

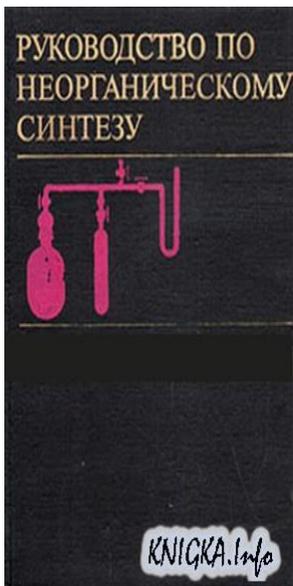
ВВЕДЕНИЕ

Неорганическая ХТ, включающая в себя следующие подотрасли:

а) основной неорганический синтез, включающий в себя многотоннажные производства кислот, щелочей, солей, аммиака, минеральных удобрений на их основе и других неорганических веществ.



-
- б) **тонкий неорганический синтез** – малотоннажные производства, но крайне важных для самой химической промышленности неорганических веществ: катализаторов, неорганических препаратов, реактивов, редких элементов, материалов для электроники, лекарственных веществ и др.



-
- в) ядерно-химическая технология, включающая технологии обогащения и получения радиоактивных веществ и изотопов.
 - г) металлургия – производства чёрных и цветных металлов.
 - д) технология силикатов – производство вяжущих и строительных материалов, керамических изделий, стекла.

○ Подходы в тонком неорганическом синтезе различны для двух областей:

координационной химии,

○ химии твердого тела (ХТТ).

Долгие годы ХТТ оперировала единственным методом: **совместное измельчение**

компонентов с последующим отжигом при пов.

Т-ре с дополнительными вибрацией, вакуумированием, повыш. Р, инертной атмосферой.

В координационной химии – преобладал растворный метод, в том числе в инертной атмосфере, и неполярном растворителе.



- Новые методы связаны с синтезом веществ специфических классов:
-

- соединения с **высокой ОВР активностью и имеющие низкую термическую и химическую стойкость,**
- соединения, **точный состав которых неизвестен,**
- интерметаллические соединения.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ (СВС)

- Это хим. процесс, протекающий с выделением тепла в автоволновом режиме типа горения и приводящий к образованию твердых продуктов.
- В качестве хим. стадий СВС могут иметь место термич. распад сложных реагентов, окислит.-восстановит. р-ции, синтез из простых в-в и др.

СВС - это разновидность горения, в котором образуются ценные твердые вещества, путем перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, проводимый с целью синтеза веществ материалов.

- **СВС - это процесс перемещения волны** химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, проводимый с целью синтеза веществ материалов.
- СВС представляет собой режим **протекания сильной экзотермической реакции** (горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Развитие работ основано на научном открытии советских ученых Александра Григорьевича Мержанова и соавторов "Явление твердого пламени". Приоритет открытия - 1967 год.

- В конце 60-х и начале 70-х годов в **Отделении Института химической физики** в Черноголовке были развиты первичные представления о механизме горения систем металл-углерод, металл-бор и металл-азот, предложены новые направления исследования горения конденсированных систем, обнаружены и описаны установившиеся режимы неустойчивого горения, создана методология получения тугоплавких соединений на основе СВС.
- В 70-х годах в Отделении *Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН* **была создана первая технологическая установка для производства СВС-порошков**, и началось развитие теории горения СВС-систем, созданы методы математического моделирования безгазового и фильтрационного горения, осуществлено первое промышленное внедрение СВС-технологии для производства порошков дисилицида молибдена и высокотемпературных нагревателей на их основе (г. Кировск, Армянская ССР). **Институт структурной макрокинетики АН (ИСМАН), МНТК "Термосинтез" организовал производства.**

- Смеси для СВС состоят из **горючего** (часто металлы или их нестабильные соедин.), **окислителя**, а также **наполнителей и функций. добавок**, к-рые вводят для регулирования состава и структуры целевых продуктов.
- Типичные **реагенты** - тугоплавкие металлы (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta и др.) и неметаллы (B, C, Si), газы (N_2 , O_2 , H_2), оксиды и галогениды металлов и металлы-восстановители (типа Al и Mg), гидриды металлов, орг. и элементоорг. соединения, минер. сырье и твердые пром. отходы.

Наиболее популярные

реагенты:

В создании СВС системы могут

участвовать **все химически**

активные при высоких

температурах вещества в качестве

реагентов (химические элементы,

индивидуальные соединения,

многофазные структуры) и инертные

вещества в качестве наполнителей или

разбавителей.

○ **Наиболее популярные реагенты:**

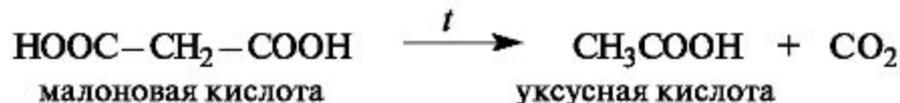
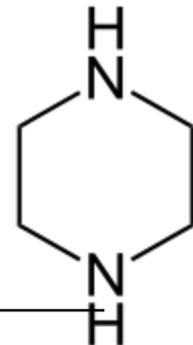
H_2 , В, Al, С, N_2 , O_2 , Mg, Ti, Nb, Mo, Si,
Ni, Fe, B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 ,
NiO и др.

РЕАГЕНТЫ И ПРОЦЕССЫ

- Реагенты в СВС процессах используются в виде тонкодисперсных **порошков, тонких пленок, жидкостей и газов**. Наиболее распространены два типа систем: смеси порошков (спрессованные или насыпной плотности) и гибридные системы газ-порошок (или спрессованный агломерат).
- Известны СВС-процессы и в системах: **порошок-жидкость, газ-взвесь, пленка-пленка, газ-газ**. Главные требования к структуре исходной системы - обеспечение условий для эффективного взаимодействия реагентов. Шихта в СВС-процессах может находиться в вакууме, на открытом воздухе, в инертном или реагирующем газе под давлением.

Методом СВС получают:

- бескислородные тугоплавкие соедин. (**бориды, карбиды, силициды**),
- интерметаллиды (алюминиды и др.),
- **халькогениды**,
- **сложные оксиды** (титанаты, ниобаты, танталаты, ферриты и др.),
- **гидриды, фосфиды**, разл. нестехиометрич. фазы, однофазные твердые р-ры бинарных соедин. (напр., карбонитриды) и др. В режиме СВС можно получать и орг. соединения (напр., малонат пиперазина).



Методом СВС получают:

- порошки** тугоплавких соедин., абразивные пасты,
- азотированные ферросплавы** - азотированный феррохром, марганец, ниобий, феррониобий, феррованадий, хром ,
- керметы** -керамико металлические композитные материалы) иск. материалы.,
- керамику**, детали и изделия заданных размеров и форм, в т.ч. из безвольфрамовых сплавов
- режущие пластины**, валки, фильеры и др., огнеупорные изделия и покрытия, а также осуществляют неразъемное соединение деталей,
- высокотемпературные сверхпроводники.**

Организация СВС

- СВС-специфич. форма гетерог. горения, требующая высокой уд. пов-сти контакта реагентов. **Порошки и газы** - наиб. распространенные типы реагентов.
- Организация СВС заключается в **создании порошковой смеси (шихты) и газовой среды** и локальном инициировании процесса (зажигание). Затем происходит самопроизвольное распространение волны горения и остывание синтезир. продукта.
- На условия, характер и скорость распространения фронта горения, зонную структуру волны горения, механизм хим. и структурных превращений в волне, макс. т-ру и др. влияют хим. Природа, состав и структура шихты, параметры среды, внеш. воздействия (мех. и энергетические).
- Важные достоинства СВС- **использование хим. энергии и отсутствие внеш. источников тепла.**

Условия подбора компонентов СВС-системы:

- · экзотермичность взаимодействия реагентов
- · образование полезных твердых продуктов
- · техническая и экономическая целесообразность.
- Горение в СВС-процессах получило название **"твердое пламя"**.

Инициирование СВС

Основной способ инициирования – это локальное инициирование реакции на поверхности системы путем **подвода кратковременного теплового импульса**:

- **электрическая спираль,**
- **электроискровой разряд,**
- **лазерный луч** и др.
- с формированием волны горения и ее распространением по не нагретому исходному веществу. Длительность инициирования обычно намного меньше времени сгорания шихты.

Режимы распространения фронта горения

- При этом режимы распространения фронта горения в простейшем и наиболее **важном стационарном режиме** - все точки фронта движутся с постоянной во времени и одинаковой скоростью.
- Когда **стационарный режим** теряет устойчивость, могут возникнуть неустойчивые режимы распространения фронта: **плоские автоколебания скорости фронта горения** (пульсирующие горение)
- · **локализация реакции горения в очагах, движущихся по винтовой траектории** (спинновые волны),
- · **беспорядочное движение множества очагов горения** (хаотические твердые пламена).

Отсутствие волны горения

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

Зоны волны горения

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

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

ФРОНТ волны

Распространение зоны химических реакций называют волной горения.

Фронт - это условная поверхность, разделяющая зоны прогрева и реакции (передний край высокотемпературной зоны волны). Прохождение волны горения является основной стадией СВС.

Популярная формула:

- **СВС=горение+ структурообразование**
- вторичные физико-химические превращения составляют вторую стадию СВС.

Процесс распространения

волны характеризуют:

Процесс распространения волны характеризуют:

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

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

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

Наиболее распространенные реакции СВС

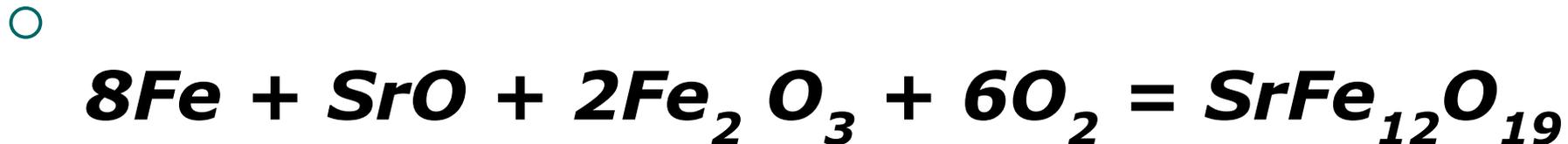
реакции синтеза из элементов

- $Ti + C = TiC$
- $Ni + Al = NiAl$
- $3Si + 2N_2 = Si_3N_4$
- $Zr + H_2 = ZrH_2$

Окислительно-восстановительные реакции

- $B_2O_3 + 3Mg + N_2 = 2BN + 3MgO$
- $B_2O_3 + TiO_2 + 5Mg = TiB_2 + 5MgO$
- $MoO_3 + B_2O_3 + 4Al = MoB_2 + 2Al_2O_3$
- $3TiO_2 + C + 4Al = TiC + 2Al_2O_3$
- $2TiCl_4 + 8Na + N_2 = 2TiN + 8NaCl$

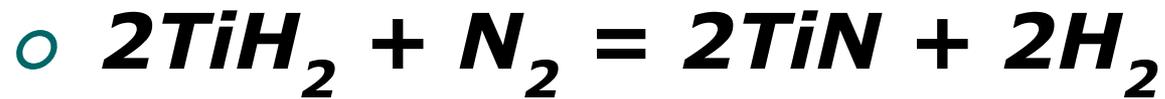
Реакции окисления металлов в сложных оксидных средах



○ **Синтез из соединений**



○ **Взаимодействие разлагающихся соединений с элементами**



○ **Термическое разложение сложных соединений**



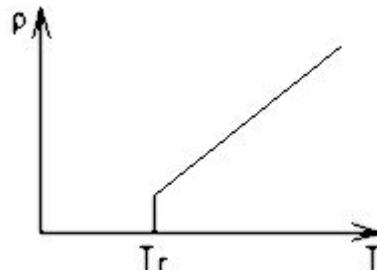
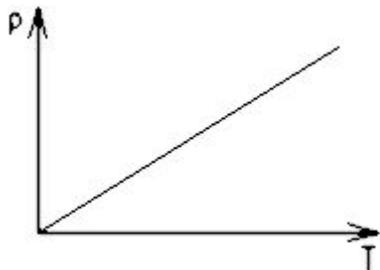
Перспективные направления СВС

- **СВС-процессы в экзотермических системах органического синтеза** (как порошковых, так и жидкофазных). В них СВС протекает при не очень высоких температурах (100-300С) и с более низкими скоростями.
- **СВС в криогенных системах** (типа металлический порошок - жидкий азот), в смесях наноразмерных реагентов, в высокоплотных исходных составах.
- **СВС в создании тонких многослойных пленок** с наноразмерными слоями (например, путем магнетронного напыления).
- **Газофазный СВС** - горение газовых смесей с конденсацией продукта как в виде мелких, наноразмерных частиц (гомогенная конденсация), так и в виде пленок (гетерогенная конденсация на введенных в смесь поверхностях).
- **Детонационные СВС-процессы**, в которых передача энергии от продуктов реакции в исходную смесь происходит путем ударного сжатия вещества, а не благодаря теплопередаче, как в обычных СВС-процессах.

Сверхпроводимость

Материал	T_c , К	Материал	T_c , К
ниобий	9,22	рений	1,7
свинец	7,22	рутений	0,5
бериллий	0,026	таллий	4,39
висмут	6,00	вольфра М	0,012
ртуть	4,15	цинк	0,9
олово	3,73	Nb ₃ Ge	23,4

Голландский ученый в 1911 г. Каммерлинг-Оннес проводил эксперименты по исследованию сопротивления материалов при низких температурах. Он уже получил в 1908 г. жидкий гелий и теперь имел возможность охлаждать металлы до рекордно низких температур – 4,2 К. Охладив ртуть до температуры жидкого гелия, Каммерлинг-Оннес получил сверхпроводник, и открыл новую область физики.



- Рис. 1. Ожидаемая зависимость удельного сопротивления идеального металла от температуры
- Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления сверхпроводника от температуры

Традиционные методы синтеза ВТСП

Керамический синтез

Оксиды (или соли) РЗЭ, меди, бария

Смешение, помол

Термообработка

Помол

Синтез с применением химической гомогенизации

Соли РЗЭ, меди, бария

Растворение

Плазмохимическая технология

Диспергирование в плазменную струю

Криохимическая технология

Диспергирование в хладагент

Сублимационная сушка

Соосаждение

Химическое взаимодействие с осадителем

Фильтрация

Сушка

Золь-гель технология

Образование геля

Термическое разложение

Распылительная сушка

Диспергирование в горячую камеру

Помол

Формование

Спекание

Отжиг

Синтез ВТСП

- В настоящее время в методом СВС синтезированы практически все известные высокотемпературные сверхпроводники на основе иттрия, других редкоземельных металлов, висмута и таллия. В табл. 1 приведены результаты по измерению сверхпроводящих свойств **Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП)** на основе РЗМ.
- Наиболее подробно изучены механизм и закономерности СВС на примере получения иттрий-бариевой керамики состава по реакции:
- $3\text{Cu} + 2\text{BaO}_2 + 1/2\text{Y}_2\text{O}_3 + (1,5-x)/2\text{O}_2 = \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{Q}$
- Эта реакция стала удобной моделью для исследования закономерностей и механизма СВС ВТСП. Простейшую информацию можно получить, анализируя термограмму СВС-процесса, отражающую температурный профиль волны синтеза.

Табл. 1. Критические свойства ВТСП, полученных методом СВС и по печной технологии

Состав ВТСП	СВС ВТСП		Печной синтез ВТСП	
	T_c, K	$\Delta T_{10-90}, K$	T_c, K	$\Delta T_{10-90}, K$
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	99	2	98	2
$NdBa_2Cu_3O_{7-x}$	85	4	80	50
$SmBa_2Cu_3O_{7-x}$	94*	6*	90	8
$EuBa_2Cu_3O_{7-x}$	98	1	98	1
$GdBa_2Cu_3O_{7-x}$	99	5	92	8
$DyBa_2Cu_3O_{7-x}$	97*	3*	95	2
$HoBa_2Cu_3O_{7-x}$	96*	6*	96	1
$YbBa_2Cu_3O_{7-x}$	94	3	93	2
$LuBa_2Cu_3O_{7-x}$	98*	10*	45	20

- 
-
- На рис. 4 для исследуемой системы приведена типичная термограмма. Обращает на себя внимание наличие широкой зоны вторичных химических и структурных превращений.
 - Механизм фазообразования для этой системы исследовался с помощью химического, рентгенофазового, микроструктурного, термического и других видов анализа закаленных образцов и продуктов сгорания.

1 — окисление (горение) меди и разложение пероксида бария; 2 — образование расплава из купратов, начало растворения Y_2O_3 ; 3 — дальнейшее растворение Y_2O_3 , кристаллизация Y_{123}^{TETPA} ; 4 — образование Y_{123}^{OPTO}

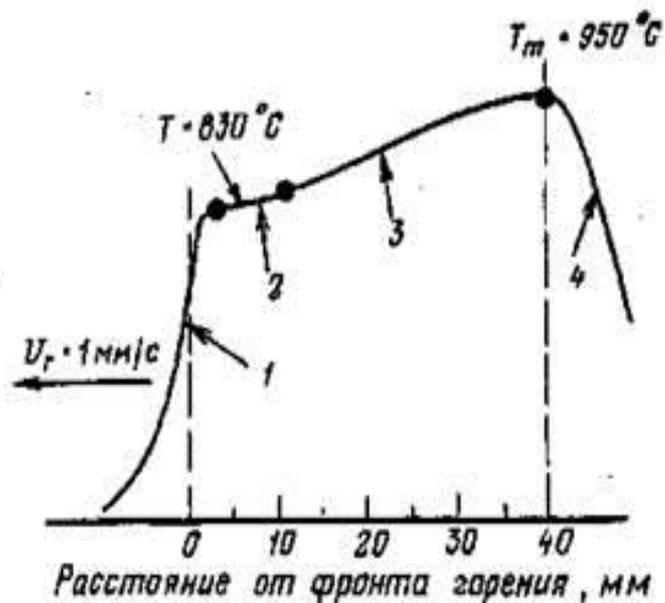
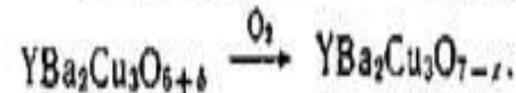
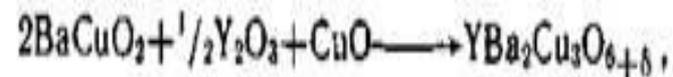
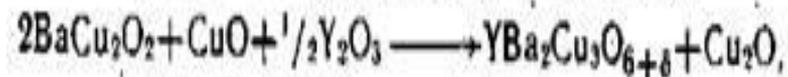
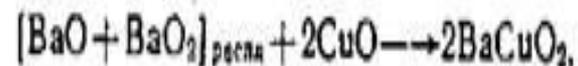
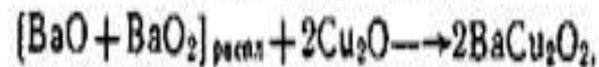
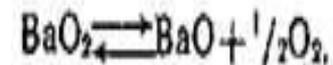
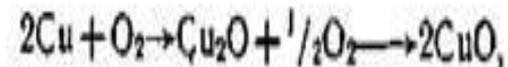


Рис. 4. Термограмма волны горения системы $3Cu + 2BaO_2 + \frac{1}{2}Y_2O_3 \xrightarrow{O_2}$



-
- 2. Тетрагональная фаза Y_{123} образуется после прохождения фронта горения через 2—3 с.
 - 3. Орторомбическая фаза (сверхпроводящая) Y_{123} образуется после прохождения фронта, через 40—50 с.

В. И. Итин
Ю. С. Найбороденко

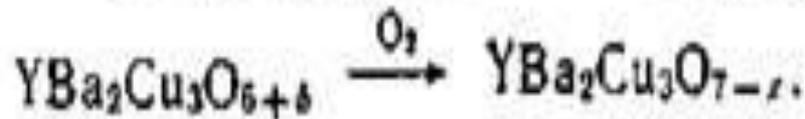
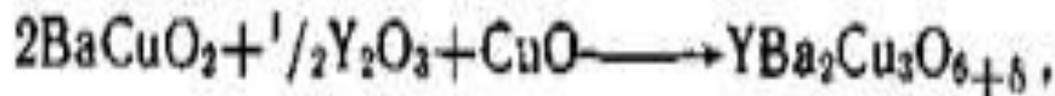
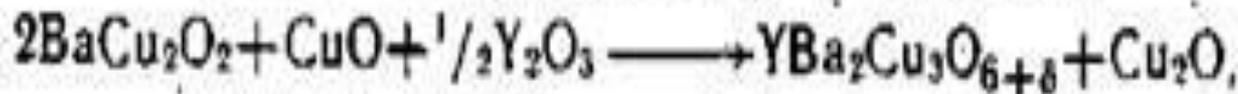
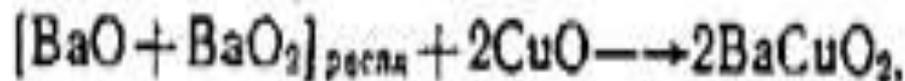
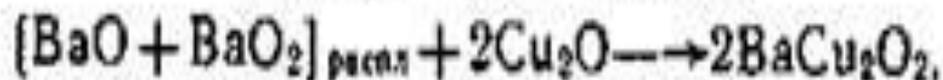
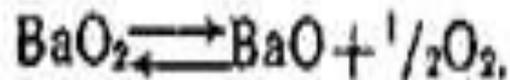
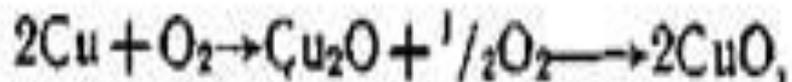
ВЫСОКО-
ТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ
ИНТЕРМЕТАЛ-
ЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

Механизм СВС

Согласно имеющимся в настоящее время представлениям, в волне горения происходит плавление BaO_2 с его частичным разложением на BaO и O_2 , а образовавшаяся дисперсия оксидных частиц в расплаве растекается по поверхности частиц меди.

- После окисления и растворения меди в расплаве (с образованием промежуточных купратов бария), происходит растворение Y_2O_3 . Тетрагональная фаза Y_{123} образуется на завершающих стадиях синтеза путем кристаллизации из раствора в расплаве в виде мелких ограненных монокристаллов.

Химический механизм СВС-процесса в виде совокупности реакций:



Механизм СВС

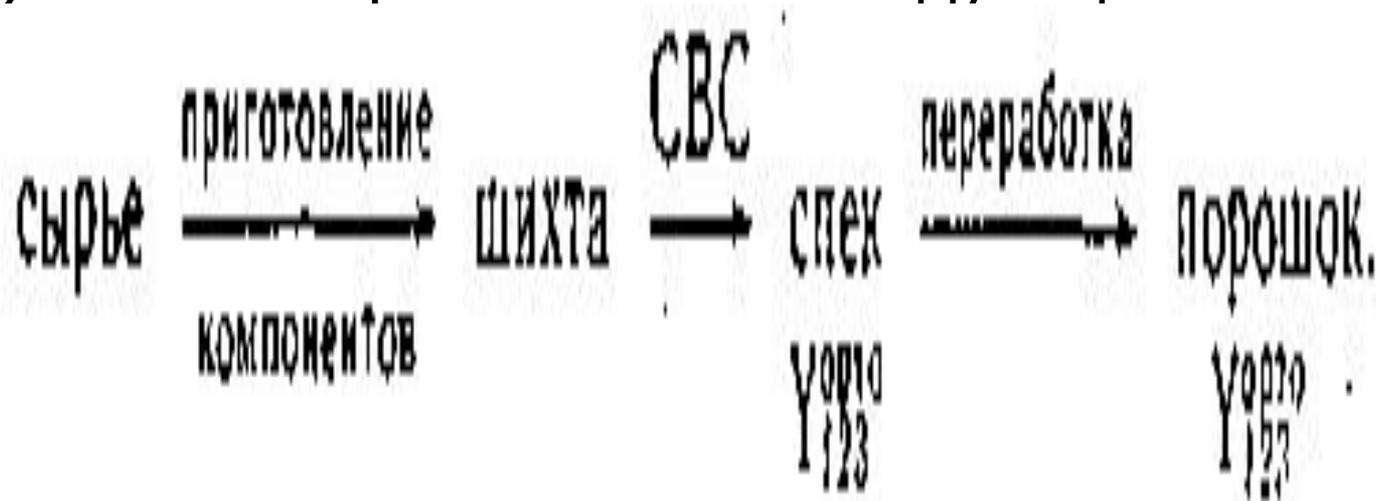
- Образование ВТСП в СВС является сложным процессом.
- Основное тепловыделение, обеспечивающее распространение волны синтеза и образование фазы (структуры) конечного целевого продукта, происходит **неодновременно в пространственно разделенных зонах.**

Регулирование свойств конечного продукта

Эта важная черта СВС Y_{123} расширяет **возможности метода для регулирования свойств конечного продукта** при различных воздействиях на более длительную стадию вторичных процессов. В то же время наличие этой стадии приводит **к эффектам саморегулирования состава и структуры конечного продукта** и слабой зависимости их от параметров горения. Содержание кислорода в конечном продукте не зависит от плотности шихты.

- Основным параметром, влияющим на состав и структуру ВТСП, оказалась **масса загрузки**, от которой зависит скорость остывания. Увеличение массы загрузки приводит к повышению содержания кислорода, **чистоты и сверхпроводящих параметров, т. е. к улучшению качества продукта**

- Исследования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических ВТСП привели к разработке (1988 г.) в Институте структурной макрокинетики СВС-технологии порошков орторомбического Y_{123} . Созданы **две технологические установки**: **лабораторная** (с производительностью 1 т/г) и **опытная** (до 10 т/г.). Обе они работают по следующей схеме:



Основой технологического процесса является получение **сверхпроводящего спека** Y_{123}^{ORTO} в качестве промежуточной продукции.

Переработка спека в порошок производится обычными, известными способами, преимущественно механическими. С

- озданная лабораторная установка успешно применяется также для синтеза ВТСП на основе других РЗМ.
- СВС-технология обладает неоспоримыми достоинствами: **высокой производительностью, отсутствием затрат электроэнергии** и сложного высокотемпературного оборудования, удовлетворительным качеством порошков, относительно низкой себестоимостью продукции.

Практическое использование

- СВС-технология порошков Y_{123} получила практическое использование. Порошки Y_{123} хорошо зарекомендовали себя для получения: изделий (мишени для плазменного напыления) методом спекания; сложных композитов типа полимер—ВТСП; изделий (мишени и экраны) методом взрывного компактирования и т. д.
- СВС-порошки и изделия из них соответствуют уровню лучших отечественных и зарубежных образцов. Очевидно, что методом СВС могут быть получены не только ВТСП на основе иттрия и других РЗМ, но и другие — при соответствующем подборе состава шихты и условий синтеза.

Характеристики порошков, (Институт структурной макрокинетики АН)

Таблица 3.

Характеристики порошков Y_{123} , производимых в ИСМАН

Характеристика	Y_{123} СВС-11	Y_{123} СВС-12
Содержание кислорода, ат. ед.	6,90—6,92	6,92—6,95
Содержание сверхпроводящей фазы, %	>95	~99,5
Размер частиц, мкм	<50	<50
Температура активного разложения в вакууме, К	580—990	580—990
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	91—93	92—95

Получение порошков тугоплавких соединений

Метод печного синтеза металлоподобных соединений не позволяет удовлетворить современные требования прикладного материаловедения по чистоте получаемого продукта и производительности.

В зависимости от химической природы ведущей реакции горения и агрегатного состояния реагентов все СВС-системы можно разделить на четыре основных класса: **безгазовые** (без образования газообразных продуктов сгорания), **фильтрационные, газовыделяющие, металлотермического типа** (с восстановительной стадией).

- В безгазовых системах (возможно небольшое газовыделение, связанное с самоочисткой от примесей) исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном (твердом или расплавленном) состоянии.
- Синтез можно проводить в вакууме или в **инертном газе** (состав продуктов горения и его параметры слабо зависят от атмосферы процесса). В фильтрационных системах синтез идет в гибридных системах металл-газ и состав продуктов горения, а также его параметры сильно зависят от давления и состава газовой среды.

Большое значение имеют габариты и пористость сбрикетированного металлического порошка, определяющие доставку (фильтрацию) газа в зону реагирования (горения) компонентов, которая может быть организована различным образом. На практике чаще применяют схему, при которой образец с полностью открытой поверхностью помещен в среду газообразного окислителя и фильтрация осуществляется как через исходную шихту, так и через продукты горения.

Газвыделяющими являются системы с легколетучими компонентами (S, P, Se и др.) и сжиженным газом (жидким азотом). Целесообразно вести синтез в герметичных емкостях, полностью заполненных твердыми компонентами, так как при их испарении они не покидают реакционный объем, а заполняют лишь поровое пространство.

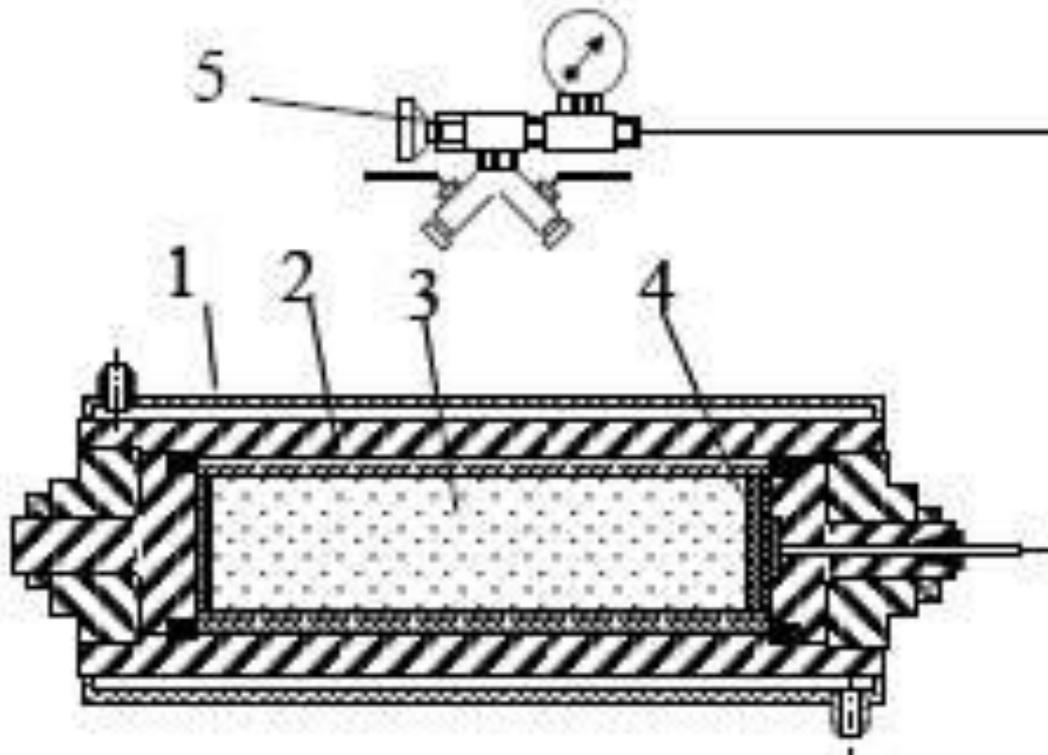
- В системах металлотермического типа горение имеет две принципиально различные химические стадии – восстановление оксидов и последующее взаимодействие образовавшихся элементов между собой и с добавками, вводимыми в шихту. Такие СВС-процессы могут быть магний- или алюмотермическими. Должна быть предусмотрена возможность отделения целевого продукта от оксидов восстановителя (MgO или Al_2O_3).
- В общем случае распространение волны горения является одним из возможных режимов, в котором могут протекать экзотермические реакции; при этом исходная смесь реагентов отделена сравнительно узкой зоной горения от продуктов реакции. Начальная температура шихты низкая (например, комнатная), а температура в зоне реакции, называемая температурой горения, может достигать 3 000–4 000 К.
- В стационарных условиях зона горения перемещается в сторону исходной

Схема СВС-технологии получения порошков



-
- Внутреннее устройство реактора зависит от вида синтезируемых СВС продуктов. При синтезе карбидов, боридов или силицидов внутреннюю поверхность реактора футеруют **графитом**.
 - Для синтеза нитридов, карбонитридов и гидридов реактор оснащают специальным устройством, обеспечивающим фильтрацию реагирующего газа в зону реакции; для синтеза халькогенидов, фосфидов и металлотермических процессов устройство реактора позволяет исключить испарение компонентов шихты и их конденсацию на его внутренней поверхности.

Схема СВС-реактора: 1 – корпус; 2 – графитовая футеровка; 3 – реакционная шихта; 4 – грибовый затвор; 5 – газораспределительный узел



Технология получения

После загрузки шихты, которая может быть предварительно сбрикетирована, реактор закрывают и в зависимости от целевой задачи вакуумируют или заполняют газом (инертным либо участвующим в реакции).

- Локальное инициирование начала процесса СВС осуществляют с пульта управления подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль, касающуюся исходной шихты.
- Процесс синтеза сопровождается ярким свечением, так как температуры горения в зависимости от конкретной системы составляют 1500–4000 °С.

Технология получения

- Светящаяся зона распространяется либо плавно, либо пульсирует; скорость ее движения составляет обычно 0,5–15,0 см/с. После прохождения фронта горения образец продолжает светиться в течение времени, превышающего длительность охлаждения; это связано с наличием двух макрокинетических стадий протекания химической реакции – в узкой зоне в процессе распространения фронта горения и во всем объеме шихты (брикета).
- Получаемые соединения однофазны, хорошо кристаллизованы, хотя иногда получаются и аморфные порошки. Чистота синтезируемых соединений не ниже чистоты исходных реагентов, так как дополнительного загрязнения в процессе СВС не происходит.

Механизм и динамика структурообразования конечных продуктов

- Малоисследованный вопрос.
- Наиболее важное значение имеет получение информации об изменении в волнах СВЧ микроструктуры образующегося материала (распределение по размерам зерен кристаллитов фазовых составляющих и пор). Решение этой проблемы поможет создать научно-обоснованные приемы повышения прочности синтезируемых материалов и управления фильтрационными характеристиками пористых СВЧ-продуктов.
- Для ее решения необходима разработка новых, динамических **методов диагностики строения вещества в разных зонах СВЧ-процесса.**

Взаимосвязь параметров и свойств технологии СВС материалов.



ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ

Первой задачей является использование (утилизация) тепла, выделяемого реакцией СВС.

С этой целью могут быть созданы специальные химические печи (с температурами 3000-3500⁰С) с **ограниченным временем действия** для проведения высокотемпературных физико-химических процессов.

Вторая задача- создание **непрерывной технологии СВС-продуктов** (по схеме проточного реактора, в который входят реагенты, а выходят продукты) с преобразованием выделенного тепла в электроэнергию. Такие энерготехнологические процессы необходимо создавать для многотоннажных производств (ферросплавы, огнеупоры, ферриты, твердосплавные порошки и пр.).

- **Третья** задача связана с прямым получением методом СВС (в одну технологическую стадию) изделий заданной формы, размеров, состава и структуры. Первый положительный опыт такого синтеза изделий есть, но конкретные задачи сильно отличаются друг от друга и делать обобщения и прогнозы здесь очень трудно. Необходимы специальные теоретические исследования, выходящие за рамки проблемы СВС и хорошая, автоматизированная экспериментальная техника.

Перспективные задачи

- разработать радиальные центробежные установки с перегрузкой более 1000g;
- · разработать осевые высокоточные центробежные установки для получения трубчатых изделий;
- · разработать опытные высокопроизводительные установки для процессов СВС-металлургии и СВС-переработки промышленных отходов;
- · использовать СВС- составы термитного типа для моделирования аварийных процессов в атомном реакторе;
- · создать основы космической СВС-металлургии.

Примеры

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

В монографии изложены результаты исследований процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нитридов с применением неорганических азидов и галоидных солей (СВС-Аз). Исследовано влияние давления газа в реакторе, плотности исходной шихты, содержания компонентов в системах, размера частиц исходных компонентов и относительной плотности загрузки реактора на образование нитридов TiN, CrN, MoN и WN. Определены общие особенности и взаимосвязь закономерностей горения азидных систем СВС и синтеза нитридов. Исследованы механизмы химических реакций и структурообразования нитридов. Определены характеристики порошков нитридов марки СВС-Аз. Показано, что азидная технология СВС позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов хорошего качества и является весьма перспективной для производства наноматериалов. Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся проблемой синтеза тугоплавких соединений, а так же может быть полезна для аспирантов и студентов вузов.

СВС-Аз порошков нитридов



Людмила Шиганова
Георгий Бичуров

Шиганова Людмила Александровна - кандидат технических наук, доцент. Автор более 100 научных работ. Область научных интересов: синтез нитридных нанопорошков и нановолокон и композиций на их основе. Бичуров Георгий Владимирович - доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН. Создал научные основы азидной технологии СВС.

Азидная технология СВС микро- и нанопорошков TiN, CrN, MoN и WN



978-3-659-68811-9

Шиганова, Бичуров

LAP
LAMBERT
Academic Publishing

http://white-tube.ru/video/vD4yFr7rx_s

Использование индуктора в СВС

Индуктор

нагревательный —
электромагнитное
устройство,
предназначенное
для индукционного
нагрева.

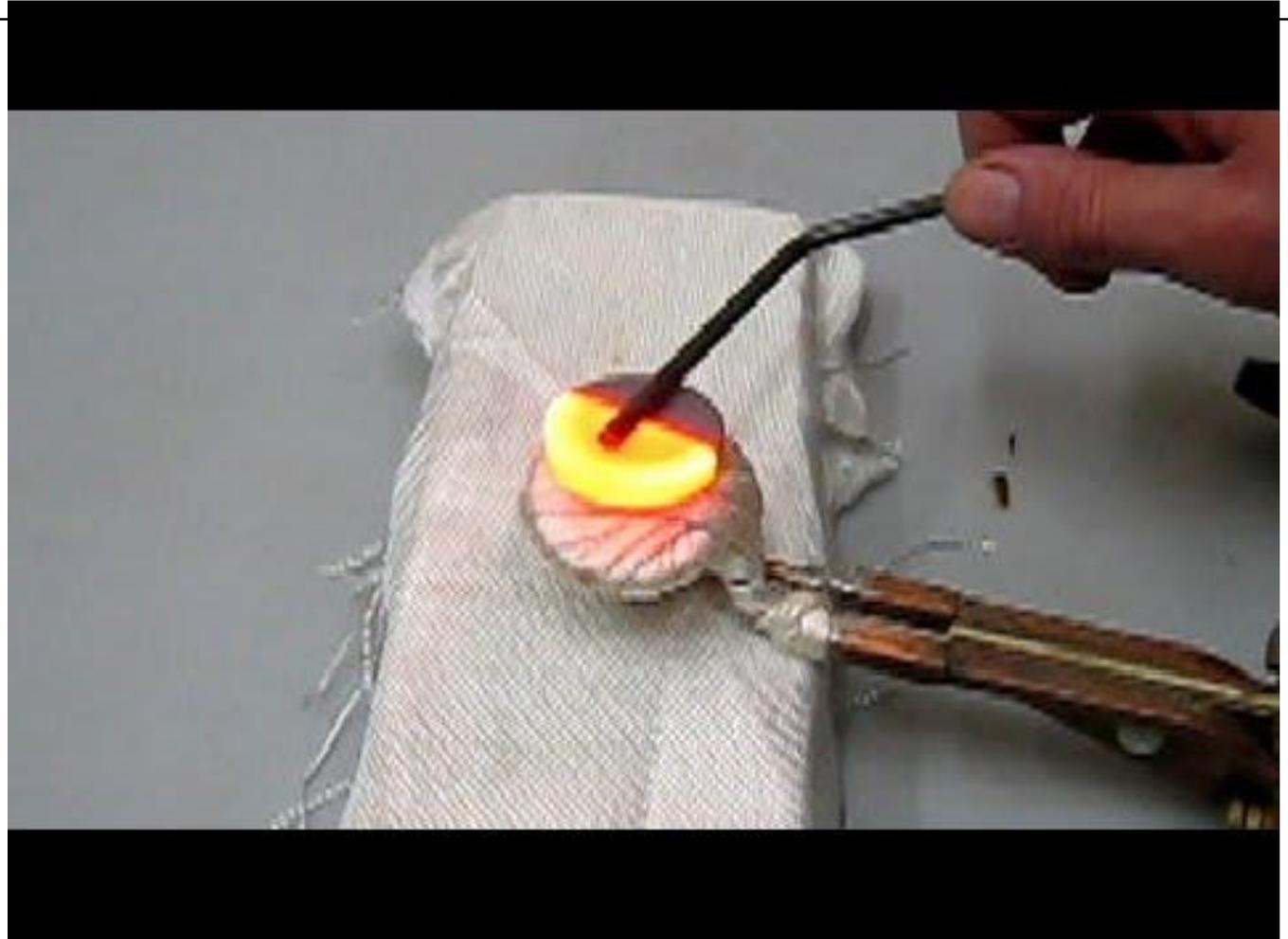


СХЕМА СВС-ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКОВ



СВС-металлургия

- это одно из наиболее интересных и полезных для практики направлений в СВС, имеющее значимые достижения:
 - · создано оригинальное оборудование, методики экспериментальных и прикладных исследований (**центробежные установки, реакторы, закалочные устройства, компьютеризованные комплексы экспериментальной диагностики, методики получения трубчатых изделий и защитных покрытий** и т.д.);
 - · развиты представления об особенностях процессов в "жидком пламени", **предложены структурные схемы химического превращения в волнах горения**, показана возможность управления стадиями с помощью вариации соотношения дисперсностей реагентов;

- показано сильное влияние высокотемпературных гидродинамических процессов (**принудительной фильтрации расплавов, конвективного движения расплава над фронтом горения**, движения двухфазного потока вдоль открытой поверхности смеси и т.д.) на горение и формирование **литых продуктов**;
- реализовано **горение в перемешанных и слоевых системах**, с полным и частичным восстановлением исходных окислов, а также изучены их закономерности;
- созданы модели "жидкого пламени", фазоразделения и динамического взаимодействия высокотемпературного расплава с плавящейся основой, включая стадию растекания по поверхности основы, адекватно отражающие экспериментальные закономерности;
- синтезировано более 100 литых химических соединений;
- получены трубчатые изделия с керметной, слоевой и градиентной структурой;

-
- получены защитные покрытия из твердых сплавов на основе карбидов и боридов титана и хрома толщиной от 1 до 30мм на поверхности стальных изделий;
 - апробирован в промышленности широкий круг материалов (сплавы для напыления и наплавки защитных покрытий, абразивные оксидные материалы), литых защитных покрытий (металлургия, тракторное и сельскохозяйственное машиностроение, дорожно-строительная техника); керметных труб (разливка расплавов из цветных металлов)

Литература

- 1. Черкасова, Т. Г. Основы неорганического синтеза [Текст] /Т. Г. Черкасова, Э. С. Татарина, Н. А. Тарбеева, Т. М. Шеченко, Н. Н. Чурилова, Г. В. Кохно, О. А. Кузнецова. – Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2007.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=6647
- 2. Неорганический синтез: новые направления и новые возможности | «Тонкие химические технологии», 2012 год, №2
<http://e.lanbook.com/view/journal/144562/>
- 3. Синтез полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы | «Тонкие химические технологии», 2011 год, №5
<http://e.lanbook.com/view/journal/144418/>
- 4. Джонсон, Д. Термодинамические аспекты неорганической химии [Текст] / М., Мир, 2010.
- 5. Процессы горения в химической технологии и металлургии (под ред. Мержанова А.Г.) [Текст] / М., Наука, 2009.
- 6. Мержанов, А.Г., Нерсисян, М.Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных материалов, ЖФХО им. Менделеева [Текст] / 2010, т. XXXV, № 6.

Дополнительная литература:

1. Лаптев, А.И. Алмазные поликристаллические материалы [Текст] / Механизм и кинетика синтеза поликристаллического алмаза: Учебное пособие/ Лаптев А. И., Ермолаев А.А. - Издательство: МИСиС, 2008 г., 65 с., (www.knigafund.ru).
2. Голубев, О.В. Металлургические методы переработки промышленных и бытовых отходов: Ч. 2. Особые виды твёрдых бытовых отходов [Текст] /Учебное пособие/ Голубев О.В., Черноусов П.И. - Издательство: МИСиС, 2009 г., 83 с., (www.knigafund.ru).

-
- 3. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий [Текст] / Издательство: СО РАН, 2009 г., 343 с. (www.knigafund.ru).
 - 4. Порфирьева, Р.Т. Малоотходные технологии переработки серы в неорганические сульфиды и полусульфиды [Текст] / Порфирьева Р.Т., Ахметов Т.Г., Хаиринов А.И., Юсупова А.А. Издательство: КГТУ, 2007 г., 140 с. (www.knigafund.ru).
 - 5. Михайлова, О.А. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов [Текст] / Михайлова О.А., Лыгина Т.З., Хацринов А.И., Конюхова Т.П. Издательство: КГТУ, 2009 г., 119 с. (www.knigafund.ru).
 - 6. Пархоменко, В.Д. и др., Плазмохимическая технология [Текст] / М., Наука, 1991.
 - 7. Туманов, Ю.А. Химия плазмы [Текст] / М., Энергоатомиздат, 1987.
 - 8. Гриневич, В.И. Максимов А.И., Применение низкотемпературной плазмы в химии (ред.Л.С.Полак) [Текст] / М., Наука, 1981.
 - 9. Моссэ, А.Л. Печковский, В.В. Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ [Текст] / Минск, Наука и техника, 1980.
 - 10. Гудинаф, И. и др. Синтезы под высоким давлением, в кн. Препаративная химия твердого тела [Текст] / М., Мир, 1976.
 - 11. Руманс, К. Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальном и высоких давлениях [Текст] / М., Мир, 1969.
 - 12. Рао, Ч.Н.Р. и Д. Гопалакришнан. Новые направления в химии твердого тела [Текст] / с.127-133, Новосибирск, Наука, 1990.
 - 13. Пополитов, В.И. в сб. Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов [Текст] / М., Наука, 1982, с.119
 - 14. Демьянец, Л.Н. в сб. Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов [Текст] / М., Наука, 1982, с. 4
 - 15. Валяшко, В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем [Текст] / М., Наука, 1990.
 - 16. Третьяков, Ю.Д. и др. Основы криохимической технологии [Текст] / М., Высшая школа, 1987.
 - 17. Сергеев, Г.Б. Батюк, В.А. Криохимия [Текст] / М., Химия, 1978.
 - 18. Видавский, Л.М. Богородский, М.М. Химические реакции под действием лазерного излучения, в сб. Химия нашими глазами [Текст] / М., Наука, 1981, 528 с.
 - 19. Волков, С.В. Координационные соединения в высокотемпературном и лазерохимическом синтезах [Текст] / ЖВХО, 1990, №6, 686-696.