

Исследование СВС – процессов в термически – сопряженной слоевой порошковой системе (Ni + Al)/(PbO₂ + В + Al₂O₃ + стекло)

А.М. Шульпеков, Р.М. Габбасов*

Томский Научный Центр СО РАН, Томск, Россия.

**shulp@yandex.ru*

Аннотация: Исследован процесс распространения фронта волны горения в двухслойной порошковой системе (Ni + Al)/(PbO₂ + В + Al₂O₃ + стекло). Обнаружен эффект расширения волны экзотермического процесса при добавлении смеси PbO₂ + В в нижний слой. Добавление смеси PbO₂ + В в нижний слой позволяет снизить толщину слоя NiAl и обеспечить формирование однородного диэлектрического покрытия. Установлены оптимальные соотношения толщин слоев и состава порошковой смеси слоев.

Ключевые слова: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, термически сопряженные системы, донор, акцептор, покрытия, пленочные нагреватели.

1. Введение

Актуальность исследований связана с широким распространением в технике и бытовых приборах плоских электронагревателей. Низкотемпературные пленочные нагреватели (настенные, «теплый пол» и т.д.) внедрены в производство. Но в качестве высокотемпературных нагревателей до сих пор используют нагреватели из нихромовой проволоки (ТЭН). Эти нагреватели имеют низкий КПД. Попытки внедрения в промышленное производство плоских электронагревателей не увенчались успехом из-за сложности технологии, необходимости использования сложного технологического оборудования. Это вызывает необходимость поиска более простых и дешевых технологий получения электронагревателей.

Обычно процесс изготовления нагревателей заключается в последовательном нанесении на металлическую подложку вначале электроизоляционного слоя и только потом электропроводящего. На каждом этапе требуется нагревать заготовку до температуры выше 1000 °С в специальных многозонных печах, использовать защитную атмосферу. Это чрезвычайно усложняет и удорожает производство.

Снизить затраты энергии и отказаться от высокотемпературных печей можно при использовании метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Таким способом, например, получены электропроводящие покрытия на основе NiAl, TiAlC [1, 2] и диэлектрические на основе стеклокерамики PbO – В₂O₃ – Al₂O₃. Покрытия получали путем нанесения суспензии смеси порошков и инициирования в получившемся слое экзотермической реакции. Процесс происходит при комнатной температуре, в среде воздуха. Но и в этом случае процесс изготовления нагревателя остается многостадийным.

Проведение процесса в одну стадию позволяет проведение СВС в термически – сопряженных системах [3]. В этом случае используют две реакционных смеси: одна из них является источником тепла (донор), вторая инертная или слабо экзотермическая. Таким способом можно проводить СВС в системах, которые при комнатной температуре не реагируют, например, Ti + Al и др. Еще одним условием является наличие теплового контакта между донорной и акцепторной смесью. Для этого используют слоевые прессовки [4], или засыпки смеси гранул донорной и акцепторной смеси [5], засыпки донорной смеси вокруг прессованного образца акцепторной смеси. Теоретические модели процесса рассмотрены в работах [6, 7].

В данной работе предложен способ изготовления диэлектрического и электропроводящего слоев в одну стадию, что упрощает технологический процесс. Способ

основан на том, что на подложку наносят последовательно слой порошковой смеси для получения диэлектрического покрытия и электропроводящего. При инициировании реакции в обоих слоях протекают экзотермические реакции, приводящие к формированию одновременно и изоляционного и резистивного слоя.

Целью работы являлось исследование процессов горения в двухслойных порошковых смесях Ni + Al (резистивный слой) и PbO₂ + В с добавкой смеси стекла и Al₂O₃ в качестве разбавителя и формирования стеклокерамического электроизоляционного покрытия.

2. Методика проведения экспериментов

Для приготовления исходной смеси (69 мас.% Ni + 31 мас.% Al) использовали никель ПНК - Л5, алюминий АСД 4. Для получения диэлектрического покрытия использовали смесь порошков PbO₂ (ХЧ), бора, Al₂O₃ (ХЧ), стекла марки СПМ 7. При этом отдельно готовили смесь PbO₂ + В (3 мас.% бора, остальное PbO₂). А также смесь 50 мас.% Al₂O₃ + 50 мас.% порошка стекла.

Смесь порошков в виде суспензии в изопропиловом спирте наносили на керамические (ВК 1, 98 мас.% Al₂O₃) подложки через трафарет толщиной 0.5; 1.1 и 1.6 мм. Для измерения температуры и скорости распространения фронта волны горения в нижнем слое на подложке предварительно закрепляли 2 термопары ТХА, термопары закрепляли на расстоянии 10 мм друг от друга. Иницирование волны горения осуществляли с помощью высоковольтного генератора, генерирующий дуговой импульс между металлическими электродами.

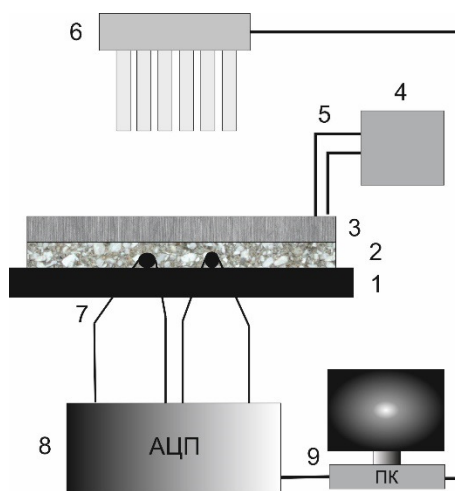


Рис.1. Схема экспериментальной установки. 1 – подложка, 2 – смесь PbO₂ + В с добавкой Al₂O₃ и порошка стекла, 3 – смесь Ni + Al, 4 – генератор, 5 – поджигающие электроды, 6 – оптический сенсор, 7 – термопары, 8 – АЦП, 9 – персональный компьютер.

Процесс распространения волны горения исследовали с помощью оптического многоканального сенсора. Каждый канал сенсора представлял собой фототранзистор ФТ-2К, включенный по схеме усилителя фототока с общим коллектором. Фототранзисторы располагались на расстоянии 3 мм друг от друга. Перед оптическим окном фототранзистора устанавливали коллиматор в виде трубки длиной 20 и с внутренним диаметром 1 мм. Схема экспериментальной установки приведена на Рис.1.

Термопары и оптический сенсор подсоединяли к АЦП ЛА20USB (ЗАО Руднев – Шиляев), которое подключали к персональному компьютеру. Запись данных на компьютер производили с помощью ПО производителя.

Видеосъемку процесса проводили с помощью высокоскоростной видеокамеры «Motion ProX-3» (Imaging Solutions GmbH, Германия).

3. Результаты и их обсуждение

Для получения двухслойного композиционного покрытия на основе NiAl как электропроводящего материала и изоляционного стеклокерамического покрытия необходимо чтобы нижний слой прогрелся до температуры не менее 1000 °С. Это температура, при которой стекло, входящее в состав нижнего слоя, размягчается и образует покрытие, прочно связанное с подложкой. Такая температура может быть достигнута за счет экзотермической реакции в смеси порошков Ni + Al верхнего слоя. Исследование процессов горения слоев смеси Ni + Al показало, что температура повышается с увеличением толщины слоя. Таким образом, для двухслойных систем повышение толщины верхнего слоя позволит обеспечить необходимую температуру 1000 °С в нижнем слое при его толщине около 1.4 мм (Рис.2).

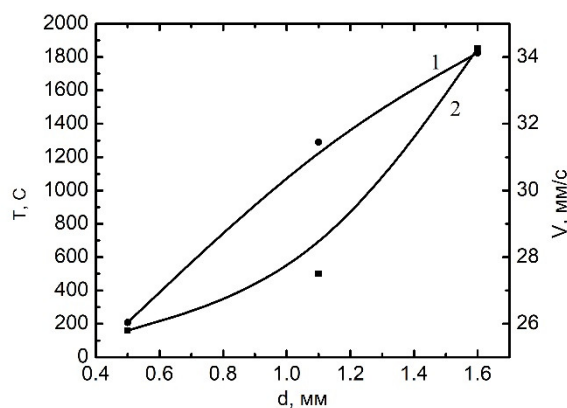


Рис.2. Скорость распространения (1) и температура фронта волны горения (2) в зависимости от толщины слоя смеси Ni + Al.

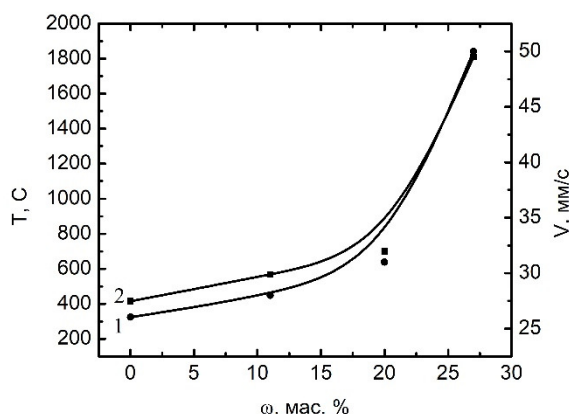


Рис.3. Скорость распространения (1) и температура фронта волны горения (2) в зависимости от содержания смеси PbO₂ + В в нижнем слое.

Однако покрытия такой толщины слишком хрупкие, не выдерживают термических ударов и поэтому не пригодны для эксплуатации. В связи с этим необходимо снизить толщину слоев. Однако тонкий слой Ni + Al не обеспечивает необходимую температуру. Решением проблемы может стать введение в смесь стекла и оксида алюминия высокоэнергетическую смесь порошков PbO₂ и бора. Кроме того, образующиеся в ходе реагирования этих компонентов оксиды свинца и бора приводит к снижению температуры размягчения стекла и вязкости расплава. Из Рис.3 видно, что введение всего лишь 20–25 мас.% смеси PbO₂ + В обеспечивает необходимую температуру 1000 °С при толщине слоя Ni + Al в 0.5 мм.

Термограммы процесса в таких системах имеют особенности, что видно из Рис.4. При содержании смеси PbO₂ + В до 20 мас.% на термограммах имеются изломы, однако форма кривой близка к классической.

Однако при большем содержании смеси PbO₂ + В на термограммах видны два экстремума. Можно было предположить, что в двухслойной системе протекают два СВС – процесса: один в слое смеси Ni + Al, другой в нижнем слое. Однако, СВС – процесс при комнатной температуре возможен лишь при содержании смеси Al₂O₃ и порошка стекла не более 50 мас.%.

Таким образом, появление второго экстремума на термограмме можно объяснить тем, что после прохождения волны в верхнем слое, в нижнем инициируется свой процесс под влиянием тепла из слоя смеси $\text{Ni} + \text{Al}$.

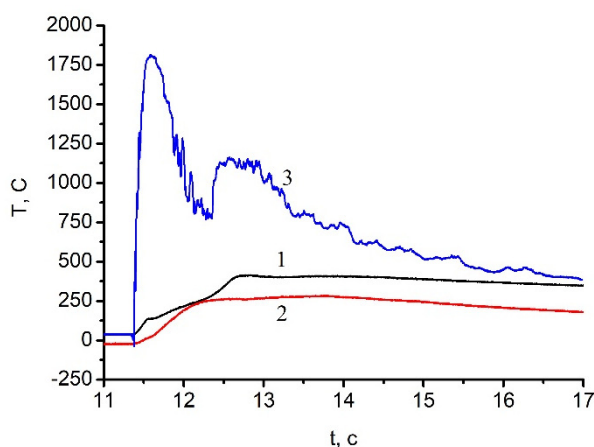


Рис.4. Термограммы образцов с содержанием смеси $\text{PbO}_2 + \text{V}$ в нижнем слое: 1 – 0, 2 – 20, 3 – 27 мас.%.

Особенности распространения волны СВС – процесса в слое смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ исследовали с помощью оптического сенсора. Типичный вид сигнала с сенсора для слоя смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ приведен на Рис.5. Видно, что максимум сигнала с каждого канала датчика соответствует моменту прохождения фронта волны СВС – процесса под оптическим окном сенсора. Таким образом, такой метод исследования позволяет не только определить скорость распространения фронта волны горения, но и ее равномерность. Кроме того, по уровню сигнала можно косвенно судить и о температуре во фронте волны горения.

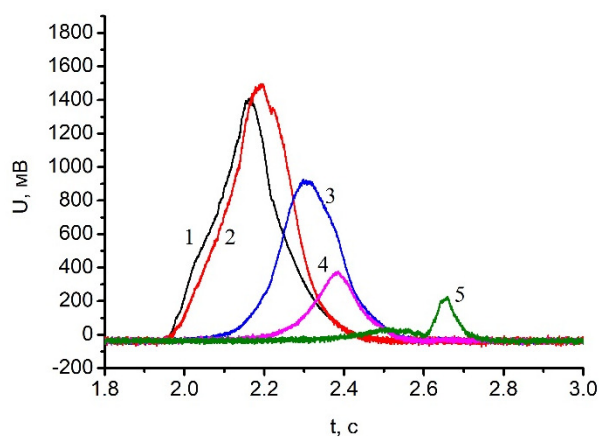


Рис.5. Запись сигнала с оптического сенсора для слоя порошковой смеси $\text{Ni} + \text{Al}$. Цифры 1 – 5 номера каналов по ходу движения волны горения.

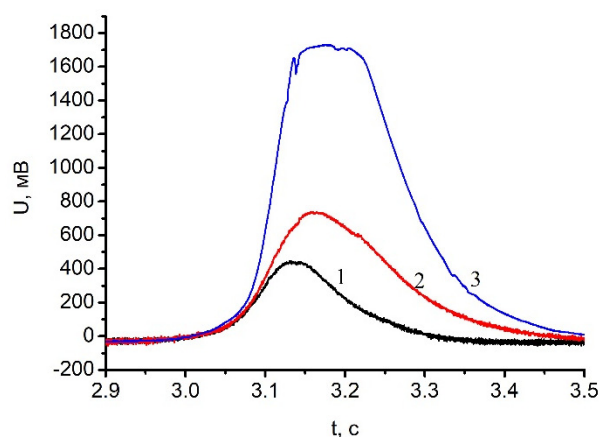


Рис.6. Запись сигнала с оптического сенсора для нижнего слоя порошковой смеси с содержанием смеси $\text{PbO}_2 + \text{V}$: 1 – 0, 2 – 20, 3 – 50 мас.%. Цифры 1 – 3 номера каналов по ходу движения волны горения.

Аналогичный эксперимент был проведен и для двухслойной системы с различным содержанием смеси $\text{PbO}_2 + \text{V}$ в нижнем слое. Из Рис.6 видно уширение пика сигнала. То есть максимальное значение интенсивности наблюдается не только в момент прохождения фронта волны СВС процесса, но и за фронтом. Это уширение увеличивается с повышением содержания смеси $\text{PbO}_2 + \text{V}$ в нижнем слое. Кроме того, с увеличением содержания смеси $\text{PbO}_2 + \text{V}$ в нижнем слое увеличивается и температура волны, что видно из увеличения

уровня сигнала. Таким образом, подтверждается вывод о том, что в нижнем слое протекает свой процесс, который «подогревает» верхний и приводит к расширению фронта волны в верхнем слое.

Аналогичные выводы можно сделать и из анализа кадров видеосъемки, проведенных для однослойного образца NiAl, двухслойного, в нижнем слое которого нет смеси $PbO_2 + B$ и с ней (Таблица 1).

Эксперименты по изучению теплового взрыва в этой смеси показало, что температура инициирования составляет 260–400 °С. Таким образом, тепловыделение в нижнем слое начинается на некотором расстоянии перед фронтом волны горения в верхнем. Это приводит не только к расширению зоны реакции, но и к увеличению скорости фронта.

Таблица 1. Ширина фронта и скорость распространения одно и двухслойных образцов, полученных с помощью видеосъемки

Система	H , мм	V , мм/с
NiAl	6.0	5.3
NiAl/Стекло + Al_2O_3	25.2	4.9
NiAl/Стекло + $Al_2O_3 + PbO_2 + B$	32.5	9.2

Таким образом, изменяя соотношение толщин слоев и содержание смеси $PbO_2 + B$ в нижнем слое, можно получить двухслойные покрытия, пригодные для использования в плоских электронагревателях.

4. Заключение

Изучено влияние соотношения толщин слоев и состава смеси нижнего слоя на скорость распространения и косвенно на температуру фронта. Обнаружен эффект расширения волны экзотермического процесса и увеличение его скорости при добавлении смеси $PbO_2 + B$ в нижний слой. Установлены оптимальные соотношения толщин слоев и состава порошковой смеси слоев. Добавление смеси $PbO_2 + B$ в нижний слой позволяет снизить толщину слоя NiAl и обеспечить формирование однородного диэлектрического покрытия. Показана возможность получения двухслойного электропроводящего и диэлектрического покрытия методом СВС, пригодного для создания плоских электронагревателей.

5. Литература

- [1] Shulpekov A.M., Gabbasov R.M., *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1115**, 042061, 2018; doi: 10.1088/1742-6596/1115/4/042061
- [2] Shulpekov A.M., Gabbasov R.V., Lepakova O.K., *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1709**, 012022, 2020; doi: 10.1088/1742-6596/1709/1/012022
- [3] Merzhanov A.G., *Doklady Phys. Chem.*, **434**, 2, 159, 2010; doi:10.1134/S0012501610100015
- [4] Gabbasov R.M., Kitler V.D., Prokof'ev V.G., Shul'pekov A.M., *Powder Metallurgy and Functional Coatings (In Russ.)*, **4**, 20, 2021; doi: 10.17073/1997-308X-2021-4-20-29
- [5] Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., *Докл. акад. наук*, **487**, 1, 45, 2019; doi: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652487145-48>
- [6] Прокофьев В.Г., Смоляков В.К., *Физика горения и взрыва*, **52**, 1, 70, 2016; doi: 10.15372/FGV20160108
- [7] Прокофьев В.Г., Лапшин О.В., Смоляков В.К., *Вестник Томского государственного университета Математика и механика*, **52**, 102, 2018; doi: 10.17223/19988621/52/1