

ЛИТЕРАТУРА

1. Генкин А. Л., Гусика П. Л., Ярин Л. П. Стационарные состояния двухфазного проточного реактора // ФГВ.— 1981.— 17, № 5.
2. Лихачев В. Н., Сухов Г. С., Ярин Л. П. К теории пузырьковых реакторов горения // Там же.— 1991.— 27, № 2.
3. Столярова Н. Н., Сухов Г. С., Ярин Л. П. Стационарные режимы фильтрационного реактора // Там же.— 1981.— 17, № 6.

гг. Санкт-Петербург, Ухта

Поступила в редакцию 27/IV 1992

УДК 621.762

А. А. Зенин, С. В. Лысков, М. Д. Нерсисян,
Г. П. Кузнецов, А. Г. Мержанов

К МЕХАНИЗМУ СИНТЕЗА LiTaO_3 В ВОЛНЕ СВЧ

Представлены экспериментальные профили температуры при синтезе LiTaO_3 в волне СВЧ в атмосфере аргона из шихты, состоящей из порошков Li_2O_2 , Ta_2O_5 и Ta. Давление аргона варьировалось от 0,5 до 4,0 МПа. Найдены параметры реакционной зоны, построены профили скорости тепловыделения и полноты реакции в волне. Полученные данные позволяют выделить некоторые черты механизма синтеза LiTaO_3 .

Быстрое развитие электронной техники стимулирует поиски новых материалов и новых методов производства известных. В настоящее время быстро развивается производство различных сегнетоэлектриков. Яркий представитель широко применяемых пьезотросимметричных сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков — метатанталат лития LiTaO_3 . В настоящее время в Институте структурной макрокинетики РАН разработан оригинальный способ получения этого соединения в волне СВЧ [4]. Предлагаемая ниже работа посвящена изучению физико-химического механизма этого синтеза. Основой проведенного исследования были температурные профили стабильно распространяющейся волны синтеза, полученные микротермопарной методикой (см., например, [2, 3]). Полученные профили температуры использованы для получения макрокинетических характеристик волны, что позволило сформулировать некоторые черты механизма синтеза LiTaO_3 .

Экспериментальные методики и особенности экспериментов

Исследовались волны синтеза в смесях следующих составов:

- 1) (9,6) Li_2O_2 + (80,93) Ta_2O_5 + (9,47) Ta;
- 2) (9,64) Li_2O_2 + (78,95) Ta_2O_5 + (11,41) Ta.

Цифры в скобках — масса данного компонента в граммах на 100 г смеси. Составы сжигались в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона при давлениях $p = 0,5, 2,0$ и $4,0$ МПа. Иницирование синтеза осуществлялось от таблетки поджигающего состава.

Компоненты представляли собой порошки с размером частиц: $\text{Li}_2\text{O}_2 < 1$ мкм, $\text{Ta}_2\text{O}_5 < 20$ мкм, Ta < 5 мкм. Шихта смешивалась сначала в «пьяной» бочке с тефлоновыми шарами, затем в кипящем слое вибрационного смесителя. Образцы готовили путем засыпки шихты в кварцевые стаканчики диаметром 18—19 мм до плотности $\rho = 1,9 \div 2,0$ г/см³ (относительная плотность $\delta = 0,25 \div 0,27$). Сбоку стаканчиков имелись отверстия, через которые вводились в шихту три ленточные термопары толщиной 20 мкм из платино-платинородиевых сплавов. Известное расстояние между термопарами позволяло по термопарным сигналам уста-

© А. А. Зенин, С. В. Лысков, М. Д. Нерсисян, Г. П. Кузнецов, А. Г. Мержанов, 1993.

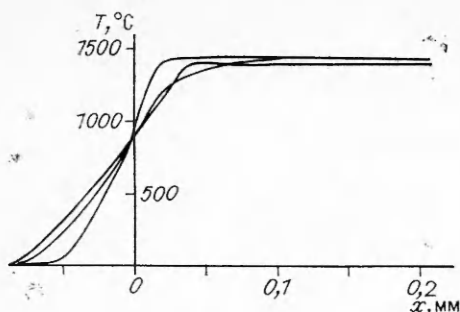


Рис. 1. Иллюстрация повторяемости температурных профилей в волне синтеза LiTaO_3 . Смесь 1, $p = 0,5$ МПа.

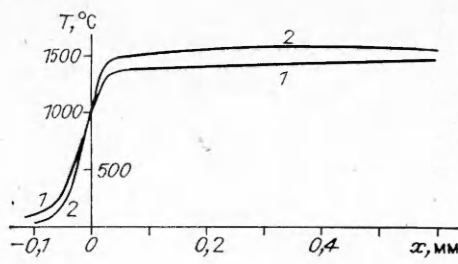


Рис. 2. Усредненные профили температуры в волне синтеза LiTaO_3 . $p = 2$ МПа.

1 — смесь 1; 2 — смесь 2.

навливать скорость распространения волн синтеза u_r . Сигналы регистрировались на шлейфном осциллографе Н-117 через высокочастотный усилитель Ф-023.

Экспериментальные результаты

При получении профилей температуры $T(x)$ волн синтеза LiTaO_3 имеет место некоторый разброс кривых $T(x)$, что характерно для медленногорящих систем ($u_r < 1,5$ мм/с). Рис. 1 иллюстрирует типичную повторяемость кривых одного режима. Чтобы иметь более определенные результаты, во всех режимах проводилось усреднение температурных профилей (по 3—8 однотипным температурным профилям).

Типичные усредненные профили температуры в волне синтеза рассматриваемых смесей приведены на рис. 2. Значения скоростей распространения волны синтеза для этих смесей при давлениях аргона указаны в таблице. Видно, что скорости распространения более калорийной смеси 2 всегда несколько выше, чем смеси 1, и что зависимости $u_r(p)$ для них имеют экстремальный характер с максимумом при $p \approx 2$ МПа. Из приведенных профилей температуры на рис. 2 видно, что размеры реакционной зоны составляют несколько миллиметров, а также что зависимости $T(x)$ не расчленены на стадии. После быстрого подъема температуры в начале реакционной зоны (T^* — температура начала реакции) наблюдается затяжной хвост области догорания, которая в основном и определяет протяженность реакционной зоны. Впрочем, утверждение об отсутствии расчленения реакционной зоны на стадии не совсем верно (см. ниже): с помощью функций скорости тепловыделения будет показано отчетливое существование второй стадии синтеза в области догорания.

Температура начала второй стадии T_1 , соответствующая минимуму функции скорости тепловыделения, близка к конечной температуре второй стадии T_r . Значения температур T^* , T_1 и T_r для обеих смесей даны в таблице. Там же приведены размеры реакционной зоны L (от T^* до T_r) и плато температуры L_1 . Значения L_1 отсчитывались от точки выхода температурной кривой на плато, в начале реакционной зоны до T_1 .

Смесь	Режим	p , МПа	u_r , мм/с	T^* , °C	T_1 , °C	T_r , °C	L_1 , мм	L , мм	m , г/(см ² ·с)
1	1	0,5	0,7	900	1340	1440	1,0	5,0	1,32
	2	2,0	1,05	1000	1380	1480	1,6	7,2	1,94
	3	4,0	0,92	1020	1400	1500	0,5	3,5	1,8
2	1	0,5	0,96	900	1450	1580	0,8	4,5	2,0
	2	2,0	1,36	1000	1500	1600	1,0	5,1	2,9
	3	4,0	1,18	1050	1550	1620	0,8	3,0	2,4

Из представленных данных видно, что T^* , T_1 и T_r монотонно растут с давлением, а размеры L и L_1 зависят от u_r : чем выше скорость, тем больше L и L_1 . Разброс значений для скоростей $\pm 0,01$ мм/с, для температур $\pm 3-5\%$, для расстояний $\pm 8\%$.

**Теплофизические константы,
профили скорости тепловыделения $\Phi(x)$
и степени полноты реакции $\eta(x)$**

Полученные профили температуры $T(x)$ можно использовать для нахождения профилей скорости тепловыделения $\Phi(x)$ и полноты реакции $\eta(x)$ в реакционной зоне. Для получения значений $\Phi(x)$ и $\eta(x)$ необходимо также знать теплофизические константы вещества в волне синтеза, которые можно установить по форме температурной кривой $T(x)$ в тепловом слое и по форме зависимости $T_1(x)$ в зонах реакции (в случае многозонной структуры реакционной зоны волны СВС). Теплофизические константы определяются из выражения

$$a = \lambda / c\rho,$$

где λ — коэффициент теплопроводности; c — теплоемкость; a — коэффициент температуропроводности; ρ — плотность среды. Обозначим индексом 1 величины до температуры T^* (т. е. в исходной шихте), 2 — после конечной температуры волны T_r (т. е. в конечном продукте), а без индекса — текущие значения этих констант в реакционной зоне. В общем случае теплофизические константы — функции координаты волны x и времени τ . Для каждой конкретной стационарно распространяющейся волны эти константы можно считать лишь функцией x , так как в стационарном случае $x = u_r \tau$, где u_r — скорость распространения. В тепловом слое, где отсутствуют, по определению, тепловые эффекты, распределение температуры — экспонента с показателем $-u_r x / a_1$, откуда следует, что толщина теплового слоя, соответствующая падению температуры в e раз, находится по формуле

$$l_1 = a_1 / u_r,$$

т. е. $\lambda_1 = c_1 \rho_1 l_1 u_r$. Это выражение используется для получения численного значения λ_1 в каждом из режимов синтеза. Опыт показывает, что c_1 и ρ_1 слабо изменяются по реакционной зоне, вследствие чего можно считать эти величины постоянными, т. е. $c_1 = c_2$, $\rho_1 = \rho_2$. Опыт также показывает, что при наличии многозонной структуры в волне СВС с выделенными температурными стадиями удается найти величину λ_2 (или a_2) по размерам последней стадии, так как часто скорость тепловыделения в начальной части этой стадии мала по сравнению со скоростью в конце стадии. Очевидно, формула $\lambda_2 = c\rho l_2 u_r$ дает в этом случае некоторое завышенное значение λ_2 .

Для получения функций $\Phi(x)$ и $\eta(x)$ из экспериментальных профилей $T(x)$ рассматривается система уравнений (см. [1—3])

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - mc \frac{dT}{dx} + \Phi(T) &= 0, \\ -m \frac{d\eta}{dx} + \Phi/Q &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

с граничными условиями для T и T_x : $T = T_0$ при $x \rightarrow -\infty$, $T = T_r$ при $x \rightarrow +\infty$; $T_x = 0$ при $x \rightarrow \pm\infty$; для η : $\eta(T^*) = 0$; $\eta(T_r) = 1$; Q — теплота реакции. Второе уравнение системы (1) получено в очевидном для твердых тел предположении малости коэффициента диффузии по сравнению с коэффициентом температуропроводности. Система (1) не может быть решена, если неизвестно, как изменяется по реакционной зоне λ . Для решения этого вопроса в работах [3, 5] рассмотрены модели синтеза, в которых удалось показать, что в ряде случаев с хорошей точностью

Рис. 3. Профили температуры, скорости тепловыделения и полноты реакции. Смесь 2. p , МПа: $a - 0,5$, $b - 2,0$, $c - 4,0$.

зависимость $\lambda(\eta)$ может считаться линейной:

$$\lambda = \lambda_2(\eta) + \lambda_1(1 - \eta). \quad (2)$$

Здесь $\lambda = \lambda_1$ при $T \leq T^*$, $\lambda = \lambda_2$ при $T \geq T^*$. Считаем, что уравнение (2) справедливо и в данном случае. Не трудно получить решение системы (1) при наличии (2):

$$Q = c(T_T - T^*) - \lambda_1 \Phi_*/m, \quad (3)$$

$$\eta = \left[mc(T - T^*) - \lambda_1 \left(\frac{dT}{dx} - \Phi_* \right) \right] / \left[(\lambda_2 - \lambda_1) \frac{dT}{dx} + Qm \right], \quad (4)$$

$$\Phi = mQd\eta/dx, \quad (5)$$

Здесь $\Phi_* = (dT/dx)_{x=0}$; $m = u\rho$; $T(x, 0) = T^*$. Функции $\Phi(x)$ и $\eta(x)$ рассчитываются на ЭВМ по программе работы [6].

Полученные профили $T(x)$, $\Phi(x)$ и $\eta(x)$ для системы 2 представлены на рис. 3 (аналогичные профили получены для системы 1). Используемые значения теплофизических констант приведены ниже.

Режим	1	2	3	4	5	6
$\lambda_1 \cdot 10^3$, кал/см	8,0	8,75	9,0	7,5	8,7	9,0
$\lambda_2 \cdot 10^3$, кал/см	20	24	25	18	22	25
c , кал/(г·К)	0,121	0,121	0,121	0,12	0,12	0,12

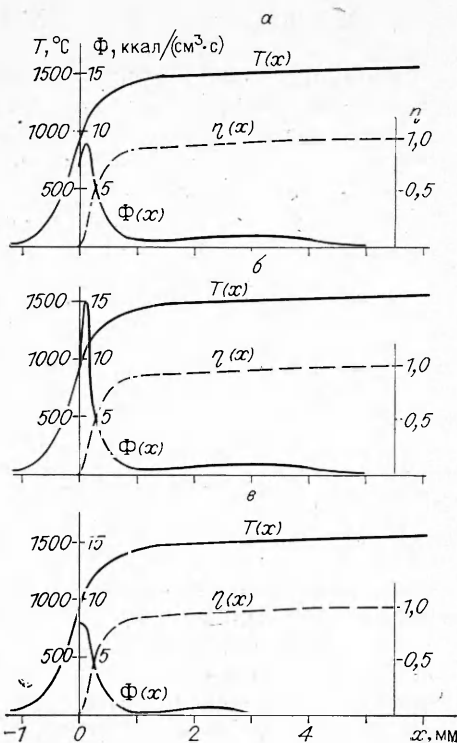
Из рис. 3 видно, что все кривые $\Phi(x)$ имеют минимум, т. е. реакции в реакционной зоне разделяются на две группы, несмотря на гладкий ход кривых $T(x)$. Температура минимума приведена в таблице для обеих смесей. Обращает на себя внимание резкое различие в величинах Φ_{\max} первой и второй подзон, что естественно, так как процессы во второй зоне обычно сильно заторможены.

Анализ результатов. Механизм процесса синтеза LiTaO_3 в волне СВЧ

К сожалению, провести полный расчет макрокинетических констант в волне синтеза по профилям $T(x)$, $\Phi(x)$, $\eta(x)$, как это делается в [2—4], в данной работе не удастся из-за слишком небольшого интервала варьирования скоростей распространения. Возможна лишь оценка показателя степени давления аргона k в выражении для функции скорости тепловыделения $\Phi(x)$:

$$\Phi = Bp^k \varphi(\eta) \exp(-E/RT). \quad (6)$$

Обычно в волнах синтеза энергия активации $E \cong 20$ ккал/моль в начале реакционной зоны ($\eta = 0 \div 0,3$), а затем увеличивается до 60 ккал/моль (при $\eta \geq 0,3 \div 0,4$). Считаем, что и здесь имеет место такая же зависимость $E(\eta)$. В этом случае можно показать, что для смесей при $p = 0,5 \div 2,0$ МПа $k \approx 0$ при всех η , а в интервале $p = 2 \div 4$ МПа величина k отрицательна и достигает при некоторых η значений $0,8 \div 1,2$. На конкретные величины k влияет зависимость $E(\eta)$, выбранная для оценок, однако полученный результат — практическая независимость от дав-



ления при давлениях до $p \approx 2$ МПа едва ли зависит от выбранных значений E .

Совокупность полученных данных позволяет отметить некоторые черты синтеза метатанталата лития в волне СВС. По данным [6], ведущим процессом синтеза является окисление частиц тантала кислородом, выделившимся при разложении пероксида лития. Исследования, проведенные в системе $\text{Li}_2\text{O}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Ta}$ с помощью ДТА [7], показывают, что окислению тантала предшествует стадия диссоциации Li_2O_2 с образованием Li_2O и O_2 , а также стадия взаимодействия Li_2O и Ta_2O_5 , где образуются как конечные, так и промежуточные продукты — LiTaO_3 и LiTa_3O_8 . Можно также предположить, что в начале реакционной зоны волны СВС имеет место режим слияния двух стадий — высвобождения кислорода и более высокотемпературной стадии экзотермического окисления Ta, которая протекает за счет использования активного (пероксидного) кислорода и определяет скорость распространения первой стадии. Этап окисления, как уже говорилось, определяет и общую скорость распространения процесса. Затем, по мере протекания реакции, подключаются стадии взаимодействия оксида лития и тантала с образованием конечного и промежуточного продуктов.

Области разложения и окисления при низких давлениях, по-видимому, довольно заметно разделены по температуре. Однако с ростом давления стадия разложения пероксида лития должна смещаться в область более высоких температур, так как рост давления тормозит процесс разложения, вследствие которого появляется газовая фаза (из-за изменения константы равновесия), и реакция разложения начинает идти при более высокой температуре. Приближение стадий разложения и окисления при $p = 2$ МПа улучшает процесс окисления, увеличивает скорость тепловыделения в первой зоне (ср. Φ_{max} на рис. 3, а и б), что и увеличивает u_r (см. таблицу).

Одна из причин улучшения процесса окисления Ta может состоять в том, что при разложении Li_2O_2 выделяется атомарный кислород, который при близком расположении стадий разложения и окисления не успевает полностью рекомбинировать. Однако по мере дальнейшего роста p более 2 МПа область разложения перекиси, температура которой продолжает повышаться с ростом давления, по-видимому, входит в область интенсивного окисления металла, и запаздывание с выделением кислорода начинает тормозить процесс окисления. Действительно, Φ_{max} снижается при переходе от $p = 2$ МПа к $p = 4$ МПа (ср. рис. 3, б и в). Именно этим, скорее всего, объясняется падение u_r в интервале $p = 2 \div 4$ МПа, несмотря на рост T^* . Наличие торможения в ведущей стадии при этих p указывает на качественное изменение режима распространения волны синтеза при переходе через давление в 2 МПа. Если при $p < 2$ МПа ведущим был процесс окисления Ta, то при $p > 2$ МПа ведущим становится совмещенный по пространству двуединый суммарно-экзотермический процесс разложения-окисления.

При $p = 2$ МПа происходит также смена лимитирующей стадии в волне синтеза LiTaO_3 . В случае $p < 2$ МПа по мере протекания реакции в волне процесс окисления частиц Ta начинает тормозиться реакционной диффузией кислорода через слой оксида на частицах Ta. Этот очень медленный процесс обычно основной на стадии догорания. Он не зависит от давления, что и показано выше: $k \approx 0$ в зависимости $\Phi \approx p^k$ при $p = 2$ МПа. Однако при $p > 2$ МПа получено $k \approx -1 (\pm 0,2)$. Это несомненно указывает на то, что из двух следующих друг за другом процессов — транспорта кислорода к частицам и диффузии кислорода через слой оксида на частицах — первый из них становится лимитирующим, определяющим зависимость $\Phi(x)$ при $p > 2$ МПа.

Действительно, внутри реакционного объема расстояния между частицами малы, процесс идет медленно, вследствие чего его можно считать квазистационарным и поток кислорода $q_k \approx D_k dc_k/dx$, где D_k — коэффициент диффузии кислорода в газовой фазе у частиц Ta. В этом случае

прослеживается связь $\Phi \simeq q_k \simeq D_k \simeq p^{-1}$, т. е. в этом случае действительно $k = -1$. Несомненно, это прямое указание на лимитирование тепловыделения транспортом кислорода посредством диффузии по газовому объему при $p > 2$ МПа.

Итак, представленные экспериментальные данные позволяют утверждать, что в случае $p = 2$ МПа происходит смена не только ведущей стадии в начале реакционной зоны волны СВС LiTaO_3 , но и смена лимитирующей стадии в зоне реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Нерсесян М. Д. // ЖВХО.— 1990.— 35, № 6.
2. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсесян М. Д. // Докл. АН СССР.— 1980.— 250, № 4.— С. 880.
3. Зенин А. А., Нерсесян Г. А. Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного неадиабатического взаимодействия элементов в системах $\text{Ti} - \text{Si}$ и $\text{Zr} - \text{Si}$ /АН СССР.— Препр.— Черноголовка, 1980.
4. Zenin A. A. Thermal structure of solid flames // Pure and Appl. Chem.— 1990.— 62, N 5.— P. 889.
5. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсесян Г. А. Исследование тепловой структуры волны синтеза в СВС процессе на примере синтеза боридов // АН СССР.— Препр.— Черноголовка, 1980.
6. Новожилов Б. В., Зенин А. А., Ермакова Е. А. и др. Нахождение функции скорости тепловыделения по температурному профилю в волне горения: Отчет ИХФ АН СССР.— М., 1981.
7. Лысиков С. В., Нерсесян М. Д. Некоторые закономерности и механизм образования ниобатов и танталатов щелочных металлов в режиме горения: Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов».— Л., 1988.— С. 392—393.
8. Лысиков С. В., Нерсесян М. Д., Самойленко Н. Г. и др. Исследования взаимодействия и фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5) - \text{Nb}(\text{Ta})/\text{АН СССР}$.— Препр.— Черноголовка, 1990.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 12/III 1992

УДК 536.46

С. Б. Бабкин, В. А. Бокий, В. Н. Блошенко

ГАЗОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ОТКРЫТОЙ ПОРИСТОСТИ В СВС-МАТЕРИАЛАХ

Рассмотрена модель формирования открытой пористости в волне горения для плавящихся СВС-систем. Предполагается, что открытие пор происходит фронтально с поверхности жидкой фазы к ее центру. Определена величина скорости движения этого фронта. При сравнении ее со скоростью горения сделан вывод, что поры открываются в волне горения пока существует жидкая фаза, а за волной в закристаллизовавшемся продукте идут процессы формирования более тонкой структуры открытой пористости. На основании того, что время жизни жидкой фазы ограничено, оценен максимальный размер СВС-образца, в котором все поры будут открыты.

Отличительная особенность пористых материалов, получаемых методом СВС,— значительно большая, чем у спеченных материалов, прочность при больших значениях пористости, а также высокая ($\sim 99\%$) доля открытых пор [1]. Процессам структурообразования, протекающим в волне горения, исследователями уделяется много внимания [2—5]. В настоящей работе рассмотрена модель образования открытой пористости для СВС-систем, у которых металлический компонент шихты плавится в волне горения ($\text{Ti} + \text{C}$, $\text{Ti} + 2\text{B}$).

В волне горения в подобных системах существуют два основных фактора, определяющих структуру порового пространства в конечном