

А.С. РОГАЧЕВ, А.С. МУКАСЬЯН

ГОРЕНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ



А.С. РОГАЧЕВ, А.С. МУКАСЬЯН

**ГОРЕНИЕ
ДЛЯ СИНТЕЗА
МАТЕРИАЛОВ:
ВВЕДЕНИЕ
В СТРУКТУРНУЮ
МАКРОКИНЕТИКУ**



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2013

УДК 536.46; 544; 666.3;

669; 546.07

ББК 24.5; 35

Р 59

Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. — 400 с. — ISBN 978-5-9221-1441-7.

Монография посвящена процессам горения, которые используются для прямого синтеза материалов. Открытые около 45 лет назад в России, эти процессы послужили созданию метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который получил широкое признание в мировой науке и технологии. В книге проведены анализ и обобщение экспериментальных и теоретических результатов за весь период существования СВС, а также опыта промышленного использования этого метода. Основное внимание сфокусировано на результатах, полученных за последние 10–15 лет. Рассмотрены центральные вопросы нового научного направления, зародившегося на стыке физической химии и физического материаловедения, — структурной макрокинетики, такие как механизмы гетерогенных реакций и формирования структуры твердых продуктов в режимах горения и теплового взрыва, способы управления данными процессами; возможности использования особенностей СВС для получения конкурентоспособных продуктов и материалов; перспективы будущего развития этой области науки.

Книга адресована ученым, работающим как в области физико-химии горения, так и в области физического материаловедения, аспирантам, студентам и всем читателям, интересующимся наукой и современными технологиями.

Издание осуществлено при поддержке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и Университета Нотр-Дам (University of Notre Dame, USA).

В оформлении обложки использована гравюра «Алхимик» немецкого художника эпохи Возрождения Ханса Вейдница.

© ФИЗМАТЛИТ, 2013

ISBN 978-5-9221-1441-7

© А. С. Рогачев, А. С. Мукасян, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Процессы СВС: история и современность	8
1.1. Открытие СВС. Режимы теплового взрыва и волны горения	8
1.2. Синтез из элементов в режиме безгазового горения	11
1.3. Синтез из элементов при газификации некоторых реагентов	16
1.4. Синтез из элементов с участием газового реагента (фильтрационное горение)	18
1.5. Синтез с восстановительной стадией: системы термитного типа и нанотермиты	25
1.6. Синтез с участием неорганических соединений в качестве реагентов	32
1.7. Термическое разложение сложных соединений	34
1.8. Синтез в системах золь–гель («горение растворов»).	39
1.9. Механическое активирование СВС-составов	41
1.10. Реакционные многослойные нанопленки (фольги)	44
Глава 2. Термодинамика и кинетика процессов СВС	51
2.1. Введение	51
2.2. Термодинамика и движущие силы процессов СВС.	52
2.2.1. Термодинамика СВС-систем в целом (52). 2.2.2. Термодинамика зоны прогрева и реакции (82). 2.2.3. Термодинамика реакционной ячейки (91).	
2.3. Кинетика гетерогенных реакций.	95
2.3.1. Твердофазные реакции (98). 2.3.2. Реакции твердое тело — газ (104). 2.3.3. Реакции с жидкой фазой (118). 2.3.4. Реакции с газификацией исходного твердофазного реагента (119). 2.3.5. Методы высокотемпературной кинетики гетерогенных реакций (122).	
Глава 3. Теоретическая структурная макрокинетика	128
3.1. Введение: концепция структурной макрокинетики	128
3.2. Макрокинетика теплового взрыва	130
3.3. Макрокинетика горения	138
3.3.1. Гомогенные и квазигомогенные модели горения (138).	
3.3.2. Микрогетерогенная теория горения безгазовых систем (150).	

3.4. Теоретические модели структурообразования при СВС.	167
3.4.1. Структурообразование при безгазовом горении (167).	
3.4.2. Структурообразование в гибридных системах твердое-газ (189).	
3.5. Заключение	199
Глава 4. Экспериментальная структурная макрокинетика процессов СВС.	201
4.1. Экспериментальные методы исследования	201
4.1.1. Основные принципы экспериментальной диагностики процессов СВС (201).	
4.1.2. Определение скорости распространения волны горения и динамики температурных полей в реагирующем образце (203).	
4.1.3. Получение образцов с закаленной волной СВС (205).	
4.1.4. Экспериментальное моделирование реакционной ячейки (208).	
4.1.5. Динамическая электронная микроскопия (211).	
4.1.6. Динамическая дифрактография рентгеновского и синхротронного излучения (213).	
4.1.7. Другие методы (216).	
4.2. Экспериментальные результаты	217
4.2.1. Динамика фазовых и структурных превращений в режиме теплового взрыва (217).	
4.2.2. Динамика макроструктуры реагирующей среды и фронта горения в автоволновом режиме (225).	
4.2.3. Эволюция микроструктуры, фазового состава и кристаллической структуры в режиме безгазового горения (239).	
4.2.4. Эволюция микроструктуры, фазового состава и кристаллической структуры при фильтрационном горении (265).	
4.2.5. Экспериментальные данные по системам термитного типа (295).	
4.2.6. Экспериментальные данные по системам золь-гель (307).	
4.2.7. Экспериментальные данные по механически активированным системам (311).	
4.2.8. Экспериментальные данные по многослойным реакционным нанопленкам (318).	
4.2.9. Динамика тепловой микроструктуры волны горения (325).	
Глава 5. Коммерциализация и промышленное использование продуктов СВС	329
5.1. Введение	329
5.2. Порошки и спеки	329
5.3. Керамические материалы.	339
5.4. Керметы и функционально-градиентные материалы	346
5.5. Продукты СВС-металлургии	348
5.6. Применение многослойных реакционных нанопленок	349
5.7. Заключение	351
Послесловие	354
Список литературы	356

Предисловие

И сказали друг другу: наделаем кирпичей и обожжем огнем. И стали у них кирпичи вместо камней, а земляная смола вместо извести. И сказали они: построим себе город и башню, высоту до небес; и сделаем себе имя, прежде нежели расеемся по лицу всей земли.

Бытие, гл. 11, 3.

На протяжении всей своей истории люди пытались понять, какие способности и умения делают человека — человеком, качественно выделяют его среди других живых существ. Мыслители придумали множество определений, среди которых умение пользоваться орудиями труда, языковое общение, социальная организация общества, ношение одежды... Но, присмотревшись внимательнее к жизни братьев наших меньших, люди нашли все эти умения и способности, пусть и в зачаточном состоянии, у животных. Оказалось, что многие животные пользуются орудиями труда (палкой, чтобы достать фрукт, камнем — разбить орех...); своеобразный язык общения есть у большинства животных, а дельфины даже зовут друг друга по личным именам; социальная организация муравейника, пчелиного улья или волчьей стаи выдержала испытание миллионами лет, чем не может похвастаться человеческая цивилизация. Да и одежду носят не все людские племена (и как быть с маленькими детьми и с нудистами?), зато некоторые ракообразные и осьминоги ловко «одеваются» в чужие раковины. И все же есть способность, которой никто на Земле, кроме человека, не обладает. Это умение добывать огонь и пользоваться огнем. Исключительность этого умения хорошо понимали наши далекие предки, ведь недаром в мифах и сказаниях многих народов владение огнем делает людей соперниками богов. Древнегреческий философ Протагор утверждал, что человек существует только благодаря подаренному Прометеем огню, дарованной Афиной мудрости (т. е. разуму), и переданному Зевсом общественному устройству. В такой вот последовательности, по важности: огонь — разум — общество...

Об исключительной роли горения в развитии технической цивилизации писал в 1940 г. выдающийся российский ученый, один из основателей науки о горении, Николай Николаевич Семенов [1]: *«Открытие огня и способов его получения, сделанное людьми на заре их существования и запечатленное в древних мифах, является одним из самых первоначальных и во всяком случае величайших сдвигов в истории человека... В руках первобытных людей эта великая*

сила стала источником их культурного подъема, побудила их к исканию новых средств, совершенствующих жизнь. Применяя огонь, они научились плавить и ковать металл, обжигать глину и делать многое другое. Огонь дал толчок первоначальному рациональному техническому мышлению человека. Он является, таким образом, одним из первоисточников зарождения научной мысли. От этих доисторических времен и до наших дней огонь был и остается в руках человека величайшей созидательной и разрушительной силой. Использование огня является центральной линией технического прогресса человека». С тех пор когда были написаны эти слова, значение процессов горения еще больше возросло: достаточно упомянуть ракетно-космическую технику, реактивную авиацию или всеобщую «автомобилизацию». Даже развитие электрических и ядерных технологий не уменьшило значения процессов горения. В настоящее время более 80 % всей потребляемой человечеством энергии получается за счет сжигания различных видов топлива.

Казалось бы, все виды горения уже давно открыты, изучены и поставлены на службу людям. Тем не менее, в конце шестидесятых годов прошлого века группа российских ученых обнаружила новый класс процессов горения, который они назвали самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, сокращенно СВС [2]. Об истории этого открытия и развитии его технологических приложений написано много книг и обзоров [3–9]. Мы не будем пересказывать эти источники. Отметим лишь, что развитие СВС встречало на своем пути как горячий энтузиазм и веру в безграничные возможности этого метода, так и полное отрицание самой идеи использовать «неуправляемые» процессы горения для прямого синтеза материалов. Об этом ярко рассказано в книге воспоминаний одного из первооткрывателей СВС, академика А.Г. Мержанова [10].

Наша книга посвящена физико-химическим основам синтеза материалов в режиме горения. Насколько прочны эти основы? Подобно тому как растение вырастает из зерна, новые технологии вырастают из фундаментального научного открытия, оригинальной научной идеи. Есть ли такое зерно в процессах СВС, и что это за зерно? Для ответа на эти вопросы нужно критически проанализировать существующие теоретические представления и экспериментальные данные о фундаментальных механизмах СВС, сопоставить этот процесс как с другими процессами горения, так и с другими методами получения неорганических материалов.

В настоящее время в мире ежегодно появляется примерно тысяча новых публикаций по тематике СВС, или *combustion synthesis*, как зачастую называют этот метод за рубежом. Мы не будем стремиться к детальному рассмотрению каждого нового результата в данной обла-

сти (это привело бы к неоправданно большому объему книги и сделало бы ее интересной лишь для узких специалистов), но постараемся выявить основные тенденции и перспективные направления развития. Главная задача данной книги — в сжатой форме представить современное состояние исследований и разработок, нацеленных на синтез новых материалов в режиме горения.

Эта книга адресована научным сотрудникам, инженерам, аспирантам и студентам разных специальностей — всем, кто хочет составить свое собственное мнение о преимуществах и недостатках, достижениях и нерешенных проблемах СВС. Чтобы квалифицированно разбираться в вопросах СВС, необходимы знания по теории горения и по материаловедению. К сожалению, такое сочетание знаний встречается редко. Гораздо чаще приходится встречать выдающихся специалистов по горению (обычно теоретиков), которые не считают нужным разбираться в современных возможностях исследования структуры и свойств материалов, даже если эти материалы представляют собой твердые продукты сгорания. Не реже встречаются и замечательные материалovedы, для которых представления о процессах горения не выходят за рамки школьной программы по химии. Если, прочтя эту книгу, хотя бы некоторые ученые-«горельщики» признают, что знание реальной структуры и свойств продуктов необходимо для понимания механизмов СВС, а ученые-материаловеды и химики согласятся, что горение может быть воспроизводимым и управляемым процессом производства для многих материалов, таким же как спекание или горячее прессование, труд авторов не будет напрасным. Наконец, авторы надеются, что книга будет представлять интерес и для специалистов в области СВС. Актуальные вопросы развития этого научно-технического направления, часть которых была сформулирована выше, а другие рассматриваются в самой книге, могут быть решены только коллективными усилиями всего «СВС-сообщества» специалистов.

Авторы благодарны за финансовую поддержку издания этой книги Национальному исследовательскому технологическому университету «МИСиС» и Университету Нотр-Дам (University of Notre Dame, USA).

Глава 1

ПРОЦЕССЫ СВС: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ

Все умное уже передумано,
надо только попытаться
передумать это еще раз.

В. Гете

1.1. Открытие СВС. Режимы теплового взрыва и волны горения

Научные открытия не возникают из ничего. Каждая новая теория или экспериментальный результат имеют свою предысторию, а знание и признание достижений предшественников есть верный признак профессионализма ученого. С другой стороны, открытия не совершаются «по плану». На то оно и открытие, чтобы поразить своей неожиданностью. Например, Христофор Колумб искал новый путь в Индию, а открыл Америку. Это открытие не состоялось бы, если бы вся предшествующая история развития кораблестроения, навигации, мореплавания, в сочетании с мужеством и упорством Колумба и его спутников, не проложили путь через океан. Когда же новый континент был «открыт», европейцы встретили на нем людей, которые пришли туда за тысячи лет до Колумба и даже успели создать развитые государства. Пожалуй, история многих научных открытий чем-то сродни открытию Америки: опираясь на опыт предшественников, исследователь упорно ищет предсказанный результат и первым находит нечто неожиданное... А потом выясняется, что он не самый первый «на этом континенте». История открытия СВС не является исключением.

В шестидесятых годах 20-го века группа исследователей из Института химической физики Академии наук СССР, под руководством молодого заведующего лабораторией Александра Григорьевича Мержанова, искала составы горючих смесей, которые сгорали бы без образования газового пламени [10, 11]. Это было нужно для того, чтобы

понять роль реакций в конденсированной фазе при горении порохов и твердых ракетных топлив. Надо сказать, что вопрос о соотношении газофазных и твердо-жидкофазных процессов при горении конденсированных топлив обсуждается в научных журналах до сих пор, так что достигнуть *планируемой* цели А.Г.Мержанову и его коллегам удалось не до конца. Зато они открыли то, чего *не планировали*, — новый способ синтеза материалов в режиме горения. Когда же этот метод приобрел мировую известность, были найдены более ранние работы, некоторые даже 19-го века, где что-то подобное наблюдалось и описывалось [12]. Попробуем разобраться в предыстории и истории развития этого метода, чтобы яснее выделить то новое, что принес СВС в науку и технологию. Но прежде — о некоторых основополагающих понятиях.

Рассматривая СВС как разновидность гетерогенного горения, можно выделить три стадии процесса:

- 1) смешение компонентов при комнатной или слегка повышенной температуре, когда химическая реакция еще не идет;
- 2) инициирование экзотермической химической реакции (воспламенение, зажигание);
- 3) самоподдерживающееся протекание химической реакции, которое происходит без участия внешних источников тепла и приводит к образованию продуктов сгорания (в случае СВС ценных с практической точки зрения химических соединений, порошков, материалов или даже готовых изделий).

Инициирование химической реакции обычно осуществляется нагревом реакционной смеси, при этом существует два полярно противоположных способа нагрева. Первый способ — нагревать весь образец медленно, чтобы температура успевала выравниваться по всему объему образца. Тогда и реакция должна развиваться синхронно и равномерно во всех точках образца, и при определенной температуре наблюдается резкое самоускорение процесса — весь образец равномерно «воспламеняется». Такой режим СВС называется режимом *объемного горения*, или *теплового взрыва*, он проиллюстрирован рис. 1, а. СВС в режиме теплового взрыва имеет общие черты с известной порошковой технологией реакционного спекания, но есть и принципиальное различие. Оно состоит в том, что при реакционном спекании стараются избегать самопроизвольного разогрева образца вследствие химической реакции, а при СВС — используют этот разогрев. Теория теплового взрыва развита в трудах выдающегося русского ученого, лауреата Нобелевской премии Н.Н.Семенова и его последователей. Некоторые вопросы теории и механизма этого процесса будут рассмотрены в 3-й главе.

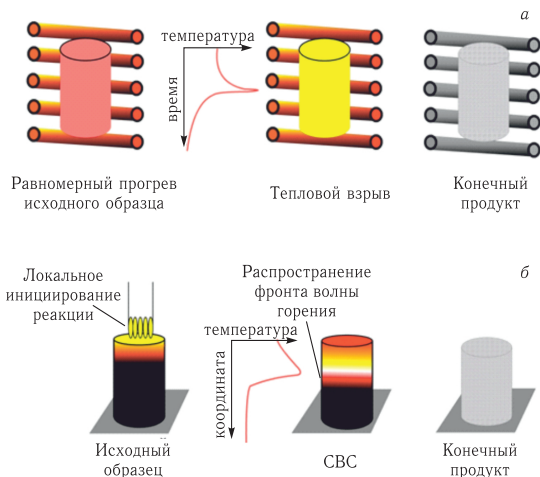


Рис. 1.1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в режимах: *а* — объемного горения; *б* — волнового горения

Второй способ иницирования заключается в оптимально быстром прогреве лишь небольшой части образца, что приводит к локальному иницированию (зажиганию) в ней экзотермической реакции, которая затем уже самостоятельно распространяется по остальному образцу в виде волны горения. Такой режим СВС называют *волновым* или *автоволновым режимом горения*. На рис. 1.1, *б* схематично показан такой процесс. Быстрый нагрев нужен для того, чтобы тепло из локальной области зажигания не успело распространиться в соседние области и создать неравномерное распределение температуры по образцу. Дело в том, что протекание реакции и свойства образующихся продуктов зависят от начальной температуры среды. Следовательно, если начальная температура различается в разных точках, то и продукты синтеза будут неоднородны по объему образца. Как правило, неоднородность продукта нежелательна, за исключением особых случаев, когда целью синтеза является создание материалов с градиентным распределением структуры и свойств.

Правильно организованные режимы *объемного* и *волнового горения* представляют как бы два полюса, на которых температура однородна по всему образцу в момент иницирования реакции. В первом

случае весь образец равномерно нагрет, а во втором — весь образец, за исключением небольшой области локального зажигания, остается «холодным» в момент инициирования реакции. Промежуточные режимы инициирования реакции, при которых образец успевает неоднородно прогреться, а затем воспламеняется с одного края, часто использовались и используются до сих пор в материаловедческих лабораториях, однако полученные таким образом результаты малопригодны для исследований механизмов горения.

Естественно поставить вопрос: можно ли отнести режим теплового взрыва к процессам СВС, ведь в этом режиме отсутствует распространение волны горения в пространстве? Думается, что это вопрос терминологии, который будет решен в будущем. Если же обратиться к английскому аналогу названия СВС, «combustion synthesis», такой проблемы вовсе не возникает. В любом случае ключевым здесь является понятие «синтез», а не «самораспространение», поэтому синтез в режиме теплового взрыва (объемного горения) рассматривается в данной книге наряду с волновыми режимами горения.

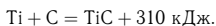
Закончив с определениями, вернемся к истории становления СВС. Так как в настоящее время понятие «СВС» охватывает множество разных процессов, каждый из которых имеет свою историю, будем рассматривать эти процессы последовательно, следуя признанной среди исследователей классификации.

1.2. Синтез из элементов в режиме безгазового горения

Смотри в корень!

К. Прутков

Безгазовое горение, в основе которого лежит реакция между элементарными порошками, стало первой разновидностью нового метода синтеза материалов. Это понятно, ведь и само открытие СВС произошло (как отмечалось выше) при поиске систем, которые могли бы гореть без газового пламени. Тогда-то и было показано, что смесь двух или более порошков тугоплавких элементов является активной средой, по которой может распространяться фронт реакции, например



Выделяющееся при реакции тепло настолько велико, что температура твердых и расплавленных продуктов реакции достигает 2500–3500 К, поэтому реакция не зависит от внешних источников нагрева и может распространяться как волна горения, которая сама производит энергию для своего распространения. Несмотря на высокую температуру, пере-

ход любого из компонентов смеси в газовую фазу незначителен, и им можно пренебречь. Так, в приведенном выше примере горения смеси $Ti + C$ давление паров при температуре 3300 К составляет 0,0058 атмосферы, или около 4 мм. рт. ст. и главный вклад в эту величину вносят пары титана. Газы при горении могут выделяться не только вследствие испарения основных реагентов, но и при газификации примесей. Например, порошки переходных металлов (Ti , Zr , Hf) содержат, как правило, заметное количество связанного водорода (до 2–3 масс. %), который переходит в газовую фазу при нагревании, а также доли процента адсорбированных CO , N_2 и других газов. Хотя эти примесные газы и могут повлиять на режим распространения реакционной волны, они не участвуют в основной реакции горения и не оказывают существенного влияния на теплоту реакции. Основные реагенты и продукты реакции (включая промежуточные) находятся в твердом или жидком (расплав) состоянии. На этом основании принято пренебрегать примесным газовыделением и считать, что горение является *безгазовым* процессом.

Первым продуктом безгазового горения, упоминание о котором можно найти в литературе, является дисилицид молибдена ($MoSi_2$). Заметка в труднодоступном сейчас научном журнале 1959 г. состояла всего из 78 слов на немецком языке, поэтому имеет смысл привести ее перевод полностью [13]: *«Дисилицид молибдена был получен в водоохлаждаемом закрытом сосуде из элементов. Через реакционное пространство пропускался аргон для создания инертной (защитной) атмосферы, а зажигание реакции осуществлялось электрически с помощью молибденовой спирали. Избирательно данный метод дополнялся горячим прессованием при 1550–1750 °С. Прессованный при высокой температуре образец сразу помещался в разогретую до 1200 °С печь и медленно охлаждался. Достигнутая плотность равнялась 6,15 против теоретического значения 6,24. Особенно хорошо $MoSi_2$ сочетается с Al_2O_3 . Подобный материал обладает металлической проводимостью до содержания Al_2O_3 70%, после чего проводимость резко падает.»*

Год спустя тот же автор опубликовал сообщение в книге [14], в котором несколько расширил описание процесса, отметив равномерное распространение реакции и то, что продукт является сильно раскаленным. Как видим, в этих кратких заметках присутствуют многие черты безгазовой разновидности СВС: синтез из смеси элементарных порошков, реактор с водяным охлаждением и атмосферой инертного газа, локальное инициирование реакции нагретой электроспиралью. Испробовано даже горячее прессование и печной отжиг синтезированного материала. Однако автора, британского материаловеда Дж.Б. Хаффадайна, интересовал главным образом конечный продукт

и его свойства, поэтому он не стал изучать сам процесс синтеза и не предложил использовать безгазовое горение для синтеза других материалов. Возможно, здесь сыграло роль то, что Хаффадайн работал не в академическом институте, а в лаборатории частной фирмы Плесси (Plessey) в Касвелле (Шотландия), ориентированной на получение новых материалов, прежде всего для электронной промышленности. Так или иначе, Б. Хаффадайн прошел мимо открытия нового класса процессов горения.

Следующий раз о безгазовом горении говорится уже в работах А.Г. Мержанова и его сотрудников, которые очень хорошо поняли научное значение и прикладные возможности нового процесса, синтезировали десятки соединений методом СВС и закрепили приоритет этого открытия патентами ряда стран [15]. Среди первых научных публикаций следует упомянуть посвященные системе Ti-C тезисы доклада В.М. Шкиро на конференции молодых ученых [16], ставшие теперь библиографической редкостью, практически недоступной читателю. Первой публикацией в общедоступном журнале стала статья А.Г. Мержанова и И.П. Боровинской [17], которая и цитируется сегодня большинством авторов как пионерская работа в области СВС. В этой работе сообщалось о двух типах безгазовых СВС-систем: металл-углерод и металл-бор. Примерно в это же время появились сообщения о возможности безгазового горения в системах металл-металл, сначала в режиме теплового взрыва [18], а затем и в режиме самораспространяющейся волны реакции [19]. На новом научном уровне возродилось и изучение синтеза силицидов [20].

Итак, с химической точки зрения процессы безгазового СВС включают четыре типа химических реакций:

- реакции металлов и неметаллов с углеродом, дающие *карбиды*;
- реакции металлов с бором, дающие *бориды*;
- реакции металлов с кремнием, дающие *силициды*;
- реакции между металлами, дающие *интерметаллиды*.

В общем виде все эти реакции можно обозначить химической формулой



A — первый реагент, чаще металл (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ni, Co, Fe, Cu, Si); B — второй реагент, чаще неметалл (C, B, Si, Al, Ni); x — стехиометрический коэффициент. Некоторые элементы могут выступать в роли, как первого, так и второго реагента, например $Ni + Al = NiAl$ и $Ti + Ni = TiNi$.

Диаграмма на рис. 1.2 показывает теплоту образования из элементов и адиабатическую температуру горения (т.е. максимальную температуру, которую имеют продукты горения в отсутствие тепловых потерь) для некоторых соединений из перечисленных выше четырех

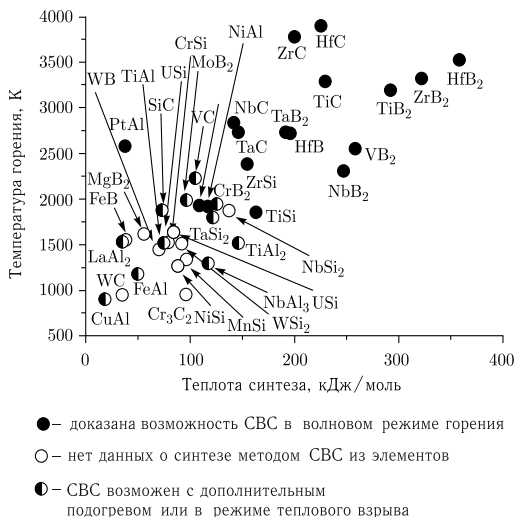


Рис. 1.2. Адиабатические температуры горения и теплоты образования из элементов для некоторых двухкомпонентных систем

типов. Из диаграммы видна общая закономерность: все соединения, обладающие большой теплотой образования из элементов, могут быть синтезированы в режиме безгазового горения. Соединения с умеренной теплотой образования также могут быть получены методом СВС, но требуют дополнительного внешнего подогрева. Для соединений с относительно малой теплотой образования, как правило, отсутствуют сообщения о синтезе в режиме горения.

Однако развитие различных методов активирования СВС-смесей (о них речь пойдет в разд. 1.9) позволяет надеяться, что синтез из элементов сможет быть реализован в режиме безгазового волнового горения и в слабо экзотермических системах.

Для абсолютного большинства безгазовых СВС-составов температура горения превышает температуру плавления хотя бы одного из реагентов или продуктов или, по крайней мере, наименьшую эвтектическую температуру для рассматриваемой системы. Следовательно, в реакции безгазового горения принимают участие как твердые реагенты, так и расплавы. Однако существуют экзотермические составы,

для которых даже адиабатическая температура горения ниже минимальной температуры образования расплава в системе. Наиболее ярким примером является состав Ta + C, при горении которого максимальная температура может достигать 2734 К, в то время как эвтектическая температура (эвтектика Ta-Ta₂C) равна 3120 К. Иными словами, безгазовое горение в системе Ta-C должно протекать только за счет твердофазных реакций. Это обстоятельство сыграло важную роль в развитии СВС. Дело в том, что процессы горения с плавлением реагентов были известны давно, хотя это и не был синтез из элементов (например, горение термитов, которое будет рассматриваться в разделе 1.5). А вот процессов автоволнового горения только за счет твердофазных реакций известно не было! Это послужило основанием для регистрации в 1984 г. (с приоритетом 05.06.1967 г.) открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций». Суть открытия в дипломе сформулирована так [21]: *«Экспериментально установлено неизвестное ранее явление волновой локализации авто-тормозящихся твердофазных реакций, заключающееся в том, что химическое взаимодействие между твердыми дисперсными компонентами, происходящее без плавления и газификации реагентов и продуктов, после термического инициирования локализуется в зоне, самопроизвольно перемещающейся в пространстве реагента в виде волны горения»*. Как будет видно из дальнейшего, механизм твердофазного горения оказался сложнее первоначальных представлений, однако регистрация открытия сыграла положительную роль в становлении СВС как научно-технологического направления и привлекла к этому процессу внимание исследователей во многих странах.

В настоящее время детально исследованы как закономерности безгазового горения, так и продукты синтеза для десятков простых соединений, обозначенных на рис. 1.2. Изучено также множество тройных и многокомпонентных систем, получены продукты и материалы на их основе. В качестве примеров можно привести порошок двойного карбида (Ti,Cr)C, используемый для нанесения жаростойких покрытий на металлы, или керамический материал TiC-TiB₂, обладающий высокой твердостью и износостойкостью. Безгазовые системы остаются также популярным объектом для экспериментальных и теоретических исследований, расширяющих наши представления о процессах гетерогенного горения. Эти вопросы будут более подробно обсуждаться в последующих главах.

1.3. Синтез из элементов при газификации некоторых реагентов

Что все твои одеколоны,
когда идешь позади колонны.

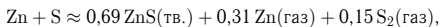
Ф.К. Прутков

Химическая формула для этих процессов та же, что и для безгазовых систем (1.1), с той лишь разницей, что в качестве реагента (В) служат более легкоплавкие и легко испаряющиеся элементы: S, Se, P, As, Sb. Множество реагентов (А) для данных систем еще шире, чем для безгазовых, так как к уже перечисленным в разд. 1.2 элементам добавляются многие металлы I–III групп Периодической системы (Na, Ca, Zn, Al и др.). Реакции горения в этих системах были открыты известным французским химиком и фармацевтом Анри Фонзе-Дьяконом (Henri Fonzes-Diacon), о чем он сообщил в 1900 г. в научном журнале «Comptes Rendus» [22]. В том же году реферат на эту статью был опубликован в «Science», в обзоре по неорганической химии, подписанном инициалами J.L.H. [23]: *«Прямое получение нескольких двойных соединений алюминия описано Анри Фонзе-Дьяконом с «Comptes Rendus». Сульфид, селенид, фосфид, арсенид и стибид — все они получены путем зажигания смеси мелкого порошка алюминия с соответствующими элементами. В случае серы и селена для зажигания смеси необходимо небольшое количество горящего магния; с сурьмой для этой же цели служит пероксид натрия».*

Напомним, что «стибидами» в те времена называли антимониты, т.е. соединения с сурьмой (Sb). А. Фонзе-Дьякон прожил до 1935 г.; он был деканом факультета фармацевтики Университета Монпелье на юге Франции. Круг его научных интересов был весьма широк, в частности, его имя с уважением упоминается в монографиях по развитию французского виноделия. Однако трудов по синтезу неорганических соединений методом горения он больше не публиковал.

Следующее обращение к данному классу химических реакций произошло уже после открытия СВС, в процессе поиска новых СВС-систем. Были синтезированы фосфиды никеля [24, 25] и титана [26], селениды цинка [27] и вольфрама [28], а также некоторые тройные соединения, которые будут рассматриваться в последующих главах. Но количество работ, опубликованных по СВС-системам с газифицируемыми компонентами, в сотни раз меньше, чем количество исследований и разработок по безгазовым системам. Причин этому несколько. Во-первых, процесс синтеза осложняется бурным испарением реагентов: например, сера кипит уже при 445 °С, селен при 685 °С, белый фосфор при 257 °С, а черный фосфор (самый тугоплавкий) возгоняется

при 453 °С. Вследствие этого, если даже пренебречь тем, что испарившийся реагент может выходить из образца в окружающую среду, реакция в таких системах протекает не до конца. Например, согласно термодинамическим расчетам, синтез в режиме горения в системе Zn-S для получения соединения ZnS (используется как люминофор) приводит к следующему результату:



адиабатическая температура горения при этом составит 1860 К (1587 °С). Таким образом, из-за газификации, вместо одного моля продукта в волне горения может образоваться только 0,69 моля.

Вторая трудность — высокая токсичность и летучесть реагентов, их паров и соединений, что предъявляет повышенные требования к оборудованию для синтеза: необходимо удерживать все пары внутри реакционного сосуда, чтобы вернуть их в зону реакции и избежать их попадания в атмосферу. Третья причина — это существование некоторых соединений, например сульфидов, в качестве природных минералов. Хорошо известны и широко используются минералы киноварь (HgS), пирит (FeS_2), миллерит (NiS), хизлевудит (Ni_3S_2), годлевскит (Ni_7S_6), полидимит (Ni_3S_4), ваэсит (NiS_2) и другие. Добывать из минерального сырья элементарные вещества, готовить из них порошки, а затем смешивать их и сжигать, чтобы получить соединения, которые уже присутствовали в исходных минералах? Далеко не всегда такой путь экономически обоснован.

Отметим, что этим рассматриваемые соединения отличаются от продуктов безгазового горения (см. разд. 1.2). Карбиды, например, не были обнаружены в земных минералах, а только в метеоритах. Так в 1889 г. австрийский ученый Э. Вайнсхенк открыл в метеоритах минерал когенит, представляющий собой сложный карбид железа, кобальта и никеля состава $(\text{FeNiCo})_3\text{C}$. Французский химик Анри Муассан в 1904 г. обнаружил в метеорите из каньона Дяблито (штат Аризона, США) темно-зеленый минерал, представляющий собой карбид кремния SiC ; этот минерал называли муассанитом.

Наконец, четвертая причина сравнительно малого внимания ученых и инженеров к горению таких систем заключается в том, что высокая горючесть фосфора, серы и других компонентов на воздухе, их бурное воспламенение при контакте с водой затрудняют экспериментальные исследования и, самое главное, технологические применения данного класса процессов. Можно констатировать, что на сегодняшний день, в силу ряда причин, СВС-системы с газифицируемыми реагентами изучены недостаточно. Научный и технологический потенциал этой группы процессов СВС еще предстоит раскрыть.

1.4. Синтез из элементов с участием газового реагента (фильтрационное горение)

Вы так хорошо объясняете слова, сэр, — сказала Алиса. — Объясните мне, пожалуйста, что значит стихотворение под названием «Забытый насос». — Прочитай-ка его, — ответил Шалтай. — Я могу объяснить тебе все стихи, какие только были придуманы, и кое-что из тех, которых еще не было!

Л. Кэррол

Системы с участием газофазного реагента представляют одну из важнейших разновидностей СВС. Они описываются той же химической формулой (1.1), что и ранее рассмотренные процессы; основное отличие в том, что реагент «В» — это газ. Попытки найти истоки для этого класса реакций уводят нас в глубину веков. Еще в 16-м веке знаменитый алхимик, врач и знаток оккультных наук Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенхайм, более известный под именем Парацельс, показал, что для горения необходим воздух, а металлы при обращении в окалины увеличивают свой вес. Один из отцов современной химии Антуан Лавуазье в 1775 г. объяснил явления горения и обжига как процесс соединения веществ с кислородом. Великий химик Йенс Якоб Берцелиус впервые получил порошкообразный цирконий в 1824 г., а год спустя сообщил, что цирконий горит на воздухе, превращаясь в оксид [29].

Однако труды великих химиков вряд ли могут рассматриваться как прототипы СВС с участием газофазного реагента. Понятно, что в упомянутых работах классиков и слова не было об организации режима горения, так как теории горения и теплового взрыва появились намного позже. Также следует отметить, что горение элементарных реагентов (металлов и неметаллов) с кислородом мало используется в СВС для синтеза материалов. Причины те же, что и для упомянутых выше сульфидов. Действительно, зачем, например, сжигать цирконий в кислороде для получения оксида, если минерал на основе этого оксида присутствует в природе, и заслуга Берцелиуса состояла именно в том, что он смог выделить металлический цирконий из оксида? Отметим, что более часто кислородсодержащая атмосфера используется при синтезе сложных оксидных соединений, таких, например, как высокотемпературная сверхпроводящая керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, а также в процессах синтеза при горении растворов, о чем речь пойдет в разд. 1.8.

Анализ литературы позволяет заключить, что основным газовым реагентом, используемым в СВС, является азот (N_2)! Несмотря на то, что классики химии считали этот основной компонент воздуха неспособным поддерживать горение (в отличие от кислорода), реакции металлов с азотом, протекающие с интенсивным саморазогревом, были известны химикам давно. Например, о реакции титана с азотом, протекающей с интенсивным свечением и образованием нитрида, сообщал упоминавшийся ранее Анри Муассан [30]. Однако этот выдающийся химик, получивший Нобелевскую премию в 1906 г. за изобретение электродуговой печи и за работы по химии фтора, не ставил задачи организовать процесс горения ни в автоволновом режиме, ни в режиме объемного горения: он просто нагревал порошок титана в потоке азота. То же можно сказать и в отношении ранних работ по горению церия в азоте [31].

Таким образом, первые работы, в которых горение пористых металлических порошковых заготовок в атмосфере азота было организовано в виде автоволнового процесса, относятся уже к ранним работам по СВС. Пионерской была статья по синтезу нитридов переходных металлов (Zr, Ti, Nb, Ta) [32]. Следующими принципиально важными шагами стал синтез в режиме СВС нитрида кремния Si_3N_4 , являющегося основой современных керамических материалов [33, 34], нитрида бора [35] и нитрида алюминия [36]. К настоящему времени в режиме СВС получены все бинарные тугоплавкие нитриды, имеющие практическое значение, а также множество тройных и многокомпонентных материалов на основе нитридов.

Вторым по значению газовым реагентом для СВС-процессов следует признать водород. О горении металлов в водороде в режиме СВС с образованием гидридов впервые сообщалось в работе [37]. В последнее время интерес к этому направлению возрос в связи с развитием перспектив водородной энергетики: гидриды некоторых металлов и сплавов могут служить эффективными аккумуляторами водорода.

Металлы, как известно из химии, хорошо горят и в таких газах, как хлор и фтор, однако использовать эти реакции для СВС, по-видимому, нецелесообразно ввиду высокой агрессивности и токсичности данных газов. Помимо элементарных газовых реагентов, возможно горение многих переходных металлов в атмосфере газофазных углеводородов, например C_2H_2 или CH_4 (при этом получают карбиды металлов и выделяется водород), а также в CO и CO_2 (образуются карбиды и оксикарбиды), но эти реакции детально не изучались.

Все изученные до сих пор процессы СВС с участием газового реагента принято относить к категории процессов *фильтрационного горения*. Фильтрационное горение (ФГ) — явление распространения волны горения (фронта химической реакции) в пористых средах при

подводе (фильтрации) газа во фронт реакции. Вообще говоря, фильтрационное горение может протекать как в автоволновом режиме, так и в режиме теплового взрыва. Чаще используется волновой режим, который схематично представлен на рис. 1.3, где показан образец, спрессованный из порошка металла (или неметалла) и помещенный в реактор постоянного давления (его физический объем значительно превышает объем образца). Образец имеет относительную плотность Δ (тогда относительная пористость среды $\Pi = 1 - \Delta$). Например, если порошок титана (теоретическая плотность $\rho_T = 4,5 \text{ г/см}^3$) спрессован до реальной плотности $\rho = 2,25 \text{ г/см}^3$ то $\Delta = \rho/\rho_T \approx 0,5$, это означает, что половину объема образца занимают поры. При этом пористость может быть как открытая, обеспечивающая доступ газа из внешней среды, так и закрытая. Давление реакционного газа (например, азота) в реакторе равно P и совпадает с начальным давлением газа в порах образца. Инициирование реакции приводит к распространению фронта волны горения со скоростью U за счет взаимодействия между изначально твердофазным пористым каркасом (А) и газом (В) согласно реакции (1.1). За волной горения образуется твердофазный продукт (AB_x).

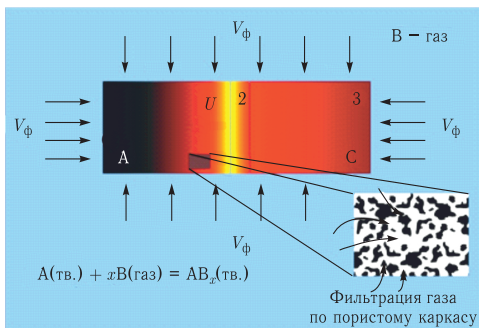
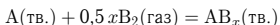


Рис. 1.3. Синтез в волновом режиме фильтрационного горения

Необходимо различать газ, содержащийся в порах образца (внутренний реагент) и в окружающей среде (внешний реагент). При относительно небольших давлениях в реакторе внутреннего азота может быть недостаточно для обеспечения необходимого для распространения волны степени тепловыделения. В этом случае распространение волны горения при более низких давлениях может происходить за счет фильтрации азота из окружающей среды к фронту горения по порам веще-

ства. Фильтрация происходит благодаря возникшей разности давлений между зоной горения, в которой азот поглощается, и окружающей средой. Действительно, газ, находящийся в порах, быстро поглощается во фронте волны горения за счет реакции с твердофазным каркасом. В результате давление газа в порах резко понижается (в пределе до нуля), в то время как внешнее давление в реакторе остается постоянным и равным P_0 . Возникает градиент давления $\Delta P/\Delta x$ (где x — характерный размер, например диаметр образца), который является движущей силой подвода газофазного реагента извне во фронт реакции. Этот процесс можно образно сравнить с действием химического насоса, закачивающего газ из окружающей среды к реакционной поверхности в объеме образца.

Естественно поставить вопрос: всегда ли фильтрация газа извне необходима для существования самоподдерживающейся процесса горения в образце? Можно ли сделать так, чтобы газа, изначально находящегося в порах внутри образца, оказалось достаточно для процесса синтеза? Очевидно, что для этого газ должен быть под высоким давлением, но какова величина этого давления? Сделаем некоторые несложные оценки. Рассмотрим все ту же реакцию (1.1) применительно к системам с одним газовым реагентом:



(здесь учтено, что наиболее используемые газовые реагенты N_2 и H_2 являются двухатомными молекулами). Пористость среды (Π) есть суммарный объем пор, деленный на объем всего образца. Если масса газа в этом объеме (в порах) такова, что на моль твердого реагента A приходится $0,5x$ моля газового реагента B_2 , то реакция пройдет полностью без участия газа извне: только за счет газа, запасенного в порах. Легко показать, что для выполнения этого условия плотность газа в порах должна быть равна критической величине

$$\rho_B = \frac{x M_B}{M_A} \frac{1 - \Pi}{\Pi} \rho_A, \quad (1.2)$$

где ρ_A и ρ_B — плотности твердого реагента A и газового реагента B_2 , соответственно; M_A , M_B — молекулярные (мольные) массы соответствующих реагентов. Результаты расчетов по формуле (4.15) для систем «твердый реагент — N_2 » приведены на рис. 1.4.

Как правило, пористость порошковых образцов не превышает 0,5–0,6 (образцы с большей пористостью рассыпаются в руках), но и образцы с пористостью менее 0,35–0,4 также редко используются в режиме горения. Как видно из рис. 1.4, в диапазоне реально используемых пористостей от 0,35 до 0,6 величина критической плотности азота необычайно высока. Для большинства систем она выше плотно-

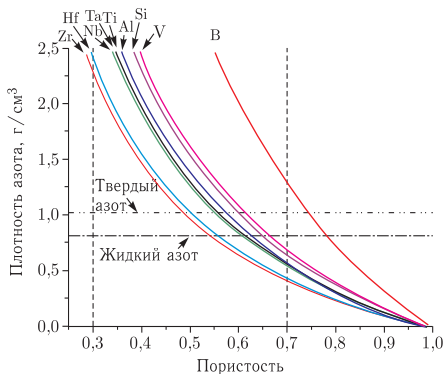


Рис. 1.4. Критическая плотность азота в порах образца, достаточная для 100%-го превращения твердого реагента в соответствующий нитрид

сти жидкого азота, а для некоторых — выше плотности азота твердого! Трудно даже оценить, какое давление требуется, чтобы сжать азот до такой плотности. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов, естественно, не применимо к этому диапазону плотностей. Весьма приближенную оценку можно сделать, пожалуй, с помощью, так называемого вириального уравнения, но и оно перестает работать по мере приближения к плотности жидкости, когда газ становится так же трудно сжимаем, как и жидкость [38]. На рис. 1.5 представлены результаты оценок критического давления азота по вириальному уравнению

$$P_B = \frac{RT}{V_B} \left(1 + \frac{C}{V_B} + \frac{D}{V_B^2} \right), \quad (1.3)$$

где $V_B = M_B/\rho_B$ — мольный объем газового реагента; $T = 298$ К — исходная комнатная температура; вириальные коэффициенты для азота $C = -5,47$ см³/моль, $D = 1437$ см⁶/моль².

Как видно из рисунка, расчет дает давления в десятки и сотни тысяч атмосфер, но и эти значения можно условно принять только для систем $Zr-N_2$ и $Hf-N_2$, так как для других систем критическая плотность газа оказывается выше плотности жидкого азота. Итак, проведенные расчеты показывают, что невозможно запасти внутри образца газообразный реагент в количестве, необходимом для 100%-го завершения реакции.

Но всегда ли для распространения волны горения требуется полное завершение реакции? Например, в системе $Ti-N_2$ теплота реакции

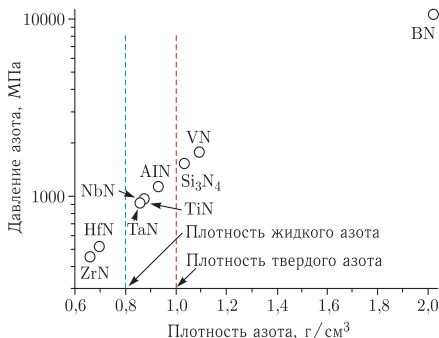
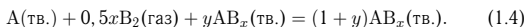


Рис. 1.5. Критическое давление азота, запасенного в порах при комнатной температуре, необходимое для полного превращения твердого реагента в нитрид. Пористость $\Pi = 0,6$

настолько велика, что адиабатическая температура горения достигает 3446 К, при этом продукт реакции TiN полностью плавится и частично диссоциирует. Термодинамический расчет показывает, что если с азотом прореагирует только одна десятая доля титана, температура в зоне реакции уже может превысить 1300 К, а если прореагирует одна пятая титана, температура превысит 2000 К. При таких значениях температуры уже может распространяться волна горения. Понятно, что и критическая плотность запасенного в порах азота уменьшается в разы, если в волне горения должна прореагировать только небольшая часть твердого компонента. Хотя критические значения плотности и давления газа остаются высокими (сотни–тысячи атмосфер), они могут быть получены в реакторах высокого давления. Следовательно, волна СВС в системах с одним газовым реагентом может, в принципе, распространяться за счет запасенного в порах газа, но для завершения реакции, на стадии догорания, необходима фильтрационная подача газового реагента из внешней атмосферы. И, как будет показано в гл. 4, именно так чаще всего и формируется конечный продукт горения в гибридных системах.

Есть и другой прием увеличения глубины реагирования во фронте волны горения. Предположим, что помимо твердого реагента (А) и пор, заполненных газовым реагентом (В), в исходном образце присутствует некоторое количество уже готового твердого продукта AB_x , т. е. уравнение реакции имеет вид:



При фиксированной пористости чем больше будет содержание AB_x в исходной смеси, тем больше газа приходится на твердый реагент. Уравнение (4.15) для критической плотности газа принимает вид

$$\rho_B = \frac{x M_B}{M_A \rho_{AB} + y M_{AB} \rho_A} \frac{1 - \Pi}{\Pi} \rho_A \rho_{AB},$$

где ρ_{AB} — плотность продукта AB_x . Разбавление исходного твердого реагента продуктом реакции — весьма эффективный способ повысить соотношение газообразного и твердого реагента внутри образца, часто применяемый на практике. Его преимущество в том, что недогорание сводится к минимуму, т.е. в продукте горения не остается исходного компонента А, и весь продукт состоит из фазы AB_x . С другой стороны, тепло реакции расходуется на нагрев инертной добавки, которая не участвует в реакции, поэтому данный метод применим только к системам с большим энерговыделением. В рассмотренном примере системы $Ti-N_2$ при значении $y = 8$ температура горения составляет 1610 К, а при $y = 9$ она падает до 990 К, и горение может стать невозможным.

Таким образом, в подавляющем большинстве случаев фильтрация газового реагента из окружающей среды внутрь пористого образца является необходимым условием синтеза однофазного продукта горения в системах твердое–газ. Оказывается, в этих системах, чаще всего, существуют две стадии химического взаимодействия. На первой стадии реакция протекает до некоторой степени реагирования, значительно меньше 100 %, которая и определяет температуру и скорость распространения фронта волны реакции. Вторая стадия — объемного догорания — при оптимальной организации процесса может привести к полной конверсии твердофазного реагента в конечный продукт заданного состава.

В заключение данного раздела стоит заметить, что понятие «фильтрационное горение» относится не только к процессам СВС. Известно фильтрационное горение газов в химически инертных пористых средах [39]; распространение волны реакции при фильтрации реакционной газовой смеси через слой твердого катализатора [40]; фильтрационное горение нефтеносных и газоносных пластов [41]; сжигание мусора в реакторах фильтрационного горения со сверхadiaбатическим разогревом [42] и другие. Фильтрационное горение является также излюбленным объектом изучения теоретиков в области горения.

1.5. Синтез с восстановительной стадией: системы термитного типа и нанотермиты

Дорогие товарищи! Я, как уже переживший более половины ушедшего века и испытавший, так сказать, на себе разные эпохи в жизни науки, хочу поделиться с вами своими воспоминаниями и впечатлениями. Да, господа, наука живет, и живет самостоятельно непрерывною жизнью...

Н.Н. Бекетов

(Речь на заседании Русского физико-химического общества в 1901 г.)

Что скажут о тебе другие, коли ты сам о себе ничего сказать не можешь?

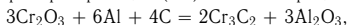
К. Прутков

Простая химическая схема синтеза неорганических соединений и материалов с участием восстановительной стадии описывается уравнением



Здесь: А — первый элемент, как правило металл: Fe, Ni, Co, Gr, Cu, W, Mo, Bi, Ti, Ta и др., но может быть и неметалл, например, В (бор) или Si; В — второй элемент, обычно это кислород (О); С — третий элемент, «металл — восстановитель», обычно Al или Mg, гораздо реже Ti или Zr. D — четвертый элемент, который должен прореагировать с элементом А, после того как тот будет восстановлен из соединения, часто в качестве D выступает углерод; x , y , z — стехиометрические коэффициенты.

Типичным примером реакции (1.5) является процесс



который может протекать в режиме горения, при этом температура достигает 2320 К, что выше температуры плавления карбида Cr_3C_2 (2100 К) и равно температуре плавления оксида Al_2O_3 (2320 К). Продукты горения находятся в расплавленном состоянии, поэтому такой процесс часто называют СВС-металлургией [43]. Другое популярное название — системы термитного типа, что указывает на родство данного процесса с процессами металлотермии. Температура кипения алюминия 2773 К, магния — 1380 К, а многие алюминотермические и магниотермические процессы протекают с температурой свыше 3500 К, поэтому системы термитного типа, очевидно, не являются безгазовыми.

Термитные смеси чаще всего упоминаются в литературе как прототипы СВС-составов, а иногда можно услышать и такое мнение, что синтез материалов методом СВС является не новым научно-технологическим направлением, а всего лишь развитием термитной тематики. При этом в русской литературе считается, что металлотермию создал выдающийся русский химик Н.Н. Бекетов в 1859–1865 гг., а в зарубежной литературе утверждается, что металлотермию изобрел Г. Гольдшmidt в 1895 или в 1898 г. Попробуем разобраться, как же все было на самом деле.

Николай Николаевич Бекетов был профессором университетов в Харькове и Москве, академиком Императорской Санкт-Петербургской Академии наук. Он был увлекающимся, разносторонним ученым, одним из основателей физической химии. Лекции, которые он читал не только для студентов, вызывали огромный интерес публики. Как вспоминал один из его учеников А.М. Ильев [44]: *«Часто он сам увлекался до того, что в течение целого часа не мог оторваться от вопроса, не имеющего, по-видимому, большого значения в его программе. На слушателей это действовало поразительно, слушающих лиц не видно, самые индифферентные заинтересовывались... Его лекции давали лучшее доказательство преимуществ живой речи перед книгой»*. Избранные труды и лекции Н.Н. Бекетова были изданы в 1955 г. [45], но в них нет сообщения об открытии металлотермии! Первые упоминания о реакциях восстановления окислов алюминием и магнием содержатся в бюллетене заседаний Химического общества 1859 г. в Париже [46] и в докторской диссертации Н.Н. Бекетова [47], опубликованной в 1865 г. в Харькове. Эти работы давно стали большой библиографической редкостью, но фрагменты из них цитируются в книге А.И. Беляева [48]. Итак, что же сделал Н.Н. Бекетов?

В диссертации [47] содержится два вывода: во-первых, алюминий восстанавливает барий и калий из их окислов, и, во-вторых, магний восстанавливает алюминий из его фтористого соединения (криолита). Эти выводы явились результатом как теоретического анализа, так и экспериментов. Вот что пишет Н.Н. Бекетов [47] (напомним, что глинием в то время назывался алюминий):

«Для опыта я взял прокаленный, истертый в порошок хлористый барий и положил его с кусками глиния в угленой тигель; наполненный таким образом тигель помещен был для защиты от окисления в другой глиняный и обсыпан порошком угля; потом все это накаливалося в продолжение нескольких часов. В остывшем тигле я нашел сплавленный металлический королек, который оказался чистым, не изменившимся глинием без всякой примеси бария. Итак, очевидно, что глиний не разлагает хлористого бария. По особенным соображениям я, однако, был убежден, что глиний,

если и не восстанавливает бария из его хлористого и, вероятно, также бромистого и йодистого, то будет восстанавливать его из кислородного соединения, т. е. из окиси. Чтобы убедиться в этом опытом, я взял безводную окись бария и, прибавив к ней некоторое количество хлористого бария как плавня, положил эту смесь вместе с кусками глиня в угленой тигель и таким же образом накаливал его несколько часов. По охлаждении тигля я нашел в нем металлический сплав уже совсем другого вида и физических свойств, нежели глиний. Этот сплав имеет крупнокристаллическое строение, очень хрупок, свежий излом имеет слабый желтый отблеск; анализ показал, что он состоит на 100 ч. из 33,3 бария и 66,7 глиня или, иначе, на одну часть бария содержал две части глиня... Если глиний восстанавливает барий из окиси, то можно было ожидать и подобного действия его на окись калия: я произвел опыт в изогнутом ружейном стволе, в закрытый конец которого были положены куски едкого кали и глиня; при довольно высокой температуре показались пары калия, большая часть которых сгущалась в холодной части ствола, из которой я добыл несколько кусочков мягкого металла, плавающего на воде и горящего фиолетовым пламенем, имеющего, одним словом, все характерные свойства чистого металлического калия. В большом виде я этого опыта не повторял, а может быть он окажется удобным для практики, так как цена глиня невысока, а восстановление идет, по-видимому, гораздо легче и при низшей температуре, чем восстановление калия железом»

В дальнейшем Н.Н. Бекетов не раз возвращался к высокотемпературным реакциям с восстановительной стадией. В 1888 и 1889 гг. он публикует работы по восстановительному получению металлического рубидия [49, 50]:

«...Я применил к рубидию способ, к которому я пришел по чисто теоретическим соображениям много лет тому назад (1859), а именно действие алюминия на гидрат... По моим соображениям рубидий должен был также легко выделяться алюминием; это оправдалось на деле, и я уже несколько раз приготовлял таким образом сравнительно большие количества металла — от 31 до 27 г за раз. Реакция производится в железном цилиндре с железной же газопроводною трубкою, которая соединена со стеклянным резервуаром. Цилиндр в стоячем положении нагревался в газовой печи до яркокрасного каления; реакция идет сначала быстро с большим отделением газа, но затем замедляется и рубидий гонится постепенно, стекая, как ртуть, и сохраняя даже свой металлический блеск вследствие того, что весь снаряд во время операции наполнен водородом.»

В 1889 г., совместно с А.Д.Чириковым публикуется работа по восстановлению окиси кремния магнием [51], а в 1890 г. — заметка о восстановлении магнием окисей лития, натрия, калия, рубидия и цезия [52].

Итак, знакомство с работами Н.Н.Бекетова позволяет сделать следующие выводы

1. Н.Н.Бекетов открыл реакции восстановления окислов и других соединений алюминием и магнием, которые впоследствии стали основой металлотермии.
2. Он не ставил задачи провести эти реакции в режиме горения, а нагревал куски алюминия вместе с окислом в тигле в течение длительного времени. Так как использовались именно куски алюминия, а не порошок, то говорить о режиме теплового взрыва тоже вряд ли возможно.
3. Н.Н.Бекетов видел возможные перспективы практического применения данного типа реакций, но не брал патент, не пытался организовать промышленное производство или как-то «прорекламировать» свой процесс, чтобы привлечь внимание промышленников. Он ограничился академическими публикациями и докладами.

Перейдем теперь к тому, что сделал Г.Гольдшmidt. Ганс Гольдшmidt работал в Берлине на фабрике «Chemische Fabrik Th. Goldschmidt», которую основал в 1847 г. его отец, Теодор Гольдшmidt. Знал ли Г.Гольдшmidt о работах Н.Н.Бекетова? Знал! В своих пионерских статьях 1898 г. на немецком [53] и английском [54] языках Гольдшmidt упоминает работы Бекетова по восстановлению алюминием оксида бария. Но его интересовало иное — промышленное производство чистых металлов без примеси углерода. Им был освоен метод получения гранулированного алюминия, и свои опыты он производил не с кусками алюминия, а с гранулированным металлом (т.е. практически с грубодисперсным порошком). В 1892–1893 гг. Г.Гольдшmidt работал над восстановлением металлов алюминием из сульфидов, затем перешел к оксидам. Будучи совладельцем завода, которым управлял его старший брат Карл, он имел все необходимое для химико-металлургических опытов. За очень короткий срок Г.Гольдшmidt убедился опытным путем, что алюминий восстанавливает из окислов металлы: Cr, Mn, Fe, Cu, Ti, D, W, Mo, Ni, Co, Zr, V, Nb, Ta, Ce, Th, Ba, Ca, Na, R, Pb, Sn [54]. Но не это было главным, а открытие *горения* термитов. Вначале Гольдшmidt нагревал смесь оксида с алюминием в тигле, как все делали до него. Но он подметил, что, когда тигель нагревается до ярко-красного свечения, реакция начинает идти столь бурно, что температура быстро поднимается, по его оценкам, до 3000°C. И затем он делает

революционный шаг: решает вовсе отказаться от нагреваемого тигля. Вот как он описывал это [54]:

«Экспериментальным путем было показано, что нет необходимости нагревать всю смесь, из которой должен получаться металл, до температуры, при которой начинается реакция; необходимо запустить реакцию только в одной точке данной заготовки, так как локально выделяющегося тепла достаточно, чтобы заставить прореагировать всю заготовку, и разогрев распространяется постепенно по всей массе. При восстановлении оксида хрома алюминием температура, до которой необходимо нагреть одну точку заготовки для начала реакции около 1050°С, или до ярко-красного свечения. Поначалу, однако, было трудно зажечь смесь в одной точке без внешнего нагрева, но эта трудность была преодолена путем использования «запала» из горючего состава, который давал начальный импульс всей заготовке».

В качестве «запала», который назывался также «картриджем», наилучшим была признана смесь пероксида бария, алюминия и цементирующего материала в виде пасты, из которой, после ее затвердевания, и формировались зажигательные картриджи. Каждый картридж снабжался куском магниевой ленты, что делало зажигание простым и надежным.

В 1895 г. Г. Гольдшmidt взял патент на свой процесс [55], который он назвал металлотермией, и в дальнейшем активно пропагандировал его применение [53, 54, 56, 57]. Процесс быстро вошел в практику и стал применяться, прежде всего, для сварки железнодорожных рельсов. Первое коммерческое использование алюминотермии для сварки железнодорожных рельсов было осуществлено в Эссене (Essen, Германия) уже в 1899 г. На рис. 1.6 показаны работы по металлотермической сварке рельсов, которые проводились в начале 20-го века (а) и в наше время (б). Как видим, технология Гольдшmidt почти не изменилась за сто лет! Компания «Goldschmidt AG» существует и поныне, но производит другую продукцию. Крупнейшим мировым производителем термитов для сварки является фирма «Ивоник» (Evonik), преемница основанной Г. Гольдшmidt фирмы «Дегусса» (Degussa).

В России металлотермическая сварка стала применяться в 1915 г. в Москве, когда было сварено 126 рельсовых стыков. В 1918 г. сварили еще 151 стык. С 1923 г. в трамвайных путях столицы начинают регулярно варить стыки термитом. До 1925 г. стыки сваривали импортным составом. В 1925 г. на Московском термитно-стрелочном заводе инженером М.Л. Карасевым было налажено промышленное производство термитных составов. Дальнейшее использование термитов: для сварки, для получения металлов и сплавов, в военном деле (в качестве зажигательных смесей, которыми снаряжались, например,

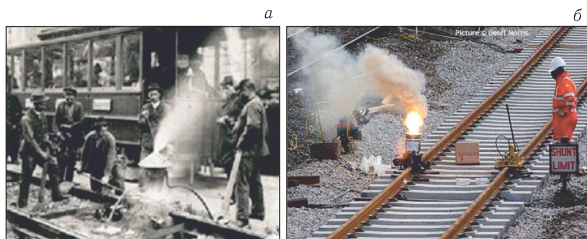


Рис. 1.6. Металлотермическая сварка трамвайных рельсов: а — в г. Грац, Австрия, до 1914 г. (<http://history.evonik.com/sites/geschichte/en/chemicals/history/goldschmidt>); б — allTEC Engineering Service, Австрия 2011 г. (<http://www.alltec-eng.com.au>)

снаряды знаменитых ракетных минометов «Катюша») и так далее — имеет длинную и разнообразную историю. Рассмотрение ее не входит в задачи нашей книги, тем более что по этому вопросу существует обширная литература (см., например, [58, 59]). Вернемся к процессам СВС с восстановительной (металлотермической) стадией.

Итак, термитный процесс, научные основы которого были заложены в трудах Н.Н. Бекетова и который был осуществлен на практике Г. Гольдшмидтом, обладает основными признаками синтеза в режиме горения: локальное зажигание, саморазогрев и самоускорение реакции, распространение тепловой волны, получение полезного продукта в результате горения. Но развитие СВС принесло много нового и в область металлотермии. Поиск безгазовых горючих составов, о котором говорилось в разд. 1.1, вначале был направлен на использование железо-алюминиевого термита, сильно разбавленного окисью алюминия, чтобы снизить температуру и подавить испарение компонентов [60]. В этой работе, а также в предшествовавшей ей работе [61] к металлотермическому процессу была применена методология, которая к тому времени была развита для исследования горения порохов. Этот подход включает организацию плоского фронта волны горения, распространяющегося в одном направлении; регистрацию линейной скорости распространения; изучение тепловой структуры волны; выявление управляющих экспериментальных параметров и закономерностей горения. Таким образом, новизна заключалась уже в том, что металлотермию стали изучать не как процесс *металлургии*, а как процесс *горения*. По мере развития исследований в области СВС, системы «СВС-металлургии» выделились в самостоятельное направление [62]. Важным вкладом в области применения термитных реакций стали разработки по исполь-

зованию центробежных сил для управления разделением несмешивающихся расплавов (расплав металлического типа и оксидный шлак), образующихся в процессах СВС-металлургии [63]. На основе этого подхода были разработаны методы центробежного СВС-литья [64, 65] и получения стальных труб с внутренним керамическим покрытием [66, 67, 68, 69]. В настоящее время процессы СВС термитного типа являются одними из наиболее «продвинутых» в практическом применении, о чем будет говориться подробнее в пятой главе. В то же время, механизмы горения и формирования (структурообразования) продуктов в этих системах изучены пока недостаточно, несмотря на долгую историю существования термитных реакций.

В последние годы термитная тематика получила новый импульс развития, в связи с разработками в области *нанотермитов*. Развитие технологий производства различных нанопорошков, в том числе металлов и их оксидов, открыло возможности приготовления реакционных гетерогенных составов с наноструктурными реагентами. Спектр доступных нанопорошков сейчас достаточно велик (алюминий, бор, углерод, кремний, никель, многие оксиды). Термитные составы, приготовленные с использованием нанопорошков, получили название нанотермиты, или супер-термиты [70]. В качестве металла-восстановителя в супертермитах используется в основном наноалюминий, последние достижения в производстве которого изложены в недавних монографиях [71, 72].

Несмотря на доступность нанопорошков, для приготовления из них реакционных смесей необходимо преодолевать несколько специфических проблем, среди которых трудность однородного перемешивания очень тонкодисперсных компонентов, старение (пассивация) нанопорошков при хранении и аномально высокая чувствительность наногетерогенных составов к зажиганию. Как показано, например, в работе [73], оптимальные приемы хранения и обращения с нанопорошками металлов важны не только с точки зрения техники безопасности, но и достоверности и надежности получаемых научных данных. Порошки металлов с высокой удельной поверхностью подвержены быстрому окислению в кислородосодержащей среде, что приводит к изменению их реакционной способности (старению). Поэтому использование одних и тех же исходных нанопорошков, но содержащихся и смешивающихся в разных условиях, как правило, приводит к разным результатам по характеристикам зажигания и горения таких систем. Данные по химическим составам и размерам частиц реагентов некоторых исследованных супер-термитных систем суммированы в табл. 1.1.

Супер-термитные смеси обладают высокой чувствительностью к зажиганию и необычайно высокой скоростью горения (по некоторым данным — свыше километра в секунду!). Характеристики этих систем будут более подробно рассмотрены в четвертой главе.

Таблица 1.1. Некоторые характеристики супертермитных систем

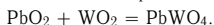
Система	Размер частиц металла, нм	Размер частиц оксида	Ссылка
Al–MoO ₃	17, 25, 30, 40, 53, 76, 100, 108, 160, 200	пластины 10 × 10 мкм × 10 нм	[74, 75]
	50, 80, 120	10 × 10 мкм	[76]
	44, 80, 120	1 × 1 мкм × 20 нм	[77]
	44	15,5 нм	[78]
	30, 45, 140, 170	$S_{уд.} = 66 \text{ м}^2/\text{г}$	[79]
	80	200 × 200 × 30 нм	[80]
Al–WO ₃	80	100 × 100 × 20 нм	[81]
	80	нити — 25 × 2 мкм	[81]
Al–Bi ₂ O ₃	40, 100	40, 108, 321, 416 нм	[82]
Al–CuO ₂	80	100 × 100 × 20 нм	[81]
Al–Fe ₂ O ₃	52	$S_{уд.} = 50 - 300 \text{ м}^2/\text{г}$	[83]

1.6. Синтез с участием неорганических соединений в качестве реагентов

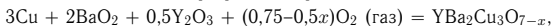
Never say «never again».

Я. Флеминг

В начале этой главы рассматривались только процессы образования сложных соединений из элементов. Затем, обсуждая реакции термитного типа, мы впервые столкнулись с использованием соединения (оксида) в качестве исходного реагента. Логично предположить, что химические маршруты самоподдерживающихся экзотермических реакций не исчерпываются этими примерами. Действительно, анализ научной литературы по СВС показывает множество разнообразных сочетаний элементов и соединений, которые могут реагировать в режиме горения. Одним из первых таких процессов стал синтез сложных оксидов из простых окислов в качестве исходных реагентов [84], например

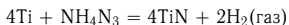


Интересно, что эти реакции горения протекают в безгазовом режиме, несмотря на участие кислорода, который остается на протяжении всего процесса в связанном состоянии. Когда в 80-х годах прошлого века была открыта сверхпроводящая оксидная керамика, очень быстро были разработаны схемы синтеза подобных материалов в режиме горения [85, 86]. Например, для синтеза сверхпроводящей керамической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ была разработана реакция

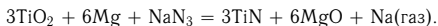


в которой кислород участвует и в твердом, и в газообразном состоянии.

Другой пример — синтез нитридов с использованием азидов как исходных реагентов [87, 88, 89, 90]. Азидами называют соли азотистоводородной кислоты (HN_3); наиболее известны азиды натрия NaN_3 , калия KN_3 , лития LiN_3 , аммония NH_4N_3 . При комнатной температуре азиды находятся в твердом состоянии, но при нагревании легко разлагаются, многие азиды взрываются. Идея использования азидов состоит в том, чтобы ввести в исходную смесь столько азота в связанном состоянии, чтобы исключить необходимость фильтрационного подвода газообразного азота извне. Например, в реакции

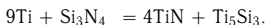
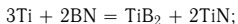


весь необходимый азот присутствует в исходной смеси (правда, при этом необходимо обеспечить фильтрацию из образца водорода, образующегося при разложении азидов). Иногда азиды используются в сочетании с реакциями термитного типа, например:



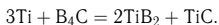
Широкое распространение азидной технологии сдерживается, в основном, взрывоопасностью азидов.

Кроме азидов существуют и другие соединения азота — нитриды, которые абсолютно безопасны с точки зрения горения и взрыва. настолько безопасны, что долгое время они даже не рассматривались в качестве возможных реагентов для СВС. Действительно, как было показано в разд. 1.4, нитриды являются продуктами горения в азоте. Можно ли зажечь то, что уже сгорело? Разве возможно топить печь золой от вчерашних дров? Тем не менее, термодинамическими расчетами, а затем и экспериментами было показано, что нитриды BN , AlN , Si_3N_4 могут быть использованы как исходные реагенты для синтеза некоторых материалов [91, 92], например:



Для локального зажигания таких реакций необходимо использовать высокотемпературные поджигающие смеси, например $\text{Ti} + 2\text{B}$, однако после зажигания реакция распространяется устойчиво, с постоянной скоростью. Потери азота при горении вследствие его фильтрации из образца либо совсем отсутствуют, либо незначительны. Таким образом, использование неметаллических нитридов в качестве твердых азотсодержащих реагентов для СВС позволяет преодолеть трудности, связанные с необходимостью фильтрационного подвода газообразного реагента, при синтезе некоторых материалов на основе металлических нитридов.

Некоторые неметаллические карбиды, такие как B_4C [93] и SiC [94], также могут использоваться в качестве исходных реагентов, например:



На первый взгляд, такой маршрут реакции кажется не очень обособленным, так как углерод может быть легко заложен в реакционную смесь в виде дешевого порошка сажи или графита. Однако в некоторых случаях использование соединений вместо элементов может повлиять на формирование фаз целевого продукта синтеза. В частности, применение SiC наряду с C в качестве реагентов оказалось полезным для получения так называемой МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , представляющей практический интерес [95]. Карбид кремния может гореть в азоте, при этом образуется нитрид кремния и восстанавливается углерод, который может образовывать карбид с другим элементом, например с бором. На таком принципе основано получение некоторых композитных керамик, включая так называемую черную керамику, свойства которой обсуждаются в гл. 5 [96].

Таким образом, многие соединения, в том числе и те, которые получены в режиме горения, могут быть вновь использованы в качестве горючих компонентов в сочетании, например, с более сильными окислителями. Продукты «повторного» сгорания должны обладать более прочной химической связью и большей теплотой образования из элементов по сравнению с этими соединениями. Подобная двухступенчатая организация процесса синтеза расширяет возможности управления фазовым составом и микроструктурой целевых продуктов и материалов.

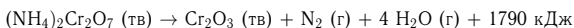
1.7. Термическое разложение сложных соединений

Кто мешает тебе выдумать
порох непростокаемый?

К. Прутков

В предыдущих разделах рассматривалось горение гетерогенных порошковых смесей с микронным уровнем масштаба гетерогенности (например, микронным размером частиц исходных реагентов). Интуитивно понятно, что для получения наноразмерных продуктов (порошков, наноматериалов) хорошо бы иметь системы с предельно малым исходным масштабом гетерогенности. Возникает вопрос, а существуют ли такие твердофазные системы, в которых реагенты смешаны, например, на молекулярном уровне и которые при этом достаточно экзотермичны, чтобы реакция протекала в самоподдерживающемся режиме и давала *твердофазный* продукт?

Вспомним известный школьный опыт «извержение вулкана». Дихромат аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$, однофазный порошок, содержит в себе и горючее и окислитель, которые «перемешаны» на молекулярном уровне. Разложение этого соединения с образованием порошка трехвалентного оксида хрома происходит по реакции



и является экзотермическим процессом, который при определенных условиях (например, при $T > 225^\circ\text{C}$) идет в самоподдерживающемся режиме (рис. 1.7). Температура при этом достигает 500°C . Следовательно, этот процесс обладает признаками горения: выделением тепла и самоускорением реакции при разогреве; правда, вместо реакции синтеза здесь происходит обратный процесс — распад сложного соединения на более простые.

Итак, школьный «вулкан» представляет собой гомогенную реакционную систему, способную к горению с получением твердофазного продукта — тонкодисперсного порошка оксида хрома. Казалось бы, процесс с одним исходным реагентом должен быть очень прост с точки зрения механизма реакции. Так как температура плавления единственного твердофазного продукта Cr_2O_3 (2435°C) намного превышает адиабатическую температуру горения (разложения) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в 1958 г. был сделан вывод, что механизм разложения твердофазный, непосредственно трансформирующий твердый дихромат аммония в твердый трехвалентный оксид хрома с выделением большого объема газофазных продуктов [97]. Однако спустя 25 лет ученые из Университета Квеепп'с (Белфаст, Ирландия), исследуя разложение $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с помощью, как они пишут, «... микроскопа с достаточно большим увеличением...», нашли неопровержимые доказательства присутствия

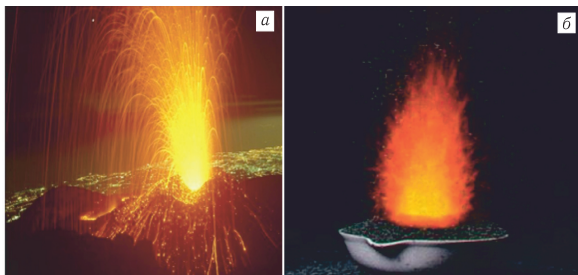
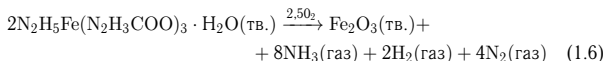


Рис. 1.7. Извержение вулканов: а — Этна, (Сицилия, Италия); б — школьный эксперимент

жидкой фазы в процессе разложения этого вещества [98]. На основе данных по изменению микроструктуры реакционной среды, а также изучении кинетики образования газофазных продуктов, авторы пришли к выводу, что на первом этапе реакции образуется шестивалентный оксид хрома (CrO_3). Температура плавления этой фазы невысока и составляет всего 197°C , так что при температуре разложения, которая превышает 200°C , этот промежуточный продукт плавится. Еще примерно через 10 лет, в 1992 г., появляется новая публикация с необычным названием «Переисследование (reinvestigation) продуктов разложения $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ » [99]. В этой статье показано, что в зависимости от скорости прогрева реакционной среды механизм реакции может быть разным. При быстром прогреве реакция начинается протекать бурно (взрыв) при температуре 225°C и единственным обнаруженным твердофазным продуктом является Cr_2O_3 . При медленном прогреве до температур порядка 340°C взрыва не наблюдается, и авторами [99] был обнаружен ряд промежуточных твердофазных продуктов, включая CrO_3 . Приведенный пример является предшественником целого класса процессов, основанных на горении практически гомогенных исходных веществ (размер гетерогенности не превышает нанометров), разрабатываемых в течение последних 15–20 лет с целью синтезировать нанопорошки различных соединений, главным образом оксидов. Детальное описание методов и продуктов синтеза для этого класса систем содержится в недавней монографии [100]. В данном разделе будут рассмотрены только некоторые наиболее типичные примеры.

Получение бинарных оксидов. Металлосодержащие комплексы, которые экзотермически разлагаются с получением тонких порошков бинарных оксидов металлов, можно получить добавлением гидрата гидразина $(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водный раствор солей металлов различных кислот, таких как щавелевая, уксусная и муравьиная, с одновременным насыщением раствора углекислым газом (CO_2). Например, водный раствор уксуснокислой соли трехвалентного железа $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ смешивают с $(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сухим льдом.

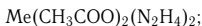
После сушки получают комплекс гидразинкарбоксилат гидразина-та железа $\text{N}_2\text{H}_5\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этот голубоватый порошок при локальном подогреве на воздухе горячей спиралью горит в самораспространяющемся режиме, превращаясь в красно-бурый порошок оксида железа (так называемая «змея фараона»). Формально реакцию горения можно представить в виде



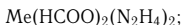
Изучение кинетики реакции методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов показывает, что эта реакция инициируется при температуре 165°C и быстро приводит к 76 % уменьшению веса образца, что очень близко к количеству газообразных продуктов, получаемых согласно уравнению реакции (1.6). Рентгенофазовый анализ, измерение удельной поверхности (СВЕТ) частиц и изучения микроструктуры продукта с помощью просвечивающего электронного микроскопа показывают, что реакция приводит к образованию тонкодисперсной (СВЕТ $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$) фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером частиц менее 100 нм.

Спектр комплексов, экзотермическое разложение которых приводит к получению бинарных нанопорошков оксидов, довольно широк и включает в себя:

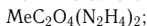
- ацетаты (acetate), соединения на основе солей уксусной кислоты, с общей формулой



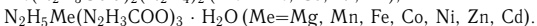
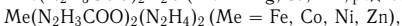
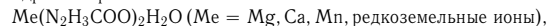
- формиаты (formate), соединения на основе солей муравьиной кислоты



- оксалаты (oxalate), соединения на основе солей щавелевой кислоты



- гидразинкарбооксалаты



В табл. 1.2 приведены некоторые примеры таких металлосодержащих комплексов, температуры инициирования их разложения и некоторые характеристики продуктов. Нужно отметить, что с технологической точки зрения наиболее исследованы металлические гидразиноксалаты.

Получение биметаллических шпинелей. Экзотермическое разложение твердых растворов (комплексов) ацетатов, оксалатов или гидразиноксалатов *двух* металлов приводит к формированию сложных оксидов, таких как шпинели марганца (MeMn_2O_4), железа (MeFe_2O_4), кобальта (MeCo_2O_4) и т. д. (Me = Mn, Ni, Zr, Co). Металложелезистые (Me-Fe) оксалаты могут быть получены растворением соответствующих металлов в водном растворе аммониевого оксалата и избытка гидрата гидразина [101]:

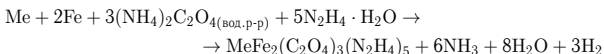


Таблица 1.2. Супрамолекулярные взаимодействия

Соединение	Температура начала реакции, °C	Продукт	S _{ВЕТ} , м ² /г	Размер частиц, нм
N ₂ H ₅ Fe(N ₂ H ₃ COO) ₃ · H ₂ O	145	γ-Fe ₂ O ₃	75	27
Zn(N ₂ H ₃ COO) ₂ · (N ₂ H ₄) ₂		ZnO	67	30
Ce(N ₂ H ₃ COO) ₃ · 3H ₂ O		CeO ₂	90	15
Y(N ₂ H ₃ COO) ₃ · 3H ₂ O		Y ₂ O ₄	55	35
MnFe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ (N ₂ H ₄) ₅	155	MnFe ₂ O ₄	30	60
ZnFe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ (N ₂ H ₄) ₅	140	ZnFe ₂ O ₄	22	80
CoFe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ (N ₂ H ₄) ₅	160	CoFe ₂ O ₄	47	35
SrTiO(C ₂ O ₄) ₂ · 4HO ₂	350	SrTiO ₃	29	100
BaTiO(C ₂ O ₄) ₂ · 4HO ₂	350	BaTiO ₃	42	50
PbTiO(C ₂ O ₄) ₂ · 4HO ₂	350	PbTiO ₃	30	50

Все эти комплексы при температурах порядка 150 °C разлагаются с получением соответствующих ферритов (MeFe₂O₄; Me = Mg, Mn, Co, Ni, Zn).

Аналогично:

- соединения MeCo₂(C₂O₄)₃(N₂H₄)₅ используются для получения наношпинелей кобальта (MeCo₂O₄; Me = Mg, Ni, Zn);
- соединения MeTiO(C₂O₄)₂ · 4HO₂ — для получения различных титанатов (MeTiO₃, Me = Ca, Sr, Ba, Pb);
- соединения MeMn₂(C₂O₄)₃(N₂H₄)₅ — для получения шпинелей марганца (MeMn₂O₄).

Некоторые свойства этих сложных оксидов также представлены в табл. 1.2.

По аналогии с простыми оксидами, практически все вышеперечисленные шпинели, но с большей удельной поверхностью, можно получать разложением биметаллических гидразинкарбоксилатгидразинатов:

- железа,
N₂H₅Me_{1/3}Fe_{2/3}(N₂H₃COO)₃·H₂O (Me = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd);
- кобальта,
N₂H₅Me_{1/3}Co_{2/3}(N₂H₃COO)₃·H₂O;
- марганца,
N₂H₅Me_{1/3}Fe_{2/3}(N₂H₃COO)₃·H₂O (Me = Co, Ni).

Получение *сложных оксидов*. Таким же образом были получены и еще более сложные оксиды, например смешанные ферриты (Me_{1-x}—

$\text{Me}_x^{\text{II}} \text{Fe}_2\text{O}_4$; $0 < x < 1$). Было исследовано горение никель-цинковых ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Ni}$, $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}$), марганцево-цинковых ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Mn}$, $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}$) и магниевых-цинковых ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Mg}$, $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}$) феррогидразинкарбоаксилатгидразинатов, с получением соответствующих ферритов ($\text{Ni}_{1-x} \text{Zn}_x^{\text{I}} \text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Mn}_{1-x} \text{Zn}_x^{\text{I}} \text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Mg}_{1-x} \text{Zn}_x^{\text{I}} \text{Fe}_2\text{O}_4$; $0,2 < x < 0,8$). Разложение этих соединений инициируется при достаточно низких (120–250 °C) температурах и приводит к получению наноферритов (размер частиц ~ 20 нм) с достаточно высокой удельной поверхностью ($\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таким образом, химический путь, связанный с использованием гидразина для получения сложных гомогенных соединений, разложение которых протекает в режиме самоподдерживающейся реакции (горение), действительно позволяет разработать методы синтеза ряда оксидных нанопорошков с высокими удельными поверхностями. Тем не менее, трудности, связанные с приготовлением сложных исходных реагентов, ограниченный круг соединений, которые можно получить, используя такой подход, а также проблемы техники безопасности работы с гидразином привели к тому, что идея смешения реагентов на молекулярном уровне была реализована в другом варианте. Этот подход, основанный на горении водных растворов горючего и окислителя, рассмотрен в следующем разделе.

1.8. Синтез в системах золь–гель («горение растворов»)

А лисички взяли спички,
К морю синему пошли,
Море синее зажгли.

К. Чуковский

Начнем с примера. Порошки оксида железа разных модификаций (α , γ - Fe_3O_4 , Fe_2O_3) широко используются как основные элементы в красителях (пигменты), при производстве тонеров, а также как катализаторы в некоторых промышленных технологиях (например, для Fischer–Tropsch-процессов — совокупности реакций, приводящих к конверсии монооксида углерода в жидкие гидрокарбонаты). Эти применения требуют наноразмерных порошков с высокой удельной поверхностью. Обычно такие порошки производятся в промышленных масштабах низкотемпературными методами — осаждением из растворов [102]. Рассмотрим, как можно получать оксиды железа в режиме горения.

Из главы по горению в системах твердое–газ, мы знаем, что составы железо–кислород и железо–воздух очень экзотермичны (адиабатические температуры горения превышают 3000 К), следовательно в таких системах легко реализовать СВС оксидов железа. При этом не надо де-