

УДК 546.56-121

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-46-54

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонкослойной системе CuO–В–стекло

© 2018 г. А.М. Шульпеков, О.В. Лапшин

Томский научный центр СО РАН, г. Томск

Статья поступила в редакцию 28.05.18 г., доработана 28.06.18 г., подписана в печать 12.07.18 г.

Проведены экспериментальные исследования и построены математические модели волнового синтеза и теплового взрыва в тонкослойной системе CuO–В–стекло. Установлено, что распространение фронта горения происходит в многоочаговом режиме, а его скорость зависит от толщины реакционного слоя (d) по параболическому закону с максимумом при $d = 4 \cdot 10^{-4}$ м. Увеличение толщины реакционного слоя способствует улучшению характеристик теплового взрыва в данной системе, а разбавление ее инертным компонентом позволяет получать медные покрытия с хорошей электропроводностью. Методом рентгенофазового анализа и оптической микроскопии показано, что покрытие состоит из сплавленных между собой капель металлической меди, окруженных расплавом боросвинцово-силикатного стекла. Покрытия имеют высокую электропроводность, сравнимую с таковой металлов. Обнаружено, что увеличение толщины слоя выше $4 \cdot 10^{-4}$ м приводит к значительному уменьшению скорости распространения фронта волны горения вследствие разрыхления исходной смеси под действием испарения адсорбированных на порошках паров воды и газов и, как следствие, к снижению теплопередачи во фронте горения. Такие покрытия электропроводностью не обладают. В макроскопическом приближении разработаны математические модели волнового синтеза и теплового взрыва в тонкослойной системе Cu–В–стекло. Проведены численные расчеты динамики процесса. Теоретические оценки удовлетворительно соответствуют данным экспериментальных исследований. Методом обратной задачи определены теплофизические и термokinетические константы процесса. На основе полученных экспериментальных данных и разработанных математических моделей получены опытные образцы пленочных электронагревателей с высокими электропроводностью и температурой эксплуатации.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, волновой синтез, тепловой взрыв, математическая модель, медь, боротермия, тонкопленочное покрытие, нагревательный элемент.

Шульпеков А.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: shulp@yandex.ru.

Лапшин О.В. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник Научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: ovlap@mail.ru.

Для цитирования: Шульпеков А.М., Лапшин О.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонкослойной системе CuO–В–стекло // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 46–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-46-54.

Shulpekov A.M., Lapshin O.V.

Self-propagating high-temperature synthesis in a thin-layer CuO–B–glass system

The paper provides experimental research and mathematical models of wave synthesis and thermal explosion in a thin-layer CuO–B–glass system. It is found that burning front propagation has a multi-source behavior and its rate depends on reacting layer thickness by the parabolic law with a maximum at $d = 4 \cdot 10^{-4}$ m. Increased reacting layer thickness improves thermal explosion properties in this system, and dilution with an inert component makes it possible to obtain copper coatings featuring good electrical conductivity. X-ray phase analysis and optical microscopy demonstrated that the coating consists of metallic copper drops fused together and surrounded by boron-lead silicate glass melt. Coatings have high electrical conductivity comparable with that of metals. It is found that layer thickness increased over $4 \cdot 10^{-4}$ m results in a significantly reduced layer propagation rate due to initial mixture loosening under the evaporation effect of water vapors and gases adsorbed on powders, and, as a consequence, it results in reduced heat transfer in the burning front. These coatings are not electrically conductive. Mathematical models of wave synthesis and thermal explosion in a thin-layer CuO–B–glass system using macroscopic approximation. Process dynamics are numerically calculated. Theoretical estimates correspond satisfactorily to experimental values. Thermophysical and thermokinetic process constants are determined by the inverse problem method. Experimental data obtained and mathematical models developed made it possible to obtain prototypes of electric film heaters with high electrical conductivity and operating temperature.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, wave synthesis, thermal explosion, mathematical model, copper, boron thermal reduction, thin-film coating, heating element.

Shul'pekov A.M. – Cand. Sci. (Tech.), Leader researcher, Researcher department of structural macrokinetics, Tomsk Scientific Center of Siberian Branch Russian Academy (634021, Russia, Tomsk, Akademicheskii Ave., 10/4). E-mail: shulp@yandex.ru.

Lapshin O.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Researcher department of structural macrokinetics, Tomsk Scientific Center of Siberian Branch Russian Academy. E-mail: ovlap@mail.ru.

Citation: Shul'pekov A.M., Lapshin O.V. Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyi sintez v tonkosloinoi sisteme CuO–B–steklo. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 46–54.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-46-54.

Введение

Синтез в слоевых тонкопленочных композициях является актуальной задачей современного материаловедения [1–5]. В настоящее время тонкопленочные системы находят широкое применение в оптических волноводах, нейтронных зеркалах, микроэлектромеханических системах (MEMS), они используются для создания защитных покрытий, а также в качестве нагревательных элементов [6–13]. Такие нагреватели обычно получают нанесением смеси электропроводящего порошка со стеклом. В процессе термообработки стекло расплавляется и связывает частицы порошка, обеспечивая электрический контакт между ними [14]. Как правило, для этого необходимы температуры 800–1000 °С, что усложняет технологию, требует применения дорогостоящих энергоемких высокотемпературных печей. Используя преимущества самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), можно получать большие температуры при низких энергозатратах [15–18].

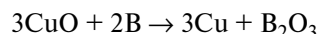
Целью работы являлось исследование экспериментальными методами и с помощью построенных в макроскопическом приближении математических моделей закономерностей формирования медных покрытий в результате СВС в тонких слоях порошковой системы CuO–В–стекло.

Экспериментальная часть

Методика

В экспериментах использовались порошки оксида меди CuO (ОСЧ 9-2, ТУ 6-09-02-391-85) и коричневого бора, в качестве инертного вещества — порошок боросвинцового стекла состава PbO–SiO₂–B₂O₃. Исходные образцы состояли из тонкого слоя порошковой смеси CuO + В с добавлением порошка стекла в количестве 30–80 мас.% и без него, помещенного на керамическую пластину.

Реакцию синтеза по схеме



проводили в двух режимах — горения и теплового взрыва.

Для инициирования волны синтеза реакционный образец размещали на печи и подогревали, тем самым устанавливая в нем начальную температуру. Затем к образцу подводили спираль, которая подключалась к лабораторному автотрансформатору (ЛАТР). Для регистрации термограммы процесса в середине образца размещали хромель-алюмелевую термопару, сигнал с которой подавался на вход аналогово-цифрового преобразователя (АЦП), подключенного к персональному компьютеру. Скорость фронта горения оценивали как время прохождения им определенного расстояния по образцу, которое измеряли с точностью 1 мм. Время фиксировали с помощью секундомера с точностью до 0,01 с.

Для синтеза в условиях теплового взрыва исходный образец помещали в трубчатую печь. В непосредственном контакте с ним находилась термопара. С помощью ЛАТР устанавливали напряжение на печи 70–120 В и включали запись данных с АЦП. После возникновения всплеска температуры запись продолжали еще в течение 1–2 мин, затем все выключали.

Микроструктуру синтезированного образца исследовали с помощью микроскопа Axiovert 200M MAT. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов проводили с помощью дифрактометра ДРОН 1УМ (излучение CoK_α, λ = 1,7921 Å).

Обсуждение экспериментальных результатов

Путем визуального наблюдения установлено, что волна горения представляет собой отдельные очаги, которые перемещаются параллельно, а иногда и перпендикулярно основному направлению движения фронта пламени (рис. 1). Процесс распространения волны горения состоит из серии вспышек, инициирование которых происходит последовательно друг за другом и напоминает эстафетный механизм.

Была изучена скорость распространения фронта реакции (*V*) в зависимости от толщины слоя ис-

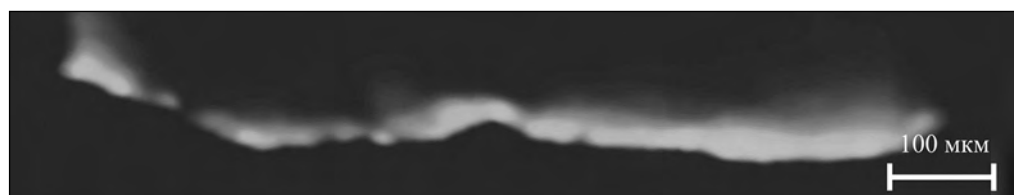


Рис. 1. Фотография волны горения

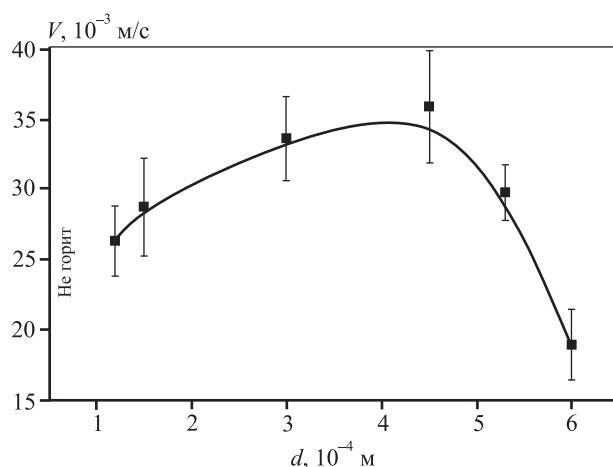


Рис. 2. Зависимость скорости распространения фронта горения от толщины слоя

ходной смеси (рис. 2). Данная зависимость имеет максимум и близка к параболической. Обнаружено, что при толщине слоя $d < 1 \cdot 10^{-4}$ м движения фронта не происходит: волна горения либо останавливается, либо двигается в неустойчивом режиме — реакция протекает только на отдельных участках, сплошной фронт отсутствует. При $d > 4 \cdot 10^{-4}$ м фронт сплошной, скорость его распространения возрастает с увеличением толщины слоя.

Полученные результаты можно объяснить тем, что с увеличением толщины реакционного слоя последний становится менее чувствительным к теплоотводу в пластину, вследствие чего характеристики горения улучшаются. Сформированное в этом случае покрытие состоит из микроскопи-

ческих капель металлической меди, сплавленных между собой в единую структуру (рис. 3, а). Образование металлической меди в качестве основного продукта реакции доказано результатами РФА. Такие покрытия обладают высокой электрической проводимостью (электрическое сопротивление менее 1 Ом/□).

Однако начиная с толщины реакционного слоя около $4,5 \cdot 10^{-4}$ м скорость фронта горения резко падает, что, возможно, связано с неравномерным прогревом слоя к моменту инициирования в нем химической реакции. Другой вероятной причиной уменьшения величины V при возрастании d может являться выделение в результате реакции большого количества газообразных продуктов — паров оксида бора, адсорбированных на частицах смеси воды, воздуха и др. Давление газов может привести к «разрыхлению» исходной смеси перед фронтом реакции, вследствие чего увеличиваются расстояния между частицами, а разрыв контактов между ними приводит к ухудшению теплопередачи из зоны горения, что сопровождается уменьшением скорости распространения фронта. В этом случае получившееся покрытие состоит из крупных капель меди, расположенных изолированно друг от друга на поверхности пластины (см. рис. 3, б). Электропроводностью такие покрытия не обладают.

На рис. 4 представлены типичные термограммы синтеза во фронте горения в системе CuO—В . Видно, что при толщине слоя $3 \cdot 10^{-4}$ м максимальная температура синтеза немного выше, чем при $d = 1,2 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ м, однако различие в температу-

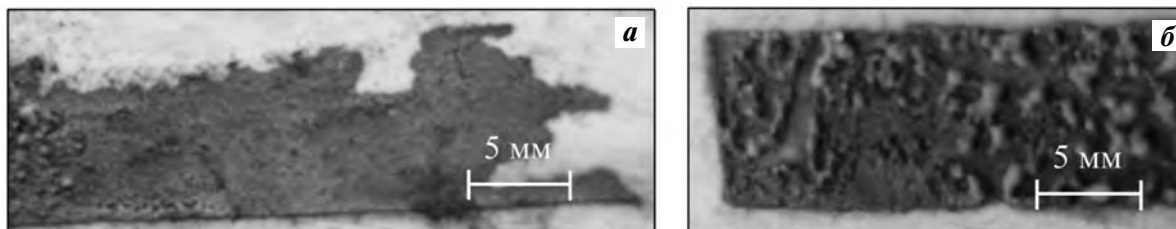


Рис. 3. Внешний вид образцов покрытий, полученных при толщине слоя менее $1 \cdot 10^{-4}$ м (а) и более $4,5 \cdot 10^{-4}$ м (б)

рах незначительно (примерно 1150 °С в первом случае и около 1100 °С в двух последних).

Влияние толщины слоя на термограмму синтеза в системе CuO—В—стекло в режиме теплового взрыва демонстрирует рис. 5, а. Из его данных сле-

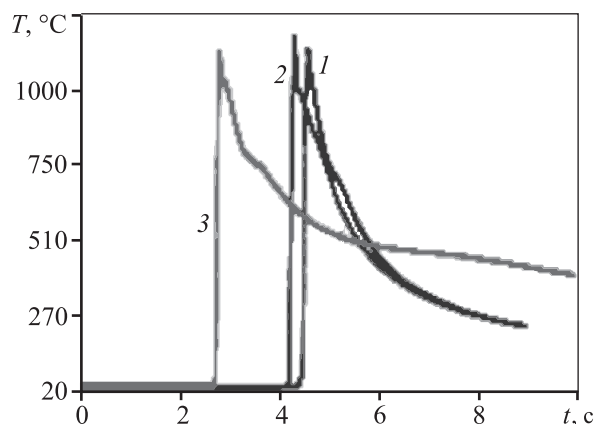


Рис. 4. Термограммы слоя исходной смеси различной толщины

1 — $d = 1,2 \cdot 10^{-4}$ м, 2 — $3 \cdot 10^{-4}$ м и 3 — $6 \cdot 10^{-4}$ м

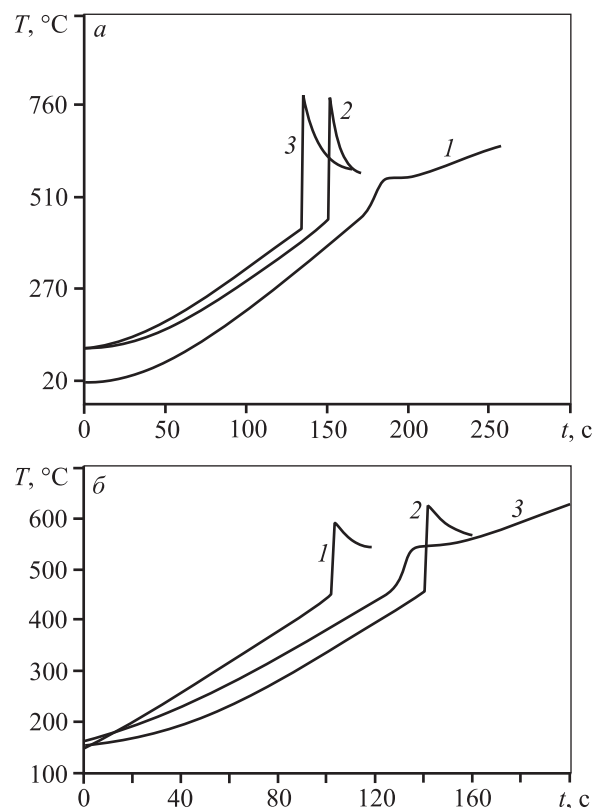


Рис. 5. Термограммы процесса в зависимости от толщины слоя исходной смеси (а) и при разбавлении ее стеклом (б)

а — толщина слоя, 10^{-4} м: 1 — 3,4; 2 — 5,1; 3 — 9,2

б — содержание стекла в смеси, мас. %: 1 — 50; 2 — 33; 3 — 66

дует, что при сравнительно небольшой толщине реакционного слоя, по-видимому из-за значительных теплотерь, происходит увеличение времени синтеза и существенное снижение его максимальной температуры. С увеличением толщины покрытия, когда теплотери нивелируются на фоне экзотергического эффекта от химического превращения, максимальная температура синтеза резко возрастает и остается практически постоянной.

С увеличением количества инертного разбавителя в реакционном слое происходит уменьшение теплового эффекта от химической реакции, и при содержании стекла 60—80 мас. % процесс синтеза осуществляется в мягких условиях с достаточно малым саморазогревом (рис. 5, б). В последнем случае формируются равномерные медные покрытия с хорошей электропроводностью.

Математическая постановка

Рассматриваются образцы, сформованные из стехиометрической смеси порошковых компонентов CuO + В, а также полученные из этой же смеси с добавлением инертного наполнителя (стекла) — CuO + В + I, образующих в одностадийной химической реакции продукт $3\text{Cu} + \text{B}_2\text{O}_3$. Разность в плотностях и теплоемкостях исходной смеси и продукта не учитывается. Образец находится в печи с температурой $T_{\text{п}}$.

Математическое моделирование процессов будем проводить в макроскопическом приближении [19—21]. Уравнение для скорости химического превращения исходной смеси в продукт реакции запишем в виде

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = f(\alpha) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где t — время; T — температура; α — глубина химического превращения, определенная как массовая доля продукта в реакционной смеси; R — универсальная газовая постоянная; k_0 — предэкспонента; E — энергия активации химической реакции; $f(\alpha)$ — кинетический закон. Для упрощения дальнейших вычислений и получения аналитических соотношений положим $f(\alpha) = 1$.

Рассмотрим два предельных режима синтеза — волновой и объемный (тепловой взрыв).

Волновой синтез. Уравнение теплопроводности в тонкослойном реакционном образце в пренебрежении неравномерностью распределения температуры по его толщине и с учетом возможного

плавления самого легкоплавкого компонента (Cu), образующегося в ходе синтеза, имеет вид

$$[c_p - c_{Cu} L_{Cu} \delta(T - T_{L,Cu}) \alpha] \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho(1 - m_I)[Q + c_{Cu} L_{Cu} e(T - T_{L,Cu})] \times \times \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{\chi}{d} (T - T_{\Pi}). \quad (2)$$

Здесь x — пространственная координата; $c_p = c_{pr}(1 - m_I) + c_I m_I$, $\rho = \rho_r(1 - m_I) + \rho_I m_I$ и $\lambda = \lambda_r(1 - m_I) + \lambda_I m_I$ — теплоемкость, плотность и теплопроводность исходной смеси; $c_{pr} = c_{pCuO} c_{CuO} + c_{pB} c_B$, $\rho_r = \rho_{CuO} c_{CuO} + \rho_B c_B$ и $\lambda_r = \lambda_{CuO} c_{CuO} + \lambda_B c_B$ — теплоемкость, плотность и теплопроводность смеси реагентов; c_{pCuO} , c_{pB} и c_{pI} — теплоемкости веществ CuO, B и I; ρ_{CuO} , ρ_B и ρ_I — их плотности; λ_{CuO} , λ_B и λ_I — их коэффициенты теплопроводности; $c_{CuO} = (3a_{Cu} + 3a_O)/(3a_{Cu} + 3a_O + 2a_B)$, $c_B = 2a_B/(3a_{Cu} + 3a_O + 2a_B)$ и $c_{Cu} = 3a_{Cu}/(3a_{Cu} + 3a_O + 2a_B)$ — массовые концентрации веществ CuO и B в исходной смеси, а также Cu в конечном продукте реакции; a_{Cu} , a_B и a_O — атомные массы Cu, B и O; m_I — относительная масса стекла в исходной смеси; Q — тепловой эффект реакции; χ — эффективный коэффициент теплообмена реакционного слоя с окружающей средой; d — толщина реакционного слоя; $T_{L,Cu}$ и L_{Cu} — температура и теплота плавления Cu;

$$\delta(T - T_{L,Cu}) = \begin{cases} 0, & T \neq T_{L,Cu} \\ \infty, & T = T_{L,Cu} \end{cases} \text{ — дельта-функция Дирака;}$$

$$e(T - T_{L,Cu}) = \begin{cases} 0, & T < T_{L,Cu} \\ 1, & T \geq T_{L,Cu} \end{cases} \text{ — функция Хэвисайда.}$$

Начальные и граничные условия можно записать следующим образом:

$$t = 0: T(x) = T_{\Pi}, \alpha(x) = 0, \quad (3)$$

$$x = 0: T = T_w (t < t_w), \frac{\partial T}{\partial x} = 0 (t \geq t_w); \quad (4)$$

$$x = +\infty: T = T_{\Pi},$$

где T_w и t_w — температура накаливаемой стенки ($T_w > T_{\Pi}$) и время ее соприкосновения с образцом.

Тепловой взрыв. Уравнение сохранения энергии в образце в пренебрежении распределением температуры по объему вещества ($Bi \ll 1$) и в адиабатическом приближении представим следующим образом:

$$[c_p - c_{Cu} L_{Cu} \delta(T - T_{L,Cu}) \alpha] \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \rho(1 - m_I)[Q + c_{Cu} L_{Cu} e(T - T_{L,Cu})] \frac{\partial \alpha}{\partial t} + W, \quad (5)$$

где $W = \chi/d(T_{\Pi} - T)$ — скорость теплообмена образца с внешней средой.

Также будем полагать, что температура печи, в которой находится реакционный образец, изменяется по линейному закону

$$T_{\Pi} = T_{\Pi} + \Omega t,$$

где T_{Π} — начальная температура, $\Omega = \text{const}$.

Начальные условия имеют вид

$$t = 0: T = T_{\Pi}, \alpha = 0. \quad (6)$$

Оценка кинетических параметров

Величины исходных параметров были заимствованы из работ [22, 23]: $c_{pCuO} = 326,28$ Дж/(кг·К), $c_B = 1026,8$ Дж/(кг·К), $c_I = 838$ Дж/(кг·К), $\rho_{CuO} = 6300$ кг/м³, $\rho_B = 2340$ кг/м³, $\rho_I = 2500$ кг/м³, $\lambda_{CuO} = 320,8$ Дж/(К·м·с), $\lambda_B = 27,4$ Дж/(К·м·с), $\lambda_I = 0,08$ Дж/(К·м·с), $T_{L,Cu} = 1356,55$ К, $L_{Cu} = 2,13 \cdot 10^5$ Дж/кг, $a_{Cu} = 79,54$, $a_B = 10,8$, $a_O = 16,0$. Значения теплоемкости, плотности и теплопроводности инертного наполнителя соответствуют их величинам для обыкновенных стекол [24]. Начальная температура $T_{\Pi} = 300$ К, для волнового синтеза относительная масса стекла $m_I = 0$.

Адиабатическую температуру в волне горения можно определить из соотношения

$$T_r = T_{\Pi} + \frac{Q}{c_r} - c_{Cu} \frac{L_{Cu}}{c_{pr}} e(T - T_{L,Cu}). \quad (7)$$

Интегрируя уравнение (5), выражение для максимальной температуры теплового взрыва запишем в приближенном виде

$$T_{\max} \approx T_* + \frac{(1 - m_I)Q}{c_p} - c_{Cu} \frac{L_{Cu}}{c_p} e(T - T_{L,Cu}), \quad (8)$$

где T_* — температура воспламенения. При этом предполагалось, что непосредственно на стадии синтеза изменение температуры за счет внешнего источника пренебрежимо мало.

При тепловом взрыве в точке воспламенения выполняется условие равенства теплоприходов от внешних и внутренних источников, поэтому можно записать

$$Q(1 - m_I)k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) = \frac{W}{c_p \rho}. \quad (9)$$

Согласно [21] время реакции синтеза определяем по формуле

$$t_p = \frac{c_p R T_*^2}{(1 - m_I) Q k_0 E} \exp\left(\frac{E}{R T_*}\right), \quad (10)$$

где $t_p = t_{\max} - t_*$; t_* и $t_{\max}$ — время достижения системой температур T_* и $T_{\max}$. Соотношение (10) верно в случае $T_{\max} < T_{LCu}$.

Величину теплового эффекта от химической реакции находим из соотношений (7) и (9), определяющих волновой и объемный режимы синтеза соответственно:

$$Q = (T_r - T_{\Pi}) c_r, \quad (11)$$

$$Q = \frac{(T_{\max} - T_*) [c_r (1 - m_I) + c_I m_I]}{1 - m_I}. \quad (12)$$

Используя уравнения (9) и (10), формулу для описания энергии активации химической реакции запишем в виде

$$E = \frac{R T_*^2 c_p \rho}{W t_p}. \quad (13)$$

Далее из (10) рассчитываем предэкспоненциальный множитель:

$$k_0 = \frac{W}{Q (1 - m_I) c_p \rho} \exp\left(\frac{E}{R T_*}\right). \quad (14)$$

Входящее в уравнения (9), (13) и (14) эффективное значение внешнего источника энергии (W) определялось из части термограмм, характеризующей стадию инертного нагрева (до температуры воспламенения тонкослойной композиции).

Используя часть термограммы теплового взрыва, соответствующую стадии охлаждения продукта после синтеза, можно вычислить коэффициент теплообмена. Так как в правой полуокрест-

ности от температуры $T_{\max}$ выполняется соотношение

$$\frac{dT}{dt}(t_{\max+0}) = \frac{\chi}{c_p \rho d} (T_{\Pi} - T_{\max}), \quad (15)$$

то, полагая, что за время реакции температура нагревателя меняется незначительно (т.е. $T_{\Pi} \approx T_*$), из приведенной выше зависимости находим искомый параметр:

$$\chi \approx \frac{dT}{dt}(t_{\max+0}) \frac{c_p \rho}{(T_{\Pi} - T_{\max}) d}. \quad (16)$$

Таким образом, были получены следующие результаты оценки теплофизических и термодинамических параметров: $Q = 2,5 \cdot 10^5$ Дж/кг, $E = 184000$ Дж/моль, $k_0 = 1010$ с⁻¹, $c = 62$ Дж/(м²·К·с).

Численное решение задачи

При численном исследовании математической модели (1)–(4), определяющей волновой синтез, уравнение теплопроводности решалось по неявной разностной схеме методом прогонки. В случае теплового взрыва система уравнений (1), (5) с начальным условием (6) рассчитывалась по схеме Эйлера 1-го порядка точности. В расчетах использовались приведенные выше величины исходных параметров, в том числе определенные методом обратной задачи.

На рис. 6 представлены типичные зависимости распределения по пространственной координате температуры и глубины химического превращения в волне горения в системе CuO—В. Как видно, в зоне прогрева (справа от кривых) реакционное вещество находится при начальной температуре, здесь скорость протекания реакции очень мала и глубина химического превращения практически равна нулю.

В области высоких температур вследствие экспоненциальной зависимости скорости химичес-

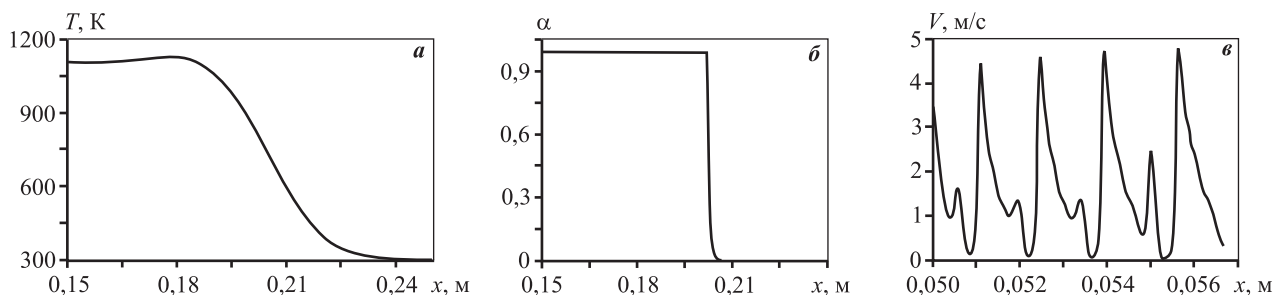


Рис. 6. Распределение профилей температуры (а), глубины химического превращения (б) и скорости горения (в) по пространственной координате при $d = 1 \cdot 10^{-3}$ м

кого превращения от температуры происходит интенсивное тепловыделение. В результате за счет теплопроводности тепло из высокотемпературных участков передается в близлежащие слои холодного вещества, нагревая их и ускоряя в них реакцию. Благодаря этому по реакционному веществу начинает распространяться волна горения. В данном случае ее движение осуществляется в автоколебательном режиме (рис. 6, в), реализация которого, согласно [25], возможна при выполнении следующего неравенства:

$$\Psi = 9,1 \frac{c_{pr}(T_n + Q/c_{pr})^2}{QE} - 2,5 \frac{R(T_n + Q/c_{pr})}{E} < 1. \quad (17)$$

В условиях рассматриваемой задачи $\Psi = 0,497$.

Можно констатировать, что имеется удовлетворительное соответствие между экспериментально определенной максимальной температурой синтеза и ее численным расчетом.

Зависимость средней скорости распространения фронта горения по тонкопленочному образцу демонстрирует рис. 7. Видно, что с увеличением толщины реакционного образца вследствие выделяемого в нем большего количества тепла влияние теплоотвода на характеристики синтеза становится менее существенным, и скорость распространения пламени растет, достигая предельной величины, соответствующей параметрам горения в адиабатических условиях.

Как следует из рис. 7, теоретическая зависимость $\bar{V}(d)$, в отличие от экспериментальной (рис. 2), не имеет максимума в силу принятых выше допущений в математической модели. В то же

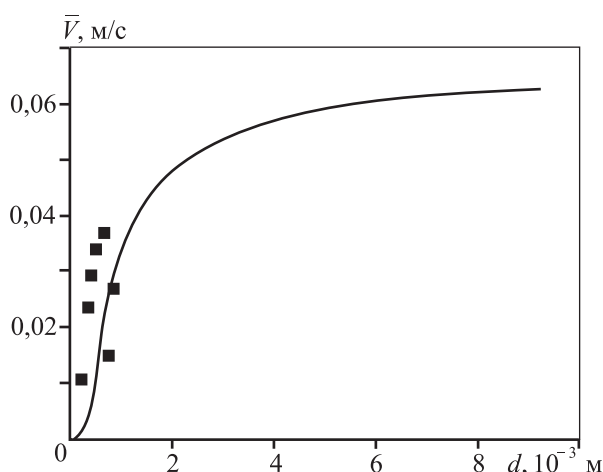


Рис. 7. Зависимость средней скорости горения образца от толщины реакционного слоя

время численный расчет хорошо соответствует опытным данным.

Развитие процесса теплового взрыва в системе CuO—В—стекло отражают рис. 8 и 9, на которых приведены термограммы синтеза и динамики химического превращения в зависимости от толщины тонкослойной композиции и степени ее разбавления инертным компонентом в условиях нагрева внешним источником энергии.

Из рис. 8 следует, что с уменьшением толщины реакционного слоя за счет более сильного влияния теплоотвода на динамику синтеза тепловой взрыв осуществляется с пониженным разогревом. При этом глубина химического превращения сохраняется максимальной.

Разбавление реакционного образца инертным компонентом способствует увеличению общего времени синтеза и повышению температуры воспламенения смеси (рис. 9). В то же время наличие

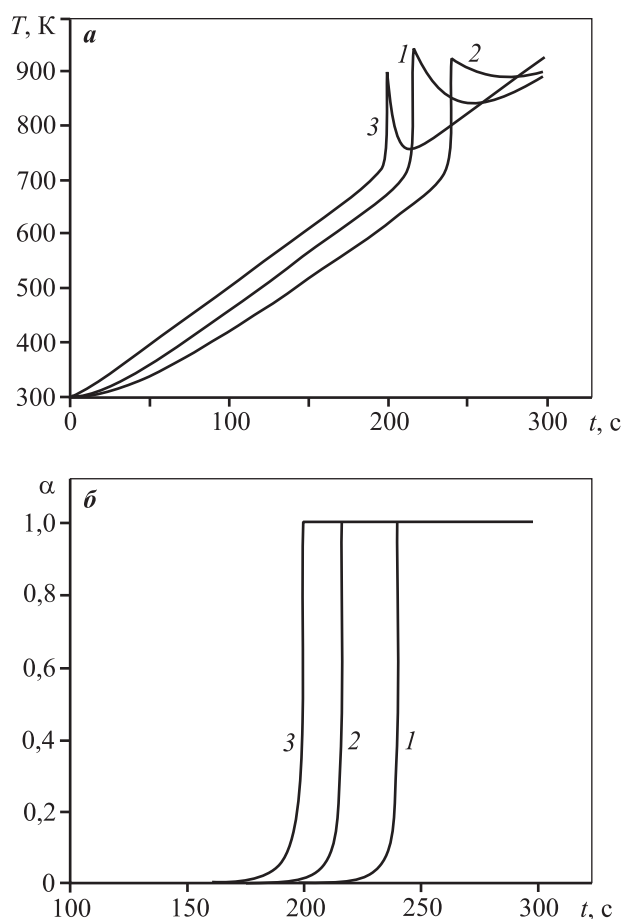


Рис. 8. Динамика изменения температуры (а) и глубины химического превращения (б) в условиях теплового взрыва в системе CuO—В—стекло $m_l = 0,3$; $d = 1 \cdot 10^{-3}$ м (1), $0,5 \cdot 10^{-3}$ м (2) и $0,1 \cdot 10^{-3}$ м (3)

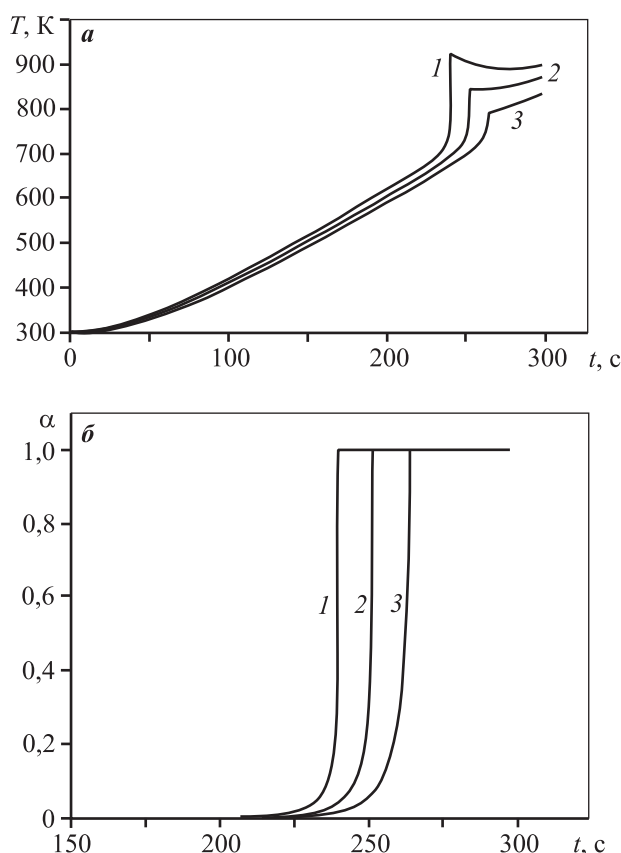


Рис. 9. Динамика изменения температуры (а) и глубины химического превращения (б) в условиях теплового взрыва в системе CuO-B-стекло $d = 1 \cdot 10^{-3}$ м; $m_I = 0,3$ (1), 0,5 (2) и 0,7 (3)

в ней стекла снижает тепловой эффект от химической реакции и в конечном итоге приводит к уменьшению максимальной температуры синтеза.

Как показывают рис. 8 и 9, теоретические зависимости хорошо коррелируют с результатами экспериментов.

Выводы

1. Проведено экспериментальное исследование процесса синтеза в тонкослойной системе Cu-B-стекло . Установлено, что распространение фронта горения происходит в многоочаговом режиме, а его скорость зависит от толщины реакционного слоя по параболическому закону с максимумом при $d \approx 4 \cdot 10^{-4}$ м. Увеличение толщины реакционного слоя способствует улучшению характеристик теплового взрыва в данной системе, а разбавление ее инертным компонентом позволяет получать медные покрытия с хорошей электропроводностью.

2. В макроскопическом приближении разработаны математические модели волнового синтеза и теплового взрыва в тонкослойной системе Cu-B-стекло . Проведены численные расчеты динамики процесса. Теоретические оценки удовлетворительно соответствуют данным экспериментальных исследований.

3. На основе построенных математических моделей с использованием экспериментальных данных методом обратной задачи определены теплофизические и термокинетические константы процесса.

Литература/References

1. Poate J.M., Tu K.N., Mayer J.W. (eds). Thin films-interdiffusion and reactions. N.Y.: Wiley-Interscience, 1978.
2. Дорфман В.Ф. Синтез твердотельных структур. М.: Металлургия, 1986; Dorfman V.F. Sintez tverdotel'nykh struktur [Synthesis of solid structures]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
3. Rogachev A.S. Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms. *Russ. Chem. Rev.* 2008. Vol. 77. No. 12. P. 21–37.
4. Ma E., Thompson C.V., Clevenger L.A. Self-propagating explosive reactions in Al/Ni thin films. *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 57. P. 1262–1264.
5. Besnoin E., Cerutti S., Knio O.M. Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils. *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92. No. 9. P. 5474–5481.
6. Swiston A.J., Hufnagel T., Weihs T.P. Joining bulk metallic glass using reactive multilayer foils. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1575–1580.
7. Duckham A., Spey S.J., Wang J., Reiss M.E., Weihs T.P., Besnoin E., Knio O.M. Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 96. P. 2336–2342.
8. Wang J., Besnoin E., Knio O.M., Weihs T.P. Investigating the effect of applied pressure on reactive multilayer foil joining. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 5265–5274.
9. Cao J., Feng J.C., Li Z.R. Microstructure and fracture properties of reaction-assisted diffusion bonding of TiAl intermetallic with Al/Ni multilayer foils. *J. Alloys and Compd.* 2008. Vol. 466. P. 363–367.
10. Swiston Jr.A.J., Besnoin E., Duckham A., Knio O.M., Weihs T.P., Hufnagel T. Thermal and microstructural effects of welding metallic glasses by self-propagating reactions in multilayer foils. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 3713–3719.

11. Lehnert T., Tixier S., Boni P., Gotthardt R. A new fabrication process for Ni — Ti shape memory thin films. *Mater. Sci. Eng.* 1999. Vol. A273-275. P. 713—716.
12. Fu Y., Du H., Huang W., Hu M. TiNi-based thin films in MEMS applications: a review. *Sensors and Actuators A-Physical*. 2004. Vol. 112. P. 395—408.
13. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Prokudina V.K., Nikulina N.A. Efficiency of the SHS powders and production method. *Int. J. SHS*. 1994. Vol. 3. No. 4. P. 353—370.
14. Арзин А.П., Воронин В.П., Гузев В.В., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Руденский Г.Е., Хоробрая Е.Г., Шульпеков А.М. Нагревательный элемент: Пат. 55241 (РФ). 2006; Arzin A.P., Voronin V.P., Guzev V.V., Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Rudenskii G.E., Khorobraya E.G., Shul'pekov A.M. Nagrevatel'nyi element [Heating element]: Pat. 55241 (RF). 2006.
15. Merzhanov A.G. SHS technology. *Adv. Mater.* 1992. Vol. 4. No. 4. P. 294—295.
16. Мержанов А. Г., Мукасян А.С. Твердое пламя. М.: Торус Пресс, 2007; Merzhanov A.G., Mukas'yan A.S. Tverdoe plama [Solid flame]. Moscow: Torus Press, 2007.
17. Puszynski J.A., Degraw A. Past and current accomplishments in production of ceramic powders and structures by self-propagating high-temperature synthesis method. *Adv. Sci. Technol.* 2010. Vol. 63. P. 228—235.
18. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Yu.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology and products. Elsevier, 2017.
19. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of research and findings. In: *Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials*. N.Y.: VCH Publishers Inc., 1990. P. 1—53.
20. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Structural macrokinetics of SHS processes. *Pure Applied Chem.* 1992. Vol. 64. No. 7. P. 941—953.
21. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967; Frank-Kamenetskii D.A. Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoi kinetike [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow: Nauka, 1967.
22. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. Под ред. Григорьева С.Г., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991; Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskij A.M. et al. (Eds. Grigor'ev S.G., Meilikhov E.Z.). Fizicheskie velichiny: Spravochnik [Physical quantities: Reference book]. Moscow: Energoatomizdat, 1991.
23. Смитлз К.Дж. Металлы: Справочник. М.: Металлургия, 1980; Smitlz K.J. Metally: Spravochnik [Metals: Reference]. Moscow: Metallurgiya, 1980.
24. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов: Справочник. М.: Физматлит, 1959; Chirkin V.S. Teplofizicheskie svoistva materialov: Spravochnik [Thermophysical properties of materials: Reference]. Moscow: Fizmatlit, 1959.
25. Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. *Физика горения и взрыва*. 1971. Т. 7. No. 1. С. 19—28; Shkadinskii K.G., Khaikin B.I., Merzhanov A.G. Rasprostranenie pul'siruyushchego fronta ekzotermicheskoi reaktsii v kondensirovannoi faze [Propagation of a pulsating exothermic reaction front in the condensed phase]. *Fizika goreniya i vzryva*. 1971. Vol. 7. No. 1. P. 19—28.