизированный доломит);
3. получение плотных изделий с низкой пористостью.

На свойства изделий из доломита большое влияние оказывают реакции взаимодействия продуктов разложения доломита с примесями.

Оксид магния как менее активный по сравнению с оксидом кальция в реакции с примесями не вступает и остается свободным [48].

3. Экспериментальная часть

3.1 Прессование и формование огнеупорных материалов

Целью прессования и формования является придание огнеупорной массе заданных форм и размеров. В результате прессования или формования получают полупродукт — сырец. В технологии огнеупоров различают четыре основных способа прессования и формования изделий:

1. из малопластичных или совсем непластичных масс с влажностью 3—8%; его называют также полусухим способом прессования;
2. из пластичных масс с влажностью 16—20%;
3. литье из масс с влажностью 35—45% (шликерный способ);
4. литье из расплавов.

Из указанных способов основными являются полусухой и пластичный. Из них первый способ имеет общее значение, им можно прессовать изделия из всех масс независимо от их химического и фазового состава. Второй способ — пластичное формование — имеет ограниченное применение для изготовления некоторых видов шамотных огнеупоров.

Кроме указанных методов, применяют гидростатическое прессование, вибропрессование (в том числе крупных блоков), пневматическое трамбование (в том числе крупных блоков), горячее прессование, термопластическое формование, прокат, формование методом торкретирования (массомет) и др.

Полусухое прессование первое время применяли для получения изделий простых форм. В настоящее время способом полусухого прессования изготавливают изделия и сложных форм.

Сущность способа заключается в следующем. В прессформу засыпают определенное количество увлажненной порошкообразной массы, состоящей из смеси различных по форме и величине твердых частиц, находящихся друг с другом в слабом контакте под действием собственной массы, капиллярных сил воды и клеящих веществ. Затем массу в прессформе сжимают верхним штампом с одной стороны (одностороннее давление) или с противоположных сторон двумя (двустороннее давление). Прессовое давление может действовать на массу непрерывно в течение всего периода прессования (одноступенчатое прессование), или с паузами (ступенчатое прессование). Паузы (секунды и доли секунд) способствуют выравниванию давления и удалению воздуха из прессуемой массы. После окончания прессования изделие выталкивается из прессформы, и цикл прессования заканчивается. Выталкивание изделия происходит в сжатом состоянии или когда верхний штамп несколько отходит от верхней плоскости сырца.

Уплотнение массы достигает некоторого предела, называемого критической плотностью, когда объем твердых частиц и жидкости составляет 100%, так как твердые частицы и вода при прессовании не сжимаются. Давление, при котором наступает критическая плотность, называют критическим [49].

Возможная величина прессового давления, скорость нарастания давления, продолжительность и паузы прессования зависят от конструкции пресса. Уплотнение сырца зависит от свойств массы, усилия прессования, конструкции пресса и формы прессуемого изделия (форма и размеры изделий определяются конфигурацией и размерами прессформы).

Поскольку при дальнейшей обработке материала (при сушке и обжиге) размеры спрессованных изделий обычно изменяются (вследствие роста или усадки изделий), то размеры прессформы рассчитывают соответственно с этими изменениями. Для облегчения выталкивания изделий прессформы выполняют с небольшой (до 1 мм конусностью в направлении выталкивания (технологическая конусность)).

В результате прессования увеличиваются контактная поверхность между частицами и их сцепление. При прессовании уменьшаются пористость, размер крупных пор и увеличивается общая удельная поверхность пор. При недостаточном давлении в грубозернистых масса образуются поры, заклинивания, своды [50].

Компоненты массы в процессе прессования частично перераспределяются. Это выражается в переориентации частиц, причем широкие сечения частиц и пор располагаются в плоскостях, параллельных плоскости прессования.

Одним словом, при прессовании формируется текстура огнеупорных изделий. В таблице 1 показано изменение показателей текстуры в зависимости от увеличения прессового давления.

Таблица 2 – Изменения свойств сырца при повышении давления прессования от 30 до 200 Мпа

Сырец	Уменьшение пористости, % (отн.)	Уменьшение среднего размера пор, число раз	Увеличение удельной поверхности пор, число раз
Динасовый	14	1,5	1,3
Магнезитохромитовый	33	2,4	1,6
Магнезитовый	28	3,3	2,2
Шамотный	22	5,0	3,0

При давлении выше критического получается брак перепрессовка, выражающаяся в расслоении и образовании характерных трещин в изделии.

Воздух, содержащийся в массе, особенно при прессовании тонкодисперсных масс, обладающих малой газопроницаемостью, сжимается. Сжатый воздух, расширяясь, создает растягивающие усилия, ослабляет сцепление между частицами и тем самым обуславливает образование разрывов в сырце. Поэтому из массы целесообразно удалять воздух, что достигается применением паузы в конце прессования. При полусухом прессовании объем получаемого изделия обычно в 1,5—2 раза меньше объема свободно насыпанной массы [51].

Вода при прессовании участвует в передаче давления. Величина критического давления резко уменьшается при повышении влажности. Но нужно иметь в виду, что, хотя у влажных масс уплотнение и достигается при значительно меньших давлениях, увеличение количества воды в массе сверх некоторого оптимального количества недопустимо, так как удаляемая при

сушке влага увеличивает пористость сырца. Массы с излишней влажностью при известных давлениях прессования ведут себя как упругое тело, объем которого после снятия приложенного давления восстанавливается, поэтому переувлажненные массы легко перепрессовываются.

Степень неоднородности, или пропрессовка, зависит от внутреннего и внешнего трения и геометрии сырца. Это существенный недостаток полусухого прессования, не позволяющий получать равномерное по пористости изделие большой высоты.

На прочность сырца влияет не только прессовое давление, но и зацепление частиц, адгезия, заклинивание и т. п. Прочность сырца увеличивается с ростом размера и количества крупной фракции. Крупные фракции (1—3 мм) лучше передают давление (пропрессовка), препятствуют образованию трещин в плоскости, перпендикулярной действию прессового давления, так как по крупным зернам в одной плоскости трещине пройти труднее.

С помощью полусухого прессования обычно получают сырец с пористостью около 20%. Давление прессования при этом достигает 100 МПа.

Обычно применяемое давление прессования значительно ниже предела прочности при сжатии прессуемого материала.

В некоторых случаях применяют двойное прессование. Суть заключается в следующем. При первом прессовании мелкозернистой массы при высоком давлении, естественно, сырец получается с перепрессовочными трещинами. Затем сырец переталкивают на этом же прессе в другую прессформу, несколько большую по длине и ширине, но равного объема с первой прессформой, и прессуют (второй раз); сырец при этом распрессовывается, трещины уничтожаются. Метод позволяет прессовать мелкозернистые массы, что улучшает их спекание; производительность пресса при этом уменьшается в два раза.

Прессы, предназначенные для полусухого прессования огнеупорных изделий, в соответствии с современными требованиями должны обеспечивать[46]:

1. достаточное прессовое усилие;
2. регулируемое и автоматически поддерживаемое (на неизменном уровне) прессовое давление;
3. автоматически поддерживаемое постоянство толщины изделия (в пределах допуска);
4. автоматический съём спрессованных изделий;
5. режим прессования, позволяющий осуществлять паузы во время прессования;
6. достаточно высокую производительность.

3.2 Термическая обработка

3.2.1 Сушка материалов

Сушка представляет собой процесс удаления влаги из твердых пористых материалов путем испарения при температуре обычно ниже точки кипения.

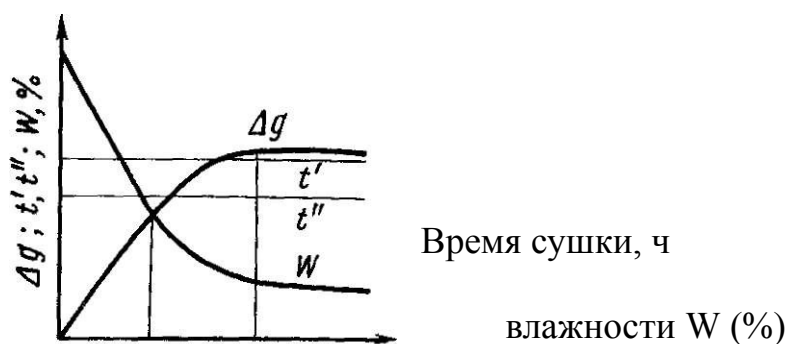


Рисунок 1 – Изменение материала и количества

удаленной воды Δg при постоянной температуре

Необходимость сушки очевидна для изделий пластичного формования вследствие незначительной механической прочности сырца, не превышающей 50 кПа.

В процессе сушки влажность снижается, а механическая прочность повышается до 200—500 кПа, что обеспечивает сохранность сырца при дальнейшем его транспортировании в печи для обжига.

Магнезиальный сырец приготовленный способом полусухого прессования, обладают достаточной механической прочностью, равной 1500—5000 кПа.

В технологии производства огнеупоров применяют сушку сырца как в специальных сушилах, где изделия сушат на полочных вагонетках, так и непосредственно в туннельных печах на печных вагонетках. В последнем случае первая зона печи выполняет роль сушила.

При сушке протекают сложные физические, а в некоторых огнеупорах и химические изменения, связанные с процессами удаления воды (влагообмен) и нагревания (теплообмен) [52].

При постоянной температуре, если в материале не происходят химические процессы, изменение влажности W (%) и количество удаленной влаги Δg можно иллюстрировать графиком, изображенным на рис-1. Из графика следует, что после прогрева сырца процесс сушки состоит из трех характерных периодов.

Первый период является главным, так как при этом из влажного материала удаляется большая часть воды путем испарения ее с поверхности. Скорость испарения в течение всего периода остается постоянной (период постоянной скорости сушки).

Во второй период скорость сушки уменьшается. Более крупные капилляры, выходящие на поверхность сырца, уже не подают воду на

поверхность, в результате чего на ней образуются «сухие» пятна, которые, постепенно увеличиваясь, к концу данного периода занимают всю поверхность.

Наконец, в третьем периоде сушки температура материала остается постоянной и примерно равной температуре теплоносителя; удаления воды из изделий почти не происходит. Влагу, оставшуюся в изделиях, называют равновесной.

При переменной температуре сушильного агента общая картина изменения влажности и температуры материала остается примерно такой же, однако резких границ между периодами в этом случае нет.

Рассмотренные периоды характерны для сушки изделий с высокой начальной влажностью. При сушке изделий с низкой начальной влажностью (менее 5-10%) первый период сушки может отсутствовать.

Движение воды из центральных участков изделий к поверхности под влиянием градиента влажности называется влагопроводностью. Она зависит от состава и структуры материала, а также от вязкости и поверхностного натяжения воды.

Непластичные или малопластичные материалы (динас, магнезит и др.) проводят влагу лучше, чем пластичные (глина и др.). Крупнозернистые материалы более влагопроводны, чем тонкозернистые.

При внешнем обогреве изделий во время сушки температура на поверхности выше, чем в центре. Жидкость в капиллярах всегда движется в направлении от участка с большей температурой к участку с меньшей температурой, т. е. в случае сушки изделий, имеющих разную температуру на поверхности и в центре, вода в капиллярных каналах будет двигаться от поверхности к центру. Это явление называют термовлагопроводностью.

Огнеупорные изделия при сушке претерпевают усадку, т. е. уменьшаются в объеме. Величина усадки зависит от природы материала, способа изготовления, влажности и типа изделий, а также скорости сушки. Чем больше влажность изделий, тем больше их усадка и чем больше скорость сушки, тем меньше усадка.

Уменьшение размеров при сушке объясняется сближением твердых частиц при удалении влаги.

Физическая влага, т. е. вода, не входящая в химический состав вещества, по-разному связана с твердыми частицами. Большая часть ее находится между твердыми частицами, механически заполняя собой свободное пространство. Механически связанная вода слабо или почти совсем не удерживается твердыми частицами и легко удаляется при сушке. При этом происходит сближение твердых частиц, т. е. процесс усадки.

Усадка не может происходить равномерно для всего изделия, так как влажность в поверхностных и центральной зонах его в процессе сушки изменяется неодинаково.

Неравномерность усадки вызывает внутренние местные напряжения в материале, которые могут превысить его механическую прочность и вызвать деформацию сырца и образование трещин. Именно неравномерность усадки и обусловленные усадкой внутренние местные напряжения служат причиной

образования трещин и брака при сушке. Неравномерность усадки вызывается также неоднородностью массы. Чтобы уменьшить местные внутренние напряжения, в начальный период сушки влагу следует удалять медленно. При быстрой сушке могут возникнуть наружные и внутренние (структурные) трещины. В те периоды сушки, когда частицы уже сблизились и усадка изделий прекратилась, сушку можно вести интенсивно, так как условий для образования трещин при этом нет.

При сушке сырца, как уже отмечалось, повышается механическая прочность вследствие увеличения сцепления между частицами.

При сушке некоторых огнеупорных изделий происходит химическое взаимодействие материала с водой.

При сушке магнезитовых изделий происходит процесс гидратации MgO и CaO , а при сушке динасовых изделий на известковой связке — кристаллизация гидроксида кальция. В случае химических реакций часть физической влаги переходит в химически связанную, которая при сушке не удаляется [53].

3.2.2 Обжиг материалов

Обжиг — завершающая стадия производства обожженных огнеупорных изделий. При обжиге некоторых изделий уменьшается пористость и увеличивается прочность, при обжиге других повышается только прочность, а пористость даже увеличивается.

При обжиге происходят сложные физико-химические процессы.

Полнота протекания процессов зависит от температуры обжига, продолжительности, скорости подъема температур и охлаждения, газовой среды, состояния и свойств обжигаемого материала, условий обжига и т. п.

Физико-химические процессы в обжиге не заканчиваются и продолжаются в период службы огнеупоров в промышленных печах.

Режим обжига включает в себя скорость повышении температуры в печи в различные периоды, конечную температуру обжига, время выдержки при конечной температуре, скорость падения температуры при охлаждении и характер газовой среды при обжиге.

Режим обжига огнеупоров обуславливается типом и размером изделий, и поэтому для разных их типов он различен.

Рассмотрим некоторые факторы, влияющие на режим обжига. В начальный период удаление остатков свободной воды не сопровождается усадкой, но если газопроницаемость массы низкая, то бурное выделение пара может принять взрывной характер. Удаление химически связанной воды происходит в более широком температурном интервале и протекает спокойно. В период подогрева значительные напряжения возникают вследствие термического расширения. Температура поверхности изделий при нагреве всегда выше, чем в центре. Поэтому поверхностный слой испытывает напряжение сжатия, а центральная часть — растяжения.

В период собственно обжига механические напряжения для материалов, у которых усадка больше, чем термическое расширение, становятся

противоположными по действию. Поскольку усадка (положительная или отрицательная) обычно больше, чем термический рост, то скорость подъема температуры в этом интервале должна быть минимальной, несмотря на то, что в этот период многие материалы уже характеризуются существенной пластичностью. С целью снижения напряжений, вызываемых торможением усадки, применяют подсыпку между отдельными изделиями из неспекающегося порошка. Снижение скорости подъема температуры в период усадки необходимо и для выравнивания температуры в объеме всей садки.

Фактическая продолжительность обжига значительно больше минимального времени, необходимого для получения нормально спеченных изделий без дефектов.

При обжиге происходит не только спекание, но и химические реакции, для протекания которых необходимы соответствующие температуры и время. Если для спекания главное значение имеет конечная температура обжига, а не время выдержки, то для химических реакций требуются и соответствующая температура, и время. Например, при обжиге глины во вращающейся печи при конечной температуре обжига 1350-1400°C происходит образование муллита, реакция идет с увеличением объема, но так как время пребывания материала недостаточно, то реакция не заканчивается, и затем эта реакция снова проходит уже при обжиге изделий, вызывая нежелательное увеличение объема.

Обжиг огнеупорных изделий происходит при сравнительно высоких температурах (1300-1850°C). Получение таких высоких температур, равномерно распределенных в больших объемах печей, является сложной технической задачей [54].

3.3 Экспериментальные методы исследования СВС огнеупоров

3.3.1 Подготовка образцов

Для определения характеристик горения использовались порошкообразные реагенты:

Алюминиевый порошок марки ПА-4, дисперсность 80-120 мкм, марка «чда», содержащий не менее 98% основного вещества, влажность не более 0,5%;

сульфат магния - ч.д.а., дисперсность не более 100 мкм;

доломит – состоит из карбоната магния 45-50; карбоната кальция 45-50.

Смеси окислителя и восстановителя готовились при различных соотношениях реагентов, помещались в фарфоровую ступку и тщательно перемешивались. Однородная масса прессовалась с влажностью 12-16% в цилиндрической прессформе диаметром 15 мм и высотой 36-40 мм, под давлением 20 МПа. Для определения физико-механических характеристик готовились образцы в форме кубика (20·20·20) мм. После формовки образцы выдерживались в сушильном шкафу при температуре 180 °C в течение 12 часов с целью удаления остаточной влаги.

3.3.2 Самоспекающаяся масса для изготовления формованных огнеупорных материалов

Самоспекающаяся масса для изготовления огнеупорных кирпичей [41] относится к огнеупорной промышленности и может быть использована для футеровки высокотемпературных агрегатов цветной и черной металлургии.

Самоспекающаяся масса содержит сульфат магния, алюминий, доломит, магнезит, воду. Ее состав позволяет повысить огнеупорность изделий до 2000 °С.

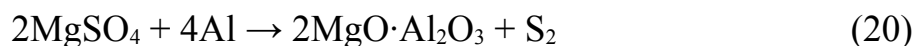
Технический результат изобретения - увеличение срока службы огнеупоров - достигается тем, что самоспекающаяся масса для изготовления огнеупорных кирпичей, включающая сульфат магния, магнезит, дополнительно содержит алюминий, доломит, а в качестве связки воду при следующем соотношении компонентов, представленном в таблице 3.

Таблица – 3. Соотношение компонентов самоиспекающегося состава

Компонент	Содержание, % (масс.)
сульфат магния	7-10
алюминий	3-5
доломит	15-20
вода	5-7
магнезит	остальное

Обязательным условием получения огнеупорного материала из экзотермической смеси является ее самоспекание.

Самоспекание происходит по реакции:



Эксперименты показывают, что в результате ее высокой экзотермичности продукты спекания получают в расплавленном состоянии. Поэтому в состав массы вводят огнеупорный наполнитель магнезит, который, разбавляя шихту, снижает температуру самоспекания смеси до температуры образования твердых продуктов спекания. Температура самоспекания экзотермической смеси с наполнителем 1000 - 1950 °С.

Высокая огнеупорность кирпичей (1950 - 2000 °С) из предлагаемой смеси обусловлена, во-первых, ее микроструктурой. При использовании в качестве сырьевых компонентов доломита, магнезита, полученная шпинель MgAl_2O_4 обладает более тонкозернистой структурой. Так как поверхность шпинели более развита, возникают дополнительные контакты, способствующие укреплению массы при высоких температурах. Во-вторых, при использовании доломита и магнезита в качестве сырья, основные компоненты массы CaAl_2O_4 (температура

плавления 2100 - 2150°C) и MgAl_2O_4 (температура плавления 2030 - 2050 °C) интенсивно образуются в момент разложения доломита, а Al_2O_3 и MgO не образуются, что ведет к повышению общего содержания в массе высокоогнеупорных соединений в виде шпинели, тем самым придавая ей высокую огнеупорность (1950 - 2000°C).

Таким образом, совокупность ингредиентов в предлагаемой массе позволяет благодаря введению алюминия получить с сульфатом магния экзотермическую смесь, а из нее при реакции самоспекания огнеупорный материал и в нем, за счет магнезита и введенного доломита, шпинели магниевую и кальциевую с высокими температурами плавления, что и придало этой самоспекающейся массе высокую огнеупорность (1950 - 2000°C).

Вода, введенная в состав самоспекающейся массы, выполняет роль связки, способствуя проявлению связующих свойств ее компонентов и получению однородной массы.

Соотношение ингредиентов установлено экспериментально, отклонение от него негативно отражается на технических свойствах огнеупорных изделий.

В качестве восстановителя взят алюминий (порошок марки ПА-4 с дисперсностью частиц менее 100 мкм), который характеризуется высокой восстановительной способностью при протекании экзотермической реакции, а следовательно, влияет на качество огнеупорных кирпичей.

При содержании алюминия менее 3 % (масс.) или более 5 % (масс.), соответственно, или отсутствует устойчивое самоспекание или экзотермическая смесь горит, с образованием жидкой фазы, то негативно влияет на однородность и монолитность кирпичей.

Сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ природный (размер частиц менее 20 мкм) используется как окислитель в экзотермической смеси при самоспекании. Содержание сульфата магния в массе менее 7 % (масс.) не дает устойчивого самоспекания экзотермической смеси, а при содержании сульфата магния более 10 % (масс.) смесь горит, масса размягчается и деформируется, что также отрицательно влияет на качество огнеупорных изделий.

Доломит используют с содержанием основных компонентов (% (масс.)): карбонат магния 45-50; карбонат кальция 45-50; глинозем 2-5, дисперсность менее 20 мкм.

Опытными данными установлено, что количество доломита менее 15 % (масс.) или более 20 % (масс.) приводит к изменению тонкодисперсной структуры смеси и к нарушению соотношения основных компонентов в виде шпинели, образующихся в ней при спекании, что способствует снижению огнеупорности изделий.

Наполнителем в составе массы взят магнезит следующего состава (% (масс.)): окись магния 85-92; окись кальция 0,2-2,5; окись алюминия 1-3; кремнезем 2-5; окись железа 1-4; дисперсность менее 20 мкм.

Содержание воды в составе самоспекающейся массы менее 5 % (масс.) или более 7 % (масс.) нарушает необходимую консистенцию массы, она становится или рассыпчатой или излишне увлажненной, и в этом случае вода не

выполняет роль связки, что отрицательно сказывается на сроке службы огнеупоров.

Состав огнеупорной массы рекомендуется применять для изготовления огнеупорных кирпичей. Полученные изделия в режиме самоспекания однородны по составу и обладают повышенной огнеупорностью (1950 - 2000 °С).

Все примеры выполнены аналогично описанным примерам 1,2, но в соответствии с параметрами, приведенными в таблице 3. Самоспекающуюся массу готовят следующим образом: берут в сухом виде сульфат магния, алюминий, доломит, магнезит и тщательно перемешивают. В полученную смесь добавляют воду и вновь тщательно перемешивают. После чего массу закладывают в пресс-формы и осуществляют прессование.

Готовыми спрессованными изделиями выкладывают футеровку высокотемпературные агрегаты цветной и черной металлургии. При разогреве футеровки до температуры 1000 °С происходит самоспекание экзотермической смеси в течение 25 минут, после чего огнеупор приобретает огнеупорность 1950 - 2000 °С.

Пример 1

Самоспекающуюся массу для изготовления огнеупорных кирпичей готовили из экзотермической смеси, состава, представленного в таблице 4. Размеры частиц сульфата магния менее 20 мкм, алюминия менее 100 мкм, магнезита менее 20 мкм, доломита менее 20 мкм.

Таблица 4 – Самоспекающийся состав

Состав	Содержание, кг на 100 кг смеси	Содержание, % (масс.)
сульфат магния	7	7
алюминий	3	3
доломит	15	15
вода	7	7
магнезит	68	68

В сухом виде 7 кг сульфата магния, 3 кг порошка алюминия, 15 кг доломита, 68 кг магнезита тщательно перемешивали. В полученную смесь добавляли 7 кг воды при тщательном перемешивании, полученную массу загружали в пресс-формы и осуществляли прессование усилием 1350 - 1500 кг/см².

Готовыми спрессованными изделиями футеровали агрегаты цветной и черной металлургии (конверторы), вельц-печи и др.). При разогреве футеровки до 1000 °С происходило самоспекание экзотермической смеси в течение 25 минут. После самоспекания огнеупор приобретает огнеупорность 2000 °С.

Пример 2

Самоспекающуюся массу для изготовления огнеупорных кирпичей готовили из экзотермической смеси, состава, представленного в таблице 5.

Таблица 5 – Самоспекающийся состав

Состав	Содержание, кг на 100 кг смеси	Содержание, % (масс.)
сульфат магния	10	10
алюминий	3	3
доломит	20	20
вода	7	7
магнезит	60	60

Размеры частиц сульфата магния менее 20 мкм, алюминия менее 100 мкм, магнезита менее 20 мкм, доломита менее 20 мкм. В сухом виде 10 кг сульфата магния, 3 кг алюминия, 20 кг доломита, 60 кг магнезита тщательно перемешивали. Затем в полученную смесь добавляли 7 кг воды также при активном перемешивании, полученную массу загружали в пресс-формы и осуществляли прессование усилием 1350 - 1500 кг/см².

Спрессованными изделиями футеровали высокотемпературные агрегаты цветной и черной металлургии (конверторы, вельц, и электропечи и др.) При разогреве футеровки до температуры 1000 °С происходило самоспекание экзотермической смеси в течение 25 минут [55].

После самоспекания массы огнеупорность кирпичей составляла 2000 °С.

Таблица 6 – Составы самоспекающейся массы (% (масс.)) и результаты испытаний огнеупорных кирпичей, изготовленных из нее

Состав		1	2	3	4	5
Содержание компонентов, % (масс.)	сульфат магния	7	10	8	7	7
	алюминий	3	3	5	3	3
	доломит	15	20	20	15	17
	магнезит	68	60	60	70	66
	вода	7	7	7	5	7
Огнеупорность, °С		2000	2000	1970	1950	1970

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Принципиально положительным качеством, получаемого по технологии СВ-синтеза, материала является то, что тело огнеупора на керамической связке синтезируется в результате окислительно-восстановительных реакций горения алюминия, как с оксидами, так и со связующим. После сгорания шихты связующего уже нет, огнеупор имеет стабильные свойства при температурах и условиях эксплуатации.

Самостоятельный интерес представляло и исследование механизмов горения СВС-шихты, приводящих в конечном итоге к сочетанию необходимых свойств огнеупорного материала в экстремальных условиях. Ввиду этого одной из важных задач была разработка мертеля и защитного покрытия на основе СВС-технологии для футеровки сталеплавильных агрегатов, который позволил бы продлевать сроки службы огнеупоров эксплуатируемых в агрессивных средах, в расплаве металла и шлака.

Проведенные эксперименты показали, что полное протекание реакции происходит при содержании алюминия в шихте 60% и больше. При содержании алюминия ниже 60 % в продуктах горения остается сульфат магния и при этом температура горения составляет 2160 К. При содержании алюминия в шихте более 60 % происходит резкое снижение температуры горения.

Максимальная температура горения составляет 2000 К, что на 200 °С ниже, чем для системы $\text{Al} - \text{MgSO}_4$. Как известно, значения T_r в пределах $1500 < T_r < 2500$ не могут однозначно свидетельствовать о возможности осуществления синтеза в режиме горения. Протекание СВ-процессов будет зависеть от конкретных теплофизических условий проведения эксперимента.

Энергия активации суммарной реакции взаимодействия алюминия и сульфата бария найдена графическим способом и составляет 96 кДж/моль, что значительно меньше по сравнению с системой $\text{Al} - \text{MgSO}_4$. Очевидно, это связано с диффузионным характером процесса взаимодействия.

Изучены закономерности процесса горения систем доломит-алюминий.

Данные системы являются более сложными по составу, чем рассмотренные ранее. Доломит представляют собой смеси различных соединений. Точные термодинамические расчеты температур горения и выхода продуктов реакции в данном случае невозможны. Поэтому процессы, протекающие в системах, содержащих алюминий, доломит и магнезит, исследованы экспериментально методом термического анализа. Получены зависимости температуры горения (T_r) и скорости горения u_r от соотношения основных реагирующих компонентов в системе: доломит-алюминий и магнезит-алюминий.

Горение смеси доломит-алюминий исследовалось в интервале изменения содержания алюминия от 0,5 до 2,5 моля по отношению к CaO . При этом повышение концентрации алюминия приводит к монотонному увеличению скорости горения вплоть до соотношения 1,65 моль, затем эта величина несколько понижается. Максимальная температура горения заметно растет при изменении концентрации алюминия в составе от 0,7 до 1,6 моля, при дальнейшем увеличении содержания алюминия кривая температуры горения постепенно падает. Концентрационная зависимость скорости и температуры

горения имеет ярко выраженный максимум, отвечающий наиболее экзотермичным составом.

Для увеличения концентрационных пределов горения исходные образцы подогревались до температуры 1000 К.

Выбор оптимального состава хромкорундового огнеупора произведен по результатам комплексного исследования основных физико-химических и эксплуатационных свойств синтезированных материалов.

В результате экспериментального изучения взаимодействия алюминия с хромитовым концентратом было установлено, что температура горения определяется реакциями восстановления оксидов кальция, магния, алюминия. Рассчитаны и экспериментально подтверждены границы устойчивого горения изучаемого состава, определена эффективная энергия активации, не зависящая от начальной температуры и марки алюминия.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены следующие научные результаты:

- исследована возможность использования местных недефицитных техногенных и природных материалов для получения огнеупоров;
- проведено физико-химическое исследование фазового равновесия в многокомпонентных (алюмомагнезиальных, периклазовых) системах; скорость и температура горения; исследовано влияния таких факторов, как температура испытаний, химико-минералогический и фазовый состав, количественное соотношение компонентов на изменение структуры и свойств изделий при спекании;
- методом планирования проведена оптимизация по огнеупорности, прочности, количеству теплосмен составов огнеупорных материалов, определены области оптимальных составов шихт; предложены перспективные рецептуры и синтезированы новые высокоэффективные огнеупорные материалы по технологии СВС.

Полученные результаты позволили оптимизировать процессы получения огнеупорных материалов, их физико-механические характеристики, определить основные закономерности получения огнеупорных материалов, а также создать основы научно-технологического метода производства огнеупорных изделий с заданными свойствами.

Использование их на предприятиях РК существенно увеличивают срок службы футеровок высокотемпературных агрегатов металлургической промышленности с получением значительного экономического эффекта [50].

Формованные огнеупорные изделия, изготовленные методом СВС, превосходят по качеству изделия печного синтеза вследствие воздействия высокой температуры, полноты реакций и интенсивной самоочистки в процессе горения. Этим методом получают различные порошки, пасты, мертели, нагреватели с высокой термостойкостью, прокатные валики, торкрет-массы и огнеупоры. При этом процесс наиболее целесообразен при использовании экзотермических связей.

Наиболее доступными металлами для экзотермических магниезальных смесей являются алюминий, магний, кальций поскольку они обладают высокой теплотворной способностью.

Поставленные цели и задачи при написании диссертации были выполнены. Результаты работ отражены в публикациях: Материалы 3 Международной научно-практической конференции ИнЕУ том 2, 2013 «Синтез и свойства самоспекающегося состава для изготовления формованных огнеупорных материалов»; Материалы Международной практической конференции молодых ученых, магистрантов, студентов и школьников «Сатпаевские чтения» Том 18, 2013 «Получение формованных огнеупорных кирпичей методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза»; Материалы Международной научно-практической конференции, Том 31 София, 2013 «Новые возможности использования метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для формованных огнеупоров».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Евстигнеев В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы // Ползуновский Вестник. - 2005.- №4-1.- С.21-35.
2. Шиганова Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез микро- и нанопорошков нитридов титана, хрома, молибдена и вольфрама с применением азидов натрия и галогенов: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.- Самара, 2010.- 24 с.
3. Архипов В.Е., Москвитин Г.В., Поляков А.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и его возможные применения // Вестник научно-технического развития. - 2010.- №8(36).- С.8-11.
4. Левашов Е.А., Рогачёв А.С., Юхвин В.И. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. - М.: Бином, 1999.- 176 с.
5. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. химическая технология силикатных материалов. - М.: Высш. школа, 1980. – 472 с.
6. Браверман Б.Ш. технология получения нитридов хрома методом самораспространяющийся высокотемпературного синтеза: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.- Томск, 2010.- 89 с.
7. Дудеров И.Г., Матвеев Г.М. Общая технология силикатов - М.: Стройиздат, 1987.- 560 с.
8. Кашеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров: Справочное издание. – М.: Теплотехник, 2004.-352 с.
9. Кашеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров. - М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.
10. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011.-377 с.
11. Новые огнеупорные СВС-материалы и их применение: /Монография Сатбаев Б.Н., Нухулы А., Свицерский А.К., Нуркенов О.А., Филосин А.И. – Павлодар: ПГПИ, 2008. -339 с.
12. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез новых огнеупорных материалов: // Вестник научно-технического развития. - 2010.- №8(36).- С.8-11.
13. Еремина В.Н., Зелинский В.Ю., Аввакумов Е.Г. Синтез соединений при термической обработке огнезащитных жидкостных композиций // Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – 2004.Томск.- С.55-58.
14. Капустин Р.Д., Первухин Л.Б., Мойзис С.Е. Экспериментально-теоретическое исследование процессов термохимического синтеза

- муллитовых структур в огнеупорном покрытии на основе материала марки М-1// Ползуновский Вестник. - 2009.- №1-2.- С.267-272.
15. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Жукова А.А. Получение огнеупорных футеровок теплотехнических агрегатов// Национальный вестник академии наук Беларуси. - 2010.- №4.- С.11-18.
 16. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. – М.: Машиностроение -1, 2007.-526 с.
 17. Мержанов А.Г. Концепция развития СВС как области и научно-технического прогресса. Черногловка: Территория, 2003. – 368 с.
 18. Попов О.Н., Рыбалкин П.Т., Соколов В.А., Иванов С.Д. Производство и применение плавнелитых огнеупоров. – М.: Металлургия, 1985. -256 с.
 19. Серебренников С.С., Ижорин М.Н. Огнеупорная укладка промышленных печей. – М.: Высш. школа -1985.-264 с.
 20. Эйтель В. Физическая химия силикатов. – Изд. Иностранной литературы, 1962.-1055 с.
 21. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов.- М.: Машиностроение-1, 2007. – 471 с.
 22. Тарасова А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе. – М.: стройиздат, 1982.-133 с.
 23. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – Минск: Высшая школа, 2007.-154 с.
 24. Карлиткина А.К., Ларин А.П., Лосев С.А., Верниковский. Производство огнеупоров полусухим способом. – М.: Металлургия, 1981.- 320 с.
 25. Будников П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров. – М.: Металлургия, 1972. – 553 с.
 26. Богинский Л.С., Дятлова Е.М. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения огнеупорных материалов на основе SiC и Al_2O_3 // Огнеупоры и техническая механика. - 2006.- №7.- С.5-11.
 27. Кашеев И.Д. Требования к неформованным материалам для выполнения огнеупорных футеровок.//Огнеупоры. – 2009. - №2. - С.44-46.
 28. ГОСТ 27707-2007 Огнеупоры неформованные. Методы определения зернового состава
 29. СНиП 3.09.01-85 Строительные нормы и правила. Производство сборных железобетонных конструкций и изделий. 1985.
 30. Постников В.Ю., Юхвид В.И., Вишнякова Г.А., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. СВС литых твердых сплавов на основе карбида молибдена //Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1984. С.21.
 31. Кутузов А.И. Исследование закономерностей синтеза литых карбидов молибдена в режиме горения и их свойств //Изв. АН СССР. Неорг. матер.1987. Т.23. №3. С.414-419.

32. Копоплянин А.Ю. Опыт и перспективы применения жаростойких бетонов и огнеупорных смесей в тепловых агрегатах и конструкциях. // Теория и практ. металлургии. 1999. №6. С53-54.
33. Аксельрод Л.М. Огнеупорные бетоны нового поколения в производстве чугуна и стали. // Огнеупоры и техн. керамика 1999. №8. С35-42.
34. Горшков В.С., Савельев В.Г. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. - М. Высшая школа, 1988. 400 с.
35. Хайкин Б.И. В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии - Черноголовка, Изд-во АН СССР, 1975. С.237.
36. Дубравин А.С. Металлотермические процессы в черной металлургии. // В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1975. С.29-42.
37. Беляев А.Ф., Комкова Л.Д. Зависимость скорости горения термитов от давления. // Журн. физ. химия, 1950. Т.24, В.11, С.1302-1311.
38. Боровинская И.П., Новиков Н.П. // В сб.: «Процессы горения в химической технологии и металлургии». Черноголовка, 1975. С.131.
39. Прокудина В.К., Ратников В.И., Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. // В сб.: «Процессы горения в химической технологии и металлургии». Черноголовка. 1975. С.136.
40. Авакян А.Б., Баграмян А.Р., Боровинская И.П., Григорян С.Л., Мержанов А.Г. // В сб.: «Процессы горения в химической технологии и металлургии». Черноголовка, 1975. С.98.
41. Боровинская И.П. // Сборник тезисов докладов «Процессы горения в химической технологии и металлургии». Черноголовка, 1973. С.6.
42. Мержанов А.Г., Каширянин М.Б. СВС, состояние и перспективы. / М.: ВИТИ, Центр, 1987.
43. Рябов А.И., Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Питак Н.В. Состояние и основные задачи по созданию современных огнеупоров для металлургической промышленности.// Металлург. и горнорудн. пром-сть. 1998. №2. С.69-71.
44. Предпатент РК №7769. Самоспекающийся состав для кладки или обмазки огнеупорных изделий /Сатбаев Б.Н./. 1998 г. С04В 35/04. Бюл. №7. 15.07.1999 г.
45. Баженов М.Ф., Байгман С.Т., Карпачев Д.Г. Твердые сплавы. Справочник. - М.:Металлургия, 1978. С.184.
46. Диаграммы состояния силикатных систем / Торопов Н.А. и др. - Справочник. Вып.1. Двойные системы. - Л.: Наука, 1969. 821 с.
47. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
48. Торопов Н.А., Сиражиддинов Н.А. // В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. – М.-Л.: Наука, 1965. С. 193-210.
49. Стрелов К.К. Технический контроль производства огнеупоров. –М.: Металлургия, 1986. С. 235.

50. Диаграммы состояния силикатных систем / Торопов Н.А. и др. - Справочник. Вып.2. Металл – кислородные соединения силикатных систем. - Л.: Наука, 1970. 371 с.
51. Исмаилов М.Б., Леонов А.Н., Сатбаев Б.Н. / В кн.: Исследование процессов технологического горения. – Алма-Ата: Изд-во КазГУ, 1988. С.100.
52. А.с. СССР. №1725543. Раствор для кладки огнеупорных изделий. / Ксандопуло Г.И., Исмаилов М.Б. и др. 1991.
53. Чуфаров Г.И. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. – М.: Металлургия, 1970.
54. Дубровин А.С. / В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка, 1975. С.29.
55. Владимиров В.С., Карпухин И.А., Мойзис С.Е. Новое поколение теплозащитных и огнеупорных материалов.// Промышленная продукция России по всей стране. – 2002. - №33. - С.13-23