

УДК: 536.46+62-405.8+54.062

# ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СТРУКТУРУ ПОРИСТОСТИ ПРОДУКТОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

А. С. Мазной, А. И. Кирдяшкин

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск, maznoy\_a@mail.ru

На примере системы (Ti + 26 % Si) — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> экспериментально изучено влияние размера частиц порошковых компонентов, относительной плотности образцов и степени разбавления шихты термически инертным веществом на поровую структуру продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, полученных в процессе горения с участием расплавов. Использовались специальные методики количественного металлографического анализа, позволяющие анализировать материалы со сложной структурой порового пространства.

Ключевые слова: структура, пористость, СВС, стереометрическая металлография.

## ВВЕДЕНИЕ

Одно из направлений практического применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) — получение готовых изделий или полуфабрикатов, не требующих значительной доработки для дальнейшего использования. Основные преимущества и особенности СВС, такие как энергоэффективность метода, пористость продуктов синтеза, получение прочных каркасных структур продуктов, самоочистка от примесей в процессе синтеза и пр., наиболее полно реализуются при синтезе пористых проницаемых материалов, перспективных для использования в качестве фильтров агрессивных суспензий, горелок, имплантатов, носителей катализаторов и пр. [1–3]. Так как большинство продуктов СВС являются тугоплавкими, износостойкими веществами, требующими при обработке энергоемкого оборудования, то оптимизация получения пористых материалов с заданными структурными параметрами в одну стадию — важная научная и практическая проблема.

Пористые проницаемые материалы достаточной прочности удается изготавливать при условии частичного плавления исходных компонентов в волне горения в процессе СВС. При этом на формирование поровой структуры продукта существенно влияют быстропротекающие процессы химических и структур-

ных превращений, как то: плавление, капиллярное растекание, коалесценция, реакционная диффузия и пр. Получаемые пористые проницаемые материалы характеризуются сложной структурой, а именно возможны градиентность, анизотропия, периодичность слоев порового пространства [4]. В соответствии с иерархией структуры порошковой прессовки [5], в структуре пористых проницаемых материалов выделяют два основных уровня — мезоструктуру (образованную пористыми агрегатами дисперсных частиц и меагрегатными порами) и субмезоструктуру (частицы порошка и образованные ими поры). В работе [4] показано, что тепловой режим горения существенно влияет на параметры мезоструктуры синтезируемого материала, а параметры субмезоструктуры в основном определяются характеристиками исходной гетерогенной системы. Поэтому актуальным является установление взаимосвязи исходных параметров гетерогенной системы (размер частиц реакционных компонентов, относительная плотность образца, состав шихты) со структурой пористости получаемого продукта СВС.

## ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Исходными компонентами реакции служили порошки титана ПТЭМ, кремния КР-1 и порошок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> химической чистоты. Компоненты смешивали в соотношении (Ti + 26 % Si) +  $\sigma/(100\% - \sigma)$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где  $\sigma$  — масса оксида алюминия в реакционной ших-

Работа выполнена при поддержке Научного фонда ДВФУ.

те, %) и формовали цилиндрические образцы диаметром 20 мм, высотой  $30 \div 40$  мм путем прессования шихты в пресс-форме механической нагрузкой до 280 МПа. В реакционных смесях порошки компонентов имели одинаковый фракционный состав. Использовались фракции  $40 \div 50$  мкм (средний размер частиц  $r = 45$  мкм),  $63 \div 80$  мкм ( $r = 71.5$  мкм),  $80 \div 100$  мкм ( $r = 90$  мкм),  $160 \div 200$  мкм ( $r = 180$  мкм). Влияние относительной плотности образца ( $\Delta$ ) на структуру порового пространства продуктов СВС определяли на примере неразбавленных составов ( $\sigma = 0$ ) с размером частиц компонентов  $r = 180$  мкм. Влияние инертного разбавителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на процесс порообразования исследовали на образцах относительной плотности  $\Delta \approx 0.59$  с размером частиц всех исходных компонентов  $r = 45$  мкм. Влияние размера частиц исходных порошковых реагентов на поровую структуру продуктов СВС изучали на неразбавленных составах ( $\sigma = 0$ ), спрессованных в образцы до относительной плотности  $\Delta \approx 0.59$ . Для получения каждой экспериментальной точки выполняли по три эксперимента.

Для обеспечения минимального количества газовыделений легколетучих примесей в процессе синтеза (менее  $0.05 \div 0.1$  мг на 1 г исходной смеси) реакционные смеси подвергали предварительной термообработке в вакууме (давление воздуха 0.1 Па) при температуре до 900 К. СВС проводился в среде аргона при давлении  $10^5$  Па. Процесс инициировался с верхнего торца образца поджигающим составом  $\text{Ti} + 31\% \text{ В}$  и спиралью накаливания. Максимальная температура реакции определялась микротермопарами ВР5/ВР20 с размером спая 100 мкм. Скорость движения фронта реакции регистрировалась с помощью видеосъемки процесса. Фазовый состав продукта определялся методом рентгенофазового анализа.

Поровую структуру изучали по фотоизображениям плоских разрезов образцов (шлифов), полученным с помощью металлографического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 200 M-Mat и автоматического анализатора изображений ImageScore Color M. Параметры пористости рассчитывали по металлографической методике [6], основанной на одновременном учете геометрических характеристик сечений пор и элементов скелета. К подгруппе замкнутых пор относили те поры, сечения которых не содержат элементов скелета; остальные поры счи-

тались открытыми, образующими сеть связанных транспортных каналов в материале. Рассчитывали следующие параметры мезоструктуры: удельная поверхность открытой пористости ( $S_{surf}$ ), определяемая как отношение суммы периметров сечений пор с включениями и периметров сечений элементов скелета к площади анализируемой области; средний размер элементов скелета ( $d_{el}$ ), представляющий собой среднеарифметическое значение размеров сечений элементов скелета; размер канала открытой пористости ( $d_{can}$ ), который находили из представления объема открытой пористости в виде канала цилиндрической формы с удельной поверхностью  $S_{surf}$ . Параметры субмезоструктуры, а именно средний размер замкнутых пор ( $d_p$ ), количество замкнутых пор в удельном объеме скелета исследуемого материала ( $N$ ), долю закрытой пористости в общей пористости материала ( $\omega$ ), определяли статистическими методами, позволяющими рассчитывать число сферических микрочастиц в объеме материала и параметры распределения их размеров по геометрическому ряду [7]. Анализ проводился по достаточно большой области шлифа, где исследуемые характеристики не зависят от геометрии и размера области исследования.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно теоретическим представлениям о процессах горения гетерогенных систем, образующих конденсированные продукты реакции, линейную скорость распространения фронта ( $u_c$ ) и температуру волны СВС ( $T_c$ ) можно оценить по следующим формулам [8, 9]:

$$u_c^2 = A \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{1}{r^2} \frac{RT_c^2}{E(T_c - T_0)} D, \quad (1)$$

$$T_c = T_0 + \frac{Q}{c_p} \eta. \quad (2)$$

Здесь  $\lambda$ ,  $c_p$ ,  $\rho$  — эффективные теплопроводность, теплоемкость и плотность среды,  $r$  — размер частиц исходных компонентов,  $T_0$  — начальная температура реакционной смеси,  $E$  — энергия активации диффузии,  $D = D_0 \exp(-E/RT_c)$  — эффективный коэффициент диффузии при максимальной температуре горения,  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $\eta$  — полнота химического превращения,  $A$  — константа.

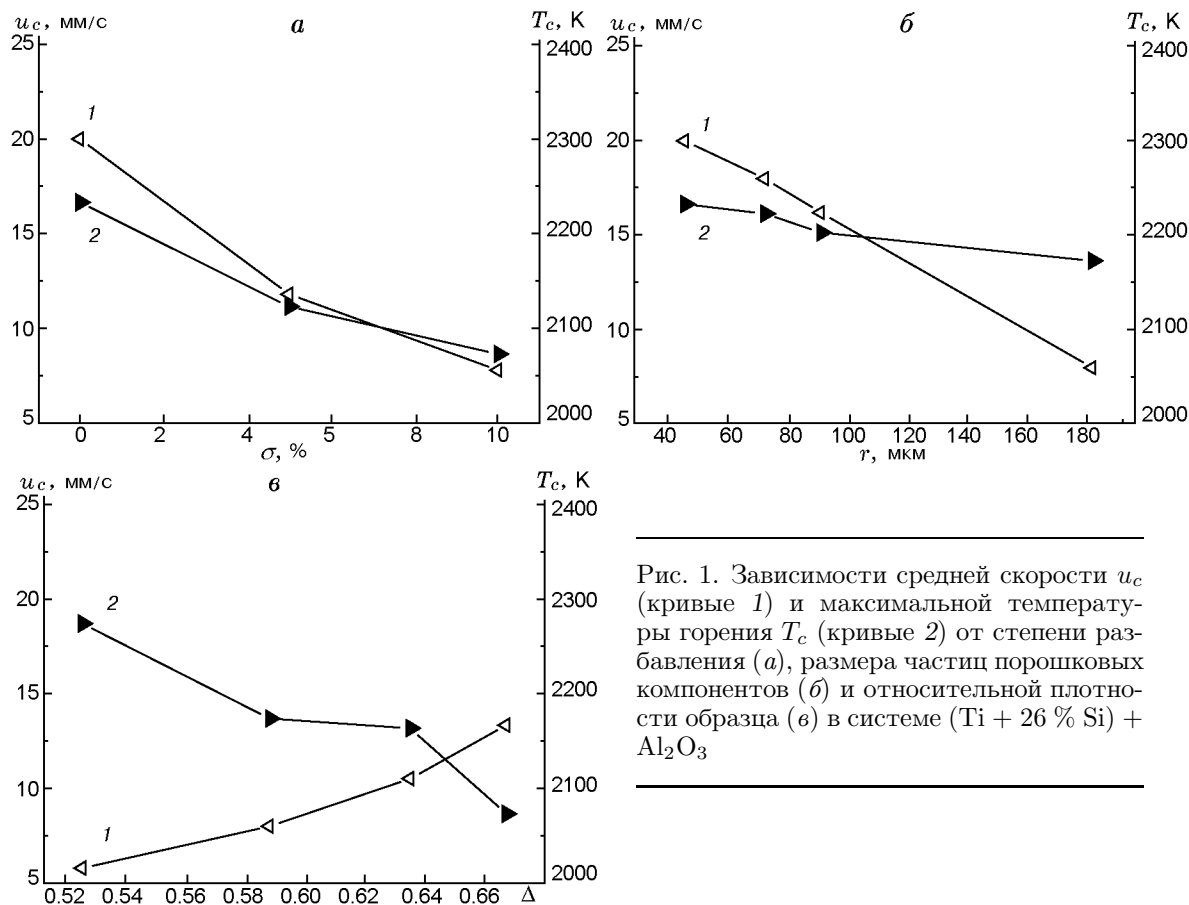


Рис. 1. Зависимости средней скорости  $u_c$  (кривые 1) и максимальной температуры горения  $T_c$  (кривые 2) от степени разбавления (а), размера частиц порошковых компонентов (б) и относительной плотности образца (в) в системе (Ti + 26 % Si) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

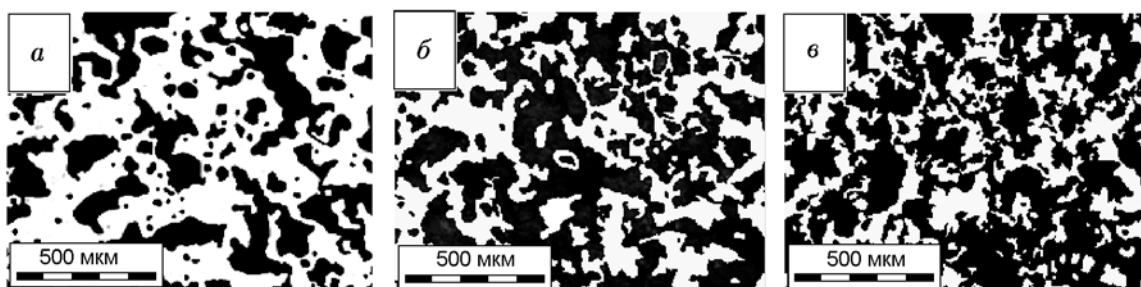


Рис. 2. Структура продуктов СВС при различной степени разбавления смеси инертным веществом:

а —  $\sigma = 0$ , б —  $\sigma = 5$  %, в —  $\sigma = 10$  %

Результаты измерения максимальной температуры и средней скорости горения исследуемых порошковых смесей представлены на рис. 1. Учитывая, что максимальная температура горения ( $T_c \geq 2100$  K) превышает температуру плавления реагентов ( $T_m(\text{Ti}) = 1943$  K,  $T_m(\text{Si}) = 1687$  K [10]), массоперенос в волне го-

рения может определяться процессами молекулярной и турбулентной диффузии с участием расплавов. Турбулентная диффузия обусловлена турбулентным режимом конвективного перемешивания расплава реагентов за счет действия сил поверхностного натяжения, что обеспечивает повышенную скорость массопереноса

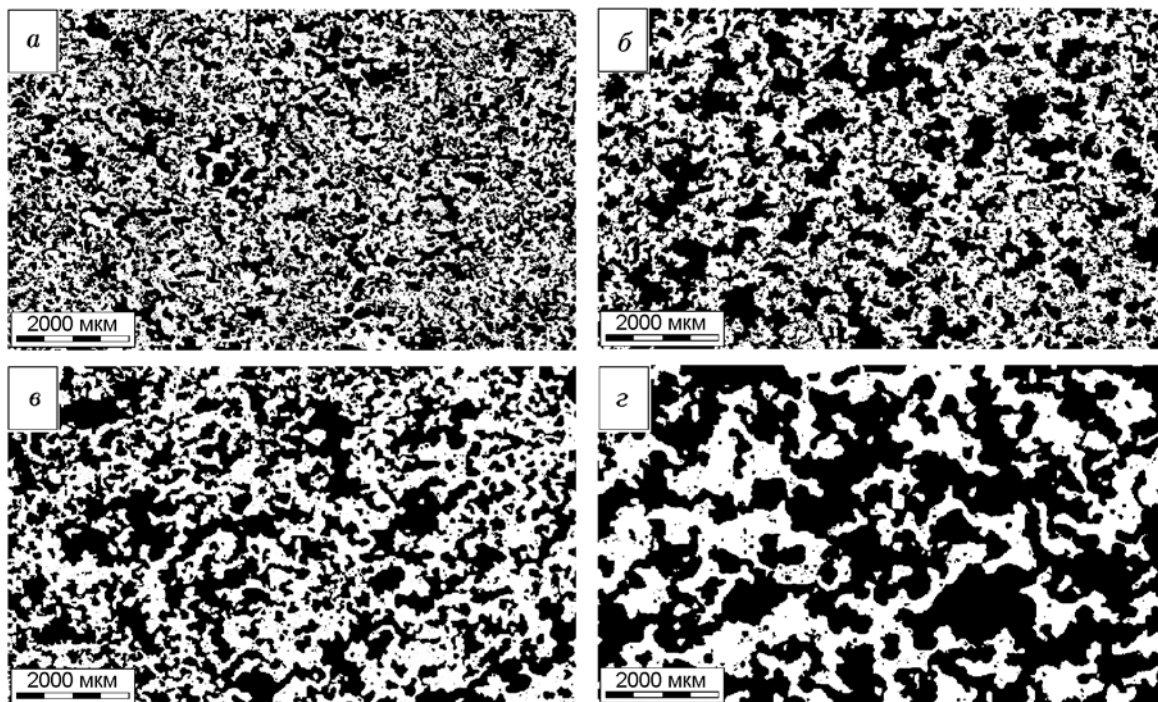


Рис. 3. Структура продуктов СВС при различном размере частиц реагентов:  
*а* —  $r = 45$  мкм, *б* —  $r = 71.5$  мкм, *в* —  $r = 90$  мкм, *г* —  $r = 180$  мкм

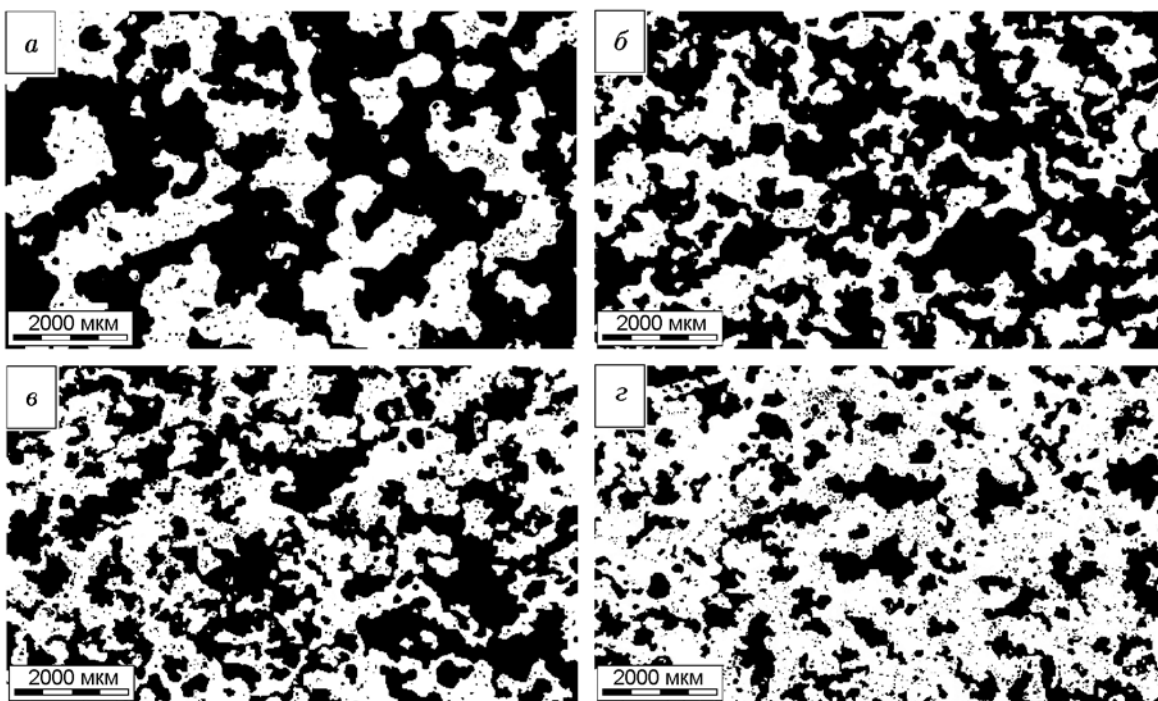


Рис. 4. Структура продуктов СВС при различной относительной плотности образца:  
*а* —  $\Delta = 0.53$ , *б* —  $\Delta = 0.59$ , *в* —  $\Delta = 0.64$ , *г* —  $\Delta = 0.67$

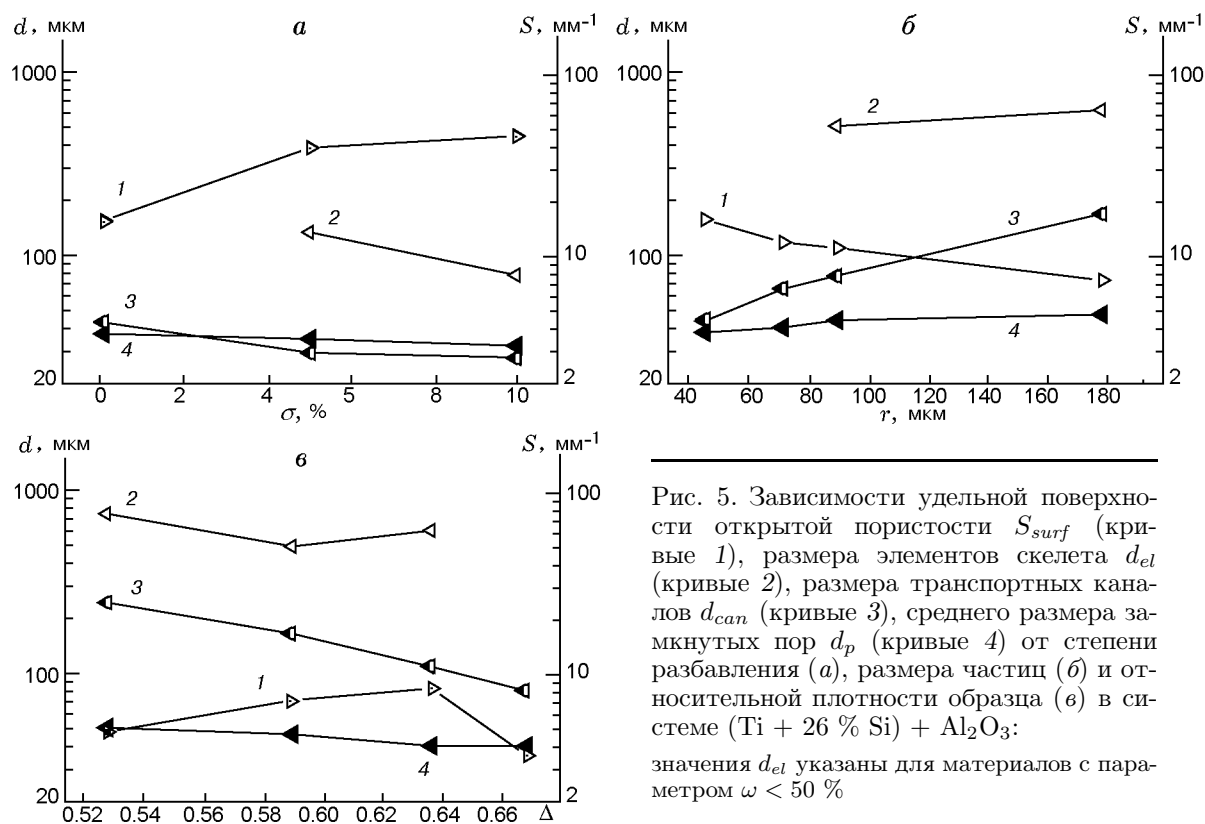


Рис. 5. Зависимости удельной поверхности открытой пористости  $S_{surf}$  (кривые 1), размера элементов скелета  $d_{el}$  (кривые 2), размера транспортных каналов  $d_{can}$  (кривые 3), среднего размера замкнутых пор  $d_p$  (кривые 4) от степени разбавления (а), размера частиц (б) и относительной плотности образца (в) в системе (Ti + 26 % Si) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

значения  $d_{el}$  указаны для материалов с параметром  $\omega < 50\%$

$D \approx 10^{-5} \div 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$  по сравнению с обычным механизмом молекулярной диффузии, где  $D \approx 10^{-9} \div 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ . Согласно [11] при достаточно малых значениях  $r$  и  $T_c$  скорость гетерогенной реакции в волне горения лимитируется параметрами молекулярной диффузии реагентов, а при больших значениях  $r$  и  $T_c$  — параметрами турбулентной диффузии.

Снижение  $T_c$  и  $u_c$  с ростом  $\sigma$  (рис. 1,а) является следствием уменьшения теплового эффекта  $Q$ . Снижение  $T_c$  и  $u_c$  с ростом  $r$  (рис. 1,б) соответствует теоретическим соотношениям (1), (2) и уменьшению полноты химического превращения. Рост  $u_c$  при повышении  $\Delta$  (рис. 1,в) обусловлен увеличением теплопроводности системы. Повышение  $T_c$  при уменьшении  $\Delta$  (рис. 1,в) объясняется интенсификацией турбулентной диффузии за счет увеличения свободной поверхности системы в волне горения. Разброс полученных значений не превышает 5 %.

Из рис. 2 видно, что с увеличением степени разбавления структура продуктов переходит от матричного к каркасному типу, размер

структурных элементов уменьшается. С увеличением размера частиц реагентов происходит укрупнение пор и элементов скелета (рис. 3). При малой относительной плотности образцов формируется каркасная структура с элементами скелета, существенно превышающими размер частиц компонентов (рис. 4,а). При больших значениях  $\Delta$  продукты СВС имеют явно выраженный матричный тип пористости (рис. 4,з).

Проведено исследование воспроизводимости характеристик пористости продуктов СВС, получаемых металлографическим методом. С целью установления корреляции параметров пористости исследовались поперечные и продольные шлифы различных образцов, полученных в одинаковых условиях, а также различные сечения единичных СВС-образцов. Для каждого определяемого значения в выборке подсчитывали: среднее арифметическое, характеризующее среднее значение данного параметра структуры, среднеквадратичное отклонение — однородность параметра по величине, коэффициент вари-

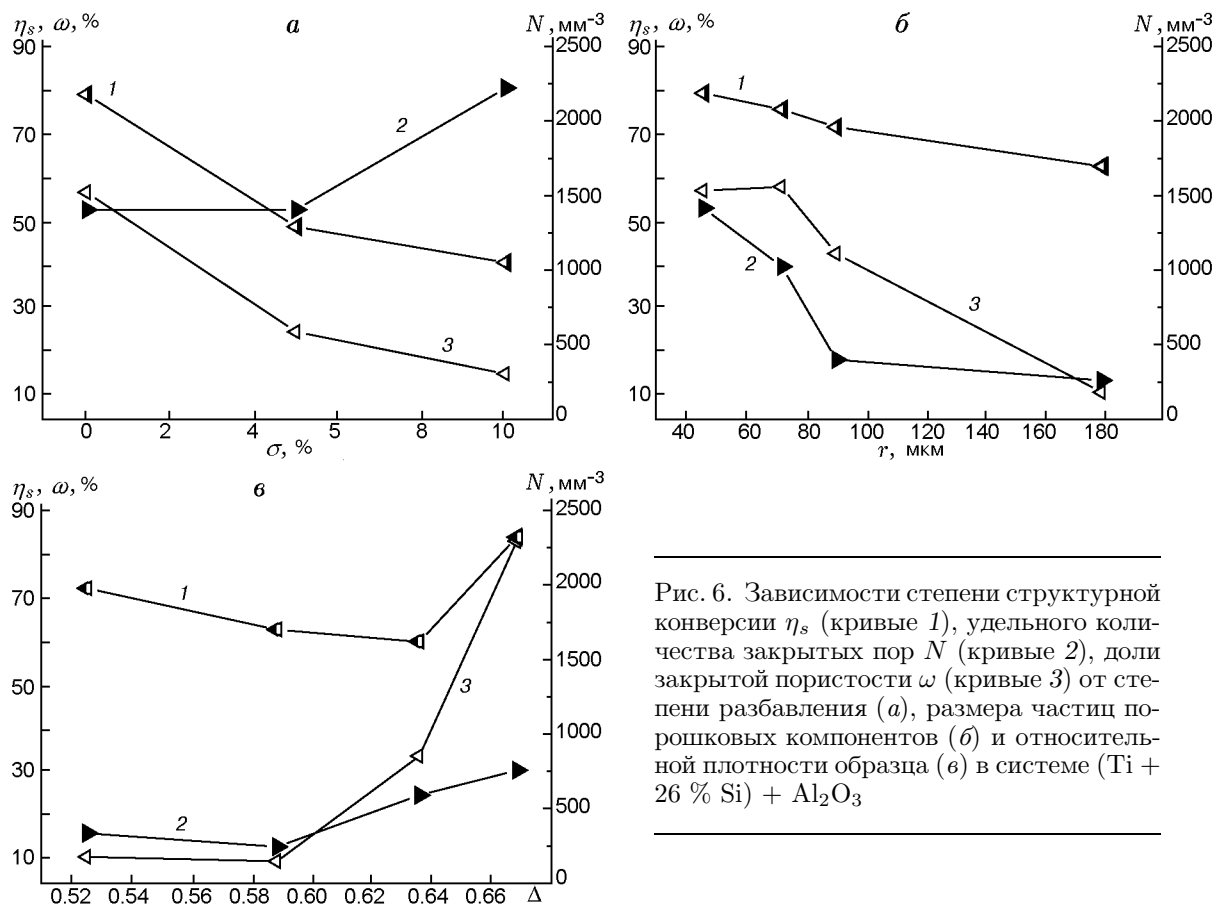


Рис. 6. Зависимости степени структурной конверсии  $\eta_s$  (кривые 1), удельного количества закрытых пор  $N$  (кривые 2), доли закрытой пористости  $\omega$  (кривые 3) от степени разбавления (а), размера частиц порошковых компонентов (б) и относительной плотности образца (в) в системе (Ti + 26 % Si) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ации — безразмерный параметр для оценки однородности параметра [12]. Чем больше значение коэффициента вариации, тем относительно больше разброс значений исследуемых величин. Если коэффициент вариации меньше 0.1, изменчивость вариационного ряда принято считать незначительной, от 0.1 до 0.2 — средней, больше 0.2 и меньше 0.33 — значительной. Слабая изменчивость вариационного ряда наблюдается у параметров  $d_{can}, d_{el}, S_{surf}$ , средняя — у  $d_p, \omega$ , значительная изменчивость вариационного ряда характерна для параметра  $N$ . Распределения замкнутых пор по размерам сходны по виду. Таким образом, точность определения таких параметров пористых СВС-материалов, как размер порового канала, размер элемента скелета и удельная поверхность открытой пористости, равна 10 %.

На рис. 5 представлены зависимости характеристик поровой структуры исследуемых материалов от исходных параметров реакционной системы. Установлено, что средний размер

замкнутых пор  $d_p$  (кривая 4) увеличивается с ростом размера частиц, снижается с ростом относительной плотности и практически не зависит от степени разбавления. Размер поровых каналов  $d_{can}$  (кривая 3) уменьшается с ростом степени разбавления и относительной плотности. Для продуктов плотностью  $\Delta \approx 0.59$  размер каналов примерно равен размеру частиц исходной порошковой смеси (рис. 5, б). Таким образом, основным фактором, обеспечивающим возможность направленного регулирования параметров газогидродинамической проницаемости пористых СВС-материалов, является изменение размера частиц исходных компонентов.

При использовании порошковых компонентов с малым размером частиц (рис. 6, б) формируются матричные структуры с долей закрытой пористости  $\omega \geq 50 \%$ , которые, по видимому, транслируются из структуры исходной реакционной системы. Это объясняется тем, что с уменьшением размера частиц порошка усилие прессования, необходимое для

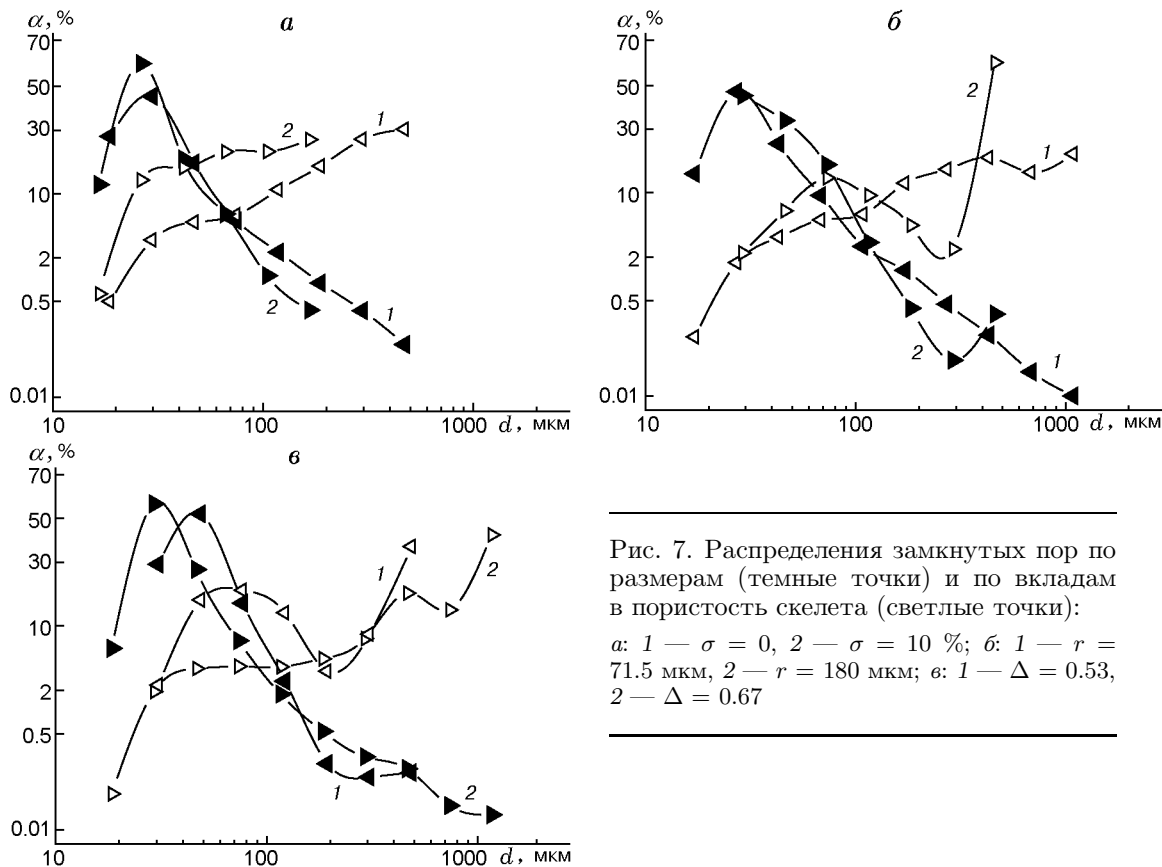


Рис. 7. Распределения замкнутых пор по размерам (темные точки) и по вкладам в пористость скелета (светлые точки):  
 а: 1 —  $\sigma = 0$ , 2 —  $\sigma = 10\%$ ; б: 1 —  $r = 71.5$  мкм, 2 —  $r = 180$  мкм; в: 1 —  $\Delta = 0.53$ , 2 —  $\Delta = 0.67$

достижения заданной относительной плотности, увеличивается, что приводит к возрастанию доли закрытой пористости в исходном образце. С ростом относительной плотности выше  $\Delta \approx 0.59$  параметр  $\omega$  резко увеличивается до 90 % (рис. 6, в). При разбавлении исходной смеси оксидом алюминия реализуются структуры каркасного типа с малой долей закрытой пористости ( $\omega \approx 10\%$ ), что связано с уменьшением  $T_c$  и ограничением полноты коалесценции частиц компонентов за счет увеличения вязкости вещества в волне горения (см. рис. 1, а).

Для оценки степени структурной конверсии продуктов СВС предлагается параметр  $\eta_s$ , характеризующий изменение удельной поверхности открытой пористости  $S_{surf}$  продукта синтеза (рис. 7, кривая 2) в сравнении с удельной поверхностью исходного порошкового образца:

$$\eta_s = \left( 1 - \frac{S_{surf} r}{6 \cdot 10^3 \Delta} \right) \cdot 100\%. \quad (3)$$

При  $\eta_s \rightarrow 0$  в процессе СВС сохраняет-

ся структура исходного образца за счет точечного спекания элементов каркаса в местах контактов частиц исходных компонентов. При  $\eta_s \rightarrow 100\%$  в процессе синтеза вещество сплавляется в литой спек ( $\omega \rightarrow 100\%$ ).

Так, для разбавленных систем из мелких порошков ( $\sigma = 10\%$ )  $\eta_s \approx 41\%$ . Для низкоплотных систем из крупных порошков ( $\Delta = 0.525$ )  $\eta_s \approx 72\%$ . Следовательно, в волне горения разбавленных смесей коалесцирует на порядок меньше частиц, чем при СВС в низкоплотных смесях крупных порошков. Таким образом, при разработке технологии синтеза пористых проницаемых материалов с высокой удельной поверхностью открытой пористости  $S_{surf}$  и малыми размерами поровых каналов  $d_{can}$  необходимо использовать мелкие порошки реагентов, а также понижать энергетику системы за счет разбавления реагирующих смесей конечным продуктом реакции или термически инертной добавкой. Организация мелкопористых структур также возможна при смещении состава шихты в сторону избытка наибо-

лее тугоплавкого компонента системы. В этом случае можно получать пористые проницаемые материалы со структурой, близкой к структуре исходного порошкового образца.

Размер элемента скелета для СВС-продуктов с преобладанием матричных структур ( $\omega > 50\%$ ) можно рассчитывать как среднее расстояние между стенками замкнутых пор размером  $d_i$  по формуле

$$d_w = 10^3 \sqrt[3]{\frac{100\%}{\gamma_i N_i}} - d_i, \quad (4)$$

где  $\gamma_i$  — доля (%) замкнутых пор размером  $d_i$ , определяемая через распределение замкнутых пор по размерам (рис. 7);  $N_i$  — количество замкнутых пор размером  $d_i$  (кривая 2 на рис. 6). Из полученных результатов следует, что средние расстояния между стенками замкнутых пор, дающих максимальный вклад в пористость продуктов СВС, равны  $d_w \approx 500, 1200, 900$  мкм для материалов со степенью разбавления  $\sigma = 0$  (см. рис. 2, а, рис. 3, а), размером частиц исходных компонентов  $r = 71.5$  мкм (см. рис. 3, б), относительной плотностью  $\Delta = 0.67$  (см. рис. 4, з) соответственно. При минимальном размере пор получаем  $d_w \approx 120$  мкм для всех указанных материалов.

При разбавлении смесей мелких порошков (рис. 7, а), а также при уменьшении относительной плотности исходных образцов (рис. 7, в) субмезоструктура продуктов СВС характеризуется сужением распределений замкнутых пор по размерам. С увеличением размера исходных порошковых компонентов распределения пор по вкладу в пористость скелета принимают бимодальный вид (рис. 7, б). Продукты, имеющие степень разбавления  $\sigma = 0$  и относительную плотность  $\Delta = 0.67$  (продукты с матричным типом структуры), характеризуются наличием замкнутых пор, размер которых значительно превышает размер частиц исходных компонентов. Это может быть обусловлено расширением межчастичных замкнутых пор под влиянием остаточного примесного газовыделения либо образованием крупных пор, захваченных в процессе слияния капельных продуктов реакции в волне горения.

## ВЫВОДЫ

Структуры каркасного типа с минимальной долей закрытой пористости ( $\omega \approx 10 \div 15\%$ )

образуются при реакции в низкоплотных порошковых смесях, а также в случае разбавления смесей инертным веществом.

Для описания степени структурной конверсии в процессе СВС (степени коалесценции вещества в волне) предложен параметр  $\eta_s$ , характеризующий изменение удельной поверхности открытой пористости продукта синтеза в сравнении с удельной поверхностью исходного порошкового образца. Установлено, что формирование продуктов синтеза с минимальным значением  $\eta_s$  реализуется при разбавлении реагирующей системы инертным веществом.

Размер поровых каналов продуктов синтеза определяется размером частиц компонентов и снижается с ростом относительной плотности и степени разбавления исходной реагирующей смеси.

С уменьшением размеров частиц реагирующей системы доля закрытой пористости в продуктах синтеза одинаковой относительной плотности повышается.

С увеличением доли закрытой пористости выше  $\omega \approx 50\%$  субмезоструктура характеризуется появлением крупных замкнутых пор, вклад в закрытую пористость которых тем выше, чем крупнее размер частиц исходных порошковых реагентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Умаров Л. М., Кирьянов Н. В. Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 4. — С. 53–64.
2. Merzhanov A. G. SHS technology // Adv. Mater. — 1992. — V. 4, N 4. — P. 294–295.
3. Зозуля В. Д. Особенности консолидации экзотермических смесей из металлических порошков, взаимодействующих в режиме горения // Порошковая металлургия. — 1997. — № 7/8. — С. 21–27.
4. Мазной А. С., Кирдяшкин А. И., Китлер В. Д. Пористая металлокерамика СВС для блочных каталитических систем // Изв. вузов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 12/2. — С. 54–60.
5. Nikolenko A. N. Mesoscopics of the concept of a hierarchical structure of material // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 1998. — V. 37, N 1-2. — P. 72–78.
6. Мазной А. С., Кирдяшкин А. И., Китлер В. Д., Максимов Ю. М., Юсупов Р. А. Структурные особенности пористых материалов, сформированных волной самораспространяющегося высокотемпературного синтеза //



- Перспективные материалы. — 2013. — № 3. — С. 5–13.
7. **Салтыков С. А.** Стереометрическая металлография (стереология металлических материалов). — М.: Металлургия, 1976.
  8. **Алдушин А. П., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г.** Влияние неоднородностей внутренней структуры среды на горение конденсированных смесей реагентов, взаимодействующих через слой продукта // Физика горения и взрыва. — 1976. — Т. 12, № 6. — С. 819–827.
  9. **Мержанов А. Г., Мукасян А. С.** Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
  10. **Диаграммы** состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 2000. — Т. 3, кн. 2.
  11. **Кирдяшкин А. И., Китлер В. Д., Саламатов В. Г., Юсупов Р. А., Максимов Ю. М.** Капиллярные гидродинамические явления в процессе безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 31–39.
  12. **Зайдель А. Н.** Элементарные оценки ошибок измерений. — Л.: Наука, 1967.

*Поступила в редакцию 21/IX 2012 г.,  
в окончательном варианте — 25/XII 2012 г.*

---