

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

А.З. Омарова

**СОЗДАНИЕ НОВОГО ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

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

ПАВЛОДАР – 2013
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 ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

специальность: 6М072000 – «Химическая технология неорганических веществ»

Магистрант

(подпись)

А.З. Омарова
(инициалы, фамилия)

Научный руководитель,
д.х.н., профессор

(подпись)

А.К. Свидеркий
(инициалы, фамилия)

ПАВЛОДАР – 2013

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	6
1	Основные закономерности в теории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)	8
1.1	Преимущества и недостатки метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	13
1.2	Технологические типы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	15
1.3	Направления дальнейшего развития теории фильтрационного горения	17
1.4	Перспективы развития и практического использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в металлургии	18
1.5	Процесс горения протекающий при самораспространяющемся высокотемпературным синтезе. Факторы, определяющие режим обжига изделий	20
1.6	Фактическая длительность обжига	24
1.7	Термодинамика горения	25
1.7.1	Учет фазовых переходов	26
1.7.2	Зажигание систем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	28
1.7.3	Закономерности стационарного распространения горения	29
1.7.4	Структура волны горения	31
2	Методика эксперимента	36
2.1	Полусухое прессование	36
2.2	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – спекание	42
2.2.1	Общие сведения о спекании	43
2.2.2	Жидкостное спекание	45
3	Экспериментальная часть	52
3.1	Трехмерное моделирование процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	52
3.2	Образование фаз и структуры продуктов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	57
3.2.1	Макроструктура продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	58
3.2.2	Формирование микроструктуры	59
3.2.3	Формирование кристаллической структуры	63
3.3	Формирование структуры и свойств неформованных	64

	огнеупоров	
3.3.1	Вяжущие материалы	67
3.3.1.	Гидратационные вяжущие	68
1		
3.3.1.	Силикатные вяжущие	69
2		
3.4	Подбор состава жаростойкого бетона	71
3.4.1	Влияние компонентов на свойства жаростойких составов	75
3.4.2	Получение покрытий на основе самораспространяющегося	77
	высокотемпературного синтеза – системы $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$	
	Заключение	84
	Список использованных источников	85

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы следующие стандарты

1 Межгосударственный стандарт огнеупоры и огнеупорное сырье методы определения оксида магния ГОСТ 2642.8-97.

2 ГОСТ 27707-2007 Огнеупоры неформованные. Методы определения зернового состава

3 СНиП 3.09.01-85 Строительные нормы и правила. Производство сборных железобетонных конструкций и изделий.

ТЕРМИНЫ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей магистерской диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями

Вязущее вещество неформованных масс – дисперсионная система, состоящая из дисперсионной фазы (тонкодисперсного огнеупорного порошка крупностью менее 0,06 мм - цемента) и дисперсионной среды (химической связи), способная твердеть, превращаясь в искусственный камень.

Механизм реакционной диффузии – процесс при котором, между реагентами образуется растущая во времени пленка продукта реакции, а общая скорость процесса лимитируется диффузией реагентов через эту пленку.

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.

Спиновый режим – нестационарный режим горения, в котором химическая реакция локализуется в очагах горения, перемещающихся по винтовой (цилиндрический образец) или спиралевидной (плоский образец) траектории.

Стационарный режим горения – режим, при котором все точки волны горения перемещаются с постоянной скоростью.

Структурная макрокинетика – область макрокинетики, изучающая процессы с фазовыми и структурными превращениями.

Термограмма горения - это зависимость температуры в фиксированной точке шихты от времени при набегании волны горения.

Формирование макроструктуры – процессы, приводящие к формированию формы и размеров образца, пористости образца в целом, наличия крупных пор и раковин.

Формирование микроструктуры – распределения пор и зерен фазовых составляющих по размерам, распределения состава по объему образца.

Формирование кристаллической структуры – степени упорядочения кристаллической решетки в отдельных зернах.

Сокращения

ж : т – весовое отношение жидкой фазы к твердой;

$\rho_{ж.с.}$ – плотность жидкого стекла;

$\rho_{кз}$ – кажущая плотность заполнителя

T_0 – начальная температура исходной смеси реагентов (шихты);

$ТТ$ – технологический тип процесса СВС;

СВС – Самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
W – водопоглощение заполнителей.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом экономики Республики Казахстан, увеличивается темпы роста металлургической промышленности. Как известно, при производстве металлов, химических и нефтехимических продуктов и других материалов широко применяют различные тепловые агрегаты, работающие при весьма высоких температурах используя различные огнеупорные, жаростойкие и теплоизоляционные материалы.

Метод СВС впервые был применен для синтеза тугоплавких неорганических соединений. За последующие годы круг продуктов СВС настолько расширился, что их количество сейчас не поддается точному подсчету. Ясно лишь, что счет идет на сотни. Поэтому в современном, расширенном понимании СВС представляет собой процесс горения любой химической природы, приводящий к образованию ценных в практическом отношении твердых материалов. Среда, способная реагировать в режиме СВС, может быть самой разной: твердой, жидкой, газообразной, смешанной. Важно лишь, чтобы остывший продукт горения представлял собой твердое вещество 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. Ярким примером этого положения служит изучение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Основоположителем теории СВС является академик РАН А.Г. Мержанов.

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

Выполненные за последние десятилетия исследования и технологические разработки учеными в области СВС заложили основы современной и перспективной научно-технических предпосылок для детального изучения и разработки новых составов вяжущих огнеупорных материалов. Основанием для выполнения комплекса теоретических и технологических исследований явилась необходимость изучения и разработка необходимых вяжущих огнеупорных материалов, сочетающих с высокими эксплуатационными свойствами высокую экологическую чистоту конечных продуктов.

Целенаправленное изучение и разработка новых СВС-систем, обуславливают актуальность исследований в направлении СВС-процессов.

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

Научная новизна заключается:

- исследование и проведения термодинамического анализ протекания возможных физико-химических процессов в специализированной программе *HCS-Chemistry*;

- определение влияния компонентов входящих в состав вяжущих огнеупорных материалов на их физико-химические свойства;

- разработке состава вяжущего огнеупорного материала и проведение пробного синтеза вяжущего материала в соответствии с разработанным составом.

Практическая значимость исследования состоит в разработке состава огнеупорного вяжущего огнеупорного материала самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.

- проведение сравнительного анализа теоретических расчетов с наблюдениями при проведении СВС-процесса.

Цели, объект и предмет, задачи исследований

проведение теоретического анализа протекания СВС-системы $N a_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ в специализированной программе *HCS-Chemistry*;

проведение анализа результатов теоретических расчетов программы СВС-системы $N a_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ с практическим проведением СВС;

1 Основные закономерности в теории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

В 1967 году в институте химической физики АН СССР под руководством А.Г. Мержанова группа сотрудников обнаружила новый оригинальный класс процессов горения, протекающего без кислорода. В качестве горючего в них выступали металлы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др.), а в качестве окислителя – неметаллы (B, C, Si). С помощью локального инициирования были реализованы волновые (самораспространяющиеся) режимы, в которых химическое превращение сосредоточено в зоне, перемещающейся по смеси порошков. Характерной особенностью является то, что в ходе процесса практически отсутствует газовыделение и образуются полностью конденсированные продукты, причем в конденсированной фазе могут развиваться очень высокие температуры (до 4000°C). Возможность такого безгазового горения обусловлена большим тепловыделением при химическом взаимодействии реагентов и термической стабильностью продуктов.

В указанных процессах происходит безотходный химический синтез тугоплавких соединений (боридов, карбидов, силицидов и др.), которые составляют основу широкого класса современных неорганических материалов, способных работать в экстремальных условиях (жаро- и огнестойкие, сверхтвердые, износоустойчивые, огнеупорные и др.).

Полученные экспериментальные результаты послужили стимулом к разработке промышленных методов создания новых неорганических материалов с разнообразными эксплуатационными свойствами, эти методы получили общее название СВС-технологии [1].

В настоящее время разработаны СВС-технологии, с привлечением широкого класса реакций СВС, в которых участвуют как химические элементы, так и более сложные соединения (окислы, сплавы, интерметаллиды, природные вещества и др.).

В самом общем виде схему процесса СВС можно представить в следующем виде:



где : $X(i)$ - металл в твердом состоянии (Al, Ti, Zr и др.),

$Y(j)$ – неметалл в твердом, жидком или газообразном состоянии (C, B, Si, N₂, O₂, H₂),

$Z(k)$ – продукты синтеза (карбиды, бориды, силициды, нитриды, оксиды, гидриды, интерметаллиды).

В зависимости от химической природы ведущей реакции горения и агрегатного состояния реагентов все СВС-системы можно разделить на четыре основных класса: безгазовые, фильтрационные, газовыделяющие системы и системы с восстановительной стадией.

Основные понятия теории СВС (закономерности и механизм горения) наиболее удобно изложить на примере горения самых простых СВС-систем, состоящих из одних химических элементов (безгазовые системы).

Для безгазовых систем исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном состоянии (твердом или расплавленном).

Необычность безгазового горения состоит в отсутствии пламени, то есть газообразных продуктов сгорания. Практическим доказательством факта протекания реакций химического взаимодействия реагентов в волне горения в конденсированной фазе является почти полное отсутствие зависимости скорости горения от давления внешней атмосферы. Поэтому процесс синтеза можно проводить как в вакууме, так и в атмосфере любого инертного газа при разных давлениях [2].

Синтез в волне горения представляет собой не пожар, а носит управляемый характер, строго подчиняющийся своим внутренним закономерностям. Изучение этих закономерностей и разработка методов управления синтезом продукта составляет один из ключевых вопросов науки о СВС.

Основными факторами, управляющими синтезом, являются, состав смеси порошков, соотношение и размер частиц реагентов, плотность смеси, размеры образца и др.

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.

Экспериментально установлено, что СВС относится к трудноинициируемым процессам горения. Температура и энергия зажигания этих систем превосходят таковые для известных конденсированных взрывчатых веществ и порохов.

После инициирования и некоторого переходного периода устанавливается определенный режим распространения реакции. В большинстве случаев это режим, близкий к стационарному, и характеризуется постоянством линейной скорости перемещения фронта реакции во времени и по сечению образца. Интервал изменения скоростей горения для разных систем составляет 2-2,5 порядка: от долей миллиметра в секунду для медленногорящих систем (смеси Ta, Nb, Mo с В и С) до нескольких сантиметров в секунду у быстрогорящих (смеси Ti и Zr с В и С) [3].

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

- термодинамические параметры (теплота образования конечных продуктов синтеза, теплоемкости продуктов реакции, начальная температура процесса, состав исходной смеси);
- физические параметры (теплопроводность исходной смеси, 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 увлажнения 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. Для иллюстрации приведем несколько примеров.

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.

Экспериментально установлено, что СВС реализуется в широком диапазоне соотношения компонентов. Так для безгазовых систем СВС реализуется в диапазоне концентраций 0,4-2,5. При этом скорость СВС процессов изменяется в диапазоне 1,6-25,0. 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 смесей $Ti+C$ он соответствует соотношению $C:Ti$, 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 системах $Ti + C$) 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 (быстрогорящие 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 [4].

Экстремальная зависимость скорости горения СВС-систем наблюдается и при изменении их плотности. Для безгазовых систем максимум скорости процесса находится в пределах 50–70% 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°C. 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 систем $Ti + C$ соединением TiC) и повышения температуры горения с помощью предварительного подогрева шихты.

Изложенные здесь основные закономерности распространения фронта горения в самых простых безгазовых элементных СВС-системах в общих чертах проявляются и для более сложных многокомпонентных СВС-систем. Этот вывод, например, применим к системам с восстановительной стадией. Горение в таких системах имеет две принципиально различные химические стадии – восстановление элементов из оксидов и взаимодействие элементов между собой и с добавками. Различают магнетермические и алюминотермические процессы. Для алюминотермических СВС-процессов, которые представляют

для нее наибольший практический интерес, химическая схема процесса в общем виде выглядит следующим образом:



где: X, Y – химические элементы, составляющие тугоплавкие соединения;
 μ , v , m , n – стехиометрические коэффициенты.

Примером являются реакции с образованием муллитовых соединений ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$):

I стадия восстановления – $3SiO_2 + 4Al = 3Si + 2Al_2O_3$.

Теплота этой реакции невелика. Поэтому для ее реализации необходим предварительный нагрев системы до 650-850°C.

II стадия синтеза – $3Al_2O_3 + 2SiO_2 + 3SiO_2 + 3Si + 4Al = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Al_4Si_3$

Эта реакция экзотермическая и температура в зоне реакции значительно превышает температуру плавления ($T_{\text{плав. алюминия}}$ составляет 660°C). Максимальная температура горения, как следует из результатов термодинамического расчета системы $SiO_2 + Al$, достигается при соотношении $SiO_2:Al = 1.85$ и равна 1730°C. Экспериментально измеренная температура горения для такой системы лежит в пределах 1600-1700°C, что указывает на условия протекания реакции синтеза в волне горения, приближенные к адиабатическим (малы теплотери из зоны реакции). Превышение температуры горения границы плавления алюминия означает, что в реакцию синтеза алюминий вступает в расплавленном состоянии. Для СВС-систем, в которых один из компонентов вступает в реакцию синтеза в виде расплава, экспериментально установлено, что расплав под действием капиллярных сил растекается по поверхности частиц компонента, находящегося в твердом состоянии. Это явление носит название капиллярного растекания. Учет капиллярного растекания приводит к пониманию того, что движущей силой СВС в системах с участием SiO_2 и Al является взаимодействие твердых частиц SiO_2 ($T_{\text{плав}}$ двуокиси кремния составляет 1713°C) с расплавом алюминия [5].

В реакциях синтеза муллитовых структур, как показал опыт, могут участвовать практически любые природные соединения, содержащие SiO_2 (глина, песок, силикат, перлит, вермикулит и др.). Результатом синтеза является образование разнообразных жаростойких, теплозащитных и огнеупорных материалов, обладающих комплексом ценных эксплуатационных характеристик (тугоплавкость, эрозионная и химическая стойкость, износостойчивость и др.).

Рассматривая в целом СВС-процессы в любых пригодных для их протекания системах как очень эффективный способ создания новых неорганических материалов, в том числе и не встречающиеся в природе, с набором уникальных свойств, можно прийти к выводу, что использование традиционных печных методов для этих целей становится не выгодно.

Основные отличия температурного режима синтеза в волне горения от известных печных способов нагрева среды состоят в следующем:

Во-первых, реализуются чрезвычайно высокие скорости нагрева, достигающие $10^5 - 10^6$ °C/с. Другими способами достичь таких скоростей нагрева массивных объектов невозможно. Так, для синтеза идентичных соединений традиционными печными методами требуются часы, а в волне горения синтез происходит за секунды.

Во-вторых, температура горения в волне СВС достигает высоких значений, до 4000 °C. Получение таких температур в печах требует сложного оборудования и больших энергозатрат, вследствие чего зачастую оказывается экономически нецелесообразным. Высокие температуры горения, в свою очередь, обеспечивает большие скорости распространения фронта горения (до 0,5-15 см/с), что создает условия для высокой производительности процесса.

В-третьих, нагрев среды происходит одинаково по массе (в отличие от внешнего прогрева) за счет теплоты химической реакции.

В дополнение к изложенному, следует отметить экологическую чистоту конечного продукта СВС, которое ограничивается чистотой исходных реагентов [6].

1.1 Преимущества и недостатки метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Из сопоставления процессов получения тугоплавких соединений TiC и TiN методом СВС и методом порошковой металлургии очевидны преимущества метода СВС.

1) это низкое энергопотребление. Немного энергии нужно в методе СВС для нагрева воспламенительной спирали и зажигания исходного порошка. Далее процесс синтеза идет за счет собственного внутреннего тепловыделения в результате сильноэкзотермической реакции синтеза, т.е. за счет саморазогрева. Энергия здесь не потребляется извне, а наоборот выделяется внутри.

2) для метода СВС характерно простое и малогабаритное оборудование. Для реализации процесса СВС нет необходимости в длительном высокотемпературном внешнем нагреве, в громоздких печах с системами нагрева, теплозащиты и терморегуляции. Саморазогрев порошка при СВС позволяет проводить процесс в простых малогабаритных реакторах, а не в печах.

3) методу СВС присуща высокая производительность. В результате саморазогрева при горении достигаются очень высокие температуры, значительно превышающие температуры нагрева в процессах порошковой металлургии, поэтому скорость реакции синтеза значительно выше. По массе порошка распространяется волна синтеза, в виде волны горения, со скоростью от нескольких мм/с до десятка см/с. Длительность синтеза занимает в реакторе СВС времена от нескольких секунд до нескольких минут, в то время как при

печном синтезе эти времена составляют от нескольких десятков минут до нескольких часов.

4) метод СВС отличается высокой чистотой продуктов и экологической безопасностью. Это также связано с очень высокими температурами синтеза по сравнению с печным синтезом. При таких высоких температурах вредные примеси разлагаются и испаряются из продукта, обеспечивая его повышенную чистоту и экологическую безопасность процесса СВС.

5) метод СВС дает широкую гамму материалов: порошки, пористые материалы, беспористые компактные, литые, композиционные, наплавки и покрытия.

Это достигается изменением состава исходных порошков и условий их сжигания. Изменяя их, в первую очередь, температуру горения и давление, мы можем получить самые разные продукты синтеза в самом разном виде. В результате метод СВС обладает большой гибкостью, позволяя получать практически на одном и том же оборудовании самую разнообразную продукцию.

6) продукты СВС находят практическое применение во многих отраслях промышленности:

машиностроение: абразивы, твердые сплавы, инструментальные материалы;

металлургия: огнеупоры, ферросплавы;

электротехника и электроника: нагревательные элементы, ферриты, сверхпроводники, высокотеплопроводные керамики и клеи – герметики, электропроводные твердые смазки;

химическая промышленность: катализаторы;

медицина: материалы с памятью формы и т.д.

Главный недостаток СВС – требование высокой экзотермичности реакции взаимодействия исходных порошковых реагентов, чтобы реакция синтеза продуктов прошла в виде явления горения, чтобы исходный порошок можно было поджечь. Однако достоинства процесса СВС значительно перевешивают его недостатки, и этот новый перспективный процесс привлекает большое внимание, как ученых, так и производителей [7].

Необычные условия СВС, характеризующиеся высокими температурами в конденсированной фазе (до 5000К), кратковременностью (1секунда и менее), высокой скоростью внутреннего саморазогрева (до 1 млн К/с), резкими градиентами температур и др., обеспечивают получение новых материалов, часто с новыми свойствами, отличающихся от аналогичных материалов, полученных другими способами. К настоящему времени методом СВС синтезировано более тысячи веществ и материалов, создан ряд производств на его основе.

СВС как новый способ синтеза тугоплавких соединений был изобретен, когда для моделирования безгазового горения, при котором исходные твердые реагенты полностью превращаются в твердые продукты, была выбрана смесь

порошков титана и бора. При поджигании этой смеси была реализована в форме горения высокоэкзотермическая реакция:



$$Q = 4250 \text{ Дж/кг}, \quad T_{ad} = 3193\text{К}.$$

В первых же экспериментах исследователи обратили внимание на продукт горения TiB_2 – он сохранял первоначальную форму образца исходной смеси, был подплавленным и очень твердым, резал стекло. Исследователи поняли, что имеют дело с синтезом в волне горения ценного тугоплавкого продукта и назвали процесс «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез» или сокращенно, СВС.

1.2 Технологические типы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Порошковая технология СВС предназначена для получения и обработки различного рода материалов и изделий на основе использования процессов горения порошкообразных реагентов. Общая схема технологии СВС представлена на рисунке 1 и включает в себя такие основные технологические стадии как приготовление шихты из порошкообразных реагентов, проведение собственно процесса СВС (сжигание шихты) и переработку продуктов горения. Там же приведены конкретные технологические операции на каждой основной стадии технологии СВС.

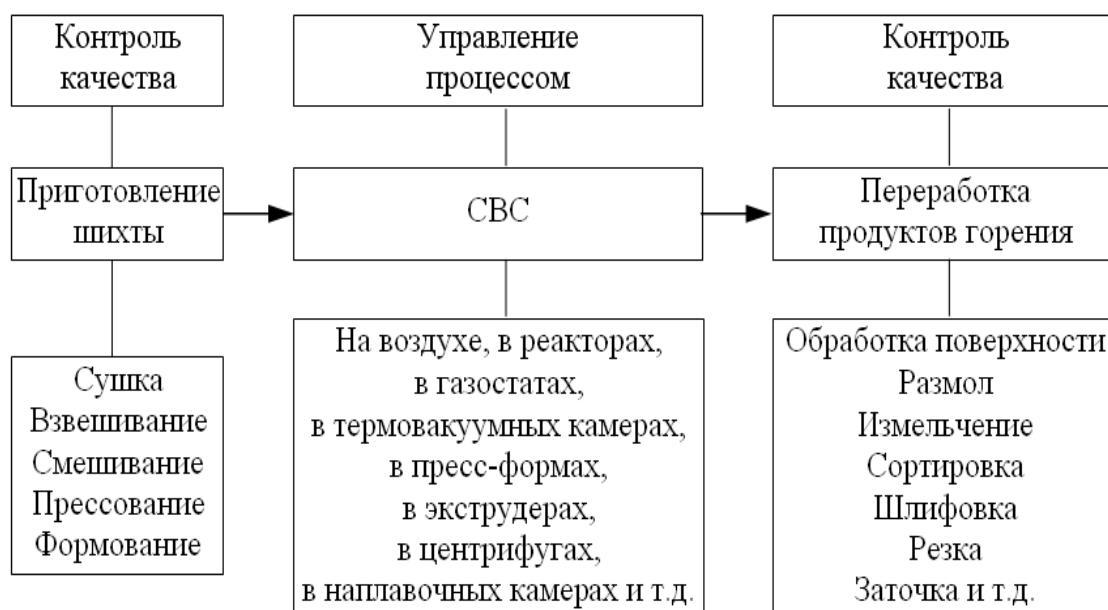


Рисунок 1 – Технологическая схема процесса СВС

В настоящее время разработано около 100 технологических разновидностей СВС, объединенных согласно классификации А.Г. Мержанова в 6 технологических типов:

ТТ – 1 : СВС–технология порошков;

ТТ – 2 : СВС–спекание;

ТТ – 3 : силовое СВС–компактирование;

ТТ – 4 : СВС–металлургия или СВС–технология высокотемпературных расплавов;

ТТ – 5 : СВС–сварка;

ТТ – 6 : газотранспортная СВС–технология.

ТТ –1 . Реакторная технология СВС–порошков. Горение проводят в реакторах (вакуумных, открытых, с газом под давлением). Обычно при этом образуются продукты горения в виде пористых спеков, форма которых не имеет значения. Эти спеки затем подвергают механической или химико–термической обработке с целью измельчения получения порошков различного назначения (тугоплавких соединений, металлических, композиционных).

ТТ – 2. СВС–спекание. Шихта для СВС формируется в виде конечного изделия заданной формы. Горение организуется таким образом, чтобы образующийся спек продуктов горения сохранял форму и размеры шихтовой заготовки. В итоге продукт горения с пористостью обычно 5–50% представляет собой готовое спеченное изделие: пористое (фильтр, носитель катализаторов, заготовка для пропитки), огнеупорное или высокоплотное керамическое. Виды технологии различаются установками для проведения СВС–спекания: в термовакуумных камерах, на открытом воздухе и в специальных СВС–газостатах.

ТТ – 3. Силовое СВС–компактирование. Не успевший остыть пористый продукт горения подвергается уплотнению до беспористого состояния. При этом может быть организовано формообразование. Виды технологии различаются способами уплотнения: одноосное прессование, всестороннее сжатие, экструзия, прокатка, действие взрыва. Наибольшее развитие получило для изготовления изделий из твердых сплавов: режущих пластин, фильер, штампов, валков, электродов, мишеней для распыления и т.д.

ТТ – 4. СВС–металлургия (или СВС–технология высокотемпературных расплавов). Используется высококалорийная шихта (главным образом, алюминотермического типа), позволяющая получать продукты горения в виде высокотемпературного расплава, который может быть использован для реализации металлургических литейных процессов: кристаллизации слитка, получения отливки в форме наплавки, центробежного литья труб и других изделий из тугоплавких соединений, твердых сплавов, оксидных и композиционных материалов. Эти процессы и определяют соответствующие виды СВС–технологии высокотемпературных расплавов.

ТТ – 5. СВС–сварка. СВС–процесс осуществляется в зазоре между свариваемыми деталями, причем продукты горения являются сварочным материалом, а сам процесс горения – источником высоких температур,

необходимых для сварки. Получение качественной сварки часто требует вводить в шихту дополнительную энергию извне, вид которой и определяет вид СВС-сварки (если в виде джоулевого тепла, то СВС-электросварка). Позволяет сваривать детали из самых тугоплавких материалов.

ТТ – 6. Газотранспортная СВС-технология. Используется для нанесения тонких (5–150 мкм) защитных покрытий на детали, чаще всего износо- и коррозионностойких покрытий на режущие пластины, фильеры, кондукторные втулки и другие малогабаритные детали. Обрабатываемые детали и газотранспортный агент (йод) вводятся в порошковую шихту. В ходе прохождения волны горения по шихте реализуется газотранспортный процесс, и детали покрываются тонким слоем конечного продукта газотранспортных химических реакций. Существуют реакторные и открытые виды технологий газотранспортных СВС-покрытий [8].

1.3 Направления дальнейшего развития теории фильтрационного горения

В настоящее время наиболее полно разработана теория одномерных режимов распространения волн фильтрационного горения, что объясняется более простой математической постановкой задач и возможностью построения приближенных аналитических решений. Практически все одномерные задачи для открытых систем были решены для случая низких начальных давлений газа для высоких давлений известны только отдельные примеры численных расчетов. Первые эксперименты по СВС выполнялись в бомбах постоянного давления при сравнительно невысоких начальных давлениях, и теоретические исследования были направлены на их описание.

Это связано с трудностями методического характера: для режимов естественной фильтрации, при низких давлениях, допускается дальнейшее математическое упрощение модели (в уравнении сохранения массы газа пренебрегается нестационарным членом, ответственным за начальное содержание газа в порах). При высоких давлениях окислителя необходимо рассматривать полное нестационарное уравнение. Для режимов вынужденной фильтрации упрощения связаны с тем, что не нужно привлекать закон Дарси и уравнение состояния газа, поскольку массовый поток газа на входе считается заданным. Обобщение решений на случай высоких давлений представляет, по-видимому, больший интерес для режимов естественной фильтрации, поскольку при вынужденной фильтрации в самой идеи организации процесса изначально заложен иной принцип подвода окислителя к фронту горения. Принципиальных трудностей при таком обобщении одномерных решений не наблюдается.

Прежде всего, это позволит глубже понять механизм синтеза материалов в газостатах высокого давления. Основные направления дальнейшего развития теории фильтрационного горения будут, по-видимому, связаны с исследованиями нестационарных многомерных режимов горения и с анализом моделей, учитывающих структурные изменения среды в ходе синтеза. Среди

многомерных режимов наибольший интерес представляют режимы, возникающие в области потери устойчивости плоского фронта горения (различного вида установившиеся многомерные автоколебательные и искривленные фронты), и определение области их существования [9].

В первую очередь это относится к моделированию спинового режима горения, который впервые экспериментально был обнаружен именно на системе твердое – газ. Последние успехи в численных расчетах трехмерной безгазовой модели позволяют надеяться на появление в будущем результатов и для случая фильтрационного горения. Принципиальное отличие от безгазовой модели здесь обусловлено возможностью отсутствия реакции в центре образца в поверхностном режиме.

В принципе, спиновое горение возможно как в поверхностном, так и в послыйном режиме. Спиновое горение на фоне послыного режима, фактически, во многом аналогично спиновому режиму в безгазовой модели.

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

Трудности, возникающие при построении моделей горения с учетом структурных изменений, связаны со сложностью адекватного описания состояния реальной системы в процессе синтеза. Фазовые превращения, испарение, плавление твердых компонентов шихты, течение расплава, кристаллизация в условиях нестационарного тепломассообмена с одновременным протеканием химических превращений и изменением реологических характеристик среды, оказывающих обратное влияние на все вышеперечисленные явления, делают задачу чрезвычайно сложной.

Как правило, неизвестны реальные зависимости параметров тепломассообмена и реологических характеристик среды от переменных величин. Тем не менее, развитие этого направления является чрезвычайно интересным и перспективным, поскольку оно стимулируется насущными потребностями практики.

Формулировка и развитие теории фильтрационного горения непрерывно сопровождалось взаимообогащением и взаимопроникновением идей и методов различных научных школ, изучающих конкретные процессы. Без сомнения, эта тенденция сохранится и в дальнейшем, такова диалектика науки [10].

1.4 Перспективы развития и практического использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в металлургии

Процессы горения высокоэкзотермических смесей термитного типа под воздействием давления газа или центробежной силы позволяют получать

широкий спектр тугоплавких неорганических материалов, обладающих уникальными свойствами (высокие твердость, износостойкость, жаростойкость, электрофизические и каталитические характеристики и др.). Химическая схема превращения исходной смеси в конечные продукты представляет собой сочетание реакций, протекающих в классической металлургии (металлотермии) и элементном СВС, поэтому этот вариант синтеза получил название СВС – металлургия.

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

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

- 1) получение слитков тугоплавких неорганических соединений (карбидов, боридов, силицидов и оксидов металлов), твердых и жаропрочных (после дробления и измельчения слитков);
- 2) получение литых изделий, в том числе труб, из перечисленных выше материалов;
- 3) получение износостойких защитных покрытий на деталях машин и механизмов, а также осуществлять переработку промышленных отходов, легировать стали и сплавы цветных металлов, восстанавливать изношенные детали металлургического оборудования и т. д. Для решения этих задач созданы новые установки: радиальные и осевые центрифуги различных конструкций, специализированные реакторы различных конструкций и автоматизированная линия по наплавке СВС – покрытий.

Перспективы развития металлургического направления СВС.

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

Одним из перспективных технологических направлений является создание метода фильтрационной СВС – пропитки, сочетающего горение смесей термитного типа и селективную пропитку металлическими расплавами продуктов горения элементных систем. Этот метод позволит создавать изделия, в том числе и трубчатые, из твердых сплавов и композиционных материалов с уникальной структурой и свойствами. Большие возможности для создания

изделий из высокотемпературных полупроводниковых материалов, материалов с каталитическими свойствами и электродных материалов имеет развитие центробежного варианта СВС – металлургии. Наиболее перспективными продолжениями прошлых исследований являются развитие СВС – технологий нанесения износостойких покрытий на деталях машин и механизмов, подвергающихся интенсивному износу, переработка промышленных отходов, в том числе и радиоактивных, восстановление дефектных и изношенных деталей и др., а также создание космических технологий и проведение ремонтно-восстановительных работ в условиях открытого космоса.

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

Разработка технологических процессов и оборудования.

- 1) создание радиальных центробежных установок, создающих перегрузку более 1000 g;
- 2) создание осевых высокоточных центробежные установок для получения трубчатых изделий;
- 3) создание опытных высокопроизводительных установок для процессов СВС-металлургии и СВС-переработки промышленных отходов;
- 4) использование СВС-составов термитного типа для моделирования аварийных процессов в атомном реакторе;
- 5) создание космической СВС-металлургии [11].

1.5 Процесс горения протекающий при самораспространяющемся высокотемпературным синтезе. Факторы, определяющие режим обжига изделий

Цикл обжига керамических изделий состоит из периодов нагревания, выдержки в области максимальных температур и охлаждения.

Конечная температура обжига и продолжительность выдержки обуславливается комплексом требований к свойствам изделия. Как показано выше, скорость процессов спекания в обжиге сильно возрастает с температурой. Чаще всего главное требование к выдержке заключается именно в достижении определенной степени спекания. Однако в иных случаях требуемая температура и продолжительность выдержки определяются необходимостью завершения химических реакций или фазовых превращений. Так, например, при обжиге диоксидных огнеупоров степень завершенности процесса характеризуется по превращению низкотемпературной модификации кремнезема (кварца) в высокотемпературные (тридимит и кристобалит).

В некоторых случаях, возможно, значительно варьировать соотношение температуры и продолжительности выдержки, получая, в конечном счете аналогичный результат. Задаваемая температура обжига изделий из одной и той же массы может меняться в пределах 100° и даже более. Так как для завершения спекания температура обжига является более действенным фактором, чем время выдержки, то снижение температуры обжига в допустимых пределах требует очень значительного удлинения выдержки, например с 0,25 - 0,5 до 5-8 ч. и более. С технико-экономической точки зрения (расход топлива, производительность печей) более рационален относительно короткий обжиг при более высоких температурах.

Однако известная «взаимозаменяемость» двух факторов – температуры и времени выдержки – не является общим правилом, а относится лишь к тем системам, в которых изменение температуры влияет преимущественно на кинетику спекания и рекристаллизации, но существенно не смещает фазового равновесия и состава отдельных фаз. Так, варьирование температуры одновременно с продолжительностью выдержки допустимо при твердофазном спекании однокомпонентных систем. Существенные изменения температуры обжига возможны и при жидкостном спекании и в тех случаях, когда содержание расплава и его вязкость относительно мало меняются с температурой (например, алюмосиликатные огнеупоры и другие изделия на основе огнеупорных глин и каолинов).

Допустимый интервал температур обжига становится незначительным при жидкостном спекании тех систем, в которых равновесное содержание расплава или его вязкость резко меняются с температурой. Например, для некоторых видов технической керамики на основе силикатов и алюмосиликатов магния (стеатитовая, форстеритовая, кордиеритовая керамика) интервал допустимых температур обжига не превышает $10-20^{\circ}\text{C}$. Для того чтобы избежать пережога (деформация, оплавление, вспучивание), в подобных случаях предпочитают увеличивать продолжительность выдержки, задавая температуру у нижней границы допустимого интервала. При обжиге таких материалов предъявляются весьма жесткие требования к однородности температурного поля в печном пространстве [12].

Режим выдержки выбирают с учетом не только физико-химической характеристики материала, но и в зависимости от формы и размеров изделий. Роль этого фактора определяется тем, что продолжительность выравнивания температуры в теле изделия пропорциональна квадрату его толщины, т. е. наименьшего линейного размера по сечению. При обжиге массивных изделий продолжительность выдержки приходится значительно увеличивать с учетом времени внутреннего выравнивания температур. При обжиге в периодических печах требуемая продолжительность выдержки может зависеть от условий выравнивания температуры в объеме печи.

Период нагревания является весьма сложной стадией обжига. Основная задача заключается в том, чтобы нагреть изделие до требуемой максимальной

температуры, избежав при этом его разрушения (повреждения). Опасность разрушения изделий вызывается в основном объемными изменениями при нагревании и в ряде случаев интенсивными процессами массообмена.

Как правило, скорость повышения температуры на отдельных интервалах периода нагревания может лимитироваться следующими процессами и факторами

а) удаление остатков воды, сохранившихся в сырце после сушки, не связано с объемными изменениями, но при большой скорости нагревания оно приводит к увеличению давления пара во внутренних областях обжигаемого тела. Если объем нагреваемого тела велик, а его газопроницаемость сравнительно мала (вследствие строения исходного компонента), то давление может настолько увеличиться, что оно приведет к мгновенному распаду всего изделия на отдельные разлетающиеся части. В других случаях могут отрываться отдельные участки изделия. Опасность данного явления может лимитировать скорость повышения температуры в начальной стадии обжига примерно до 200 – 300. При обжиге мелких тонкостенных изделий и хорошо высушенных массивных изделий данное явление не лимитирует скорости повышения температуры;

б) выделение химически связанной воды и иных летучих продуктов разложения сырьевых компонентов при соответствующих температурах может вызывать те же явления, что и быстрый нагрев недосушенного сырца. Однако дегидратация глинистых минералов и другие аналогичные процессы растянуты, в отличие от процесса испарения свободной воды, в большем температурном интервале и обычно не вызывают опасности «взрывного» разрушения. Если же при быстром нагреве эти процессы, а также выгорание остатков органического вещества (введенной связки или природных примесей в сырье) не успевают завершиться до того, как наступит интенсивное спекание материала, то выделение газообразных веществ в системе закрытых пор ведет к его вздутию. Таким образом, химические процессы, связанные с газообразованием, лимитируют скорость нагревания в интервале температур непосредственно перед интенсивным спеканием;

в) механические напряжения, возникающие в нагреваемом теле вследствие его термического расширения, непосредственно зависят от скорости повышения температуры. Перепад температур обуславливает сжатое состояние наружных и растянутое – внутренних слоев тела. Максимально допустимый перепад, при превышении которого в теле появляются трещины, зависит от коэффициента расширения, механической прочности и модуля упругости. В процессе нагревания величина допустимого перепада (Δt_{don}) меняется вместе с изменением указанных физических характеристик. Для отдельных периодов обжига Δt_{don} может быть найдена расчетом или экспериментально. Тогда допустимую скорость нагревания (θ_{don}) можно выразить приближенной формулой:

$$\vartheta_{don} = \frac{\Delta t_{don}}{A \delta^2} \quad (4)$$

где: a – коэффициент температуропроводности в $\text{м}^2/\text{ч}$;

δ – приведенная толщина тела (М) равная отношению его объема к активной поверхности (т. е. поверхности, участвующей во внешнем теплообмене) в м;

A – коэффициент, учитывающий форму тела (для бесконечной пластины A имеет максимальное значение 0,5)

Допустимая скорость нагрева значительно снижается при эндотермических процессах (особенно при дегидратации глинистых минералов), так как расход тепла на эти процессы увеличивает фактические перепады температур в изделии;

г) механические напряжения, возникающие вследствие усадки при спекании, имеют обратный знак по отношению к напряжениям от термического расширения. Для спекающихся керамических масс величина линейной усадки составляет не менее 10–15%, что в 10–20 раз превышает общую величину термического расширения до начала спекания. Температурный интервал процесса уплотнения, составляющий обычно до 300 – 400 °С, меньше, чем интервал расширения перед началом усадки (порядка 1000 °С и более). Следовательно, объемные изменения при спекании происходят гораздо интенсивнее, чем на участке расширения, что вызывает опасность появления трещин и других дефектов. Величина допустимых перепадов температуры (Δt_{don}) в изделии при этом значительно снижается, несмотря на то, что в период спекания многие материалы уже характеризуются существенной пластичностью.

В период спекания материала все его механические и теплофизические характеристики значительно меняются в зависимости от температуры и времени ее воздействия.

Чтобы избежать образования трещин и деформаций (коробления) спекающихся изделий в процессе усадки, применяют помимо замедленного повышения температуры особые способы садки изделий в обжиг. Их устанавливают на подставки из той же массы («бомзы») или на подсыпку из неспекающегося порошка. Это предотвращает задержку усадки силами внешнего трения и соответствующие дополнительные напряжения на отдельных участках.

Следует отметить, что изделия из неспекающихся масс с небольшой усадкой (до 2–4%), как правило, не требуют замедления повышения температуры на последней стадии периода нагревания или других специальных условий.

Помимо рассмотренных факторов на допустимую скорость нагревания некоторых видов керамики могут влиять химические реакции или фазовые превращения, которые должны быть завершены в определенные температурные интервалы обжига. Если эти реакции связаны с окислительно-восстановительными процессами, то необходимо согласованное регулирование температуры и газовой среды обжига.

Период охлаждения для ряда керамических материалов не сопровождается существенными физико-химическими процессами, если не считать нормального термического сжатия. При этом в теле охлаждаемого изделия возникают временные термические напряжения, обратные по знаку напряжениям, обусловленным расширением при нагревании.

В изделиях, полученных жидкостным спеканием, при охлаждении наблюдаются процессы затвердевания жидкой фазы с переходом в стекловидное состояние, что особенно характерно для расплавов с высоким содержанием SiO_2 . В иных случаях возможна частичная или даже почти полная кристаллизация расплава с выделением одной или нескольких твердых фаз. Процесс кристаллизации при охлаждении зависят от различных условий: они могут быть увеличены при медленном снижении температуры на участке кристаллизации. В период до завершения затвердевания или кристаллизации расплава, его присутствие обуславливает способность материала к пластической деформации, что ведет к релаксации термических напряжений и увеличивает допустимую скорость снижения температуры. Поэтому наибольшая опасность образования трещин охлаждения («холодных трещин») наблюдается в области сравнительно низких температур после перехода керамики в хрупкое состояние. В этот период следует избегать резкого снижения температуры печного пространства или действия на изделия отдельных струй холодного воздуха [13].

Общая требуемая продолжительность периода охлаждения для большинства материалов меньше, чем необходимая длительность периода нагревания. Лишь в некоторых случаях, (как, например, в производстве динасовых огнеупоров), когда в охлаждаемых изделиях присутствуют фазы, способные к полиморфным превращениям с большими объемными изменениями, требуемая длительность охлаждения в области низких температур оказывается больше, чем соответствующая длительность нагревания. Следует отметить, что помимо временных напряжений, обусловленных перепадом температур между теплоотдающей поверхностью и внутренними зонами изделия, при охлаждении керамических материалов могут возникать значительные и к тому же остаточные «напряжения на микроучастках». Это напряжение обусловлено в первую очередь разницей в коэффициенте расширения между отдельными кристаллическими фазами или между кристаллами и стеклофазой. Однако они могут появляться и в однофазных материалах вследствие анизотропии термического расширения кристаллов, беспорядочно ориентированных в поликристаллическом теле.

Напряжения на микроучастках не вызывают разрушения охлаждаемого изделия или образования в нем видимых трещин.

1.6 Фактическая длительность обжига

Фактическая длительность обжига различных типов керамических изделий в промышленных печах почти всегда намного превышает минимальную продолжительность, требуемую для получения бездефектной продукции. В некоторых случаях разница между допустимыми и применяемыми режимами обжига достигает одного порядка и более. Основные причины такого положения заключаются в следующем:

1) недостаточная изученность многих процессов обжига обуславливает выбор скоростей повышения и снижения температуры заведомо с большим резервом;

2) неравномерность распределения температуры в промышленных печах вызывает необходимое снижение скорости нагрева и охлаждения для того, чтобы даже температурные кривые, различающиеся в отдельных частях печи, были допустимыми для изделий;

3) в случае обжига в периодических печах скорость повышения и снижения температуры (особенно в конце охлаждения) лимитируется инерционностью печей;

4) в случае обжига изделий в пламенных туннельных печах точное регулирование температуры на отдельных участках длины является затруднительным, так как изменение температуры потоков газа (охлаждающего воздуха и нагревающих продуктов горения) обуславливается процессами теплообмена, а также гидравлическими условиями (подсосы холодного воздуха при разрежении и утечки газов при подпоре). Указанные теплотехнические факторы ограничивают возможность создания в туннельной печи режима, близкого к оптимальному, хотя цикл обжига все же может быть сокращен по сравнению с инерционной периодической печью;

5) равномерный и быстрый прогрев изделий затруднен в связи с принятыми способами их садки в печь. Многорядная садка изделий друг на друга неизбежно снижает их активную, т. е. обогреваемую и охлаждаемую, внешнюю поверхность.

В настоящее время исследователи ведут работы по сокращению продолжительности обжига изделий. Решению этой задачи способствуют: подбор составов масс с уменьшенными объемными изменениями в обжиге, более глубокое изучение процессов обжига, усовершенствование конструкции печей, автоматизация управления обжигом, разработка рациональных способов садки, устранение вспомогательного огнеприпаса или уменьшение его доли в объеме широкие возможности управления газовой средой обжига[14].

1.7 Термодинамика горения

Термодинамические расчеты предназначены, в первую очередь, для расчета температуры горения в адиабатических условиях, когда отсутствуют теплотери и температура горения T_z обозначается так T_{ad} , т.е. $T_z = T_{ad}$. Простейшие расчеты ведут по формуле:

$$T_{ad} = T_0 + \frac{Q}{c} \quad (5)$$

где: T_0 – начальная температура исходной смеси реагентов (шихты),

$\frac{Q}{c}$ – тепловыделение химической реакции,

– теплоемкость продуктов реакции, усредненная по температурному диапазону $T_0 - T_{ad}$.

1.7.1 Учет фазовых переходов

Более точные и сложные расчеты ведут при учете фазовых переходов и зависимости теплоемкости продуктов от температуры $c(T)$. Основным условием для определения T_{ad} является равенство энтальпий исходных реагентов при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре T_{ad} :

$$\sum \Delta H_R^0(T_0) = \sum \Delta H_P^0(T_{ad}) \quad (6)$$

В простейшем случае образования одного продукта из элементов (например, TiC при взаимодействии Ti с C в стехиометрической смеси: $Ti + C = TiC$), когда:

$$\sum \Delta H_R^0(T_0) = 0, \quad (7)$$

$$\Delta H_P^0(T_{ad}) = \Delta H_P^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT, \quad (8)$$

выражение для определения T_{ad} имеет вид

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT = (-\Delta H_P^0 \sum_{i=0}^n L_{\phi,i}) - \mu_{\phi} L_{\phi}, \quad (9)$$

$$\Delta H_P^0(T_0)$$

где: $\Delta H_P^0(T_0)$ – теплота образования продукта при T_0 ;

$i = 1, 2, 3 \dots n$ – число фазовых переходов в интервале $T_0 < T < T_{ad}$;

$L_{\phi,i}$ – теплота фазовых переходов в продукте при температурах фазовых переходов $T_{\phi,i} < T_{ad}$; L_{ϕ} и μ_{ϕ} соответственно теплота фазового перехода и доля более высокотемпературной фазы (обычно жидкой или газовой) в продукте горения при $T_{\phi} = T_{ad}$. Если $T_{\phi} > T_{ad}$, то $\mu_{\phi} = 0$; если $T_{\phi} = T_{ad}$, то $0 < \mu_{\phi} < 1$.

На рисунке 2 изображена диаграмма, иллюстрирующая приведенную схему расчета T_{ad} для случая двух фазовых переходов в продукте при $T_{\phi} < T_{ad}$ и третьем фазовом переходе, температура которого T_{ϕ} совпадает с T_{ad} .

В случае, когда фазовый переход выше температуры горения ($T_{\phi} > T_{ad}$), то выражение (1.3) переходит в (1.1),

$$Q = -\Delta H_P^0(T_0) - \sum_{i=0}^n L_{\phi}^{(i)} \quad (10)$$

$$\bar{c} = \frac{I}{T_{ad} - T_0} \int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT \quad (11)$$

Долю высокотемпературной фазы для случая $T_{\phi} = T_{ad}$ можно определить по формуле:

$$\mu_{\phi} = \frac{Q - \bar{c}(T_{\phi} - T_0)}{L_{\phi}} \quad (12)$$

При образовании не одного, а нескольких продуктов в процессе СВС, схема расчета T_{ad} остается такой же, но несколько усложняется.

Горение начинается со стадии зажигания СВС – системы на торцевой поверхности образца, к которой интенсивно подводится тепло от внешнего источника, например, от раскаленной вольфрамовой спирали. Это тепло достаточно быстро прогревает поверхностный слой образца и возбуждает в нем сильноэзотермическую реакцию СВС (инициирует горение). Вблизи поверхности формируется фронт горения, который начинает самопроизвольно распространяться вдоль образца. Внешний подвод тепла при этом становится ненужным.

Процесс зажигания характеризуется временем задержки зажигания t_3 , после которого внешний подвод тепла становится ненужным, температурой поверхности T_3 в момент зажигания t_3 , тепловым потоком q_3 от внешнего источника и энергией зажигания Q_3 , поглощенной поверхностным слоем от внешнего источника за время t_3 . В таблице 1 приведены типичные параметры зажигания смеси порошков титана и сажи источником излучения (ксеноновой лампой или лазером) при различных значениях постоянного теплового потока q_3 .

Таблица 1 – Параметры зажигания для смеси Ti +C

q_3 , Вт/см ²	T_3 , K	t_3 , с	Q_3 , Дж/см ²
104	1470	1,35	141
146	1400	0,70	102
251	1330	0,15	37,6

Видно, что с увеличением q_3 величины T_3 , t_3 и Q_3 уменьшаются, т.е. выгоднее производить зажигание более мощным источником.

В целом СВС – системы относятся к категории труднозажигаемых, так как энергия зажигания Q_3 для них на 1 – 3 порядка выше, чем у взрывчатых веществ, порохов и твердых ракетных топлив при одинаковых значениях q_3 .

В качестве источников зажигания СВС – систем используются:
 накалинные тела (например, электрическая спираль);
 электродуговой разряд;
 поток лучистой энергии (излучение от разряда ксеноновой лампы или лазера);
 волна горения вспомогательного состава;
 активные химические агенты (гипергольное зажигание) [15].

1.7.3 Закономерности стационарного распространения горения

После инициирования в поверхностном слое и некоторого переходного периода устанавливается определенный режим распространения реакции СВС по образцу. Чаще всего он фотографируется на пленку, движущуюся перпендикулярно оси образца. После проявления фотопленки скорость горения определяется по углу наклона границы свечения, т.е. границы между темной и светлой зонами на фоторегистрограмме. В большинстве случаев наблюдается

стационарный режим горения с постоянной линейной скоростью перемещения фронта горения, когда граница свечения на фоторегистрограмме представляет собой прямую линию рисунок 3.

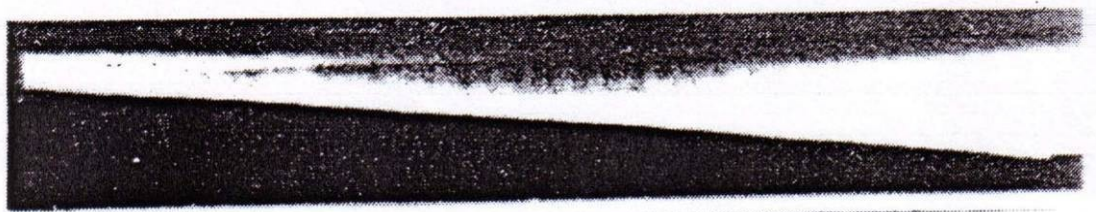


Рисунок 3 – Фоторегистрограмма стационарного горения

Скорость горения зависит от многих факторов: состава и структуры СВС шихты, размера и начальной температуры образца, давления окружающего газа и т.д. Такие зависимости изучены для большого числа разнообразных СВС – систем. На рисунке 3 они представлены в обобщенном виде для перемешанных систем с нелетучими компонентами: металл – неметалл (Bi, C, Si), металл – металл. Продукты горения этих систем являются полностью конденсированными, без газовых продуктов, поэтому они называются СВС – системами безгазового горения.

Поясним зависимости, представленные на рисунке 3:

а) Скорость горения уменьшается с ростом размера частиц металлического реагента (r). Минимальный размер частиц металлов составляет 1–5 мкм, максимальный может достигать до 1 мм, но обычно он находится в пределах 5 – 150 мкм. Изменяя размер частиц, можно изменить скорость горения до 7 раз.

б) Зависимость скорости горения от мольного соотношения реагентов α и относительной плотности образца Δ имеет подобный характер – это кривая с максимумом. Максимум на кривой $U(\alpha)$ обычно соответствует стехиометрическому соотношению реагентов, например, $\alpha_{opt} = 1$ для смеси Ti+C, при котором наблюдается максимальный тепловой эффект реакции. И скорость горения уменьшается при отклонении соотношения реагентов в ту или другую сторону от стехиометрического. При предельных значениях α порядка 0,25 и 4 она может уменьшиться в 25 раз. При этих значениях α наступает предел горения, так как при $\alpha < 0,25$ и $\alpha > 4$ горение становится невозможным. СВС – системы при таких α не горят, их невозможно зажечь [16].

Существует также оптимальное значение относительной плотности шихты Δ_{opt} , при которой скорость горения максимальна. Обычно $\Delta_{opt} = 0,35 – 0,65$. Например, для смеси Ti+C значение $\Delta_{opt} = 0,6$, т.е. здесь скорость горения максимальна при плотности смеси порошков, составляющей 60% от максимально возможной теоретической плотности. Горение СВС – систем возможно в пределах $\Delta = 0,1 – 0,9$. Скорость горения в этих пределах плотности может изменяться в 5,5 раз. Образцы с большой плотностью $\Delta > 0,9$ не горят (явление «перепрессовки» образцов).

в) Скорость горения зависит от диаметра образца d , если он меньше некоторого значения d^* . Эта зависимость объясняется возрастанием теплопотерь из зоны горения через боковую поверхность образца при уменьшении диаметра образца. При очень малых $d < d_{кр}$ эти теплопотери становятся так велики, что горение становится невозможным. При $d > d^*$ теплопотери перестают сказываться на скорости горения. Критическое значение $d_{кр}$ для различных СВС – систем находится в диапазоне 0,5 – 10 мм. Минимальная скорость горения при $d = d_{кр}$ может быть в 1,6 раза меньше скорости горения при $d > d^*$. Величина d^* находится в пределах 10–20 мм.

г) Скорость горения может возрасти до 5 раз, если образец предварительно подогреть до начальной температуры $T_0 = 320 - 800\text{K}$. Это связано с соответствующим возрастанием температуры горения, когда скорость реакций СВС значительно увеличивается, и скорость их распространения тоже увеличивается.

д) При разбавлении СВС – шихты конечным продуктом или другим инертным разбавителем температура горения уменьшается, а вместе с ней уменьшается и скорость горения. При степени разбавления 0,6, когда разбавитель составляет 60% от массы образца, скорость горения может уменьшиться в 10 раз. При больших степенях разбавления наступает предел горения.

е) Обычно величина скорости горения не зависит от давления инертного газа для безгазовых СВС – систем. Независимость скорости горения от давления как раз и свидетельствует о безгазовом механизме горения. В случае систем с летучим компонентом (S, Se, P), а также для гибридных систем с участием N_2 и H_2 скорость горения существенно зависит от давления газовой фазы. Эта зависимость будет обсуждаться позже, при рассмотрении фильтрационного горения.

При рассмотрении зависимостей скоростей горения от различных параметров, можно констатировать, что интервал изменения скоростей горения для разных СВС – систем составляет 2 порядка: от 0,1 см/с для медленногорящих систем (смеси Ta, Nb, Mo с В и С) до 10–20 см/с для быстрогорящих систем (смеси Ti и Zr с В и С).

Фронт продолжает распространяться, но с изменяющейся во времени скоростью, при этом его отдельные точки могут перемещаться с разными скоростями в разные стороны. Вызвать неустойчивое распространение фронта можно путем введения в шихту достаточно большого количества инертной добавки. К гашению приводит действие факторов, уменьшающих теплосодержание системы, затрудняющих взаимодействие компонентов, увеличивающих теплообмен с окружающей средой.

При изучении СВС обнаружено три режима неустойчивого горения: автоколебания фронта горения, спиновые волны, хаотическое распространение очагов горения (хаос).

При автоколебательном режиме фронт горения остается плоским, но мгновенная скорость распространения фронта колеблется вблизи некоторого

среднего значения. На фоторегистрограмме видны «зубчики» на прямой фронта свечения (рисунок 4). Процесс выглядит как чередование вспышек и депрессий.

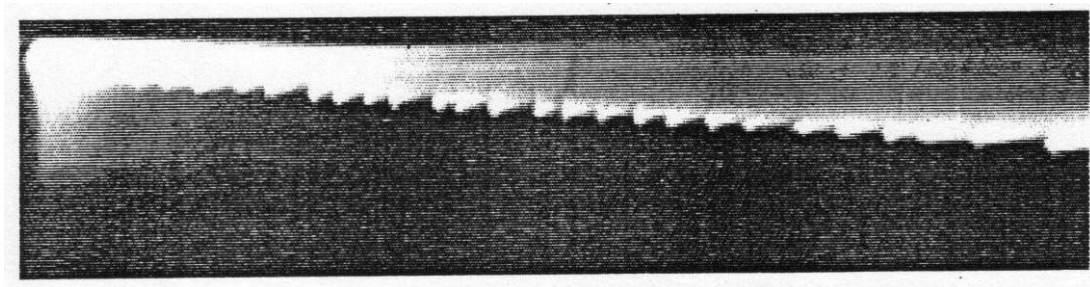


Рисунок 4 – Автоколебательный режим горения

При спиновом режиме горения поверхность фронта горения теряет устойчивость, и плоский фронт распадается. Реакция локализуется в очаге, который движется в образце по спирали с постоянными во времени осевой и тангенциальной составляющими скорости. Этот режим лучше наблюдать с помощью не фотосъемки, а киносъемки. На кинокадрах видно, как очаг появляется с противоположной от наблюдателя стороны образца, перемещается поперек образца и исчезает. Такая картина повторяется, пока не сгорит весь образец.

При хаотическом режиме фронт горения полностью распадается. Образуется множество очагов горения, которые движутся в разных направлениях, с разной скоростью при горении царит пространственный и временной хаос.

1.7.4 Структура волны горения

В процессе СВС превращение исходных реагентов в продукты горения происходит в некоторой протяженной зоне по направлению распространения процесса, называемой волной горения. Температура в волне горения изменяется от начальной температуры T_0 до максимальной температуры горения T_z . Исследование структуры этой волны, измерение профилей температуры и концентраций веществ – исключительно важная задача, без решения которой невозможно понять детальный механизм СВС.

Температуру измеряют в одной, фиксированной точке образца, на которую набегающая волна горения. В эксперименте в этой точке регистрируют изменение температуры во времени, т.е. получают термограмму горения $T(t)$, которую пересчитывают в температурный профиль волны горения $T(x)$ заменой $t = x/U$, где t – время, x – линейная координата, U – линейная скорость горения. Микротермопарный метод позволяет регистрировать полный профиль температуры в волне, но он ограничен верхним пределом температуры 3000K. Оптико–спектральный метод измерений, наоборот, имеет нижний предел по

температуре, но позволяет регистрировать высокотемпературную часть профиля температуры и успешно применяется для систем с $T_z > 3000\text{K}$.

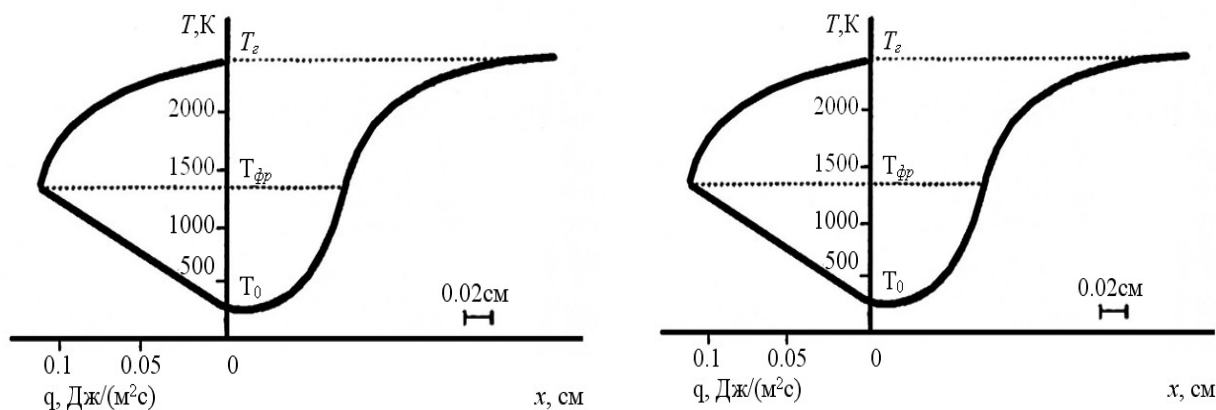


Рисунок 5 – Профиль температуры в волне горения системы $\text{Nb} + 2\text{B}$

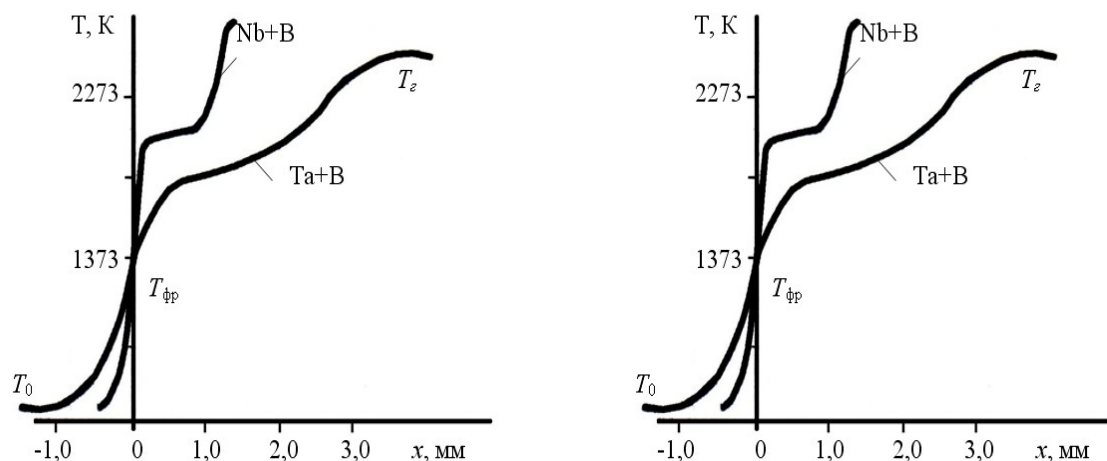


Рисунок 6 – Температурный профиль волны горения систем $\text{Nb} + \text{B}$, $\text{Ta} + \text{B}$

Анализ экспериментальных результатов показывает, что существует два типа профилей температуры в волне горения – простые и сложные. В простых профилях (рисунок 5) температура плавно меняется от начальной T_0 до конечной T_z . На сложных профилях (рисунок 6) имеются изломы, перегибы, горизонтальные (изотермические) площадки, которые дают характерные температурные точки на кривой $T(x)$. На рисунке 6 представлены профили с перегибом температурной кривой. Перегибы отражают стадийность химической реакции. На рисунке 5 представлен профиль с множеством изотермических (горизонтальных) участков, отражающих образование промежуточных продуктов и их плавление с соответствующими термическими эффектами.

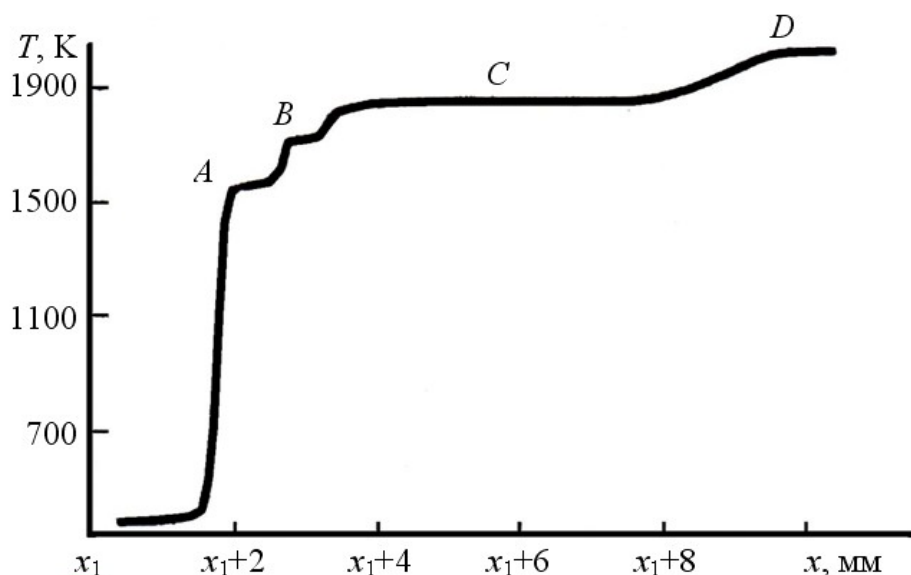


Рисунок 7 – Профиль температуры в волне горения системы $5\text{Ti} + 3\text{Si}$:

А, В – образование промежуточных продуктов Ti_3Si и Ti_5Si_4 , С – плавление промежуточного продукта, D – образование конечного продукта Ti_5Si_3

Обычно профили $T(x)$ дифференцируют по x и представляют также в координатах тепловой поток $q = -\lambda dT/dx$ и температура T (см. рисунок 7). Это позволяет определить такие важные характеристики волны горения как температуру фронта горения $T_{\text{фр}}$, ширину зоны прогрева (тепловую толщину) x_m , ширину зоны химической реакции x_p . Температура $T_{\text{фр}}$ (точка, соответствующая максимуму теплового потока) разделяют волну на две зоны: зону прогрева шириной x_m с температурным интервалом $T_0 - T_{\text{фр}}$ и зону реакции шириной x_p с температурным интервалом $T_{\text{фр}} - T_z$. В зоне прогрева тепловыделение реакции несущественно, температура растет за счет теплопроводности из зоны реакции, и зависимость $q(T)$ линейна. Эту зону называют также зоной Михельсона по имени русского ученого, впервые рассчитавшего теоретически профиль температуры $T(x)$ в зоне прогрева и ширину зоны прогрева $x_m = a/U$, где a – температуропроводность вещества. Из экспериментального профиля $T(x)$ ширину зоны прогрева или зоны Михельсона находят по соотношению:

$$\frac{T_{\text{мф}} - T(-x_m)}{T_{\text{мф}} - T_0} = \frac{1}{e} \quad (13)$$

как координату точки, в которой относительная температура уменьшается в e раз по сравнению с относительной температурой во фронте горения, где относительная температура равна 1. Полную ширину волны горения обозначают как L . Время нагрева шихты в зоне прогрева будет определяться

соотношением $t_m = x_m/U = a/U^2$, а время реакции соотношением $t_p = (L - x_m)/U$. Скорость нагревания веществам в волне горения рассчитывается по формуле $W = (T_z - T_0)/t_m$.

Кроме температурного профиля представляет большой интерес и профиль концентраций веществ в волне горения, который позволяет судить о химических и фазовых превращениях в волне горения. Для исследования концентрационного профиля используются два подхода:

локальный динамический рентгено–спектральный анализ;

закалка горящего образца с последующим послойным анализом продукта.

При первом подходе снимаются дифрактограммы через определенные промежутки времени из определенной точки поверхности плоского образца, на которую набегают волна горения. Обработка дифрактограмм позволяет построить кинетические кривые изменения фазового состава в волне горения и получить информацию о механизме химических и фазовых превращений в волне горения [17].

Для реализации второго подхода разработано несколько методов закалки горящего образца. В первых исследованиях СВС использовалось сбрасывание горящего (или сгоревшего) образца в жидкий аргон. Но скорость закалки в этом методе невелика (до 10^2 К/с). Впоследствии были разработаны более эффективные методы, обеспечившие скорости закалки $10^3 - 10^4$ К/с: горение в медном клине, закалка водяной струей, резкое уплотнение горячей шихты ударной волной. Исследуя продольные шлифы погашенных образцов, определяют химические и фазовые превращения веществ в волне горения.

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

Такие исследования показали, что в СВС – процессах структура волны горения более сложная, чем описанная выше классическая структура волны горения, состоящая только из двух зон: прогрева и реакции, разделенных фронтом горения с температурой $T_{фр}$. В СВС – системах за фронтом горения формируется несколько зон (рисунок 8). Непосредственно к фронту горения примыкает зона химического превращения III с основным выделением тепла. Именно эта зона основных реакций горения определяет скорость горения. Далее идут зона догорания III, а с побочными химическими реакциями, глубина химического превращения в которой может быть значительной. Важной особенностью СВС – процессов является наличие широкой зоны IV фазовых и структурных превращений в первичных продуктах горения, когда химические процессы уже завершены. Зона IV определяет структуру конечных продуктов и играет важную роль в формировании свойств синтезируемого материала. В зоне остывания продуктов V темп охлаждения может влиять на упорядочение структуры образовавшегося продукта. При медленном остывании происходит автоотжиг, и продукт получает равновесную структуру. При быстром остывании происходит закалка, и продукт остается с неравновесной структурой.

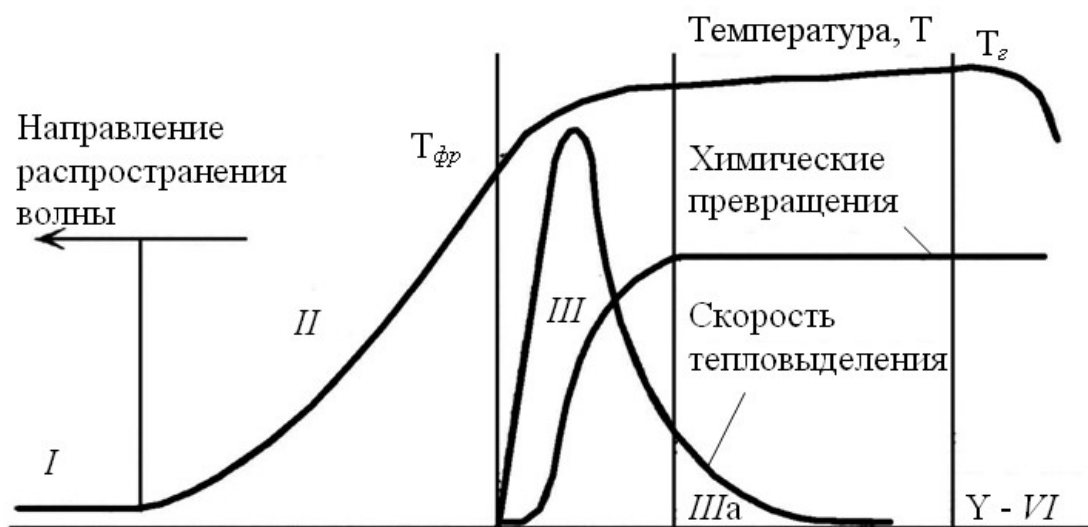


Рисунок 8 – Волновой комплекс в СВС – системе по пространственной координате вдоль стационарной волны горения:

I – исходные реагенты, II – волна горения, III – основная зона тепловыделения, IIIa – зона догорания, IV – образование фаз и структур в первичных продуктах, V – охлаждение продуктов, VI – конечные СВС – продукты

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

2 Методика проведения эксперимента

2.1 Полусухое прессование

Способ полусухого прессования заключается в следующем. В пресс-форму засыпают увлажненную порошкообразную массу, состоящую из смеси различных по величине и форме твердых частиц, находящихся друг с другом в слабом контакте, под действием собственной массы, капиллярных сил воды и клеящих веществ. Затем массу в пресс-форме сжимают верхним пуансоном с одной стороны (одностороннее давление) или с противоположных сторон двумя

пуансонами (двустороннее давление). Прессовое давление может воздействовать 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 пресс-формы, и цикл прессования заканчивается.

Выталкивание изделия происходит в сжатом состоянии или когда верхний пуансон 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.

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 пресс-формы). Поскольку при дальнейшей обработке материала (при сушке и обжиге) размеры спрессованных изделий обычно изменяются вследствие роста или усадки изделий, то размеры пресс-формы рассчитывают соответственно с этими изменениями. Данные для этих расчетов получают опытным путем. Для облегчения выталкивания изделий пресс-формы выполняют с небольшой (до 1 мм) конусностью в направлении выталкивания (технологическая конусность). В процессе прессования увеличиваются контактная поверхность между частицами и их сцепление, уменьшаются пористость, размер крупных пор и увеличивается общая удельная поверхность пор. При недостаточном давлении в грубозернистых массах образуются поры, заклинивания, своды [18].

Процессы технологии огнеупоров

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.

Из шамотных масс уже при давлении 2 МПа удаляется 85-95 % воздуха, однако дальнейшее удаление воздуха затруднено. При давлении даже ниже критического давление запрессованного воздуха доходит до 0,98-1,475 МПа, а при критическом давлении - до 9,8 МПа. Поэтому из массы целесообразно удалять воздух, что достигается применением паузы в конце прессования. При полусухом прессовании объем получаемого изделия обычно в 1,5-2,0 раза меньше объема свободно насыпанной массы.

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 содержания 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.

Давление $p_{\text{общ}}$, необходимое для получения при прессовании сырца определенной кажущейся плотности, складывается из следующих основных частей:

давления p_1 требуемого для уплотнения массы до заданной пористости изделия при равномерном распределении давления и при отсутствии потерь на трение частиц о стенки формы; потери давления p_2 на трение массы о стенки пресс-формы; избыточного давления вызываемого неодинаковым воздействием давления в отдельных участках на прессуемую массу вследствие неравномерности ее влажности, неоднородности зернового состава и различной загрузки пресс-форм.

$$p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 \quad (14)$$

Определить эти значения расчетным путем затруднительно. Давление $p_{\text{общ}}$ зависит от состава массы, ее зернистости, влажности, а также от формы и размеров изделий и определяется приближенно опытным путем.

При давлении прессования в интервале 10-200 МПа (до появления упругой отдачи сырца) зависимость между пористостью сырца и давлением прессования по Бережному выражается формулой:

$$\varepsilon = a - b \lg p \quad (15)$$

где: ε – истинная пористость;
 a, b – постоянные константы;
 p – давление прессования.

Постоянная a характеризует пористость массы перед прессованием и для всех масс ориентировочно составляет примерно 50 %. Постоянная b отражает способность масс к уплотнению, она зависит от состава и реологических свойств массы; во многих случаях при давлении около 100 МПа. Подставляя средние значения постоянных a и b в уравнение и принимая давление прессования 100 МПа, получаем значение пористости, характерное для полусухого прессования многих масс: $\varepsilon = 50 - 151g-100 = 20$ %. При более мелком зерновом составе повышаются значения обеих постоянных. Для получения сырца минимальной пористости при данном давлении находят

опытным путем такой состав массы и способ ее переработки, при которых значение отношения a/b будет наименьшим.

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.

Одинаковая кажущаяся плотность спрессованных изделий, т. е. пропрессовка, обуславливается в основном отношением h/R , а не только высотой изделия. Следовательно, во всех случаях высота прессуемых изделий может быть увеличена без всякого ущерба для пропрессовки, если одновременно площадь прессования возрастет в той же пропорции.

Практически допускается разница плотности сырца между верхом и низом в пределах 1-2 %.

Неравномерность пористости наблюдается и в горизонтальных сечениях сырца. Наибольшая плотность в верхних горизонтальных сечениях сырца получается у стенок пресс-формы; она уменьшается к центру. В нижних горизонтальных сечениях, наоборот, у стенок плотность меньше, чем в центре. Такое распределение плотности обусловлено действием сил внешнего трения. Углы и ребра в верхней части сырца плотнее и прочнее, чем в нижней, в средней по высоте части создается зона равнопрочности. Радикальным средством снижения неоднородности плотности является двустороннее давление.

При полусухом прессовании происходит прилипание масс к рабочим поверхностям пластин пуансонов. Снижению прилипания способствуют подогрев ТЭНами рабочих поверхностей пластин пуансонов пресса, напыление форсунками высокодисперсных материалов с низким поверхностным натяжением. В первом случае на границе сырец - пластина образуется паровоздушная прослойка, уменьшающая прилипание масс. Уменьшают прилипание антифрикционные материалы (например, тефтол) и высокая чистота обработки рабочих поверхностей пластин пресс-форм. Введение в состав масс некоторых пластификаторов и ПАВ улучшает пропрессовку изделий. Более крупный зерновой состав порошка и до известного предела большая влажность улучшают пропрессовку. При прессовании изделий разной высоты и с выступами (клиновых, фасонных) происходит перераспределение массы между различными частями сырца, следовательно, пропрессовка зависит от его конфигурации.

В механических прессах расстояния между пуансонами при их максимальном сближении постоянны, поэтому и толщина изделий получается постоянной. Кажущаяся плотность спрессованного сырца зависит только от свойств массы и глубины засыпки пресс-формы, а не от длительности прессования. Длительность прессования в этом случае влияет на выравнивание напряжений в сырце и частично на удаление воздуха. При этом кажущаяся плотность изделий $\rho_{\text{каж}}$ линейно изменяется с увеличением глубины загрузки h :

$$p_{\text{каж}} = Bh - A \quad (16)$$

где: A и B - постоянные.

От постоянства засыпки пресс-формы зависит и постоянство свойств изделий. В конструкциях современных прессов предусматриваются автоматические схемы, обеспечивающие постоянство толщины сырка. Возможны два способа стабилизации толщины сырка. По первому из них прессование ведется до тех пор, пока в прессующей системе не создается максимальное давление, которое сбрасывается после определенной выдержки. При отклонении толщины сырка от заданной величины производится регулирование засыпки. Второй способ заключается в том, что прессование ведется до получения постоянного размера сырка, после чего осуществляется сброс давления. Если величина давления отклоняется от заданного, производится регулирование засыпки [19].

Принципиальная разница в способах заключается в следующем: при прессовании до постоянного давления некоторое число прессовок может иметь отклонения по размеру; при прессовании до постоянного размера могут наблюдаться отклонения по кажущейся плотности. По стандартам отклонения по размерам допускаются не более 1 мм при измерении 100 мм. Это очень жесткое требование. При ручном регулировании толщины лишь примерно 50 % изделий удовлетворяют этому требованию.

При прессовании на гидравлических прессах, работающих от аккумулятора давления, средняя кажущаяся плотность сырка зависит от величины давления, свойств массы и времени действия прессового давления, а не от глубины загрузки пресс-формы.

При этом зависимость $p = f(\tau)$ выражается формулой

$$\rho = \rho_0 + A \lg(B\tau + 1) \quad (17)$$

Определив опытным путем начальную кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж}}$ при τ_0 и ρ при различных значениях τ , находят постоянные A и B , и определяют необходимое время. Следовательно для получения изделий с одинаковыми свойствами на гидравлических прессах необходимо обеспечить постоянную длительность прессования.

Кажущаяся плотность свежесформованного сырка может служить характерным показателем эффективности процесса прессования. При прессовании внешнее давление уравнивается внутренним напряжением. Внутренние упругие силы действуют в основном в направлении, обратном приложенному давлению пресса, а в боковом со стороны стенок они уравниваются реакцией последних. При снятии давления внутренние

упругие силы освобождаются, и под их действием сырец стремится расширяться.

Поскольку внутренние упругие силы имеют большее значение в направлении прессового давления, именно в этом направлении происходит более заметное расширение сырца после прессования. Упругое расширение составляет (по высоте) от 1-2 до 7-8 %. Причиной упругого расширения, кроме упругих сил твердого тела, как уже отмечалось, является расширение запрессованного воздуха. В упругом расширении проявляется также действие капиллярных явлений второго рода. Поэтому если твердые частицы покрыть гидрофобным ПАВ, то упругое расширение сырца заметно уменьшается.

Упругие свойства пластинчатых частиц графита, вермикулита или каолинита зависят от ориентации относительно направления прессового усилия. Пластинки, расположенные параллельно усилию прессования, оказывают большее упругое расширение, чем расположенные перпендикулярно. Пластинки, расположенные перпендикулярно усилию прессования, разрушаются по плоскостям спайности.

Установлено для некоторых глин, что при их сушке до остаточной влажности приблизительно до 2 % упругие свойства существенно ухудшаются и в дальнейшем при увлажнении этой глубины до 8 % не восстанавливаются. Это обстоятельство позволяет использовать для связки глины с высоким индексом текстуры, но практическое использование таких глин ограничивается большим пылеобразованием, что требует больших затрат на герметизацию оборудования и пневмотранспорт глины.

Упругая деформация пластин пресс-форм также вызывает упругое расширение сырца и образование трещин при выталкивании сырца из формы. Неравномерное упругое расширение и недостаточная прочность сырца приводят к образованию трещин на изделиях, расположенных в плоскостях, перпендикулярных усилию прессования. На величину упругого расширения влияет скорость снятия давления.

Опытным путем установлено, что зависимость прочности сырца σ из одной и той же массы от величины давления прессования p выражается формулой:

$$\sigma = A p^b \quad (18)$$

Предел прочности при сжатии обожженных изделий во многих случаях пропорционален приблизительно корню квадратному из давления прессования. На прочность сырца влияют 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 и препятствуют образованию трещин в плоскости, перпендикулярной усилию прессования, так как по крупным зернам в одной плоскости трещине пройти труднее. Однако крупные фракции в дальнейшем при обжиге

труднее спекаются, поэтому применяют так называемый «ложный» зерновой состав. В этом случае крупные зерна состоят из мелких частиц, прочно сцементированных тем или другим методом.

С помощью полусухого прессования обычно получают сырец открытой пористостью около 20 %. Давление прессования при этом достигает 100 МПа. Для получения сырца с открытой пористостью 10 % потребовалось бы в соответствии с формулой (21) давление $\lg p = (50-10)/6,6 = 6$, $p = 1000$ МПа ($a = 50$, $B = 6,6$). Прессов, развивающих такое давление, в технологии огнеупоров не применяют. Высокое давление получается при прессовании методом взрыва. Например, порошки оксида магния размером 45 мкм при взрыве под давлением 42 ГПа уплотняются до плотности 96 и 95 %. Обычно применяемое давление прессования значительно ниже предела прочности при сжатии прессуемого материала. Но на площадке контакта зерен оно может быть и выше, поэтому при полусухом прессовании происходит измельчение материала.

В некоторых случаях применяют двойное прессование. Суть его заключается в следующем. При первом прессовании мелкозернистой массы при высоком давлении сырец, естественно, получается с перепрессовочными трещинами. Затем на этом же прессе сырец переталкивают в другую пресс-форму, несколько большую по длине и ширине, но равного объема с первой пресс-формой, прессуют (второй раз); сырец при этом распрессовывается, трещины устраняются. Метод позволяет прессовать мелкозернистые массы, что улучшает их спекание; производительность пресса при этом уменьшается в 2 раза.

В гидравлических прессах давление прессования измеряют манометрами, показывающими давление в гидросистеме. Давление прессования в этом случае соответствует показанию манометра, умноженному на площадь поршня пресса и деленному на площадь прессуемого изделия. Давление в механических прессах определяют посредством гидравлических методов с манометрами, которыми снабжаются некоторые прессы, или по силе тока двигателя. Для исследования распределения давлений внутри прессуемого изделия используют электрические мездозы и крешеры.

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

- 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.

Конструкции прессов должны обеспечивать определенную скорость нарастания давления. В начальном периоде скорость движения пуансонов

допускается до 100 мм/с, во втором периоде прессования (заполнение пустот между зернами) 8-9 мм/с. После этих двух периодов упругого расширения сырца еще не происходит. На заключительном периоде, когда возникает зацепление частиц, пуансоны должны двигаться со скоростью не более 1 мм/с. Выдержка (пауза) прессования после второй стадии при прессовании обычных грубозернистых масс не дает эффекта. Выдержка после третьей стадии выравнивает давление и уменьшает упругое расширение. Опыт показывает, что прессование при низких скоростях не улучшает плотности сырца. Сравнение работы прессов различных конструкций показывает, что для прессования массовых изделий (в том числе и периклазовых) наиболее эффективны гидравлические прессы.

Механизация съема с прессы и укладки сырца на печные вагонетки осуществляется по различным схемам. При расположении печных вагонеток непосредственно вблизи прессов и при прессовании однотипных изделий применяются автоматические съемники и манипуляторы. При отдаленном расположении садочных мест изделия со стола прессы снимаются механически и формируются в укрупненный элемент садки (ряд, столбик, слой); укрупненный элемент транспортируется к садочным местам, где манипулятором укладывается на печную вагонетку.

Вместе с тем в производстве имеются операции, в которых задача снять - поставить должна решаться в условиях часто меняющегося потока разнотипной продукции, обладать большей гибкостью и приспособляемостью к разным типам изделий и к меняющимся координатам позиции, на которую изделие устанавливается. Примером такой ситуации может служить съем сырца сложных и особосложных фасонных изделий с фрикционных и гидравлических прессов с укладкой их непосредственно на поддон, формирование пакетов из клиновидных изделий [20].

2.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – спекание

СВС–спекание относится к технологическому типу ТТ–2.

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

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

Таблица 2 – Термины спекания

Термин	Определение
(СВС)	Первичное определение: Процесс синтеза тугоплавких соединений из элементов в автоволновом (самораспространяющемся) режиме. Расширенное определение: Физико-химический процесс синтеза материалов производственно-технического назначения (порошков, изделий и покрытий), основанный на экзотермическом взаимодействии двух или нескольких компонентов, протекающем в режиме горения. Современное определение: Самоподдерживающийся процесс типа горения, приводящий к образованию полезных продуктов (материалов)
Спиновый режим	Нестационарный режим горения, в котором химическая реакция локализуется в очагах горения, перемещающихся по винтовой (цилиндрический образец) или спиралевидной (плоский образец) траектории
Стационарный режим горения	Режим, при котором все точки волны горения перемещаются с постоянной скоростью
Структурная Макрокинетика	Область макрокинетики, изучающая процессы с фазовыми и структурными превращениями

2.2.1 Общие сведения о спекании

Понятием «спекание» издавна пользуются при описании и анализе процессов обжига в керамической технологии. Попытки дать точное определение термину «спекание» предпринимались неоднократно. Однако в виду сложности и многозначности явлений, охватываемых этим понятием, в научной литературе не существует общепринятого и строгого определения, показывающего одновременно физическую сущность процесса и меру для его количественной оценки.

В результате «спекания» керамический материал (сырец), подвергнутый термообработке, превращается из конгломерата слабосвязанных частиц, объединяемых преимущественно силами трения и явлением адгезии, в единое твердое тело, которое может быть разрушено лишь при разрыве возникших прочных связей. Такими связями являются межатомные силы, действующие в кристаллической решетке, в стекловидном веществе или в соответствующих пограничных слоях

В качестве основных признаков спекания в керамике (а также в порошковой металлургии) рассматривают повышение плотности и механической прочности материала в процессе его термической обработки. Такие явления, как образование новых фаз, изменения в соотношении фаз и т. п. ,

могут иметь место и должны учитываться при рассмотрении конкретных механизмов спекания; однако они не являются общими признаками спекания.

Чаще всего для количественной оценки процесса спекания принимают изменение плотности обжигаемого материала. При этом понятия «спекания» и «уплотнения в обжиге» даже отождествляют, что для многих практически важных случаев является вполне оправданным. Ниже при рассмотрении некоторых механизмов спекания эти два понятия также будут использованы однозначно. Однако такой подход не нужно считать универсальным, так как во многих случаях обжигаемые материалы приобретают значительную прочность и необходимые свойства почти без уплотнения (а иногда даже и при снижении плотности). Очевидно, нельзя отказываться от термина «спекание» и для обозначения процесса слияния слабосвязанных частиц в прочное тело с требуемым комплексом свойств.

К настоящему времени установлен ряд принципиальных положений теории спекания, дана классификация его основных процессов (механизмов) и выявлены многие важные особенности каждого механизма.

Основным энергетическим источником процесса спекания является свободная энергия поверхности частиц на границах раздела фаз: кристалл – газ и жидкость – газ. При спекании, т. е. при образовании из пористого конгломерата более монолитного тела, уменьшаются межфазовые поверхности раздела и связанная с ними свободная энергия системы. Роль поверхностной энергии подтверждается, в частности, тем хорошо известным фактором, что при более тонком измельчении материалов (т. е. при увеличенной удельной поверхности) спекание всегда интенсифицируется.

При рассмотрении механизмов и классификации процессов спекания, прежде всего, следует учитывать фазы, участвующие в спекании системы. Если спекание обуславливает процессы в системе «твердая фаза – жидкость – газ», то основная роль в механизме переноса вещества принадлежит жидкой фазе. Эту группу процессов называют «спеканием с участием жидкой фазы» или (условно) «жидкостным спеканием». Процессы спекания, протекающие без участия жидкой фазы, называют «твердофазовым спеканием». Для анализа процессов такое разделение на две группы еще недостаточно, так как в каждой из групп возможен не один, а несколько механизмов переноса вещества. При жидкостном спекании такими механизмами являются вязкое течение жидкости и ее взаимодействие с твердой фазой (растворение — кристаллизация). При твердофазовом спекании подлежат рассмотрению механизмы пластической деформации твердых частиц, испарения – конденсации и диффузионный. Разделение процессов по механизму переноса вещества очень важно для их исследования и установления основных закономерностей, хотя спекание многих реальных керамических тел может происходить при одновременном действии различных механизмов.

Наконец, при классификации процессов спекания, практически используемых в технологии, целесообразно выделить два особых случая: «спекание под давлением» и «реакционное спекание». Их принципиальные

технологические отличия от обычных процессов как жидкостного, как и твердофазового спекания заключаются в том, что спекаемое тело подвергают не только нагреванию до высоких температур, но и воздействию других специально создаваемых факторов. Таковыми являются в первом случае внешнее давление, а во втором поступление газообразных продуктов, химически реагирующих с компонентами керамической массы [21].

2.2.2 Жидкостное спекание

Процессы спекания при участии жидкой фазы являются наиболее распространенными в технологии керамики. Они свойственны практически всем видам керамических материалов на основе глиняного сырья (строительная и тонкая керамика, алюмосиликатные огнеупоры), а также другим огнеупорам массового производства и многим видам технической керамики. Присутствие в системе жидкости при высоких температурах может обуславливаться примесями (плавнями) в исходном сырье, среди которых имеются как относительно легкоплавкие минералы, так и компоненты, образующие при взаимодействии эвтектические расплавы. В других случаях легкоплавкие минералы (например, полевой шпат) или искусственно синтезированные плавни (часто стекла) специально вводят в состав масс для спекания керамики и регулирования ее свойств.

Если спекаемый материал при температурах обжига состоит в основном из высоковязкой жидкости (например, в прессовке из стеклянного порошка, нагретой до размягченного состояния), то процесс уплотнения заключается в непосредственном стягивании частиц, а затем их полном слиянии под действием сил поверхностного натяжения. Теоретические основы и кинетика подобного процесса, целиком определяемого вязким течением, к настоящему времени достаточно хорошо изучены. Однако этот процесс является крайним случаем, который не характерен для керамического производства.

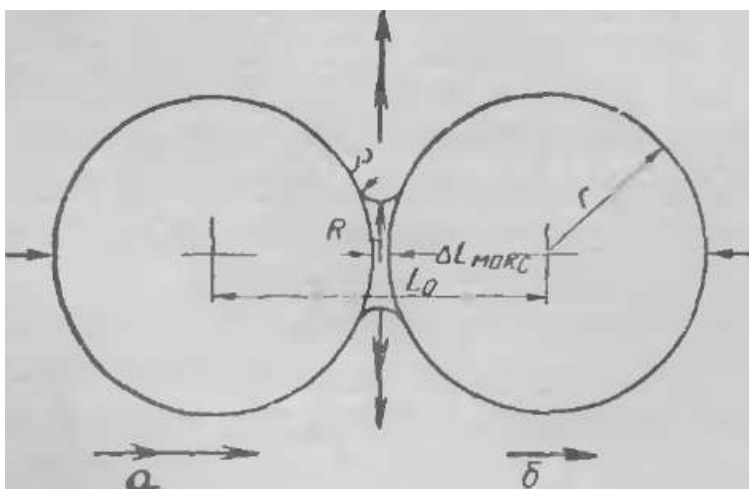


Рисунок 9 – Жидкостное спекание

Как правило, при обжиге керамики происходит склеивание и стягивание твердых (кристаллических) частиц, составляющих основу системы, под действием сил поверхностного натяжения смачивающего расплава.

Между двумя близко расположенными твердыми частицами (условно сферическими) находится прослойка смачивающей жидкости, приобретающая форму линзы. Вследствие преимущественно вогнутого характера мениска линзы на границе с газовой средой силы поверхностного натяжения вызывают избыточное давление, направленное в сторону центра кривизны. Это давление перемещает жидкость из зоны контакта, что влечет за собой сближение твердых частиц на некоторое расстояние, т.е. усадку материала. Скорость сближения (т.е. величина относительной усадки, наблюдаемой в единицу времени) пропорциональна поверхностному натяжению. Она, наоборот, пропорциональна вязкости жидкости и размеру частиц. Таким образом, высокая вязкость жидкости тормозит процесс спекания, а повышение температуры, которое влияет на снижение вязкости гораздо больше, чем на снижение поверхностного натяжения, ускоряет спекание. Однако чрезмерное снижение вязкости недопустимо из технологических соображений, так как оно ведет к общему размягчению спекаемого материала и может вызвать деформацию изделия под влиянием сил тяжести.

Данный механизм позволяет довести спекание до появления непосредственного контакта между частицами, после чего уплотнение прекращается. Возможная степень уплотнения по этой схеме зависит от зернового состава твердых частиц, характера их упаковки и объемного содержания жидкой фазы при спекании. При содержании расплава менее 35 – 40% в рассматриваемом случае нельзя достичь практически спеченного состояния, так как при максимальном сближении твердых частиц расплав еще не заполняет пространство между ними. В материале остаются не только замкнутые, но и открытые поры.

Следует отметить, что и при достаточном (или избыточном) количестве расплава скорость изотермического спекания не остается постоянной, а через некоторое время значительно снижается. Причина снижения заключается в том, что на определенном этапе процесса линзы расплава с различных контактных участков постепенно смыкаются между собой, перекрывая свободные каналы системы. При этом вытеснение газовой фазы (воздуха) из внутренних областей спекаемого тела к его наружной поверхности затрудняется. Одновременно появляются поры внутри участков, занятых жидкой фазой. Процесс начинает лимитироваться удалением воздуха из системы и, наконец, скоростью «заплывания» образовавшихся замкнутых пор («пузырьков»), заплывание происходит под влиянием действующего на границе воздушных пузырьков поверхностного натяжения, результирующая сила которого направлена внутрь пузырьков. Внутреннее давление в заплывающих пузырьках растет в соответствии с уменьшением их объема и замедляет сжатие. При наступлении равновесия между действием сил поверхностного натяжения и внутренним давлением воздуха объем пузырьков стабилизируется.

В итоге при описанной выше схеме жидкостного спекания обычно не удастся уменьшить содержание закрытых пор в системе ниже чем до 5 -8%.

Рассмотренный вариант спекания без растворения твердой фазы в расплаве (или «собственно жидкостное спекание») на практике встречается весьма редко. Другой вариант, более распространенный и во многих отношениях предпочтительный, имеет место при взаимодействии фаз, т. е. при известной растворимости твердой фазы в расплаве. Его важнейшие отличия заключаются в следующем.

При существенном растворении твердой фазы в первоначально ненасыщенном расплаве количество последнего к моменту насыщения увеличивается. Поэтому начальное количество вводимого плавня способного, активно растворять кристаллическую составляющую керамики, может быть сравнительно небольшим.

Еще важнее то обстоятельство, что подобный процесс жидкостного спекания не прекращается в момент максимального стягивания исходных твердых частиц, так как растворение контактных участков допускает дальнейшее сближение зерен.

Растворимость выпуклых участков поверхности с малым радиусом кривизны частиц выше по сравнению с выпуклыми поверхностями с большим радиусом и тем более по сравнению с плоскими и вогнутыми поверхностями. Следовательно, мелкие частицы, ограниченные (в среднем) поверхностями с наименьшим радиусом выпуклой кривизны, всегда более растворимы, чем крупные. Вследствие разницы в растворимости один и тот же расплав оказывается ненасыщенным по отношению к самым мелким частицам и пересыщенным по отношению к крупным. Поэтому одновременно протекают растворение твердой фазы в расплаве и ее кристаллизация из расплава, т. е. перенос вещества через расплав с выпуклых участков и малых кристаллов на более плоские (или вогнутые) участки и крупные кристаллы. При этом наиболее мелкие кристаллы могут полностью исчезнуть. Данный процесс укрупняет кристаллы, сглаживает их поверхность, что также создает возможность более плотной упаковки твердой фазы в системе.

В результате перечисленных явлений практически удастся спечь материал при значительно пониженном содержании расплава и соответственно стеклофазы (после охлаждения керамики). В ряде реальных промышленных материалов, получаемых жидкостным спеканием при взаимодействии фаз, объемное содержание кристаллических фаз составляет 80 – 90 % вместо 60 – 65%, максимально достижимых при чисто жидкостном спекании. Таким путем существенно улучшается ряд технических свойств керамики (механических, тепловых, электрических). В то же время требуемая температура обжига оказывается, как правило, ниже, чем при твердофазовом спекании [22].

Для жидкостного спекания при взаимодействии с твердой фазой важны не только физические свойства расплава (поверхностное натяжение и вязкость), но и его строение. Так, по Г. В. Куколеву, процесс переноса вещества и, следовательно, спекания ускоряется, если в расплаве присутствует много групп

(так называемых «сиботаксических областей»), сходных по строению со спекаемой кристаллической фазой. Высказаны и некоторые другие теоретические предпосылки к рациональному выбору добавок для образования расплавов при жидкостном спекании.

Режим выдержки выбирают с учетом не только физико-химической характеристики материала, но и в зависимости от формы и размеров изделий. Роль этого фактора определяется тем, что продолжительность выравнивания температуры в теле изделия пропорциональна квадрату его толщины, т. е. наименьшего линейного размера по сечению. При обжиге массивных изделий продолжительность выдержки приходится значительно увеличивать с учетом времени внутреннего выравнивания температур. При обжиге в периодических печах требуемая продолжительность выдержки может зависеть от условий выравнивания температуры в объеме печи.

Период нагревания является весьма сложной стадией обжига. Основная задача заключается в том, чтобы нагреть изделие до требуемой максимальной температуры, избежав при этом его разрушения (повреждения). Опасность разрушения изделий вызывается в основном объемными изменениями при нагревании и в ряде случаев интенсивными процессами массообмена.

Как правило, скорость повышения температуры на отдельных интервалах периода нагревания может лимитироваться следующими процессами и факторами:

1) удаление (испарение) остатков порозной воды, сохранившихся в сырце после сушки, не связано с объемными изменениями, но при большой скорости нагревания оно приводит к увеличению давления пара во внутренних областях обжигаемого тела. Если объем нагреваемого тела велик, а его газопроницаемость сравнительно мала (вследствие тонкопористого строения сырца), то давление может настолько увеличиться, что оно приведет к мгновенному (подобному «взрыву») распаду всего изделия на отдельные разлетающиеся куски. В иных случаях могут отрываться отдельные участки изделия. Опасность данного явления может лимитировать скорость повышения температуры в начальной стадии обжига примерно до 200 – 300. При обжиге мелких тонкостенных изделий, а также хорошо высушенных массивных изделий данное явление не лимитирует скорости повышения температуры;

2) выделение химически связанной воды и иных летучих продуктов разложения сырьевых компонентов (глины, талька и др.) при соответствующих температурах может в принципе вызывать те же явления, что и быстрый нагрев недосушенного сырца. Однако дегидратация глинистых минералов и другие аналогичные процессы растянуты, в отличие от процесса испарения свободной воды, в большем температурном интервале и обычно не вызывают опасности «взрывного» разрушения. Если же при быстром нагреве эти процессы, а также выгорание остатков органического вещества (введенной связки или природных примесей в сырье) не успевают завершиться до того, как наступит интенсивное спекание материала, то выделение газообразных веществ в системе закрытых пор ведет к его вспучиванию. Таким образом, химические процессы, связанные

с газообразованием, лимитируют скорость нагревания в интервале температур непосредственно перед интенсивным спеканием керамики;

3) механические напряжения, возникающие в нагреваемом теле вследствие его термического расширения, непосредственно зависят от скорости повышения температуры. Перепад температур обуславливает сжатое состояние наружных и растянутое – внутренних слоев тела. Максимально допустимый перепад, при превышении которого в теле появляются трещины, зависит от коэффициента расширения, механической прочности и модуля упругости в процессе нагревания величина допустимого перепада меняется вместе с изменением указанных физических характеристик.

Допустимая скорость нагрева значительно снижается при эндогермических процессах, так как расход тепла на эти процессы увеличивает фактические перепады температур в теле изделия;

4) механические напряжения, возникающие вследствие усадки при спекании, имеют обратный знак по отношению к напряжениям от термического расширения. Для спекающихся керамических масс величина линейной усадки составляет не менее 10–15%, что в 10–20 раз превышает общую величину термического расширения до начала спекания. Температурный интервал процесса уплотнения, составляющий обычно до 300–400 °C, меньше, чем интервал расширения перед началом усадки (порядка 1000 °C, и более). Следовательно, объемные изменения при спекании происходят гораздо интенсивнее, чем на участке расширения, что вызывает опасность появления трещин и других дефектов. Величина допустимых перепадов температуры в теле изделия при этом значительно снижается, несмотря на то, что в период спекания многие материалы уже характеризуются существенной пластичностью.

В период спекания материала все его механические и теплофизические характеристики значительно меняются в зависимости от температуры и времени ее воздействия. Во многих случаях замедляют или даже приостанавливают повышение температуры перед началом спекания для того чтобы заранее выровнять распределение температур в теле изделия и предотвратить разновременное начало процесса усадки в его отдельных частях.

Чтобы избежать образования трещин и деформаций (коробления) спекающихся изделий в процессе усадки, применяют помимо замедленного повышения температуры особые способы садки изделий в обжиг. Их устанавливают на подставки из той же массы или на подсыпку из неспекающегося порошка. Это предотвращает задержку усадки силами внешнего трения и соответствующие дополнительные напряжения на отдельных участках

Следует отметить, что изделия из неспекающихся масс с небольшой усадкой (до 2–4%), как правило, не требуют замедления повышения температуры на последней стадии периода нагревания или других специальных предосторожностей.

Помимо рассмотренных факторов на допустимую скорость нагревания некоторых видов керамики могут влиять химические реакции или фазовые превращения, которые должны быть завершены в определенные температурные интервалы обжига. Если эти реакции связаны с окислительно-восстановительными процессами, то необходимо согласованное регулирование температуры и газовой среды обжига.

Период охлаждения для ряда керамических материалов (особенно полученных на основе твердофазового спекания) не сопровождается существенными физико-химическими процессами, если не считать термического сжатия. При этом в теле охлаждаемого изделия возникают временные термические напряжения, обратные по знаку напряжениям, обусловленным расширением при нагревании. В изделиях, полученных жидкостным спеканием, при охлаждении наблюдаются процессы затвердевания жидкой фазы с переходом в стекловидное состояние, что особенно характерно для расплавов с высоким содержанием SiO_2 (т. е. главного стеклообразующего окисла). В иных случаях возможна частичная или даже почти полная кристаллизация расплава с выделением одной или нескольких твердых фаз (например, при охлаждении магнезиальных огнеупоров, содержащих высокоосновные, сравнительно маловязкие расплавы). Размер кристаллов и степень дополнительной кристаллизации при охлаждении зависят от его режима: они могут быть увеличены при медленном снижении температуры на участке кристаллизации.

В начальных стадиях охлаждения, т. е. в период до завершения затвердевания или кристаллизации расплава, его присутствие обуславливает известную способность материала к пластической деформации, что ведет к релаксации термических напряжений и увеличивает допустимую скорость снижения температуры. Поэтому наибольшая опасность образования трещин охлаждения (или так называемых «холодных трещин») имеется в области сравнительно низких температур после перехода керамики в хрупкое состояние. Именно в этот период следует избегать быстрого снижения температуры печного пространства или действия на изделия отдельных струй холодного воздуха.

Требуемая продолжительность периода охлаждения для большинства материалов меньше, чем необходимая длительность периода нагревания. Лишь в некоторых случаях (как, например, в производстве динасовых огнеупоров), когда в охлаждаемых изделиях присутствуют фазы, способные к полиморфным превращениям с большими объемными изменениями, требуемая длительность охлаждения в области низких температур оказывается больше, чем соответствующая длительность нагревания [23].

Фактическая длительность обжига различных типов керамических изделий в промышленных печах почти всегда намного превышает минимальную продолжительность, требуемую для получения бездефектной продукции. Иногда разница между допустимыми и применяемыми режимами обжига достигает одного порядка и даже более. Основные причины такого

положения заключаются в следующем недостаточная изученность многих процессов обжига обуславливает выбор скоростей повышения и снижения температуры заведомо с большим резервом;

неравномерность распределения температуры в промышленных печах вызывает необходимость снижения в целом скорости нагрева и охлаждения с тем, чтобы даже температурные кривые, различающиеся в отдельных частях печи, были допустимыми для изделий;

в случае обжига в периодических печах скорость повышения и снижения температуры (особенно в конце охлаждения) лимитируется инерционностью печей;

в случае обжига изделий в пламенных туннельных печах точное независимое регулирование температуры на отдельных участках длины является затруднительным, так как изменение температуры потоков газа (охлаждающего воздуха и нагревающих продуктов горения) обуславливается процессами теплообмена, а также гидравлическими условиями (подсосы холодного воздуха при разрежении и утечки газов при подпоре). Указанные теплотехнические факторы ограничивают возможность создания в туннельной печи режима, близкого к оптимальному, хотя цикл обжига все же может быть сокращен по сравнению с инерционной периодической печью [24].

3 Экспериментальная часть

3.1 Трехмерное моделирование процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

СВС – процессы в общем случае трехмерны и нестационарны. Трехмерны потому, что может иметь место распределение температур и глубин превращения по всем трем координатам. Например, для цилиндрического образца, горящего от торца к торцу, распределение упомянутых величин может иметь место по длине цилиндра, радиусу и окружности (углу). Нестационарность процессов проявляется в том, что распространение волны может протекать с непостоянной скоростью. Это в общем случае. Но есть обстоятельства, упрощающие ситуацию. Так, например, волна горения может

распространяться с постоянной для всех ее участков скоростью. В этом случае распределение температур и глубин превращения постоянно во времени по отношению к фронту горения, и волна распространяется в стационарном режиме. Стационарная волна в случае осесимметричного тела (например, цилиндра) не может быть трехмерной, т. к. угловое распределение величин отсутствует. Более того, в адиабатических условиях процесс становится одномерным, т. к. исчезает и радиальное распределение величин.

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

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

В работах авторов данной заметки было осуществлено трехмерное моделирование неустойчивых твердопламенных процессов, обнаружено много новых режимов, не описанных в литературе, и продемонстрирована важность трехмерного моделирования в теории горения.

Ниже приводится некоторый перечень задач, в которых трехмерный подход важен [25].

1) Спиновые волны и хаос в безгазовом горении.

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

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

3) Неустойчивое фильтрационное горение. Несмотря на то, что спиновые волны были впервые обнаружены в процессах фильтрационного горения, трехмерное моделирование этих процессов является "белым пятном". Задача более трудная, чем моделирование безгазового горения.

4) Протекание теплового взрыва в послеиндукционный период. Решение одномерной задачи дало ряд принципиально важных результатов, связанных с

распространением самопроизвольно возникшей волны по реагирующему веществу. Можно ожидать, что при быстром росте температуры в послеиндукционный период одномерное (или двумерное) температурное поле разрушится, и возникнут очаги со сверхадиабатической температурой, т. е. температурное поле станет трехмерным. Поэтому трехмерное моделирование такой задачи весьма интересно. Конечно, после решения задачи в трехмерной постановке представит интерес рассмотрение более сложных ситуаций (с учетом фазовых превращений, сильного кинетического торможения, фильтрационных процессов и пр.).

Трехмерное моделирование - это очень сложная задача. Ее не смогли решить даже с использованием суперкомпьютеров. В указанных работах авторам удалось найти такой удобный алгоритм расчетов, что стало возможным проводить вычисления на персональных компьютерах. Однако решение таких задач требует много времени и высокого мастерства программиста. Поэтому основная задача трехмерного моделирования - это получение новых сведений о процессах, понимание того, как эти процессы протекают в объеме вещества, внутри образца. Трехмерные расчеты позволяют заглянуть вглубь горящего образца и увидеть то, что не могут экспериментаторы. От трехмерного моделирования СВС-процессов пока рано ожидать точного описания процессов в конкретных системах, следует ограничиться первичной информацией, позволяющей давать качественные ответы на поставленные вопросы.

Три уровня исследований СВС:

макро-, микро- и атомный

Движущей силой СВС, как и некоторых других процессов, является уменьшение свободной энергии системы в процессе химической реакции. При этом разрушаются исходные связи между атомами и образуются новые химические связи, что сопровождается выделением большого количества тепла. В то же время, любая реакционная смесь для осуществления СВС представляет собой микрогетерогенную среду, в которой исходные вещества разделены на микроскопическом уровне. Это принципиально отличает большинство СВС-систем от газовых смесей или растворов, поскольку для образования новой химической связи при СВС необходимо, чтобы атомы реагентов были перенесены навстречу друг другу, на расстояние от единиц до сотен микрон. Этот перенос может осуществляться диффузией, конвекцией расплава или газа и почти всегда связан с перестройкой микроструктуры среды.

Скрытые от невооруженного взгляда процессы, происходящие на атомно-молекулярном и микроскопическом уровне, проявляют себя в виде ярко светящегося фронта, который распространяется по исходной смеси с определенной (заданной для данных условий) скоростью, оставляя позади себя твердые раскаленные продукты. Именно это эффектное зрелище чаще всего и ассоциируется с понятием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Чтобы понять механизм СВС и научиться синтезировать продукты с заданными свойствами, необходимо исследовать процессы на трех основных

уровнях: макро-, микро- и атомном. По-скольку на атомном уровне происходит разрыв и образование химических связей, разрушение и формирование кристаллической структуры, то этот уровень определяет фазовый состав материала, его химические и физические свойства. На микроструктурном уровне происходят процессы переноса тепла и вещества, которые определяют кинетику и пути химических реакций. Важную роль при этом играет плавление, растекание и слияние расплавов, зарождение и рост зерен продукта [26].

Результатом подобных процессов является микроструктура конечного материала, которая во многом определяет его механические свойства (твердость, хрупкость, пластичность и др.). Наконец, процессы макроскопического уровня определяют глобальные условия синтеза и микроструктуру продуктов. Такие процессы, как расширение или усадка, образование высокопористых материалов с пенообразной структурой или же беспористых плотных материалов, зависят от макроскопического уровня СВС.

В последние годы интенсивно ведутся исследования наноструктур и наноматериалов, которые находятся на границе микроскопического и атомного уровней. Чтобы не усложнять классификацию, будем относить данные структуры к микроскопическому уровню исследований. Несмотря на очевидную условность, приведенная классификация по структурным уровням позволяет выделить основные направления и перспективы в исследованиях фазовых и структурных превращений при СВС.

Исследования атомной и кристаллической структур.

Современные физические методы исследований позволяют непосредственно наблюдать за эволюцией кристаллической структуры и фазовыми превращениями при СВС в режиме реального времени. Активно развивается динамический рентгеноструктурный анализ, который позволяет регистрировать дифракционные спектры образца с частотой, достаточно высокой для того, чтобы проследить за разными стадиями фазовых и структурных превращений. Получение высокой частоты регистрации требует увеличивать интенсивность падающего излучения, поэтому часто используются синхротронные источники, яркость которых на несколько порядков выше, чем у рентгеновских трубок (ДРФА-СИ). В последнее время, помимо дифрактометрии, начал использоваться динамический анализ малоуглового рассеяния рентгеновских и синхротронных лучей, что позволяет исследовать аморфные структуры и расплавы.

Ставится задача динамической регистрации флуоресцентных рентгеновских спектров, возбужденных интенсивным синхротронным пучком. Если эта задача будет решена, появится возможность получать информацию о химических связях непосредственно из зоны реакции волны СВС. В целом развитие исследований с использованием рентгеновского и синхротронного излучения идет в направлении улучшения временного и пространственного разрешения и расширения спектра регистрируемых сигналов. Пока достигнуто рекордное время определения фазового состава по дифрактограмме - 0.005 с, а

пространственное разрешение удалось сделать сопоставимым с размерами отдельных частиц (10-20 мкм).

Недостатком прямых методов регистрации атомной структуры является высокая стоимость экспериментов, связанных с использованием синхротронного излучения. Параллельно с ними продолжается развитие косвенных методов, основанных на анализе температурно-временных зависимостей с целью расчета локального тепловыделения. Здесь наблюдается тенденция перехода от микротермопарных к микропирометрическим и тепловизионным методам измерения локальной температуры. В принципе, эти методы позволяют уменьшить локальность измерения температуры до нескольких микрон, избежав при этом возмущающего влияния на температурное поле, которое неизбежно возникает при использовании термопар.

Ограничением термометрических методов является то, что картину эволюции фаз приходится восстанавливать по косвенной величине - скорости тепловыделения. В случае сложных многостадийных процессов такая реконструкция оказывается ненадежной, поэтому необходимо сочетать эти методы с другими подходами, а также развивать математические методы решения обратных кинетических задач применительно к СВС [27].

Микроструктурные исследования.

Основными способами исследования микроструктурных превращений при СВС в настоящее время являются закалка волны СВС и скоростная микровидеосъемка. Пожалуй, наиболее широко используется закалка клинообразных образцов в массивном медном блоке. Этот метод позволяет получить скорость принудительного охлаждения зоны реакции 103-104 К/с, то есть «заморозить» промежуточную микроструктуру за время $\sim 0,1$ с. По мере перехода к широкой части образца время «заморозки» плавно увеличивается до десятков секунд, что позволяет проследить за эволюцией закаленных микроструктур. Разумеется, не все микроструктурные составляющие поддаются «заморозке», но на основе анализа закаленных микроструктур можно восстановить микроструктуру в волне СВС. Например, определив химический состав какой-либо фазы в закаленном образце и сопоставив его с диаграммой состояния и температурой в волне СВС, можно определить, присутствовала ли данная фаза в волне горения или же образовалась при кристаллизации расплава в процессе закалки. Наиболее устойчивы к возмущениям, связанным с процессом закалки, тугоплавкие фазы, которые находятся в твердом состоянии уже при температуре горения.

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

Динамические методы исследования микроструктурных превращений *in-situ* в процессе СВС находятся пока в начальной стадии своего развития. Результаты микровидеосъемки дают представление, в основном, о тепловой

микроструктуре волны, при этом микроструктуру образца не удастся увидеть из-за яркого свечения фронта и продуктов реакции. Эта проблема может быть решена с помощью очень яркого внешнего освещения и подбора светофильтров. Можно предполагать, что в ближайшем будущем появится возможность прямой видеосъемки микроструктурных превращений в процессе СВС.

Исследования на макроскопическом уровне.

Экспериментальное изучение макроскопических закономерностей горения началось одновременно с открытием СВС, что позволило накопить обширный материал о зависимостях скорости распространения фронта СВС от различных факторов. Тем не менее, на этом направлении остаются актуальные вопросы, ждущие решения. Среди них можно выделить вопрос о связи температурных коэффициентов скорости (зависимость логарифма скорости от начальной температуры) с кинетикой реакции или с теплопередачей между частицами смеси. Не найдены пределы горения для большинства СВС-систем: если раньше считалось, что горение прекращается вследствие теплотерь при толщине образцов порядка миллиметра, то в последние годы было исследовано стационарное горение образцов толщиной порядка сотни и даже десятка микрон [28].

Нет общепризнанной картины неустойчивых режимов горения (при каких условиях возникают автоколебательный, спиновый, хаотический режимы). Появление новых типов материалов, таких как функционально-градиентные, ставит новые задачи, например, изучение горения образцов, спрессованных из нескольких различных составов (слоевых или с градиентом состава в исходной смеси). Таким образом, изучение макроскопических закономерностей СВС еще далеко от полного завершения.

Происходящие в волне СВС физико-химические процессы зачастую приводят к расширению или сжатию образцов. Это явление используется для получения высокопористых тугоплавких материалов. Собран большой экспериментальный материал о начальной и конечной пористости, влиянии газифицирующихся добавок и т. п., но почти отсутствуют данные о динамике изменения плотности среды. Представляется перспективной разработка методик получения профилей расширения-сжатия в волне СВС (профиль плотности), по аналогии с тем, как другими методами получают профили температуры или глубины превращения.

В каком бы масштабе ни исследовались процессы СВС (атомном, нано-, микро-, макро-), везде мы сталкиваемся с фазовыми и структурными превращениями. Эти превращения играют ключевую роль в формировании целевых продуктов синтеза. Изучение динамики этих превращений инициировало создание ряда оригинальных экспериментальных методов, пополнивших научный инструментарий материаловедения и физики горения. Полученные результаты представляют интерес не только для СВС, но и для более широкого понимания механизмов высокотемпературных микрогетерогенных реакций [29].

3.2 Образование фаз и структуры продуктов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

При обсуждении вопроса о структуре волны горения, классические методы исследования закономерностей горения в СВС – системах дополняются изучением фазовых и структурных превращений продуктов реакций в волне горения. Изучение структурообразования в продуктах горения представляет особый интерес, так как именно оно позволяет управлять структурой и характеристиками конечных СВС – продуктов. Такое направление исследований, связывающее изучение прямых и обратных связей между процессами:

химического реагирования;
тепло – и массообмена;
фазовых и структурных превращений,
получило название структурной макрокинетики (макрокинетика изучает кинетику химических реакций, осложненных процессами тепло– и массообмена).

Под структурообразованием конечных продуктов СВС понимают процессы, приводящие к формированию в них:

макроструктуры – формы и размеров образца, пористости образца в целом, наличия крупных пор и раковин;

микроструктуры – распределения пор и зерен фазовых составляющих по размерам, распределения состава по объему образца;

кристаллической структуры – степени упорядочения кристаллической решетки в отдельных зернах.

3.2.1 Макроструктура продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Сравнение формы и размеров сгоревших в стационарном режиме и исходных образцов показывает три типа ситуаций:

1–й тип – форма и размеры образцов изменяются незначительно. Это обычная ситуация для СВС. Она наблюдается для перемешанных систем $Me + C$, $Me + B$, $Me + Si$ при повышенных давлениях инертного газа, а также для гибридных систем $Me + N_2$ и $Me + H_2$.

2–й тип – форма образцов сохраняется, но сильно изменяются их размеры. Наиболее распространенный случай – удлинение цилиндрического образца при сохранении его диаметра. Наблюдается на системах, в которых при горении образуется промежуточный, газовыделяющий расплав. Впервые такой эффект обнаружен при горении системы $Ti + 2B$, в которой использовались порошки технической чистоты. При этом длина образца увеличивалась в 1,7 раза. Такое удлинение связано с газификацией примесей в волне горения.

Предварительная термовакuumная дегазация шихты, а также проведение СВС при повышенных давлениях газа устраняют удлинение.

Наоборот, специально введенные газифицирующиеся добавки увеличивают длину образца в 3–5 раз. При этом происходит сильное увеличение пористости.

3 – й тип – и форма, и размеры изменяются при горении. Обычно такие ситуации наблюдаются при горении свободно расположенных образцов, образующих расплавленные продукты, что приводит к потере формы.

Перейдем к морфологии образцов, сгоревших в неустойчивых режимах. Продукты твердофазного СВС, проходящего в режиме автоколебательного горения, почти всегда легко расслаиваются на плоские лепешки. Таким образом, автоколебательное горение сопровождается расслоением сплошного продукта вдоль оси образца. Образец из металлических порошков, сгоревший в азоте в спиновом режиме, сохраняет свою первоначальную форму. На его боковой поверхности остается след от прохождения очага химической реакции, которая не проникает глубоко в середину слоя, а охватывает только его поверхностную часть.

Как уже отмечалось, при фильтрационном СВС в гибридных системах существует как режим поверхностного горения, когда реакция СВС проходит только в поверхностном слое, толщина которого намного меньше диаметра образца, так и режим послойного горения, который охватывает все сечение образца и дает однородный продукт СВС по всему объему образца.

Большое значение имеет пористость продуктов СВС. Обычно она увеличивается по сравнению с пористостью исходного порошкового образца. Причин здесь несколько. Во–первых, из–за дегазации адсорбированных и растворенных газов, а также испарения летучих примесей. Такое газовыделение вызывает увеличение размеров образца, а этим самым и увеличение его пористости. Во–вторых, из–за отрицательного объемного эффекта реакций СВС, связанного с тем, что молярный объем продуктов СВС V_P обычно меньше молярного объема реагентов V_R :

$$\Delta V = V_P - V_R < 0 \quad (19)$$

а отношение плотностей продуктов ρ_P и реагентов ρ_R больше единицы:

$$\frac{\rho_P}{\rho_R} > 1 \quad (20)$$

При твердофазном безгазовом СВС, наблюдаемом в смесях порошков тугоплавких металлов (Ta, Nb, Mo) с бором и углеродом, реакция происходит на частице металла в режиме реакционной диффузии. Частицы продукта сохраняют размер исходного металла, они слабо спечены, пористость продукта

несколько больше, чем исходной порошковой смеси. Пористость продуктов для систем $\text{Me} - \text{H}_2$ с низкой температурой горения также не сильно отличается от первоначальной [30].

В случае систем СВС с образованием жидких фаз в волне горения конечные продукты могут быть сильно спечены, а их пористость может быть как значительно больше, так и значительно меньше первоначальной. Большое влияние на пористость таких систем оказывает состав исходной смеси порошков и условия сжигания (давление газа, начальная температура и т.д.). Например, в продуктах сгорания в системе

$\text{Ti} + \text{C}$ с крупными частицами титана обнаруживаются пустоты, по размерам соответствующие исходным частицам титана. Пористость продукта СВС в этом случае значительно больше, чем в исходном образце. При повышении давления газовой атмосферы пористость продуктов СВС обычно уменьшается. При высоких температурах жидкофазного СВС (алюминотермические системы) продукт может образовываться в виде беспористого слитка. Здесь наблюдается усадка образца. Компактирование горячих продуктов горения систем с промежуточным расплавленным слоем, например,

$\text{Ti} - \text{C} - \text{Ni} - \text{Mo}$, может приводить к малой остаточной пористости конечных продуктов СВС в компактированном образце. Другие внешние физические воздействия: электрические и магнитные поля, ультразвук, перегрузки, ударные волны могут также существенно влиять на пористость и структуру продуктов СВС.

3.2.2 Формирование микроструктуры

Исходная реакционная среда для проведения процесса СВС представляет собой смесь порошков с определенным фазовым составом и структурой, которые полностью разрушаются в ходе химической реакции. В результате реакции образуются продукты, фазовый состав и структура которых сильно отличается от исходных.

В зависимости от соотношения характеристических времен горения t_z и структурообразования t_c Мержановым сформулированы два предельных механизма горения и структурообразования в СВС – процессах [31].

Если $t_c \ll t_z$, то имеет место равновесный механизм структурообразования, с образованием равновесного продукта, который не претерпевает дальнейших структурных превращений. Взаимодействие реагентов в волне горения протекает по механизму реакционной диффузии. Конечный продукт образуется на частицах одного из реагентов в виде растущего по времени слоя, который разделяет реагенты. Химическое превращение происходит в результате диффузии реагентов через этот слой. Здесь образование конечного продукта происходит одновременно с химической реакцией горения. В волне горения имеет место локально – равновесное состояние вещества. В ходе горения образуются все фазы, известные на

диаграмме состояния изучаемой системы. Структурообразование конечного продукта влияет на скорость химического превращения и скорость фронта. Равновесный механизм структурообразования, получивший название механизма Хайкина – Алдушина – Мержанова, предпочтителен для медленногорящих систем, когда время горения t_e велико.

Если $t_e \ll t_c$, то имеет место неравновесный механизм структурообразования. Здесь в ходе реакции горения образуются не конечные, а промежуточные продукты, находящиеся в метастабильном состоянии: пересыщенные твердые и жидкие растворы, аморфные фазы и расплавы, которые затем претерпевают фазовые и структурные превращения вдали от фронта горения и образуют конечные продукты. Эти превращения уже не влияют на скорость реакции и скорость фронта. В волне горения отсутствует локально – равновесное состояние вещества, и некоторые фазы, известные из диаграммы состояния изучаемой системы, могут не образовываться. Неравновесный механизм структурообразования, названный механизмом Боровинской, предпочтителен для быстрогорящих систем [32].

Наглядно различие между равновесным и неравновесным механизмом фазообразования при СВС можно увидеть на графиках зависимости относительной концентрации или доли η образовавшегося конечного продукта от безразмерного расстояния от фронта горения ζ (рисунок 10).

Здесь кинетические кривые образования конечного продукта в волне горения $\eta(t)$ обработаны с использованием безразмерной координаты

$$\zeta = \frac{t}{t_e} = \frac{\Delta x}{x_m} \quad (21)$$

$$\text{где } t_m = \frac{a}{U^2}, \quad x_m = \frac{a}{U} \quad (22)$$

t и t_e – соответственно время на кинетической кривой и характерное время нагрева в зоне прогрева, Δx и x_m – соответственно расстояние от фронта горения в сторону продуктов и характерная ширина зоны прогрева, U – скорость горения, a – температуропроводность.

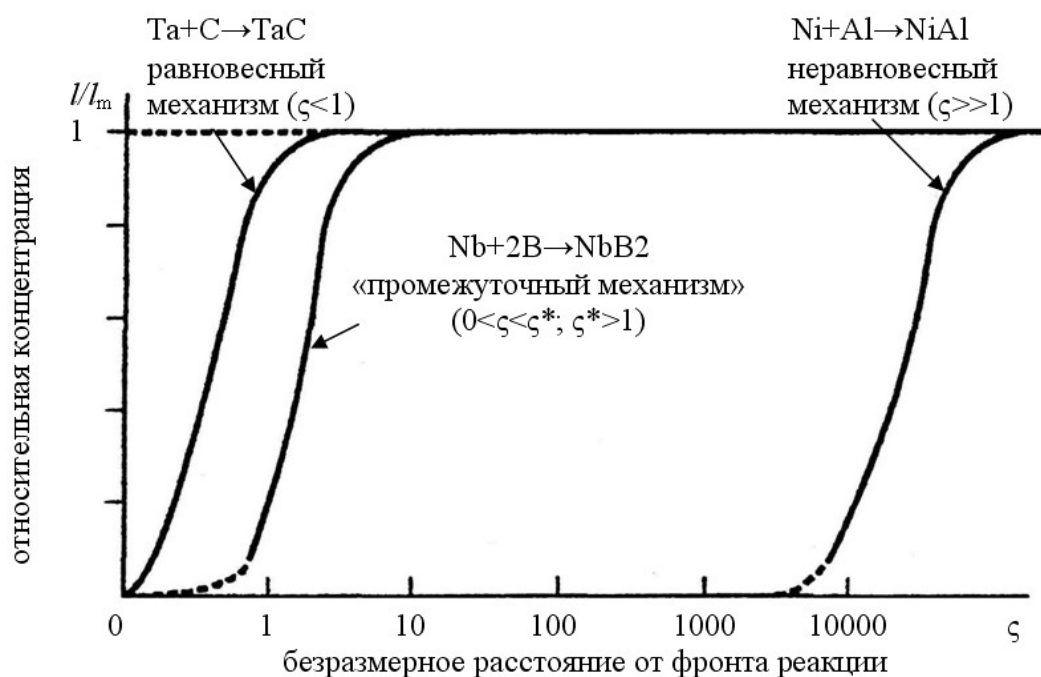


Рисунок 10 – Фазообразования в процессе СВС

Безразмерная координата ζ представляет собой отношение времени t на кинетической кривой к характерному времени горения t_e или отношение расстояния от фронта горения Δx к характерной ширине прогретого слоя x_m . Если фазообразование конечного продукта протекает при $\zeta \approx 1$, то механизм фазообразования равновесный, если же при $\zeta \gg 1$, то механизм неравновесный. Если фазообразование начинается при $\zeta < 1$, а заканчивается при $\zeta \gg 1$, то механизм промежуточный [33].

Мержановым А. Г. была также сформулирована концепция первичного и вторичного структурообразования в СВС – процессе. 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 10^{-3} – 10^{-1} с, такова же продолжительность первичного структурообразования.

Тепловыделение от химической реакции приводит к саморазогреву гетерогенной среды до температуры порядка 2000 – 3500К, 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 и жидкофазного спекания, то есть способствуют дальнейшей эволюции структуры продукта. Все эти процессы происходят после окончания химической реакции, далеко от фронта горения и называются вторичным структурообразованием. Продолжительность вторичного структурообразования зависит от режима охлаждения образца и

составляет, как правило, секунды и десятки секунд, но может достигать и часов, если образец остывает очень медленно. Процессы вторичного структурообразования играют решающую роль в формировании микроструктуры, кристаллической структуры и фазового состава конечного целевого продукта СВС [34].

В основе деления процесса структурообразования на стадии первичного и вторичного структурообразования лежит фундаментальное различие движущих сил: на первой стадии это химическая реакция, а на второй – уменьшение поверхностной энергией и переход кристаллической структуры к равновесному состоянию. Хотя необходимо отметить, что деление на первичное и вторичное структурообразование весьма условно, и зачастую трудно провести четкую границу между этими стадиями. В частности, реакция горения может быть сама многостадийной, и в ходе первичного структурообразования могут последовательно формироваться несколько продуктов, причем некоторые из них могут быть короткоживущими. С другой стороны, не всегда реакция происходит до конца во фронте горения. Во многих СВС – системах за зоной основного тепловыделения следует широкая зона дореагирования, в которой происходит медленное изменение химического состава продукта одновременно с процессами вторичного структурообразования.

Как уже отмечалось в п. 1.7.4 «Структура волны горения», для исследования фазо– и структурообразования в процессах СВС получили развитие два основных метода:

локальный динамический рентгено–спектральный анализ;

закалка горящего образца с последующим послойным анализом продукта.

Там же были приведены некоторые результаты по фазо– и структурообразованию [35].

В последние годы в работах Рогачева для исследования первичного структурообразования интенсивно развивался третий метод, основанный на модельных экспериментах типа «частица – фольга». Чтобы промоделировать отдельную реакционную ячейку, отдельные частицы одного реагента помещают на тонкую подложку (фольгу), изготовленную из другого реагента, которая нагревается электрическим током. Режим нагрева устанавливается максимально приближенным к тепловому режиму волны горения. Процесс взаимодействия реагентов при нагреве регистрируется через микроскоп скоростной видеокамерой. Частица расплавляется и начинает активно взаимодействовать с фольгой, причем в любой момент это взаимодействие может быть прервано простым выключением электрического тока. Благодаря малой толщине фольги (50 – 200 мкм) остывание происходит со скоростью порядка 10^4 К/с, что позволяет «заморозить» первичную микроструктуру [35].

В зоне контакта реагентов происходит плавление титана и растекание расплава с одновременным протеканием химического взаимодействия и образованием тонкого слоя субмикронных (< 1 мкм) карбидных зерен на поверхности подложки. Таким образом, при первичном структурообразовании происходит растворение тугоплавкого реагента в расплаве другого реагента

(либо контактное плавление) и выпадение твердых зерен продукта из пересыщенного расплава.

Другая картина первичного структурообразования наблюдается при СВС интерметаллидов. Если оба металлических реагента плавятся во фронте горения, происходит слияние множества капель в крупные глобулы, внутри которых реагенты смешиваются за счет конвекции и диффузии (механизм реакционной коалесценции). Первичным продуктом при этом может быть расплав (если температура горения превышает температуру плавления продукта), либо твердый поликристаллический материал со сравнительно однородной структурой.

Наконец, первичное структурообразование может происходить и по механизму реакционной диффузии, когда слой твердого продукта образуется на границе раздела реагентов. Как правило, этот механизм удается наблюдать в системах с одним неплавящимся реагентом, размеры частиц которого превышают несколько микрон [36].

Первичное структурообразование завершается с окончанием химической реакции, однако эволюция структуры первичного продукта может продолжаться и за фронтом горения, при догорании и остывании образцов. Этому способствует высокая температура за фронтом горения, малый размер первичных зерен (а значит, их большая поверхностная энергия), наличие расплавов. Основными процессами вторичного структурообразования являются: рост зерен, упорядочение кристаллической структуры, более равномерное распределение элементов (гомогенизация). Последний процесс имеет наибольшее значение для многокомпонентных систем, содержащих тугоплавкие добавки, которые сравнительно медленно растворяются в основных фазах.

3.2.3 Формирование кристаллической структуры

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

- послойный рентгеноструктурный анализ закаленных образцов;
- динамическая рентгенография с использованием рентгеновской трубки;
- динамическая рентгенография с использованием синхротронного излучения [37].

Измерение относительной интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов и межплоскостных расстояний в закаленной волне горения системы $Ti + C$ показывает, что упорядочение кристаллической структуры карбида титана завершается уже во фронте горения, а при догорании заметных превращений кристаллической структуры не происходит. Некоторые изменения в начале зоны догорания связаны с отмеченным ранее отклонением химического состава от стехиометрии. Аналогичная картина наблюдается и при горении смеси $Ti + 2B$. Эти экспериментальные данные позволяют заключить,

что тугоплавкие соединения типа карбидов и боридов переходных металлов образуются в волне горения практически с равновесной кристаллической структурой, что объясняется их простой структурой и очень сильными межатомными связями.

Более сложная картина формирования кристаллической структуры наблюдается в системах интерметаллидного типа. Эти соединения, называемые также упорядоченными сплавами, могут существовать как в разупорядоченном, так и в упорядоченном состоянии. Информацию о процессах упорядочения кристаллической структуры позволяет получить метод динамического рентгеноструктурного анализа [38].

Необходимо подчеркнуть, что процесс упорядочения кристаллической решетки продукта СВС зависит и от размера образца. Если используются образцы больших размеров, у которых время остывания продукта составляет несколько минут и более, то пики на дифрактограмме, относящиеся к тем или иным соединениям, получаются узкими и свидетельствуют о равновесной кристаллической структуре. При меньших диаметрах образца могут наблюдаться заметные "уширения" пиков, характерные для неравновесной кристаллической решетки. Особенно типично это для закаленных образцов.

3.3 Формирование структуры и свойств неформованных огнеупоров

По своим свойствам неформованные материалы, затворенные связкой, занимают промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами. От истинно вязких жидкостей они отличаются некоторой прочностью структуры, или структурной вязкостью, возникающей благодаря силам вязкого трения; от твердых тел - отсутствием упругой формы.

Составы неформованных огнеупорных материалов имеют высокую степень полидисперсности, которая определяется как технологическими, так и эксплуатационными требованиями. Структуру и свойства неформованных масс регулируют выбором оптимального зернового состава, который влияет на усадку при термообработке и службе, термостойкость, температурную зависимость прочностных характеристик. В составе неформованных огнеупоров присутствуют крупные и мелкие фракции. Крупная фракция содержит заполнители на основе корунда, шпинели, табулярного глинозема, электроплавленного корунда, периклаза, муллита и других материалов. Под крупной фракцией подразумевают порошки, размер которых находится в интервале от 60 мкм до 6-12 мм, доля которых в неформованных огнеупорах составляет 65 – 75 %. Мелкая фракция составляет оставшуюся часть; ее еще называют матрицей. Она включает такие тонкомолотые материалы, как тонкомолотую составляющую, полученную из материала заполнителя, реактивные и дисперсные глиноземы, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы и другие добавки, регулирующие реологические свойства (микрокремнезем, адгезивы и т. п.). Таким образом, структура современных неформованных огнеупоров включает три составные части: заполнитель,

матрицу и адгезивы, в которые при смешении у потребителя добавляют воду [39].

Принцип, которым руководствуются при выборе количества и размера фракций составляющих, - это плотная упаковка фракций (зерен) в готовом изделии или футеровке. Этот принцип упаковки виден из рисунка 11: соотношение отдельных фракций (зерен) строго определено и зависит от максимального размера исходного зерна. На практике такую схему укладки зерен реализовать сложно, так как применяемые порошки не имеют сферической формы. Поэтому выбор количества отдельных фракций и размеры зерен определяют как расчетным, так и опытным путем.

Для получения минимальной пористости чаще всего применяют смеси непрерывного состава, которые являются более технологичными по сравнению со смесями дискретного состава, и снижают водопотребность неформованных материалов при сохранении технологических параметров. Расчет количества отдельных фракций заполнителя, как и в производстве огнеупорных изделий, производят по формулам Фуллера, Андреасена и Саломея, т. е. для зерновых составов с непрерывным распределением твердых фаз. В случае дискретного зернового состава (керамобетоны, саморастекающиеся бетоны) при его оптимизации используют уравнение Фурнаса, графическая зависимость которого показана на рисунке 11 для бетонов с разным зерновым составом. Например, для огнеупорного бетона с $d_{\max} = 4,8$ мм содержание частиц размером менее 74 мкм должно составлять 37,6 %, менее 0,5 мкм 4 %.

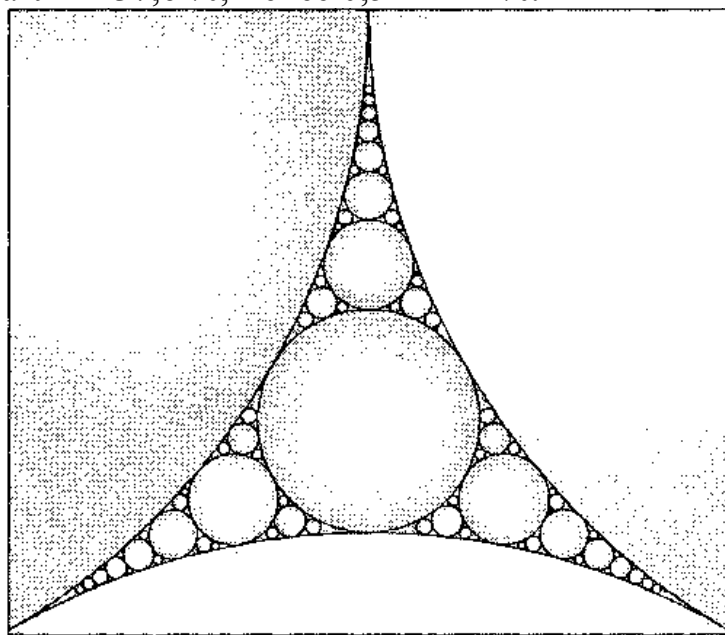


Рисунок 11 – Структура неформованных огнеупоров

Формирование прочных структур неформованных огнеупоров начинается с процесса смешения исходных компонентов в определенной последовательности и оптимальной продолжительности этого процесса [40]. Образовавшаяся при смешении коагуляционная структура массы при

дальнейшей ее переработке (укладке, сушке и обжиге) переходит в конденсационно-кристаллизационную структуру неформованного огнеупора (бетон, торкрет-масса и т. п.). Скорость этого перехода зависит от назначения масс: в одном случае необходимо продолжительное время для сохранения коагуляционной структуры, в другом - эту структуру требуется быстро перевести в конденсационно-кристаллизационную массу при быстром изготовлении изделий. Смешение - важнейший рабочий процесс при приготовлении неформованных смесей [41].

Рисунок 12. Интегральные кривые зернового распределения, соответствующие максимальной плотности упаковки смесей, по Фурнасу, при условии d_{max} равном 0,3 (1); 0,6 (2); 1,2 (3); 2,4 (4) и 4,8 мм (5), и аналогичная детализированная кривая для бетонной смеси с $d_{max} = 4,8$ мм.

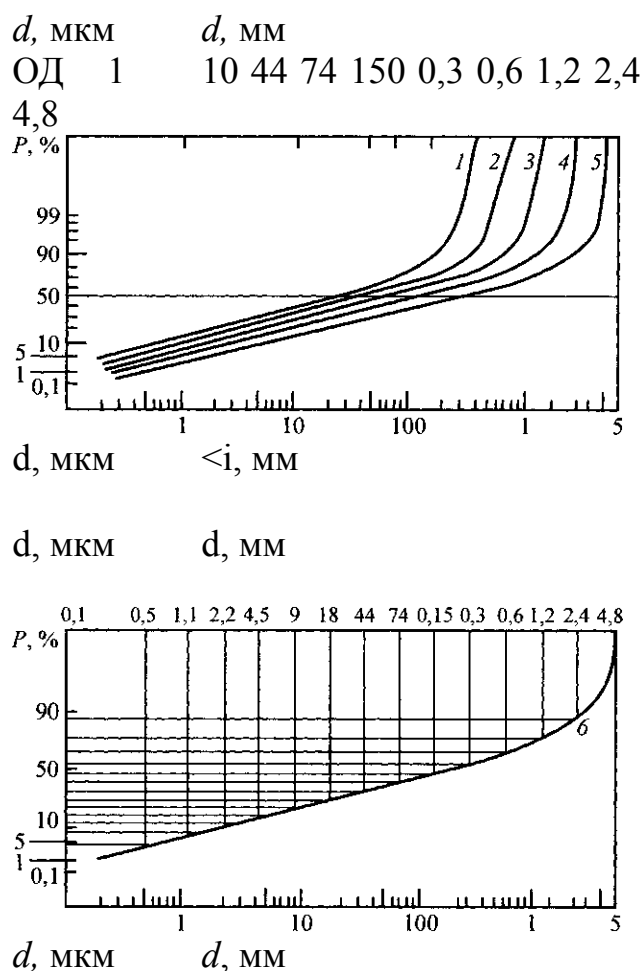


Рисунок 12 – Интегральные кривые зернового распределения, соответствующие

Равномерное распределение легких по массе и малых по количеству веществ во всей порции массы не всегда просто. Многие смесители не справляются с проблемой получения гомогенного смешивания легких и тонкодисперсных веществ, таких как микрокремнезем или ультрадисперсный

порошок. Введение добавок в очень малых количествах в зернистые материалы фракций мельче 6 или мельче 15 мм затруднительно. Получаемая смесь неоднородна, концентрация компонента в одном и отсутствие его в другом месте отражаются на процессе твердения бетона. Выбор типа смесителя имеет большое значение в технологии неформованных огнеупоров.

В процессе укладки неформованной смеси сначала происходит усиление механического сцепления частиц, в дальнейшем сцепление увеличивается под действием капиллярных сил, молекулярного притяжения водных оболочек и увеличения числа точечных контактов между твердыми частицами. Между этими видами взаимодействия нет определенного соотношения, они на всех стадиях формирования структуры изменяются по величине.

Наиболее сильно влияет на формирование структуры неформованных огнеупоров зерновой состав матричной фазы и, в частности, присутствие в их составе ультрадисперсных частиц ($<0,1$ мкм). Частицы цемента (вяжущего) и тонкомолотые добавки, составляющие матрицу, отличаются малыми размерами и большой удельной поверхностью, в результате чего при введении в нее воды получается смесь с высокой поверхностью раздела твердое тело - жидкость, в которой действуют силы адсорбционного, молекулярного и капиллярного взаимодействия, придающие смеси связность и подвижность. Образование твердого тела с определенными механическими свойствами связано с возникновением кристаллизационно - конденсационной структуры в результате непосредственного срастания кристалликов в поликристаллическое твердое тело [42].

3.3.1 Вяжущие материалы

Под вяжущим веществом неформованных масс понимают дисперсионную систему, состоящую из дисперсионной фазы (тонкодисперсного огнеупорного порошка крупностью менее 0,06 мм - цемента) и дисперсионной среды (химической связки), способную твердеть, превращаясь в искусственный камень. К вяжущим веществам относится и пластичная глина, и традиционные строительные вяжущие вещества. Таким образом, формулу вяжущего можно представить следующим образом:

Вяжущее = огнеупорный цемент + химическая связка (дисперсионная фаза)

По характеру твердения вяжущие классифицируют на следующие группы:

- 1) Гидратационные вяжущие, в них в качестве дисперсной фазы используют цементы и другие вяжущие (полуводный гипс), а в качестве дисперсионной среды - воду.
- 2) Полимеризационные вяжущие, в которых связкой являются ортофосфорная кислота и ее соли, растворимое стекло, или золи и гели некоторых оксидов, магнезиальные оксихлоридные и оксисульфидные соединения и др [43].

- 3) Коагуляционные вяжущие - это огнеупорная глина, бентонит, кремнийорганические вещества (до температуры их разложения, выше - кремнийорганические вещества являются полимеризационными вяжущими).
- 4) Органические - смоляные, смолосековые, декстин, терморезактивные смолы.

Вид вяжущего вещества подбирают исходя из двух основных условий: объёмостояния неформованных материалов (бетонов) и требуемой прочности во всем температурном интервале от комнатной до температур службы.

Количество вяжущего в составе бетона часто определяют компромиссными условиями. С одной стороны, чем больше вяжущего, тем прочнее материал при комнатной температуре, а с другой стороны, в этом случае образуется больше жидкой фазы при высоких температурах. Практически количество вяжущего принимают таким, чтобы при температурах службы изделий количество жидкой фазы не превышало 15 % [44].

К вяжущим предъявляют следующие основные требования: они должны обладать высокими адгезионными свойствами, обеспечивать высокую прочность неформованным материалам после твердения, не разупрочняться при нагревании и формировать износостойчивую структуру материала. Комбинация цемента и химической связки образует гетерогенную вяжущую систему, наряду с которой существует и гомогенная, имеющая полимерное или коллоидное строение. Эта гомогенная система получила название связка, или неорганический клей, к которой относятся водные растворы щелочных силикатов, фосфатов, золи и другие вязкие концентрированные водные и неводные растворы неорганических полимеров.

3.3.1.1 Гидратационные вяжущие

Портландцемент - это гидратационное вяжущее вещество, твердеющее при увлажнении водой. Основными минералами портланд-цементного клинкера являются алит ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), белит ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и алюмоферриты кальция, имеющие состав от $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ до $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и образующие твердые растворы, например браунмиллерит ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). В состав твердого раствора $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ входят до 3 % K_2O , 4 % MgO и 7 % SiO_2 .

Минералы портландцемента активно взаимодействуют с водой с образованием гидратированных соединений. Процесс твердения минералов цементного клинкера А.А. Байков рассматривал как образование кристаллических и аморфных фаз. Особенностью предлагаемой теории являлось положение о том, что всякое твердеющее вещество обязательно проходит стадию коллоидного состояния. А.А. Байков рассматривал процесс твердения как единый кристаллохимический процесс, имеющий несколько стадий: растворение, образование коллоидных продуктов и период кристаллизации [45].

Процесс гидратации высокоглиноземистых цемента сопровождается выделением тепла большим, чем при гидратации портландцемента, так как

гидратация высокоглиноземистого цемента протекает быстрее и активнее. Количество образующегося тепла и длительность его выделения зависят от различных факторов: активности высокоглиноземистого цемента, температуры твердения, pH и присутствия ускоряющих или замедляющих добавок в цементе. Поэтому процесс твердения контролируют путем измерения температуры в процессе гидратации цемента. Начало схватывания цемента наступает через 45-50 мин, конец - от 3 до 4 ч.

3.3.1.2 Силикатные вяжущие

В качестве силикатных вяжущих применяют жидкие стекла, этил-силикат, нейтральный кремнегель, кремне- и алюмозоль и др.

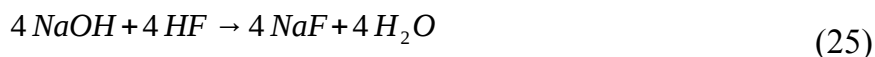
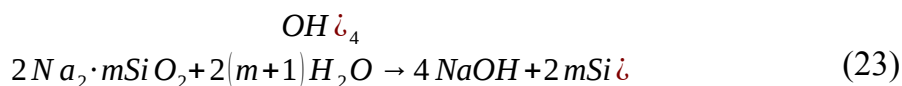
Жидким стеклом называют водный раствор силиката натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$ (силикат-глыба). Оно подразделяется на содовое, содово-сульфатное и сульфатное. Для приготовления огнеупорных бетонов применяют все три вида стекол. Жидкие силикатные стекла характеризуют модулем SiO_2/Na_2O . Состав силиката натрия (силикат-глыбы и гранулята) представлен в табл.

Таблица 3 – Состав силиката натрия

Показатели	Силикат натрия	
	содовый	содово-сульфатный
Содержание (на прокаленное вещество), %:		
SiO ₂	71,5-76,6	71,5-73,5
Na ₂ O	22,5-27,5	25,3-27,3
(Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃), не более	0,6	1,0
H ₂ SO ₄ (в пересчете на серу)	0,12	0,5
Силикатный модуль	2,7-3,5	2,7-3,0

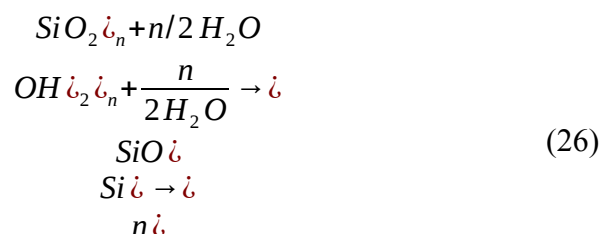
Жидкое стекло получают растворением силикат-глыбы в автоклавах или при обычном давлении и длительном кипячении тонкоизмельченной силикат-глыбы. Жидкое стекло состоит из мицеля сложного состава. Коагуляция мицеля с образованием геля обеспечивает твердение [46].

Существуют две точки зрения на механизм твердения. По одной из них - жидкое стекло вступает в химическое взаимодействие с кремнефтористым натрием с образованием коллоидной кремниевой кислоты, которая вследствие синерезиса уплотняется, образуя гель, цементирующий зерна заполнителя:



где: m - силикатный модуль.

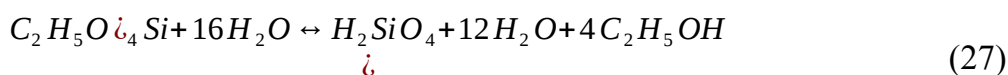
Твердение происходит в результате перекристаллизации образовавшегося геля кремниевой кислоты по схеме:



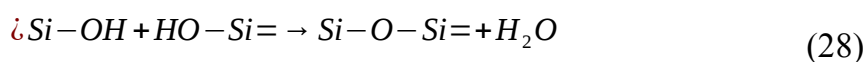
В соответствии с другой точкой зрения - процесс твердения обуславливается не химическим взаимодействием, а коагуляцией золя кремниевой кислоты и перехода его в форму геля (SiO_2) [47].

Для получения неформованных огнеупоров на жидком стекле в качестве отвердителя могут быть использованы силикаты кальция. Жидкие стекла являются сильными плавнями, снижающими огнеупорность. Так, периклазовые бетоны на жидком стекле применяют при температуре до 1600 °С. Оксид натрия, частично мигрируя к горячей поверхности блока во время службы, испаряется и не становится плавнем. Вместе с тем оксид натрия действует как минерализатор, например в динасокварцитовых блоках [48].

Гидролиз этилсиликата протекает по реакции:



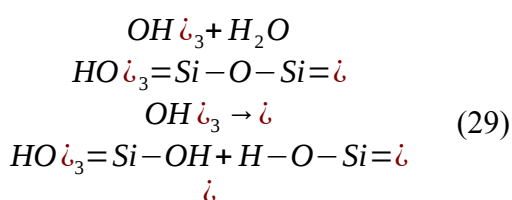
В качестве кислотного катализатора при гидролизе применяют концентрированную HCl в количестве 0,5 – 0,6 % (сверх 100 %). Образовавшаяся золь кремниевой кислоты переходит в гель, связывая зерна наполнителя в неформованных огнеупорах по схеме:



Кристаллизация геля начинается при температуре 1150 °С и выше. Золи некоторых оксидов обладают вяжущими свойствами и их применяют для изготовления огнеупорных изделий бетонов, микросфер и т. д. Золи огнеупорных оксидов получают в основном методом химической конденсации. Наибольшее распространение в огнеупорной промышленности получил кремнезоль, который готовят нейтрализацией раствора силиката натрия кислотой, электродиализом растворов силикатов, гидролизом соединений кремния и др [49].

При длительном хранении концентрированных кремнезольей происходит укрупнение частиц золя. Для устранения образования силоксановых связей между частицами при укрупнении кремнеземистые золи стабилизируют. Это достигается путем образования ионных зарядов на частицах, что обеспечивает взаимное отталкивание частиц или путем адсорбции на поверхности частицы инертного мономолекулярного слоя вещества, которое устраняет образование силоксановых связей. Золи стабилизируют аммиаком, формальдегидом, и др.

Частицы золя, являясь коллоидами, имеют большую удельную поверхность, что обуславливает повышенную их растворимость в дисперсионной среде (например, в воде). Реакция взаимодействия твердых частиц золя SiO_2 с водой сопровождается образованием монокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, которая устойчива при $\text{pH} = 10,5-11,0$. Прочность огнеупорных изделий, изготовленных с использованием кремнезоля, обеспечивается за счет перехода золя SiO_2 в гель. Этот переход связан с повышением вязкости системы, а затем с ее затвердеванием (упрочнением). Твердение силикатных вяжущих обусловлено способностью кремний содержащих связок к полимеризации. Полимеризация связана с образованием силоксановых связей $=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{O}$ и удалением воды по схеме [50]:



3.4 Подбор состава жаростойкого бетона

Основной задачей подбора состава жаростойкого бетона на жидком стекле является выбор такого соотношения между мелким и крупным наполнителем, при котором расход вяжущего был бы минимальные для того чтобы обеспечить минимальные пористость и усадку бетона, а также высокие огнеупорные свойства бетона.

Истинная суммарная пористость бетона на жидком стекле зависит от истинной пористости заполнителя, которая в какой-то степени уменьшается за счет пропитки жидким стеклом от истинной пористости затвердевшего вяжущего и от пустот, возникших в бетоне между зернами заполнителей.

Пористость – одна из важнейших характеристик материалов, работающих в условиях воздействия высоких температур. С уменьшений пористости возрастает прочность материала и его стойкость при высоких температурах и в агрессивных средах [51].

Помимо пористости одной из основных характеристик жаростойкого бетона является температурная усадка, которая в основном зависит от состава и количества вяжущего. Чем больше вводится в состав бетона вяжущего, тем больше усадка бетона. В связи с этим для уменьшения усадки необходимо снижать расход вяжущего в бетоне. Снижение расхода обуславливается в большинстве случаев еще и более низкой его огнеупорностью по сравнению с заполнителями.

Подбор состава жаростойкого бетона можно производить, приняв за основу способ, предложенный Ф.И. Мельниковым. Основным принципом расчета состава жаростойкого бетона жидком стекле является обеспечение заполнения пустот между зернами заполнителя вяжущим тестом с таким расчетом – чтобы была получена необходимая удобоукладываемость бетонной смеси, и во вторых, объему, который впитывается в поры при использовании пористого заполнителя [52].

Для получения смесей заполнителя с минимальной пустотностью были приготовлены сухие смеси крупного и мелкого шамотного наполнителя в разных соотношениях по массе. Для каждой смеси была определена насыпная плотность при уплотнении ее на виброплощадке.

Экспериментальные исследования показывают, что при большом расходе мелкого заполнителя потребность в жидком стекле значительно возрастает вследствие большей удельной поверхности заполнителя. Оптимальное соотношение мелкого и крупного заполнителей 40:60. Средняя плотность смеси при такой пропорции оставляет 1620 на 1 кг/м³

Расход заполнителей (мелкого и крупного) на 1 м³ бетонной смеси определяют по формуле:

$$p_z = 1000 / \left(\frac{1}{\rho_{кз}} + \frac{\alpha K_{изб}}{\rho_z} \right) \quad (30)$$

где: p_z – расход заполнителей, кг;

$\rho_{кз}$ – кажущая плотность заполнителя, т/м³,

α – плотность заполнителя;

$K_{изб}$ – коэффициент избытка вяжущего теста (с учетом удобоукладываемости бетонной смеси) коэффициент избытка можно принять равным 1,5);

ρ_3 – средняя плотность смеси мелкого и крупного заполнителей, $\tau/\text{м}^3$.

Расход крупного заполнителя K определяют исходя из установленного оптимального соотношения заполнителей [53]:

$$K = p_3 k_3 \quad (31)$$

где: k – доля крупного заполнителя.

Расход мелкого заполнителя M определяют по формуле:

$$M = (\rho_{\text{кз}} - K)(1 + g) \quad (32)$$

где: g – доля частиц размером не менее 0,14 мм в мелком заполнителе.

Плотность заполнителя α_3 определяют экспериментальным путем или по формуле:

$$\alpha_3 = (\rho_{\text{кз}} - \rho_3) / \rho_{\text{кз}} \quad (33)$$

Расход смеси отвердителя и тонкомолотой добавки для бетонов на жидком стекле вычисляют по формуле:

$$N = \alpha_3 P_3 \rho_m K_{\text{изб}} / \rho_3 \quad (34)$$

где: N – масса смеси тонкомолотой добавки отвердителя, кг;

P_3 – общая масса мелкого и крупного заполнителей, кг;

ρ_m – насыпная плотность тонкомолотой добавки, $\text{т}/\text{м}^3$;

ρ_3 – насыпная плотность смеси мелкого и крупного заполнителей, $\text{т}/\text{м}^3$.

Коэффициент избытка вяжущего теста определяли опытным путем. Для этого на основе расчета готовили пробные замесы с разными коэффициентами избытка вяжущего в пределах 1,2 – 1,8 при этом определяли и удобоукладываемость бетонной смеси. В результате проведенных исследований было установлено, что достаточная удобоукладываемость бетонных смесей была получена при коэффициенте избытка вяжущего теста, равна 1,5 [54].

Расход жидкого стекла рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\text{жс}} = \left[\frac{N}{\rho_T} + \frac{\rho_3 W}{\rho_3 \cdot 100} \right] \rho_{\text{жс.с.}} \quad (35)$$

где: $\rho_{жс}$ – масса жидкого стекла, кг;
 W – водопоглощение заполнителей, %;
 $\rho_{жс.с.}$ – плотность жидкого стекла, $т/м^3$;
 ρ_T – плотность тонкомолотой добавки.

Для определения водопоглощения берут среднюю пробу 0,5 кг заполнителя фракции 2,5 мм, высушенную до постоянной массы, помещают в сосуд и заливают водой комнатной температуры. После 2 ч выдерживания воду сливают через сито с отверстиями не более 1,25. Заполнитель слегка протирают предварительно увлажненным и отжатым полотенцем и взвешивают [55].

Частичное водопоглощение, % вычисляют по формуле

$$W = \left[\frac{\rho_з - \rho}{\rho} \right] \cdot 100 \quad (36)$$

где: $\rho_з$ – масса насыщенного водой заполнителя, кг;
 ρ – масса сухого заполнителя, кг.

Расход отвердителя определяют по формуле

$$O = m Ж \quad (37)$$

где: O – масса отвердителя, кг;
 m – доля отвердителя.

Расход отвердителя определяют экспериментальным путем при разработке состава вяжущего и бетона, при этом он зависит от вида тонкомолотой добавки. При использовании магнезита его доля составляет 0,12 – 0,15 массы жидкого стекла, шамота – 0,25 – 0,3.

Расход тонкомолотой добавки вычисляют:

$$T = N - O \quad (38)$$

где: T – масса тонкомолотой добавки, кг;
 O – масса отвердителя, кг;
 N – масса смеси тонкомолотой добавки и отвердителя, кг.

Из анализа полученных коэффициентов видно, что с увеличением плотности жидкого стекла прочность бетона при сжатии повышается. Разбавление жидкого стекла водой уменьшает содержание вяжущего и повышает пористость вяжущего при высыхании. С увеличением плотности жидкого стекла содержание силиката натрия, который является в бетоне плавнем, увеличивается. Эта зависимость отражается на температурах начала деформаций и разрушения под нагрузкой [56].

Повышение модуля жидкого стекла уменьшает его прочность при сжатии торкретбетона как после высушивания, так и после нагревания. Это явление объясняется лучшей адгезионной способностью низкомолекулярного стекла и большей прочностью сцепления вяжущего с заполнителем. Одновременно с ростом модуля жидкого стекла общее водосодержание раствора силиката натрия растет за счет увеличения количества воды растворителя, что приводит к повышению пористости и снижению прочности торкретбетона.

Ранее было исследовано влияние модуля жидкого стекла на температурные пределы деформации под нагрузкой, которое показало, что с его повышением (до 3,2) приводит к повышению температуры начала и конца деформации. Это объясняется тем, что при низком модуле жидкого стекла в цементном камне содержится больше плавней и поэтому образование жидкой фазы, вызывающей деформации образца, происходит при более низкой температуре. При увеличении расхода жидкого стекла значительно увеличивается количество воды в бетоне, в результате чего прочность бетона снижается.

При использовании в качестве отвердителя кремнифтористого натрия происходит снижение температуры деформации под нагрузкой и соответственно уменьшения температуры применения торкретбетона. Замена кремнифтористого натрия саморассыпающимися шлаками увеличивает прочность бетона при сжатии после нагревания и повышает температуру деформации под нагрузкой примерно на 100 – 150 °C [57].

Таким образом, установлено, что наибольшее влияние на свойства торкретбетона оказывают плотность и модуль жидкого стекла, а также расход отвердителя.

3.4.1 Влияние компонентов на свойства жаростойких составов

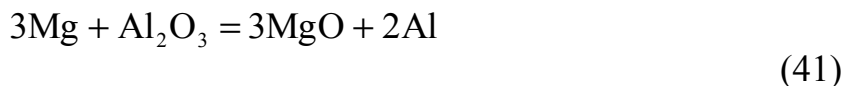
Жидкое стекло является весьма активным веществом, вступающим при нагревании во взаимодействие с наполнителем, приводит к образованию новых соединений. Способность растворимого стекла реагировать при высоких температурах, как с кремнеземом, так и с различными силикатами открывает широкую возможность для изготовления новых силикатных материалов, обладающих высокими огнестойкостью и огнеупорностью. Жидкое стекло всегда содержит некоторую долю свободной щелочи, находящейся в

химическом равновесии с кремневой кислотой H_2SiO_3 . Его связующие свойства определяются полимеризацией кремнезема, а щелочи образуют с другими компонентами легкоплавкую стеклофазу, играющую роль связки, уже при 1073 -1272 К.

Магний может участвовать в экзотермических реакциях:



А также восстанавливать оксидную пленку на поверхности частиц алюминия:



Протекание реакции 39 активирует взаимодействие частиц восстановителя с другими компонентами.

Ранее проведенный термический анализ показал, что при использовании металлического магния в качестве активирующей добавки можно инициировать СВС-процесс в данной системе при температуре на 10-20 К ниже, чем без SiO_2 добавок. Кроме того, при взаимодействии магния с компонентами шихты (Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4) с образованием выделяется достаточное количество теплоты, которое может обеспечить стационарный режим распространения волны [58].

Жидкостекольные композиции (ЖСК) являются основой огнезащитных материалов, перспективных с точки зрения технических свойств и экологической безопасности. Предварительная механическая активация (МА) оксидов-наполнителей для огнезащитных ЖСК применяется для изменения реакционной способности наполнителя. Исследования показали, что при нагревании ЖКС теплоизолирующий слой огнеупорного покрытия теряет свои свойства при более высокой температуре 500-700 °С, вследствие его спекания.

В состав ЖСК входит алюминиевый порошок и MgO отличающиеся химической активностью по отношению к жидкому стеклу. Оксид алюминия MgO отличается пониженной активностью, а активно реагирует с растворами силикатов.

Как связующее применили жидкое стекло с плотностью $1,33 \text{ г/см}^3$. Ранее было изучено, что связующее такого состава образует при нагревании до $200-300^\circ\text{C}$ наиболее пористое огнеупорное покрытие в следствии дегидратации разных форм воды. В соответствии с диаграммами состояния, нагревание таких составов приводит к синтезу совместных фаз, отличающихся по обмену элементарных ячеек. Ранее проведенные исследования в данном направлении по методу РФА анализа представляют следующее: перед обжигом фазовый состав представляет трехфазную смесь: затвердевшее ЖС, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, частицы наполнителя состава или и. Тепловые эндоэффекты указывают на удаление кристаллизационно-связанной воды. Этот процесс протекает до $550-600^\circ\text{C}$; в присутствии MgO вода удаляется в более высокотемпературной области $750-800^\circ\text{C}$, после разложения гидроксида магния. Гидроксид магния полностью дегидратирует до температуры 500°C , а наблюдаемые термограммы показывают потери массы при дальнейшем увеличении температуры связаны с диффузионным удалением из оксида образовавшейся воды. При 200°C происходит амортизация ЖС вследствие дегидратации кристаллической формы соединения $\text{Na}_2\text{Si}_36\text{H}_2\text{O}$.

Активный синтез нефелина начинается с 800°C . На выход нефелина влияет не величина поверхности частиц наполнителя, что свойственно процессам, протекающим на границе фаз. Синтез резко замедляется при уменьшении фазовой границе, после дезагрегирования того же порошка, выход $\text{Na}_2\text{Si}_36\text{H}_2\text{O}$

увеличивается.

В жидкостекольной композиции с MgO синтез продуктов $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ и $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ идет с одновременной дегидратацией компонентов. Поскольку в составе фазы $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ содержится меньшее количество Mg^{2+} по сравнению с $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, можно предложить, что синтез протекает поэтапно.

Сначала образуется фаза $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, затем постепенно насыщается на границе фаз с частицей $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ и переходит в .

3.4.2 Получение покрытий на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Рассмотрим возможности получения огнеупорных защитных покрытий с использованием высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. СВС – высокоинтенсивное экзотермическое взаимодействие химических элементов в конденсированной фазе, способное к самопроизвольному распространению в виде волны горения. Использование СВС позволит снизить энергоемкость и продолжительность процесса получения огнеупорных защитных покрытий простым обжигом.

В качестве основных компонентов для получения СВС-покрытия использовали обожженный молотый магнезит (MgO), глина огнеупорная, с размерами частиц более 0,3 мкм, магнезия сульфат, жидкое стекло и алюминиевую пудру марки ПАП-2.

Для приготовления шихты компоненты системы, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ взятые в соотношении алюминий – 3%, глина огнеупорная – 46%, магнезия сульфат – 3%, а остальное количество магнезит; тщательно смешивали. Затем при постоянном перемешивании вводили связующее жидкое стекло – 9%, до получения однородной массы. Образцы с нанесенным покрытием подвергали термообработке, которая включала в себя выдержку в течение 16 ч при комнатной температуре, 3 ч при 323 К и 3 ч при 423 К. Затем инициировали СВС-реакцию постепенным нагревом печи до 1373 К.

Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Точность определения температуры разложения комплексов ± 10 К.

Адгезионную прочность определяли путем отрыва стального цилиндра, прикрепленного с помощью эпоксидной смолы к поверхности защитного покрытия.

Протекающие реакции являются экзотермическими и повышают температуру СВС, что приводит к плавлению других реагентов (Al и SiO_2) и протеканию дальнейшего взаимодействия не в твердом состоянии, а в многокомпонентном расплаве, где диффузионные процессы осуществляются быстрее, чем в твердых кристаллических фазах. Как показал термический анализ смеси без добавок и с добавками магнезия и титана в количестве 10%, результаты которого представлены на рисунке, при более низких температурах, чем алюминия. Так, магний может участвовать в экзотермических реакциях:



а также восстанавливать оксидную пленку на поверхности частиц алюминия:



Протекание реакции (42) активизирует взаимодействие частиц восстановителя (Al) с другими компонентами [59].

Таким образом, термический анализ показал, что при использовании металлического магния в качестве активирующей добавки можно инициировать СВС-процесс в данной системе при температуре на 10–20 К ниже, чем без добавок. Кроме того, при взаимодействии магния с компонентами шихты (SiO_2 , Al_2O_3) с образованием MgO и $MgAl_2O_4$ выделяется достаточное количество теплоты, которое может обеспечить стационарный (однородный по сечению образца) режим распространения волны СВС.

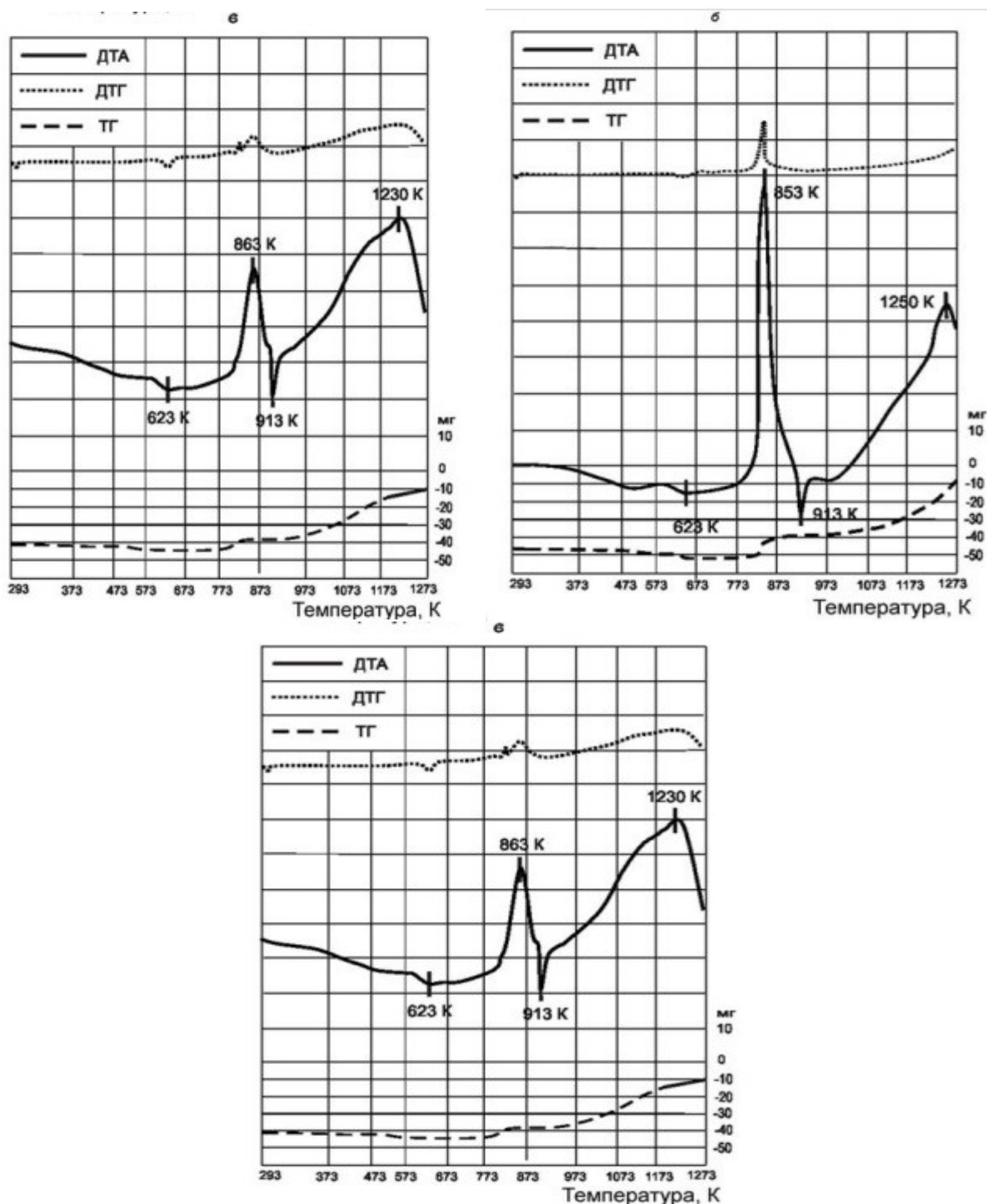


Рисунок 13 - Данные ТА образцов с добавками металлов: а – без добавок; б – магний; в – титан

В качестве неметаллических добавок использовали оксиды различных металлов, ортоборную кислоту и кремнефтористый натрий. Для анализа влияния неметаллических соединений-активаторов на протекание химических реакций в данной системе был проведен ТА смесей с добавками оксидов титана и железа, а также кремнефтористого натрия в количестве 10% (рисунок 13). Сравнительный анализ термограмм показывает, что для образцов с добавками

оксидов титана и железа (рисунок 13, б, в) характерны процессы, протекающие в образце без добавок.

Кремнефтористый натрий как активную добавку использовали для получения фторидов кремния и алюминия, которые способствуют возникновению газотранспортного переноса вещества в СВС-системе, что оказывает большое влияние на величину энергии активации процесса синтеза. Результаты термического анализа смеси с использованием данной добавки, приведенные на рисунок 13, а, подтверждают ее активирующую роль. При 813 К происходит диссоциация кремнефтористого натрия на фториды натрия и кремния, что отражается в отрицательном эффекте на кривой ДТГ:

Образовавшийся фторид кремния активирует газотранспортный механизм переноса вещества благодаря взаимодействию с металлическим алюминием и с диоксидом кремния. Это приводит к повышению экзотермического эффекта взаимодействия компонентов в системе.

Для определения влияния добавок на свойства покрытия проводились измерения адгезионной прочности. Сочетание указанных факторов способствует комплексному активированию процессов реакционного взаимодействия при СВС. Добавка криолита в меньшей степени активирует процесс синтеза, что связано с затратами энергии на его плавление и разложение.

Степень влияния оксидных добавок, по-видимому, зависит не только от экзотермичности реакции добавок с алюминием, но и от протекающих дальнейших процессов (рисунок 13, б). Большее увеличение скорости взаимодействия, достигаемое при введении диоксида марганца, по сравнению с оксидом железа (III) объясняется тем, что первый является более сильным окислителем [60].

Карбонатные добавки в виде доломита и магнезита оказывают эквивалентное активирующее воздействие на процесс экзотермического синтеза (рисунок 13) свидетельствующее о том, что в реакциях с участием данных соединений в смеси алюминия, кремнезема и углерода выделяется практически равное количество энергии.

Благодаря низкой теплопроводности из-за наличия пористой структуры, покрытие снижает воздействие высоких температур, а также их градиентов на материал основы. Таким образом, оно защищает материал основы от воздействия высоких температур и термоударов.

Изобретение позволяет повысить огнеупорность и предел прочности на сдвиг, снизить глубину разъедания шлаком футеровочных покрытий.

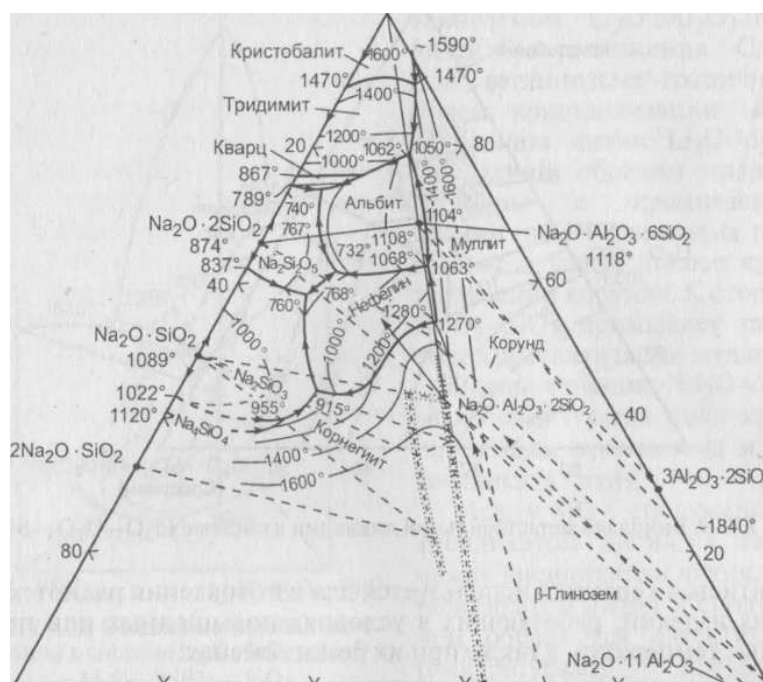


Рисунок 14 – Диаграмма состояния системы $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Первая детализированная диаграмма состояния системы построена Дж. Шерером и Н. Боуэном. Основываясь на этих данных и внося некоторые дополнения, Э. Осборн и А. Муан предложили наиболее полную диаграмму, которая показана на рисунке.

Известны следующие алюмосиликаты натрия:

Нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – плавится при 1526 °С, имеет четыре модификации. Самая высокотемпературная форма называется корнегиитом.

Кубический высокотемпературный α – корнегиит устойчив от температуры плавления до 1250 °С. При 1250 °С он медленно превращается в ромбическую нефелиновую фазу – высокотемпературный α – нефелин. При 850 °С α – нефелин переходит в β – форму, обладающую гексагональной сингонией.

Решетка нефелина представляет собой каркас из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , образующих шестирные кольца. Тетраэдры каждого слоя попеременно направлены кверху и книзу.

Превращение α - корнегиита в β - корнегиит происходит при температуре 670-700°С. Нефелин - распространенный минерал нефелиновых сиенитов, базальтов и др.

Корнегиит также известен в виде минерала, входящего в пагиоклазы. Нефелин с SiO_2 дает твердые растворы. Непрерывный ряд твердых растворов корнегиитового ряда образует система $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - Na_2O \cdot Al_2O_3$.

Нефелин применяется в химической промышленности для получения оксида алюминия, соды, силикогеля. В качестве заменителя соды используется в производстве бутылочного и тарного стекла.

Жадеит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ – плавится при температуре 1000 – 1060 °С, но кристаллизацией из расплава не получается, и поэтому на диаграмме состояния данное соединение не проявляется. Кристаллизуется в моноклинной системе. Плотность: 3300 – 3400 кг/м³. Известен как природный минерал жадеит и получен синтетически.

Альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – плавится при 1108°С, кристаллизуется с трудом. Установлено, что при температуре 700°С альбит переходит в высокотемпературную форму анальбит.

Альбит имеет решетку псевдотетрагонального типа. Каждый ион Na⁺ окружен восемью ионами кислорода. Образует ограниченный ряд твердых растворов с нефелином.

Кроме того, есть данные о существовании соединения $2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – слабоанизотропного вещества с плотностью 2580 кг/м³. Инвариантные точки системы приведены в таблице 4.

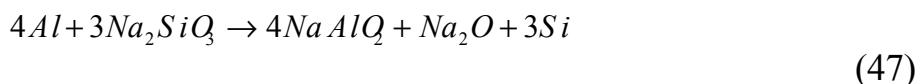
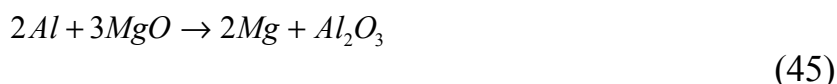
Таблица 4 – Инвариантные точки системы $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$

Сосуществующие фазы	Процесс	Состав, мас.%			Температура, °С
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Na ₂ OAl ₂ O ₃ -6SiO ₂ +SiO ₂ + + Na ₂ O- 2SiO ₂ + жидкость	Эвтектика	21,5	4,7	73,8	740
Na ₂ OAl ₂ O ₃ -6SiO ₂ +SiO ₂ + + 3Al ₂ O ₃ - 2SiO ₂ + жидкость	Эвтектика	7,8	13,5	78,7	1050
Na ₂ O Al ₂ O ₃ -6SiO ₂ + 3Al ₂ O ₃ -2SiO ₂ + + Al ₂ O ₃ + жидкость	т.д.п.	2,0	9,0	89,0	1470
Na ₂ OAl ₂ O ₃ -6SiO ₂ + + Na ₂ O- Al ₂ O ₃ -2SiO ₂ + + Na ₂ O- 2SiO ₂ + жидкость	Эвтектика	26,0	12,5	61,5	732
Na ₂ O-2SiO ₂ + Na ₂ O Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ + + Na ₂ O SiO ₂ + жидкость	Эвтектика	32,0	10,1	57,9	760
Na ₂ OAl ₂ O ₃ -6SiO ₂ + + Na ₂ O- Al ₂ O ₃ - 2SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + + жидкость	Эвтектика	13,8	23,8	62,4	1063

Четко оконтурены на диаграмме состояния системы $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ области кристаллизации двойных соединений Na_2OSiO_2 , $Na_2O-2SiO_2$ и кремнезема. Области кристаллизации муллита и глинозема намечены условно.

Наиболее легкоплавкие эвтектики в системе: 1) между $Na_2O-2SiO_2$, альбитом и нефелином с температурой плавления 732 °С; 2) между $Na_2O-2SiO_2$, альбитом и кремнеземом - 740 °С; 3) между $Na_2O-2SiO_2$, нефелином и $Na_2O \cdot SiO_2$ - 760 °С.

Огнеупорная смесь при нагреве (1000 - 1100°С) самоспекается за счет экзотермических реакций, протекающих в ней, например, алюминия с окисью магния, магнетита, кремнеземом огнеупорной глины и жидким стеклом



с образованием высокоогнеупорной кристаллической фазы форстерита (температура плавления 1890 °С), тугоплавкого оксида алюминия (температура плавления 2050 °С), что способствует повышению огнеупорных и прочностных свойств кладки. Мелкопористая структура форстерита, низкая пористость и высокая плотность окислов типа $NaAlO_2$ положительно влияют и на снижение интенсивности проникновения реагентов плавки, например, шлаковых расплавов.

Добавление к самоспекающемуся огнеупорному составу сульфата магния способствует образованию адсорбционного комплекса с жидким стеклом, в результате чего происходит упрочнение и уплотнение массы, а следовательно, и улучшение технических характеристик кладки, таких, как прочность при сдвиге, шлакоустойчивость и огнеупорность. Использование в смеси сочетания в виде магния сульфата и глины огнеупорной усиливает пластифицирующие свойства этих компонентов по сравнению с пластифицирующими свойствами каждого компонента в отдельности. При этом достигаются оптимальные условия не только для пластификации смеси, но и для образования структуры кладки, что способствует повышению ее прочности. Сочетание предлагаемых ингредиентов в самоспекающемся составе позволяет получить кладку с огнеупорностью 1820 - 1860°С, пределом прочности при сдвиге 20 - 25 МПа, глубиной разъедания шлаком 0,7 - 0,9 мм за счет усиления его пластифицирующих свойств, образования адсорбционного комплекса и мелкопористых высокоогнеупорных фаз, тугоплавких и плотных оксидов в смеси при экзотермических реакциях.

Экзотермические реакции в составе протекают с большим выделением тепла, продукты спекания получаются в жидком виде, и чтобы их получить в твердом состоянии, вводят наполнитель-магнезит как регулятор оптимального режима спекания (1000 - 1950°C), который одновременно участвует и в процессе самоспекания.

При содержании алюминия более 3%, глины огнеупорной более 46% , жидкого стекла более 9 % смесь горит и продукты самоспекания получаются в жидком виде. При содержании алюминия менее 1%, глины огнеупорной менее 43 %, жидкого стекла менее 8 % состав не самоспекается из-за неполноты протекания экзотермических реакций, что отрицательно сказывается на качестве шва в кладке.

Наполнитель в виде магнезита регулирует и поддерживает оптимальную температуру самоспекания и участвует в экзотермических реакциях. При приготовлении состава были использованы:

алюминий марки ПА-4, дисперсность – менее 100 мкм;

жидкое стекло плотностью 1,36-1,38 г/см³;

лигносульфонат ТУ 13-02-81036-05-89;

наполнитель-магнезит с содержанием основных компонентов (% (масс.)):

MgO - 85-92; CaO - 0,2-2,5; Al_2O_3 - 1-3; SiO_2 - 2-6; Fe_2O_3 - 1-4; дисперсность - не более 20 мкм.

Размеры частиц алюминия - менее 100 мкм, глина огнеупорной - не более 0,3 мм, магнезита - не более 20 мкм.

Экзотермическую смесь готовят следующим образом: берут в сухом виде 0,015 кг алюминия, 0,23 кг глины огнеупорной, 0,015 кг магнезия сульфата, 0,195 кг магнезита (т.е. остальное) и тщательно перемешивают. В полученную смесь вводят 0,045 кг жидкого стекла плотностью 1,36 г/см³ при тщательном перемешивании и готовую смесь используют при кладке огнеупора с толщиной шва 3 - 4 мм.

При достижении в тепловом агрегате температуры 1000°C происходит самоспекание смеси и шов образуется на рабочей поверхности до ее наружной поверхности в течение 8 - 10 минут.

Огнеупор шва после спекания имеет следующие технические характеристики: огнеупорность 1850 °C, предел прочности на сдвиг 25 МПа, глубину разъедания шлаком 0,7 мм [61].

Таблица 5 – Самоспекающийся состав

Состав	Содержание, кг на 0,5 кг смеси	Содержание, % (масс.)
алюминий ПА-4	0,015	3
глина огнеупорная	0,23	46
жидкое стекло	0,045	9
Магнезия сульфат	0,015	3

магнезит	0,195	39
----------	-------	----

После проведения СВС – реакции швы кладки будут защищены от агрессивного воздействия и проникновения в кладку газов, расплавленных солей, жидких металлов и шлаков. При этом существенно улучшаются прочностные параметры теплового агрегата и увеличивается срок эксплуатации в два раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технический результат достигается тем, что самоспекающийся состав для кладки огнеупорных изделий, включающий алюминий, глину огнеупорную, жидкое стекло, магнезит и дополнительно содержит магния сульфат. 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.

Добавление к самоспекающемуся огнеупорному составу сульфата магния способствует образованию адсорбционного комплекса с жидким стеклом, в результате чего происходит упрочнение и уплотнение массы, а следовательно, и улучшение технических характеристик кладки, таких, как прочность при сдвиге, шлакоустойчивость и огнеупорность. Использование в смеси сочетания в виде магния сульфата и глины огнеупорной усиливает пластифицирующие свойства этих компонентов по сравнению с пластифицирующими свойствами каждого компонента в отдельности. При этом достигаются оптимальные условия не только для пластификации смеси, но и для образования структуры кладки, что способствует повышению ее прочности. Сочетание предлагаемых ингредиентов в самоспекающемся составе позволяет получить кладку с огнеупорностью 1820 - 1860°C, пределом прочности при сдвиге 20 - 25 МПа. глубиной разъедания шлаком 0,7 - 0,9 мм за счет усиления его пластифицирующих свойств, образования адсорбционного комплекса и мелкопористых высокоогнеупорных фаз, тугоплавких и плотных оксидов в смеси при экзотермических реакциях.

Экзотермические реакции в составе протекают с большим выделением тепла, продукты спекания получаются в жидком виде, и чтобы их получить в твердом состоянии, вводят наполнитель-магнезит как регулятор оптимального режима спекания (1000 - 1950°C), который одновременно участвует и в процессе самоспекания.

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 огнеупорных материалов»; Материалы Международной практической конференции молодых ученых, магистрантов, студентов и школьников «Сатпаевские чтения» Том 18, 2013 «Новые способы получения вяжущего материала саморазвивающимся высокотемпературным синтезом»; Материалы Международной научно-практической конференции, Том 31 София, 2013 «Высокоэффективные методы производства тугоплавких материалов».

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 Рыбакова Л. М., Куксёнова Л.И., Босов С.В. Рентгенографический метод исследования структурных изменений в тонком поверхностном слое металла при трении.- Заводская лаборатория, 1973.-296с.
- 5 Левашов Е.А., Рогачёв А.С., Юхвин В.И. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. - М.: Бином, 1999.- 176 с.
- 6 Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. химическая технология вяжущих материалов. - М.: Высш. школа, 1980. – 472 с.
- 7 Сутула И.Г. Смешанные магниевые вяжущие из низкообжигового брусита и материалы на их основе: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.- Барнаул, 2008.- 98 с.
- 8 Браверман Б.Ш. технология получения нитридов хрома методом самораспространяющийся высокотемпературного синтеза: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.- Томск, 2010.- 89 с.
- 9 Дудеров И.Г., Матвеев Г.М. Общая технология силикатов - М.: Стройиздат, 1987.- 560 с.
- 10 Кашеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров: Справочное издание. – М.: Теплотехник, 2004.-352 с.

- 11 Кашеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров. - М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.
- 12 Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011.-377 с.
- 13 Новые огнеупорные СВС-материалы и их применение: /Монография Сатбаев Б.Н., Нухулы А., Свидерский А.К., Нуркенов О.А., Филосин А.И. – Павлодар: ПГПИ, 2008. -339 с.
- 14 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез новых огнеупорных материалов: // Вестник научно-технического развития. - 2010.- №8(36).- С.8-11.
- 15 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.
- 16 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.
- 17 Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Жукова А.А. Получение огнеупорных футеровок теплотехнических агрегатов// Национальный вестник академии наук Беларуси. - 2010.- №4.- С.11-18.
- 18 Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. – М.: Машиностроение -1, 2007.-526 с.
- 19 Мержанов А.Г. Концепция развития СВС как области и научно-технического прогресса. Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
- 20 Попов О.Н., Рыбалкин П.Т., Соколов В.А., Иванов С.Д. Производство и применение плавленолитых огнеупоров. – М.: Металлургия, 1985. -256 с.
- 21 Серебренников С.С., Ижорин М.Н. Огнеупорная укладка промышленных печей. – М.: Высш. школа -1985.-264 с.
- 22 Эйтель В. Физическая химия силикатов. – Изд. Иностранной литературы, 1962.-1055 с.
- 23 Семченко Г.Д. Неформованные Огнеупоры. –Харьков: НТУ «ХПИ», 2007.-304 с.
- 24 Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов.- М.: Машиностроение-1, 2007. – 471 с.
- 25 Тарасова А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе. – М.: стройиздат, 1982.-133 с.
- 26 Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – Минск: Высшая школа, 2007.-154 с.
- 27 Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ние, 1991.-184 с.

- 28 Карлиткин А.К., Ларин А.П., Лосев С.А., Верниковский. Производство огнеупоров полусухим способом. – М.: Metallurgy, 1981.- 320 с.
- 29 Будников П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров. – М.: Metallurgy, 1972. – 553 с.
- 30 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.
- 31 Кашеев И.Д. Требования к неформованным материалам для выполнения огнеупорных футеровок.//Огнеупоры. – 2009. - №2. - С.44-46.
- 32 Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Metallurgy, 1968.
- 33 Межгосударственный стандарт огнеупоры и огнеупорное сырье методы определения оксида магния ГОСТ 2642.8-97.
- 34 ГОСТ 27707-2007 Огнеупоры неформованные. Методы определения зернового состава
- 35 СНиП 3.09.01-85 Строительные нормы и правила. Производство сборных железобетонных конструкций и изделий. 1985.
- 36 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, Черноголовка, 1984. С.21.
- 37 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.
- 38 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.
- 39 Аксельрод Л.М. Огнеупорные бетоны нового поколения в производстве чугуна и стали. // Огнеупоры и техн. керамика 1999. №8. С35-42.
- 40 Горшков В.С., Савельев В.Г. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. - М. Высшая школа, 1988. 400 с.
- 41 Хайкин Б.И. В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии - Черноголовка, Изд-во АН СССР, 1975. С.237.
- 42 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.
- 43 Беляев А.Ф., Комкова Л.Д. Зависимость скорости горения термитов от давления. // Журн. физ. химия, 1950. Т.24, В.11, С.1302-1311.
- 44 Боровинская И.П., Новиков Н.П. // В сб.: «Процессы горения в химической технологии и металлургии». Черноголовка, 1975. С.131.
- 45 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.

- 46 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.
- 47 Боровинская И.П. // Сборник тезисов докладов «Процессы горения в химической технологии и металлургии». Черноголовка, 1973. С.6.
- 48 Мержанов А.Г., Каширянин М.Б. СВС, состояние и перспективы. / М.: ВИТИ, Центр, 1987.
- 49 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.
- 50 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.
- 51 Баженов М.Ф., Байгман С.Т., Карпачев Д.Г. Твердые сплавы. Справочник. - М.:Металлургия, 1978. С.184.
- 52 Диаграммы состояния силикатных систем / Торопов Н.А. и др. - Справочник. Вып.1. Двойные системы. - Л.: Наука, 1969. 821 с.
- 53 Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
- 54 Торопов Н.А., Сиражиддинов Н.А. // В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. – М.-Л.: Наука, 1965. С. 193-210.
- 55 Стрелов К.К. Технический контроль производства огнеупоров. –М.: Металлургия, 1986. С. 235.
- 56 Диаграммы состояния силикатных систем / Торопов Н.А. и др. - Справочник. Вып.2. Металл – кислородные соединения силикатных систем. - Л.: Наука, 1970. 371 с.
- 57 Исмаилов М.Б., Леонов А.Н., Сатбаев Б.Н. / В кн.: Исследование процессов технологического горения. – Алма-Ата: Изд-во КазГУ, 1988. С.100.
- 58 А.с. СССР. №1725543. Раствор для кладки огнеупорных изделий. / Ксандопуло Г.И., Исмаилов М.Б. и др. 1991.
- 59 Чуфаров Г.И. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. – М.: Металлургия, 1970.
- 60 Дубровин А.С. / В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка, 1975. С.29.
- 61 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