

**НАПРАВЛЕННЫЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ УДК 546.07:541.412**  
**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ РЯДА**  
**ВЗРЫВОЭМИССИОННЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ**  
**МАТЕРИАЛОВ**

**В. И. Бойко, О. Ю. Долматов, О. А. Нужин,  
И. В. Шаманин**

**Томский политехнический университет,  
634004 Томск**

*Рассмотрен вопрос получения ряда материалов для изготовления эмиттеров электронов с заранее заданными свойствами методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. На основании термодинамического расчета адиабатической температуры горения проанализированы условия протекания процесса в исследуемой смеси реагентов, включающей компоненты, взаимодействующие между собой по двум схемам. Экспериментально изучены некоторые закономерности горения данных систем. Получено удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных. Рассмотрена возможность получения материалов с упрочняющим каркасом.*

Проблема создания материалов с новыми свойствами актуальна в настоящее время для различных областей науки и техники. В данной работе приведены результаты экспериментов по получению класса многокомпонентных материалов на основе гексаборида лантана  $LaB_6$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), одно из главных преимуществ которого возможность получения материалов с заранее заданными свойствами. Последние предназначены для изготовления взрывоэмиссионных катодов для сильноточных ускорителей электронов [1]. В этой связи работа включала следующие основные этапы:

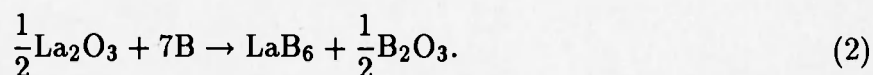
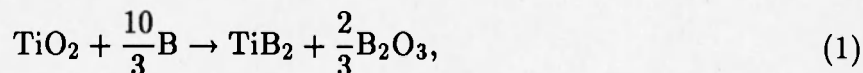
- обоснование элементного состава материала, обеспечивающего требуемые эмиссионные характеристики;
- рассмотрение принципиальной возможности горения выбранных систем на основе предварительного термодинамического анализа, а также (если горение возможно) оптимизация определяющих параметров и режимов проведения синтеза;
- проведение лабораторных экспериментов по получению рассматриваемых материалов на основе результатов термодинамического анализа.

### **ОБОСНОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА**

Известно, что гексаборид лантана  $LaB_6$  характеризуется значительным автоэмиссионным током, а присутствие в поверхностном слое изготовленного из него эмиттера атомов лантана позволяет существенно понизить работу выхода. Достаточно высокими термоэмиссионными характеристиками обладают также соединения  $LaB_6-Me(IV)B_2$ , где  $Me(IV)$  — металлы IV группы Периодической системы (Ti, Zr, Hf) [2].

Приведенные факты позволили предположить, что эмиттеры, выполненные из материала на основе соединений  $\text{LaV}_6\text{-Me(IV)V}_2$ , будут обладать рядом преимуществ перед традиционными, используемыми в качестве взрывозащитными.

Рассмотрим в качестве примера получение эмиссионного материала на основе соединений  $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$ . Возможность осуществления СВС в рассматриваемой системе обусловлена протеканием следующих реакций [3]:



Как показано в [4], определение критических условий горения в каждом конкретном случае затруднительно, так как они сильно зависят от многих изменяющихся факторов (в том числе геометрических и теплофизических). Для того, чтобы определить возможность горения систем необходимо провести термодинамический расчет адиабатических температур горения  $T_{ad}$ :

$T_{ad} < 1500$  К — горение отсутствует;

$T_{ad} > 2000$  К — система всегда горит;

$1500$  К  $< T_{ad} < 2000$  К — необходимы дополнительные исследования.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОВОКУПНОСТИ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СЛОЖНОЙ СМЕСИ РЕАГЕНТОВ

Расчет адиабатических температур в рассматриваемой сложной системе, состоящей из реагентов, взаимодействующих по схемам (1) и (2), проведен согласно методике [3], в которой для определения  $T_{ad}$  используется равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре  $T_0$  и конечных продуктов при температуре  $T_{ad}$ . Это означает, что все выделившееся при протекании реакций тепло идет на нагрев продуктов горения от  $T_0$  до  $T_{ad}$ . Расчет проводился для случая полного превращения реагентов. Тогда

$$Q = \int_{T_0}^{T_{ad}} c_{mix}(T) dT, \quad (3)$$

где  $c_{mix}(T)$  — температурная зависимость теплоемкости смеси  $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2$ ;  $Q$  — суммарный тепловой эффект реакций (1) и (2). Согласно правилу аддитивности, теплоемкость смеси складывается из теплоемкостей входящих в нее компонентов.

Наибольшая трудность при проведении расчетов адиабатических температур — нахождение температурной зависимости теплоемкости  $c(T)$ . Имеющиеся экспериментальные данные для получаемых материалов во многих случаях неполные либо требуют экстраполяции в область более высоких температур. Поскольку горение осуществляется в конденсированной фазе, для нахождения теплоемкости продуктов реакций предлагается использовать квантовую модель Дебая, согласно которой

$$c(T) = 9Nnk \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (4)$$

Здесь  $N$  — число молекул (атомов) вещества (единицы измерения  $N$  зависят от единиц измерения теплового эффекта реакции, например, если величина  $Q$  выражена в Дж(кал)/г,

Таблица 1

Материал	$F\left(\frac{\Theta}{T}\right) = a_0 \cdot 10^{-3} + a_1 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\Theta}{T}\right) + a_2 \cdot 10^{-1} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + a_3 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3$			
	$a_0$	$-a_1$	$a_2$	$a_3$
LaB <sub>6</sub>	19,5	14,21	2,79	16,69
TiB <sub>2</sub>	9,3	7,97	1,83	20,64
ZrB <sub>2</sub>	94,8	48,12	6,69	4,73
TaB <sub>2</sub>	21,2	15,08	2,92	16,23
TiC	28,7	19,21	3,48	14,24
ZrC	17,6	13,10	2,64	17,32
Ta <sub>2</sub> C	31,4	20,64	3,67	13,59
WC	122,1	58,40	7,65	2,34
TiN	108,6	53,46	7,19	3,45
UN	12,2	9,87	2,15	19,29

то  $N$  — в  $\text{г}^{-1}$ );  $n$  — число атомов в молекуле рассматриваемого вещества;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\Theta$  — характеристическая температура Дебая, являющаяся в данной модели параметром, согласующим данные расчета и эксперимента;  $x = h\nu/kT$  — безразмерная переменная, где  $\nu$  — частота колебаний молекулы (атома) в решетке твердого тела;  $h$  — постоянная Планка.

Согласно [5]  $\Theta$  может быть вычислена по упругим параметрам рассматриваемого вещества:

$$\Theta = \frac{hu_0}{2\pi k} (6\pi^2 C)^{1/3}, \quad (5)$$

где  $u_0 = (B_s/\rho)^{1/2}$  — скорость звука в веществе;  $B_s$  — модуль объемной упругости;  $\rho$  — плотность;  $C$  — концентрация молекул (атомов) в единице объема.

Другой сложностью при определении теплоемкости по методу Дебая является расчет интеграла в выражении (4), который аналитически берется только в случае либо больших ( $\sim 10\Theta$ , а для многих веществ  $\Theta \geq 400-500$  К), либо малых ( $\sim 0,1\Theta$ ) температур. Значение данного интеграла определялось численно, а затем результаты аппроксимировались зависимостью  $F(\Theta/T)$ , представляющей собой полином третьей степени:

$$F\left(\frac{\Theta}{T}\right) = a_0 + a_1 \left(\frac{\Theta}{T}\right) + a_2 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + a_3 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3. \quad (6)$$

В табл. 1 приведены результаты такой полиномиальной аппроксимации для ряда материалов, которые могут быть получены в режиме СВС в интервале  $T = 300 \div 4000$  К.

Обозначим массовую долю продуктов (или исходных реагентов) реакции (1) в общей смеси через  $Z_I$ , а реакции (2) —  $Z_{II}$  и учтем, что внутри каждой из входящих в смесь систем количество продуктов в массовых долях будет соотноситься между собой следующим образом:

- система I, соответствующая реакции (1): доля  $\text{TiB}_2$   $g_{\text{TiB}_2} \approx 0,6$ ;  $g_{\text{B}_2\text{O}_3} \approx 0,4$ ;
- система II, соответствующая реакции (2):  $g_{\text{LaB}_6} \approx 0,85$ ;  $g_{\text{B}_2\text{O}_3} \approx 0,15$ .

Значения  $g$  рассчитаны в соответствии со стехиометрией реакций (1) и (2). Для нахождения адиабатической температуры необходимо решить уравнение следующего вида:

$$Z_I \left[ 0,6 \int_{T_0}^{T_{ad}} c_1(T) dT + 0,4 \int_{T_0}^{T_{ad}} c_2(T) dT \right] + Z_{II} \left[ 0,85 \int_{T_0}^{T_{ad}} c_3(T) dT + 0,15 \int_{T_0}^{T_{ad}} c_2(T) dT \right] - Q_I - Q_{II} = 0, \quad (7)$$

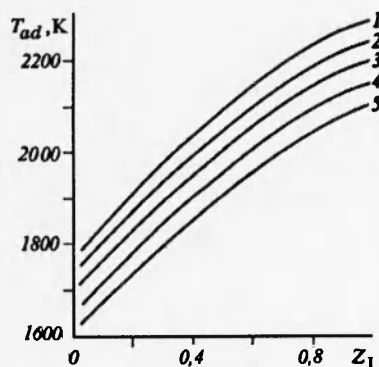


Рис. 1

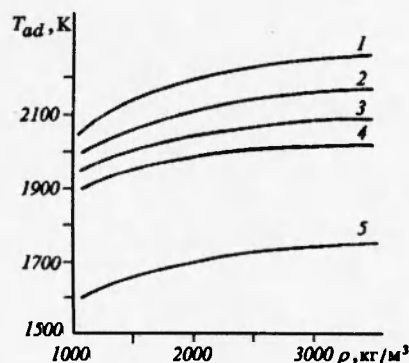


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры горения от доли компонентов системы I при  $\rho = 2000 \text{ кг/м}^3$ .  $T_0$ , К: 1 — 600, 2 — 500, 3 — 400, 4 — 300, 5 — 250

Рис. 2. Зависимость адиабатической температуры горения от плотности синтезируемых образцов.  $Z_I$ : 1 — 1, 2 — 0,6, 3 — 0,5, 4 — 0,4, 5 — 0

где  $c_1(T)$ ,  $c_2(T)$ ,  $c_3(T)$  — температурные зависимости теплоемкостей соответственно  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaB}_6$ , определяемые по выражениям (4)–(6);  $Q_I$  и  $Q_{II}$  — тепловые эффекты реакций (1) и (2) соответственно. Их значения в общем случае также зависят от значений  $Z_I$  и  $Z_{II}$ .

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

На рис. 1–3 приведены некоторые результаты расчетов. Анализ полученных данных с учетом перечисленных выше условий существования горения показывает, что при  $Z_I = 1$  (или  $Z_{II} = 0$ ) горение осуществляется всегда (зависимости 1 на рис. 1–3), а в случае  $Z_I = 0$  горение отсутствует при всех рассмотренных значениях варьируемых параметров (зависимости 5 на рис. 1–3). Для получения целевого продукта необходимо добиться, чтобы в синтезированном материале присутствовало как можно больше гексаборида лантана. Однако условие (3) и расчеты показывают, что реально можно осуществить синтез материалов, у которых  $Z_{II} \lesssim 0,6$  (см. рис. 1). Было установлено, что целесообразно получать материалы с  $Z_I = 0,4 \div 0,6$ . С увеличением плотности синтезируемых образцов при прочих равных условиях величина  $T_{ad}$  растет (см. рис. 2), что вызвано увеличением площади контакта отдельных частиц порошкообразных материалов. Согласно условию (3) в случае  $Z_I = 0,4 \div 0,6$  синтез возможен при  $\rho \geq 2000 \text{ кг/м}^3$  ( $\rho$  — экспериментально определяемая плотность синтезированного образца). Данной величине  $\rho$  в настоящих экспериментах соответствовало давление предварительного прессования  $\approx 20 \text{ кг/см}^2$ .

Один из возможных путей управления процессом СВС — предварительный подогрев исходной шихты. Анализ расчетных данных показал, что с увеличением содержания в общей смеси реагентов системы I температура предварительного подогрева, способствующая, согласно условию (3) иницированию СВС в рассматриваемой смеси, снижается. Так, для  $Z_I = 1$  процесс СВС возможен при всех рассмотренных значениях  $T_0$ . Горение систем с  $Z_I = 0$  при прочих равных условиях не осуществляется во всем рассмотренном интервале изменения  $T_0$  (см. рис. 3).

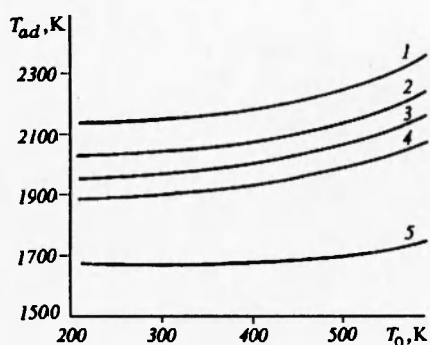


Рис. 3. Зависимость адиабатической температуры горения от температуры предварительного подогрева исходной шихты.

Обозначения те же, что и на рис. 2

### НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СВС В РАССМАТРИВАЕМОЙ СМЕСИ РЕАГЕНТОВ

Экспериментальное изучение возможности получения взрывоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана с использованием численных данных проводилось по следующей схеме. В качестве сырья для проведения СВС использовались промышленные порошки окиси лантана марки Д 543 НТД, ОСТ 48-194-81, двуокиси титана марки ТУ 6-09-2166-72, бора марки ТУ 113-12-132-83, которые смешивались в стехиометрических соотношениях отдельно для системы I (уравнение реакции (1)) и системы II (уравнение реакции (2)) в течение 6 ч в шаровой мельнице. Смешивание полученных навесок систем I и II осуществлялось в различных соотношениях, т. е. варьировалось отношение  $Z_I/Z_{II}$ . Полученные смеси прессовались в таблетки диаметром 10 и высотой 15–20 мм до плотностей  $(1,5-3,5) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Процесс СВС проводился в атмосфере воздуха в трубчатой кварцевой печи. Температура горения  $T_b$  регистрировалась вольфрам-рениевыми термопарами (диаметр спая 100 мкм) с выводом на самописцы марки КСП-4, скорость горения  $u$  определялась по показаниям термопар, разнесенных на заданное расстояние, и секундомера. Для изучения поверхностной и внутренней структуры синтезированные материалы подвергались электронно-микроскопическому анализу.

Эксперименты показали, что устойчивое горение смесей с образованием материалов на основе соединений  $LaB_6-TiB_2$  возможно при массовом содержании в исходной смеси компонентов системы I не менее 47–50 % ( $Z_I \approx 0,5$ ). Существенное влияние на  $T_b$  оказывает величина давления предварительного прессования исходной шихты  $p$ . Так, в случае  $p < 20$  кг/см<sup>2</sup> отсутствует устойчивый режим горения исходной смеси, а при  $p > 28$  кг/см<sup>2</sup> значение  $T_b$  резко возрастает, что приводит к увеличению скорости горения:  $u = 0,2$  и  $0,8$  см/с при  $p = 20$  и  $40$  кг/см<sup>2</sup> соответственно.

Такое увеличение скорости горения приводило к разрушению образцов. Это связано с тем, что, как показано в [3], значение  $u$  увеличивается с ростом  $T_{ad}$ , а в расчетах установлено увеличение  $T_{ad}$  с ростом  $p$ . Повышение скорости горения приводит к быстрому выделению тепла совокупности протекающих реакций и, следовательно, к резкому термомеханическому нагружению синтезируемого образца материала. К аналогичному результату приводит увеличение доли компонентов системы I в общей смеси. С этой точки зрения, как показали эксперименты, максимально допустимое массовое содержание компонентов системы I в смеси ограничивается 60–65 %.

Как и ожидалось на основании расчетов, процесс горения достаточно сильно зависит от температуры предварительного подогрева исходной шихты. Однако в ходе экспериментов было установлено, что для систем, состав продуктов горения которых обеспечивает

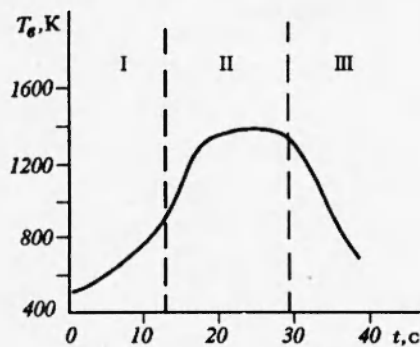


Рис. 4

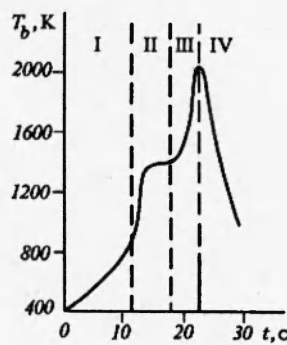


Рис. 5

Рис. 4. Характерная термограмма СВС-процесса в смеси исходных реагентов

Рис. 5. Характерная термограмма СВС-процесса в смеси исходных реагентов с добавлением 10% смеси Ni-Al

Таблица 2

Параметры	Расчет	Эксперимент
$Z_I$ , %	0,4–0,6	0,5
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	2000–3500	2000
$T_0$ , К	500–600	400

требуемые свойства, устойчивое горение имеет место при  $T_0 = 400$  К. При дальнейшем увеличении  $T_0$  заметного изменения  $T_b$  не наблюдалось. На рис. 4 приведена характерная термограмма СВС-процесса при  $Z_I = 0,5$ ,  $\rho = 2000$  кг/м<sup>3</sup>,  $T_0 = 400$  К. В области I происходит плавный нагрев до температуры иницирования СВС. При  $T_b \approx 900$  К на кромках торцов таблеток возникает процесс СВС, после чего фронт волны горения проходит по образцу (область II). Температура на поверхности образца при синтезе составляет 1250–1350 К. Область III иллюстрирует процесс остывания образца до температуры окружающей среды. В табл. 2 приведено сравнение основных результатов расчетов и экспериментов.

### СИНТЕЗ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА С УПРОЧНЯЮЩИМ КАРКАСОМ

Сравнение термограмм горения по показаниям термопар, расположенных на боковой и верхней торцевой поверхностях, а также электронно-микроскопический анализ внутренней структуры полученных образцов показали, что в описанном выше случае имеет место поверхностный режим горения. Структура синтезированных образцов неоднородна по объему вследствие прохождения только поверхностной волны горения: толщина прореагировавшего слоя 1–2 мм, а внутри находятся исходные реагенты в спеченном состоянии.

Неоднородность структуры материалов привела к тому, что в жестких условиях работы в качестве взрывоземиссионных катодов они не обладают требуемой термоударной стойкостью. Выход из данной ситуации видится в получении материала на основе соединений LaV<sub>6</sub>-TiV<sub>2</sub> с однородной структурой, т. е. необходимо создать условия для образования

пористого материала с гетерогенным каркасом. Это возможно лишь в системах, для которых адиабатическая температура горения не ниже температуры плавления продукта [6], однако в рассматриваемом случае это условие не выполняется.

Другая возможность связана с вводом в реакционную систему дополнительных компонентов, вступающих между собой в экзотермическую реакцию, тепловыделения которой достаточно для формирования компактной структуры продукта.

С этой целью было предложено ввести в исходную смесь реакционноспособную стехиометрическую смесь порошков никеля и алюминия. В экспериментах использовались промышленные порошки никеля марки ПНК-ОТ1 и алюминия марки ПА-4, которые смешивались между собой в соотношении 13,5 % Al–86,5 % Ni. Выбор данной стехиометрии был обусловлен, как показано в [7], стационарным режимом горения данной системы, а также возможностью получения СВС-продукта в жидкой фазе. Таким образом, в исходной шихте реагентов, помимо (1) и (2), шла реакция  $\text{Al} + 3\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$ .

Предполагалось, что при горении в исходной шихте системы Ni–Al образуется алюминид никеля в жидкой фазе. Растекание по объему синтезируемого образца алюминида никеля увеличивает подвод тепла во внутреннюю область, что способствует иницированию в ней СВС-процесса. Таким образом, появляется возможность создания материала с однородной по объему структурой.

Как установлено в ходе экспериментов, устойчивое горение смесей с формированием продукта, имеющего каркас  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , возможно при минимальном массовом содержании смеси Ni–Al в исходной шихте, ~ 5–10 %. На рис. 5 приведена характерная термограмма СВС-процесса исходной шихты реагентов с добавлением 10 % смеси Ni–Al. При  $T_b \approx 900 \text{ K}$ , как и в случае, представленном на рис. 4, инициируется процесс СВС (область I) и начинает распространяться волна горения (область II). После прохождения фронта волны по поверхности образца создаются условия для протекания в центральных областях образца вторичной реакции по типу теплового взрыва. Поверхностный режим горения в этом случае действует как «химическая печь», прогревая середину таблетки (область III). После окончания синтеза образец остывал до температуры окружающей среды (область IV).

Как показали эксперименты, при увеличении содержания смеси Ni–Al происходит наложение режимов поверхностного и объемного горений, т. е. с ростом доли добавки Ni–Al в исходной шихте реагентов объемный режим инициируется до момента окончания поверхностного. При содержании в исходной шихте более 20–22 % Ni–Al объемный режим горения начинался практически сразу после начала поверхностного. Скорость горения при этом достигала 1,5–1,7 см/с. Такое быстрое выделение тепла совокупности протекающих в смеси реакций приводило к термомеханическому разрушению образцов в процессе синтеза.

Таким образом, исследована возможность получения ряда взрывоэмиссионных металлокерамических материалов с заранее заданными свойствами методом СВС. На основании предварительного термодинамического анализа установлено, что горение сложных многокомпонентных смесей сильно зависит от соотношения долей входящих в них систем, что позволяет осуществлять управление процессом СВС с целью получения конечного продукта с теми или иными свойствами. Полученные расчетные результаты проверены в ходе лабораторных экспериментов по получению целевого продукта. Установлено удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом. В настоящее время на основании опыта проведения описанных экспериментов создается ряд эмиссионных материалов на основе соединений  $\text{LaB}_6\text{--BaB}_6$  и  $\text{LaB}_6\text{--NbB}_2$ , а также ряд защитных от различных видов ионизирующего излучения материалов, в частности, на основе соединения WB.



### ЛИТЕРАТУРА

1. Бойко В. И., Долматов О. Ю., Шаманин И. В., Юшицин К. В. Сильноточные эмиттеры, синтезированные в режиме технологического горения // ПТЭ. 1993. № 4. С. 194–197.
2. Эмиссионная сильноточная электроника / Под ред. Г. А. Месяца. Новосибирск: Наука, 1984.
3. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 174–188.
4. Мержанов А. Г. Проблемы технологического горения // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 5–28.
5. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988.
6. Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В., Филатов В. М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. 1. Термодинамический анализ // Порошковая металлургия. 1982. № 12. С. 4–9.
7. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.

*Поступила в редакцию 21/II 1995 г.*

---