

**А.П. АМОСОВ
И.П. БОРОВИНСКАЯ
А.Г. МЕРЖАНОВ**

**ПОРОШКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ**

Под научной редакцией
академика РАН, д-ра техн. наук, проф. *В.Н. Анциферова*

*Допущено Учебно–методическим объединением по образованию
в области металлургии
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Металлургия»*



Москва
2007

Рецензенты:

Кафедра **"Порошковая металлургия и функциональные покрытия"**

Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета);

д-р техн. наук, профессор **И.А. Дроздов**, Самарский государственный аэрокосмический ун-т.

Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.

Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение–1, 2007.

Учебное пособие посвящено новому технологическому процессу получения материалов, основанному на самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) твердых химических соединений (карбидов, нитридов, боридов, оксидов и др.) при проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения. Главный принцип **"не греть исходные порошки, а сжигать их"**, отличающий технологию СВС от технологии традиционной порошковой металлургии, обеспечил большие преимущества и оказался очень плодотворным: создано около 100 разновидностей технологии СВС, позволивших синтезировать свыше 1000 веществ и материалов, в том числе и наноматериалов, наносить покрытия, сваривать детали.

В пособии рассматривается теория процессов СВС: химические реакции, термодинамика, закономерности и механизмы горения и образования продуктов СВС. Детально излагаются конкретные технологии СВС шести типов: реакторной порошковой, спекания, силового компактирования, литья и наплавки, сварки, газотранспортных покрытий. Приводится оборудование, как специализированное, в котором происходит процесс СВС, так и вспомогательное. Описываются свойства СВС–материалов: порошков; пористых, спеченных керамических, компактированных твердосплавных, литых; наплавов и покрытий. Приводится 28 видов продукции СВС, нашедшей уже использование в производстве или рекламируемой для такого использования. Рассматриваются вопросы обеспечения СВС–производства: техника безопасности, технический контроль, химический анализ продукции, стандартизация и экономическая эффективность.

Учебное пособие рассчитано на студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 150100 (651300) – Металлургия, а также на широкий круг специалистов: исследователей, инженеров и производственников в области порошковой металлургии, технической керамики, огнеупоров, ферросплавов и лигатур, композиционных материалов, наплавов и покрытий, сварки, материалов для электротехники и электроники, химической промышленности.

Табл. 100. Ил. 142. Библиогр.: 19 назв.

© А.П. Амосов,
И.П. Боровинская,
А.Г. Мержанов, 2007

ISBN 978-5-94275-360-3

© Машиностроение–1, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие научного редактора	8
Введение в самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	11
Глава 1. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ СВС	17
1.1. Реакции и продукты СВС	17
1.1.1. Реакции СВС	17
1.1.1.1. СВС из элементов	17
1.1.1.2. Химические соединения в качестве реагентов	20
1.1.2. Продукты СВС	24
1.2. Температура процессов СВС и термодинамические расчеты	26
1.2.1. Теплота и температура горения	26
1.2.2. Термодинамика горения	27
1.2.2.1. Учет фазовых переходов	28
1.2.2.2. Учет диссоциации продуктов горения	30
1.2.2.3. Расчет состава продуктов горения	32
1.3. Закономерности горения СВС-систем	35
1.3.1. Методика исследования	35
1.3.2. Зажигание СВС-систем	37
1.3.3. Закономерности стационарного распространения горения	38
1.3.4. Режимы нестационарного горения	40
1.3.5. Структура волны горения	41
1.4. Механизм процессов СВС	47
1.4.1. Классификация процессов СВС	47
1.4.2. Идеальный твердофазный СВС	49
1.4.3. Реальный твердофазный СВС	55
1.4.4. СВС с промежуточным расплавленным слоем	57
1.4.5. Жидкофазный СВС	62
1.4.6. Фильтрационный СВС	66
1.4.7. Образование фаз и структура продуктов	74
1.4.7.1. Макроструктура продуктов СВС	74
1.4.7.2. Формирование микроструктуры	77
1.4.7.3. Формирование кристаллической структуры	83
1.5. СВС в режиме теплового взрыва	84
1.5.1. Закономерности теплового взрыва	85
1.5.2. Синтез при тепловом взрыве	91

Глава 2. ТИПЫ И РАЗНОВИДНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ СВС	96
2.1. Технологические типы СВС	96
2.2. СВС-технология порошков	98
2.2.1. Технология получения карбида титана из элементов	100
2.2.1.1. Приготовление исходной шихты	100
2.2.1.2. Проведение синтеза	102
2.2.1.3. Влияние характеристик исходных порошков	103
2.2.1.4. Влияние технологических условий сжигания	107
2.2.1.5. Оптимальные условия синтеза карбида титана	111
2.2.1.6. Переработка продукта синтеза в порошок	112
2.2.2. Технология получения других тугоплавких соединений из элементов	112
2.2.2.1. Карбиды, бориды, силициды	113
2.2.2.2. Халькогениды	113
2.2.2.3. Нитриды	114
2.2.2.4. Гидриды	115
2.2.2.5. Сложные соединения	116
2.2.3. Технология с магниетермическим восстановлением из оксидов	117
2.2.4. Фильтрационная технология	119
2.2.5. Азидная технология	123
2.2.6. Технология порошков сложных оксидов	126
2.2.6.1. СВС из смеси простых оксидов	127
2.2.6.2. СВС из смеси оксидов с металлами	129
2.2.6.3. СВС с участием газообразного кислорода	131
2.2.7. Технология порошков интерметаллидов	141
2.2.8. Технология субмикронных и наноразмерных порошков	147
2.3. СВС-спекание	161
2.3.1. Технология пористых изделий	162
2.3.2. Технология огнеупорных материалов	170
2.3.3. Газостатическая технология керамических изделий	174
2.4. Силовое СВС-компактирование	183
2.4.1. Закономерности процесса СВС-компактирования	185
2.4.1.1. Схема СВС – прессования	185
2.4.1.2. Уплотнение синтезируемого материала	187
2.4.1.3. Теплообмен при СВС – прессовании	194
2.4.1.4. Влияние сыпучей оболочки	196
2.4.2. Технология СВС – прессования	199

2.4.3. Технология СВС – экструзии	203
2.5. СВС – металлургия	209
2.5.1. Закономерности процесса жидкофазного СВС	210
2.5.2. Технология литых материалов	215
2.5.3. Технология СВС-наплавки	218
2.5.4. Центробежная СВС-технология	220
2.6. СВС-сварка	221
2.6.1. Закономерности процесса СВС-сварки	223
2.6.2. Технология СВС-сварки	226
2.7. Газотранспортная СВС-технология	231
2.7.1. Закономерности процесса газотранспортного СВС	231
2.7.2. Технология газотранспортных СВС-покрытий	238
Глава 3. ОБОРУДОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СВС	243
3.1. Универсальный СВС-реактор	244
3.2. Температуры и напряжения в реакторе СВС	248
3.3. Полупромышленная СВС-установка получения карбида титана	256
3.4. Реакторы фильтрационной технологии СВС	258
3.5. Реакторы азидной технологии СВС	260
3.6. Реактор СВС сложных оксидов	267
3.7. Формы для открытого СВС-спекания	268
3.8. СВС-газостат	271
3.9. Установки СВС-прессования	273
3.10. Центробежные СВС-установки	278
3.11. Вспомогательное оборудование	281
3.11.1. Сушилки	282
3.11.2. Смесители	283
3.11.3. Пресс-форма для брикетирования шихты	286
3.11.4. Дробильно-размольное оборудование	287
3.11.5. Классифицирующее оборудование	291
3.12. Технологические линии и участки СВС	294
Глава 4. МАТЕРИАЛЫ СВС, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	302
4.1. СВС-порошки	303
4.2. Пористые материалы и изделия	316
4.3. Спеченные керамические материалы и изделия	321
4.3.1. Оксидные огнеупоры	322
4.3.2. Газостатная нитридная керамика	323
4.3.3. Алмазосодержащая интерметаллидная керамика	328

4.4. Компактированные твердосплавные материалы и изделия	329
4.4.1. Однородные твердые сплавы группы СТИМ	330
4.4.2. Функционально-градиентные СВС-материалы	338
4.4.3. Электроды получаемые методом СВС-экструзии	342
4.5. Литые материалы, изделия и наплавки	354
4.5.1. Слитки тугоплавких неорганических материалов и порошки из них	354
4.5.2. Литые СВС-изделия	351
4.5.3. Покрытия, полученные СВС-наплавкой	355
4.6. Газотранспортные СВС-покрытия	358
Глава 5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ СВС	360
5.1. Абразивные пасты на основе порошка TiC	363
5.2. Абразивный порошок TiC марки СВС-ФГ	367
5.3. Порошки нитридов кремния и алюминия	368
5.4. Борсодержащие порошки	369
5.5. Порошки сегнетоэлектриков	370
5.6. Порошки ферритов	371
5.7. Порошки высокотемпературных сверхпроводников	373
5.8. Порошки твердых смазок	374
5.9. Порошки гидридов	375
5.10. Азотированные ферросплавы (слитки, порошки)	376
5.11. Нитрид хрома	379
5.12. Сплавы с памятью формы	380
5.13. Порошки интерметаллидов для нанесения защитных покрытий	381
5.14. Порошки литых тугоплавких соединений для защитных покрытий	382
5.15. Высокотемпературные электронагреватели из порошка MoSi ₂	382
5.16. Керамические и интерметаллидные фильтры	383
5.17. Оксидные огнеупорные материалы	388
5.18. Изделия из термостойкой нитридной керамики	391
5.19. Инструменты из безвольфрамовых твердых сплавов марки СТИМ	395
5.20. Ударопрочные градиентные твердосплавные пластины СИГМА	397
5.21. Мишени для магнетронного и ионно-плазменного напыления	398
5.22. Электроды для электроискрового легирования	399
5.23. Электроды для наплавки и сварки	401

5.24. Литые металлические трубы с корундовой футеровкой и керметные	401
5.25. Газотранспортные износостойкие покрытия	402
5.26. Катализаторы	403
5.27. Лигатуры для алюминиевых сплавов	404
5.28. Сварочные стержни	406
Глава 6. ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СВС	407
6.1. Техника безопасности в СВС-производстве	407
6.2. Технический контроль в СВС-производстве	413
6.3. Особенности химического анализа СВС-материалов	418
6.3.1. Разложение СВС-материалов	419
6.3.2. Определение содержания металлических составляющих СВС-соединений	421
6.3.3. Определение общего содержания неметаллических составляющих	423
6.3.4. Определение несвязанных («свободных») элементов	425
6.4. Стандартизация разработок СВС	427
6.4.1. Стандартизация процессов и продукции СВС	428
6.4.1.1. Технический регламент	429
6.4.1.2. Технические условия	431
6.4.1.3. Методики испытания продукции	433
6.4.1.4. Технические требования к оборудованию	436
6.4.1.5. Типовые технологические процессы	437
6.4.2. Разработка справочной литературы и базы данных по СВС	439
6.4.3. Оценка технического уровня и эффективности продукции СВС	444
6.4.4. Сертификация продукции СВС	445
6.5. Экономическая эффективность материалов и технологий СВС	448
Заключение	458
Рекомендуемая литература	467
Разработчики технологии СВС в России	469

ПРЕДИСЛОВИЕ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

В 2007 году исполняется 40 лет замечательному технологическому процессу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) твердых веществ и материалов. Этот процесс основан на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения, где целевым продуктом горения являются твердые химические соединения (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и т.п.) и материалы на их основе. Основными реагентами в процессах СВС являются порошки металлов и неметаллов, а конечным продуктом в подавляющем большинстве случаев – порошковый материал, т.е. или собственно порошок, или спеченный из порошка материал, поэтому технологию на основе процесса СВС можно назвать порошковой технологией СВС.

Главный принцип "не греть порошки, а сжигать их", отличающий технологию СВС от технологии традиционной порошковой металлургии, обеспечил большие преимущества и оказался очень плодотворным. В технологии СВС отсутствуют затраты электроэнергии для нагрева до высоких температур (работает тепло, выделяемое реакцией горения), используется простое малогабаритное оборудование, реализуются большие скорости процесса и др. К настоящему времени создано около 100 конкретных разновидностей технологии СВС, позволивших синтезировать свыше тысячи веществ и материалов, наносить покрытия, сваривать детали. Материалы и технологии СВС имеют самое широкое применение: в машиностроении (абразивные, лезвийные и штамповые инструменты, высокотемпературные и износостойкие детали), металлургии (огнеупоры, наплавки, электроды, ферросплавы, металлопроводы), электротехнике и электронике (ферриты, сегнетоэлектрики, изоляторы, нагревательные элементы, высокотемпературные сверхпроводники), химической промышленности (катализаторы), медицине (эндопротезы из сплавов с памятью формы). Оказалось, что процесс СВС является весьма перспективным и для получения наноматериалов: наноразмерных порошков, волокон и пленок, а также наноструктурных компактных материалов, что приобретает особое значение в наше время, которое называют временем начала третьей научно-технической революции – индустрии наносистем. Технология СВС может внести важный вклад в решение проблемы наноматериалов.

СВС как способ синтеза тугоплавких соединений был изобретен в 1967 году российскими учеными академиком Мержановым А.Г. и профессорами Боровинской И.П. и Шкиро В.М. в академгородке Черноголовка под Москвой при изучении безгазового горения смесей порошков металлов и неметаллов. Технологические достоинства способа СВС были достаточно быстро оценены и получили государственную поддержку в СССР. Были установлены хорошие контакты с про-

мышленностью, организован целый ряд СВС-производств. Однако распад СССР помешал реализации больших планов по промышленному освоению материалов и технологий СВС в различных отраслях народного хозяйства. Важная задача специалистов по порошковым и композиционным материалам и покрытиям – наверстать упущенное в условиях подъема промышленности России.

Высоко оценивается перспективность и эффективность технологии СВС и за рубежом. В настоящее время работы по исследованию процесса СВС ведутся почти в 50 странах, в ряде стран уже действуют СВС-производства. Но необходимо отметить, что при этом за рубежом признается пионерская и лидирующая роль России в развитии и освоении технологии СВС. Изобретение СВС – одно из немногих российских изобретений, получивших мировое признание.

Для реализации больших потенциальных возможностей инновационной технологии СВС необходимо сделать доступной широкому кругу специалистов информацию по многим отработанным технологическим процессам СВС, привлечь к СВС как можно больше людей, как исследователей, так и особенно производителей. Пусть пробуют внедрить то, что уже наработано. Это может значительно способствовать промышленному освоению порошковой технологии СВС, ее дальнейшему развитию.

В 1999 году было издано первое в истории СВС учебное пособие "Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза" (авторы – Е.А. Левашев, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. Москва: ЗАО "Издательство БИНОМ", 1999, 176 с.). Но оно было предназначено, в первую очередь, для исследователей процесса СВС, а не технологов, так как технология, оборудование и применение материалов СВС в нем были представлены весьма схематично.

Целью же настоящего учебного пособия является как можно более детальное описание технологических процессов СВС, применяемого оборудования, промышленного использования материалов и технологий СВС. Оно предназначено, в первую очередь, для технологов в области порошковых и композиционных материалов и покрытий, для организации производства таких материалов. Но для понимания сути процессов, лежащих в основе технологии СВС и определяющих как параметры технологического процесса, так и свойства получаемого материала или изделия, необходимо знать теорию процессов СВС, чему и посвящена первая глава пособия. В ней рассматриваются химические реакции между реагентами, образующиеся продукты СВС, термодинамические расчеты температуры и состава продуктов горения, закономерности горения, механизмы протекания процессов СВС, образования фаз и продуктов СВС. Вторая глава является центральной по значению и объему, и в ней детально излагаются конкретные технологии СВС

шести типов: реакторной порошковой, спекания, силового компактирования, литья и наплавки, сварки, газотранспортных покрытий. В третьей главе приводится описание оборудования, как специализированного, в котором происходит процесс СВС (реакторы, газостаты, прессы, литейные установки), так и вспомогательного (сушилки, измельчители, классификаторы, смесители и т.п.). Описываются также технологические линии и производственные участки СВС. В четвертой главе излагаются свойства самых разнообразных материалов, получаемых по технологии СВС: порошков; пористых, спеченных керамических, компактированных твердосплавных, литых; наплавов и покрытий. Наиболее интересной для производителей будет глава 5, посвященная промышленному применению материалов и технологий СВС. Здесь описывается 28 видов продукции СВС, нашедшей уже использование в производстве или рекламируемой для такого использования. В шестой главе рассматриваются такие вопросы обеспечения СВС-производства как техника безопасности, технический контроль, химический анализ продукции, стандартизация и экономическая эффективность. В конце книги приводятся адреса и телефоны основных разработчиков технологии СВС в России.

Авторы и научный редактор настоящего учебного пособия надеются, что оно доступно и подробно излагает многое в порошковой технологии СВС, чем привлечет к ее изучению, исследованию и промышленному освоению широкий круг студентов, исследователей, инженеров и производителей, и поможет в подготовке кадров по этой новой перспективной технологии российского происхождения.

Следует отметить, что основу настоящего учебного пособия составляют результаты, полученные в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка Московской области) и содержащиеся в обзорных статьях и книгах научного руководителя института академика Мержанова А.Г. и зав. лабораторией химии и технологии СВС профессора Боровинской И.П., в других публикациях ведущих сотрудников института, а также в технологической документации, справочниках и рекламных проспектах этого института.

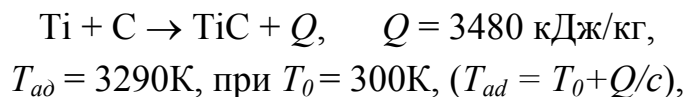
При написании пособия был так же использован опыт преподавания по специализации СВС специальности 150108 (110800) «Порошковая металлургия, композиционные материалы, покрытия», накопленный на кафедре «Металловедение и порошковая металлургия» (зав. кафедрой – Амосов А.П.) Самарского государственного технического университета.

Научный редактор академик РАН, д.т.н., профессор В.Н. Анциферов.

ВВЕДЕНИЕ В САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ (СВС)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – новый технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения. Проще говоря, СВС – синтез материалов горением. Для организации такого процесса горения твердые реагенты практически всегда приходится использовать в виде порошков. Однако здесь горение является не обычной реакцией окисления порошкообразных веществ кислородом с образованием соответствующих газообразных оксидов, а сильноэкзотермической реакцией взаимодействия порошкообразных реагентов между собой или порошкообразных реагентов с жидкими или газообразными реагентами, например, сжиженным или газообразным азотом, с образованием твердых химических соединений. Чаще всего это тугоплавкие неорганические соединения (карбиды, нитриды, бориды и т.п.), которые не разлагаются при горении, и материалы на их основе.

Типичной реакцией СВС является реакция синтеза карбида титана:



где Q – тепловой эффект реакции, T_{ad} – температура продукта реакции в адиабатических условиях, T_0 – начальная температура реагентов, c – теплоемкость продукта.

Для осуществления этой реакции готовят смесь порошков титана и углерода (сажи), которую зажигают (инициируют) раскаленной вольфрамовой спиралью. В месте зажигания под действием высокой температуры спирали начинается (инициируется) реакция взаимодействия между порошком титана и сажей с образованием карбида титана. При этом выделяется большое количество тепла (3480 кДж/кг), которое дает высокую температуру продукта (3290K). Раскаленный продукт прогревает и зажигает соседний слой смеси порошка, в котором в свою очередь проходит реакция синтеза карбида титана с выделением большого количества тепла. Этот разогретый слой зажигает следующий слой и т.д. Теперь уже раскаленная спираль не нужна. По исходной смеси порошков начинает самораспространяться реакция синтеза карбида титана в виде ярко светящейся волны горения. За волной (фронтом) горения остается раскаленный продукт TiC, который

постепенно остывает. После остывания мы получаем спеченную массу карбида титана. Схема процесса представлена на рис. 0.1.

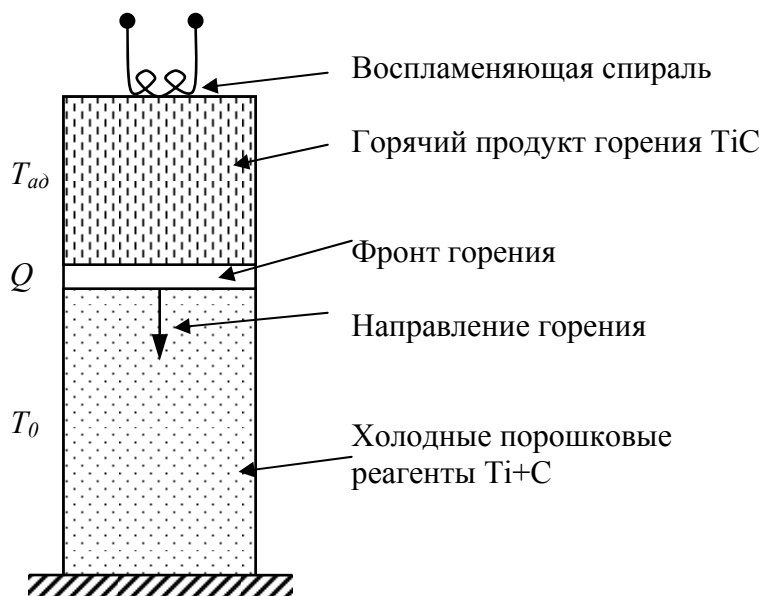
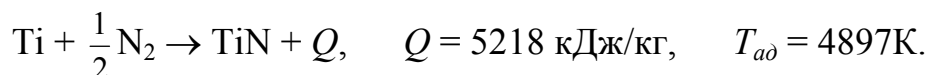


Рис. 0.1. Схема процесса СВС карбида титана

Другой типичной реакцией СВС, но уже с участием газообразного реагента, является реакция синтеза нитрида титана при сжигании порошка титана в атмосфере газообразного азота:



Здесь порошок титана засыпают в реактор СВС, представляющий собой цилиндрический толстостенный сосуд (рис. 0.2.). Этот сосуд закрывают герметично крышкой, вакуумируют и заполняют газообразным азотом под повышенным давлением. Затем раскаленной спиралью нагревают локальный участок порошка титана и инициируют реакцию синтеза нитрида титана, при которой газообразный азот поглощается порошком. Эта реакция является также сильно экзотермической и в форме волны горения начинает самораспространяться по всей массе порошка титана. После прохождения волны синтеза и остывания продукта, мы открываем крышку реактора и достаем из него спеченную массу продукта – нитрида титана.

Отметим, что синтез карбида титана, представленный схематически на рис. 0.1, также ведут в реакторе СВС подобно синтезу нитрида титана, представленному на рис. 0.2.

Из курса процессов порошковой металлургии известно, что неорганические тугоплавкие соединения TiC и TiN можно получать по технологии порошковой металлургии. По этой технологии исходные порошки не сжигают, а нагревают до высоких температур и выдерживают длительное время при таких температурах. Например, при синтезе карбида титана порошки нагревают до $1370 - 1450K$ и выдерживают 2,5 часа. При синтезе нитрида титана параметры процесса составляют $1370 - 1470K$ и 1 – 2 часа. Синтез ведут в сложных и громоздких нагревательных устройствах: печах и реакторах. На длительный высокотемпературный нагрев реакционной массы потребляется много энергии от внешних источников.

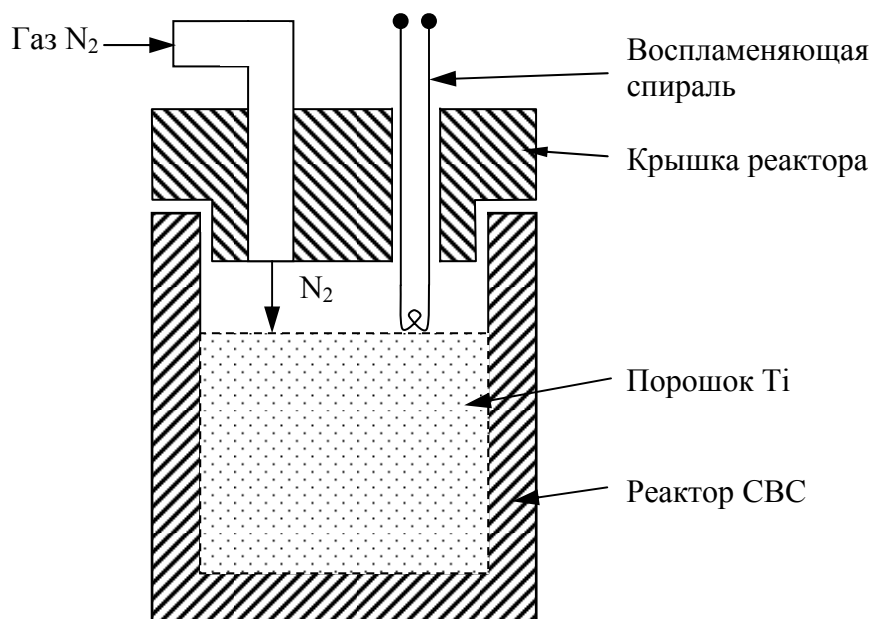


Рис. 0.2. Схема организации процесса СВС нитрида титана в реакторе

Из сопоставления процессов получения тугоплавких соединений TiC и TiN методом СВС и методом порошковой металлургии очевидны преимущества метода СВС.

Во-первых, это низкое энергопотребление. Немного энергии нужно в методе СВС для нагрева воспламенительной спирали и зажигания исходного порошка. Далее процесс синтеза идет за счет собственного внутреннего тепловыделения в результате сильноэкзотермической реакции синтеза, т.е. за счет саморазогрева. Энергия здесь не потребляется извне, а наоборот выделяется внутри. Так что потом, после синтеза, ее приходится отводить вовне, охлаждая раскаленные продукты синтеза.

Во-вторых, для метода СВС характерно простое и малогабаритное оборудование. Для реализации процесса СВС нет необходимости в длительном высоко-

температурном внешнем нагреве, в громоздких печах с системами нагрева, теплозащиты и терморегуляции. Саморазогрев порошка при СВС позволяет проводить процесс в простых малогабаритных реакторах, а не в печах.

В-третьих, методу СВС присуща высокая производительность. В результате саморазогрева при горении достигаются очень высокие температуры, значительно превышающие температуры нагрева в процессах порошковой металлургии, поэтому скорость реакции синтеза значительно выше. По исходной массе порошка бежит волна синтеза в виде волны горения со скоростью от нескольких мм/с до десятка см/с. Длительность синтеза занимает в реакторе СВС времена от нескольких секунд до нескольких минут, в то время как при печном синтезе эти времена составляют от нескольких десятков минут до нескольких часов.

В-четвертых, метод СВС отличается высокой чистотой продуктов и экологической безопасностью. Это также связано с очень высокими температурами синтеза по сравнению с печным синтезом. При таких высоких температурах вредные примеси разлагаются и испаряются из продукта, обеспечивая его повышенную чистоту и экологическую безопасность процесса СВС.

В-пятых, метод СВС дает широкую гамму материалов: порошки, пористые материалы, беспористые компактные, литые, композиционные, наплавки и покрытия.

Это достигается изменением состава исходных порошков и условий их сжигания. Изменяя их, в первую очередь, температуру горения и давление, мы можем получить самые разные продукты синтеза в самом разном виде. В результате метод СВС обладает большой гибкостью, позволяя получать практически на одном и том же оборудовании самую разнообразную продукцию.

В-шестых, продукты СВС находят практическое применение во многих отраслях промышленности:

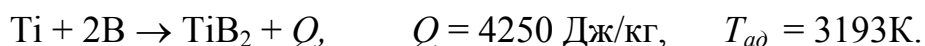
- машиностроение: абразивы, твердые сплавы, инструментальные материалы;
- металлургия: огнеупоры, ферросплавы;
- электротехника и электроника: нагревательные элементы, ферриты, сверхпроводники, высокотеплопроводные керамики и клеи – герметики, электропроводные твердые смазки;
- химическая промышленность: катализаторы;
- медицина: материалы с памятью формы и т.д.

Главный недостаток СВС – требование высокой экзотермичности реакции взаимодействия исходных порошковых реагентов, чтобы реакция синтеза продуктов прошла в виде явления горения, чтобы исходный порошок можно было поджечь.

Однако достоинства процесса СВС значительно перевешивают его недостатки, и этот новый перспективный процесс привлекает большое внимание как ученых, так и производителей.

Необычные условия СВС, характеризующиеся высокими температурами в конденсированной фазе (до 5000К), кратковременностью (1секунда и менее), высокой скоростью внутреннего саморазогрева (до 1 млн К/с), резкими градиентами температур и др., обеспечивают получение новых материалов, часто с новыми свойствами, отличающихся от аналогичных материалов, полученных другими способами. К настоящему времени методом СВС синтезировано более тысячи веществ и материалов, создан ряд производств на его основе.

СВС как новый способ синтеза тугоплавких соединений [1] был изобретен, когда для моделирования безгазового горения, при котором исходные твердые реагенты полностью превращаются в твердые продукты, была выбрана смесь порошков титана и бора. При поджигании этой смеси была реализована в форме горения высокоэкзотермическая реакция:



В первых же экспериментах исследователи обратили внимание на продукт горения TiB_2 – он сохранял первоначальную форму образца исходной смеси, был подплавленным и очень твердым, резал стекло. Исследователи поняли, что имеют дело с синтезом в волне горения ценного тугоплавкого продукта и назвали процесс "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез" или сокращенно, СВС.

В дальнейшем методом СВС стали получать не только тугоплавкие неорганические соединения (карбиды, бориды, интерметаллиды, нитриды и т.п.), но и неорганические соединения с более низкой термической стабильностью (халькогениды, гидриды, фосфиды и т.п.), и даже органические соединения. В качестве исходных реагентов стали использовать не только порошки элементов (Ti, C, B и т.п.), но и некоторых соединений (оксидов, гидридов, углеводородов и т.п.). В результате понятие СВС расширилось и под ним стал пониматься самоподдерживающийся процесс типа горения, приводящий к образованию ценных в практическом отношении твердых продуктов (материалов). Можно сказать, что СВС – это пограничная область между теорией горения и материаловедением.

Поскольку порошки металлов и неметаллов являются основными реагентами практически во всех процессах СВС, а конечным продуктом в подавляющем большинстве случаев является порошковый материал, т.е. или собственно порошок, или спеченный из порошка материал, то технологии на основе процесса СВС

можно называть порошковыми технологиями СВС, а получаемые материалы – порошковыми материалами СВС.

При первоначальном знакомстве с СВС часто возникает ошибочное представление, что с помощью СВС легко получить желаемый результат, например, материал – достаточно сделать смесь необходимых реагентов и поджечь. Но при таком подходе трудно надеяться на получение желаемого продукта, причем высокого качества, так как процесс СВС является очень сложным физико–химическим процессом и его протекание зависит от многих факторов: теплового эффекта реакции, состава и структуры исходной смеси порошков, размера их частиц, плотности, размера и температуры образцов, состава и давления окружающего газа и др. Чтобы получить желаемый продукт высокого качества, необходимо глубоко знать процесс СВС и уметь управлять им. Для этого необходимо знать теорию процессов СВС, понимать механизм их протекания, влияние различных параметров. Необходимо уметь подбирать оптимальные технологические режимы, использовать приемы регулирования скорости, температуры и полноты горения, а также состава и структуры продуктов горения. Необходимо знать и правильно выбирать оборудование для реализации процесса СВС. Мы должны знать виды и особенности материалов, получаемых методом СВС, уметь правильно определять их свойства, аттестовывать конечные СВС – продукты. Наконец, мы должны правильно оценить техническую и экономическую эффективность конкретной технологии СВС, чтобы принять правильное решение о создании производства на основе этой технологии СВС, которое было бы рентабельным в условиях рыночной экономики.

Таким образом, для реализации несомненных достоинств передовой технологии получения материалов методом СВС необходимы глубокие знания и высокая квалификация. Основы этих знаний приводятся в следующих главах настоящей книги.

Авторы благодарны сотрудникам кафедры "Металловедение и порошковая металлургия" Самарского государственного технического университета за техническую помощь при работе над пособием: В.Н. Федотовой – за компьютерный набор текста, И.О. Герасимову – за компьютерное изготовление рисунков, А.А. Ермошкину и Е.А. Борисенковой – за компьютерную верстку. Авторы также благодарят научного редактора д.т.н., профессора, академика РАН В.Н. Анциферова (Пермский государственный технический университет) и рецензентов книги: кафедру "Порошковая металлургия и функциональные покрытия" (зав. кафедрой д.т.н., профессор Е.А. Левашев) Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета); д.т.н., профессора И.А. Дроздова (Самарский государственный аэрокосмический университет).

Глава 1. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ СВС

1.1. РЕАКЦИИ И ПРОДУКТЫ СВС

1.1.1. РЕАКЦИИ СВС

В качестве реагирующих систем при СВС неорганических соединений, материалов и изделий используются смеси элементов или их соединений, в основном, в виде порошков, способных при взаимодействии выделять большое количество тепла.

1.1.1.1. СВС ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

СВС из элементов – самый обширный и изученный класс реакций СВС. Его можно подразделить на три подкласса по видам смесей элементов:

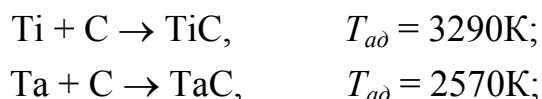
- 1) металлы с неметаллами;
- 2) металлы с металлами;
- 3) неметаллы с неметаллами.

Реакции синтеза из элементов относятся к категории бескислородного горения. В большинстве из них металл является горючим, а неметалл – окислителем. Однако в отличие от энергетического горения, при СВС такие элементы как углерод, бор, алюминий и даже водород играют роль окислителя, а не горючего.

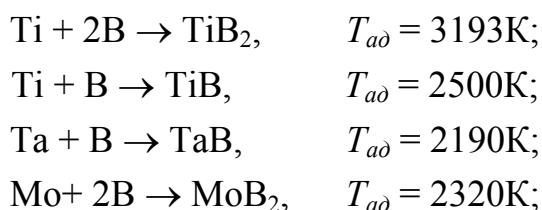
Металлы с неметаллами

Неметаллы в реакциях СВС могут быть твердыми, газообразными и жидкими. Реакционные смеси металлов с *твердыми* неметаллами готовятся в виде смесей порошков, которые затем сжигаются, реализуя реакцию СВС неорганических соединений разного класса:

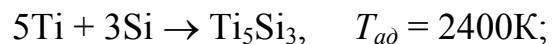
карбидов:



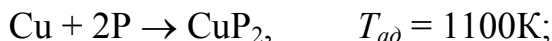
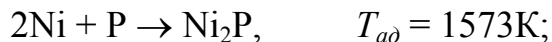
боридов:



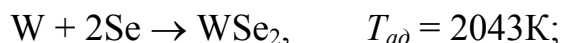
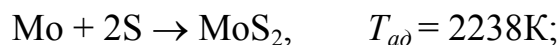
силицидов:



фосфидов:



халькогенидов (сульфидов и селенидов):



В случае *газообразных* неметаллов (N_2 , H_2) порошки металлов сжигают в атмосфере этих газов, создаваемой в реакторе СВС обычно с повышенным давлением. Газ поглощается во время синтеза порошком металла, и образуются следующие соединения:

нитриды:



гидриды:



Примером *жидкого* неметалла может быть сжиженный азот. В этом случае для проведения СВС используется криогенный вертикальный реактор в виде сосуда Дьюара с толстыми стенками. В реактор заливается жидкий азот, а затем опускается пористая таблетка спрессованного порошка металла, который необходимо проазотировать. Реактор завинчивается крышкой, через которую проходит вольфрамовая спираль, приводимая в соприкосновение с таблеткой металла. При подаче электрического тока спираль раскаляется и зажигает таблетку. Горение таблетки представляет собой сильно экзотермическую реакцию азотирования ме-

талла, как и при использовании газообразного азота. Жидкий азот при этом испаряется и создает большое давление в герметичном реакторе.

В общем виде рассмотренные реакции можно описать формулой:

$$\sum_{i=1}^m a_i Me_i + \sum_{j=1}^n b_j nonMe_j = Z + Q,$$

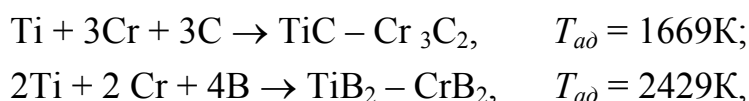
где Me_i – металл: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al и другие ;

$nonMe_j$ – неметалл: C, B, Si, P, S, Se, N₂, H₂;

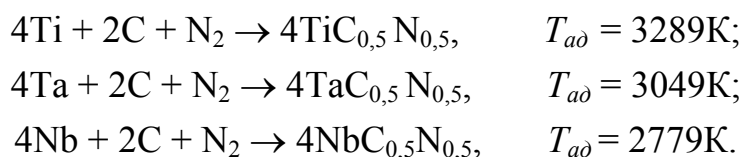
Z – неорганическое соединение: карбид, борид, силицид и т.п.;

Q – тепловой эффект реакции.

Кроме рассмотренных простых химических соединений, в реакциях СВС из элементов могут образовываться и более сложные продукты. Они получаются, когда исходные смеси реагентов берутся не из двух элементов, а из трех и более. К ним относятся, например, *бинарные* (двойные) карбиды и бориды металлов:



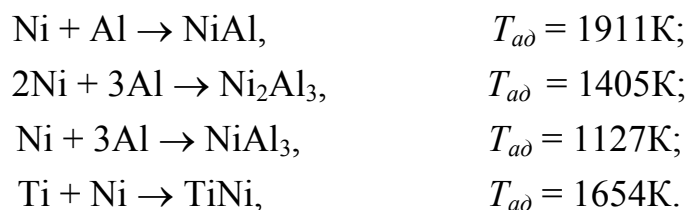
которые представляют собой твердые растворы одного соединения в другом. К сложным химическим соединениям принадлежат *карбонитриды*:



Эти соединения получают сжиганием в атмосфере азота смесей порошков металл–углерод. К настоящему времени методом СВС синтезировано большое число разнообразных сложных химических соединений, однофазных твердых растворов и гетерогенных многокомпонентных систем.

Металлы с металлами

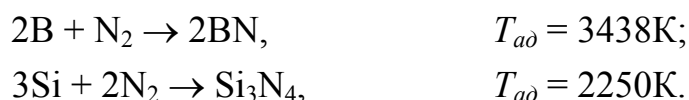
Здесь готовится смесь порошка одного металла с порошком другого металла. Эта смесь поджигается в реакторе СВС, и реализуется реакция синтеза такого класса тугоплавких соединений как *интерметаллиды* (алюминиды, никелиды и т.п.):



Как видно из приведенных реакций для никеля и алюминия, в зависимости от состава исходной смеси могут реализовываться различные реакции СВС и образовываться различные интерметаллиды. При этом адиабатическая температура синтеза тоже будет различной. Любопытно отметить, что в этих реакциях СВС алюминий играет роль окислителя.

Неметаллы с неметаллами

В этих реакциях СВС одни неметаллы играют роль горючих, а другие окислителей:



1.1.1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТОВ

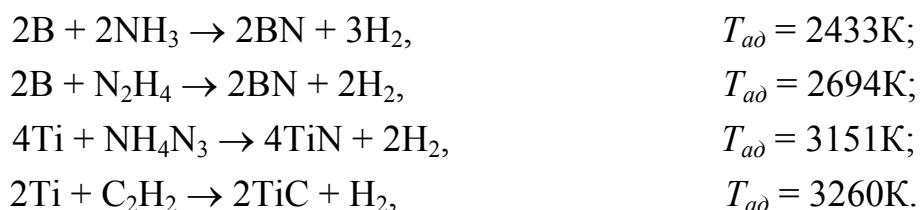
СВС с участием химических соединений в качестве реагентов – другой обширный класс реакций СВС. Его можно разбить на четыре подкласса:

- 1) химические соединения в качестве окислителей;
- 2) химические соединения в качестве горючих;
- 3) СВС с восстановительной стадией;
- 4) СВС оксидов из химических соединений.

Рассмотрим эти подклассы поочередно.

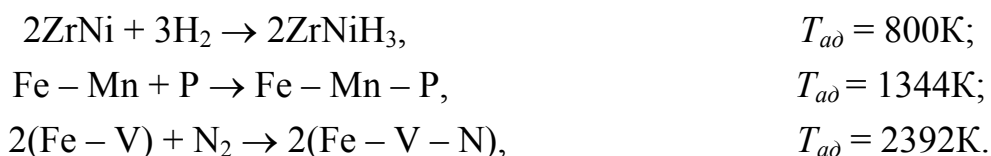
Химические соединения в качестве окислителей

Во многих процессах в качестве окислителей могут использоваться не сами элементы, а их соединения: аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 , азиды (NH_4N_3 , NaN_3 и др.), силаны $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, бораны $\text{B}_n\text{H}_{2n+2}$, углеводороды и полимеры C_nH_m . В реакциях СВС они, взаимодействуя с элементами – горючим, дают соответственно его нитриды, силициды, бориды и карбиды:



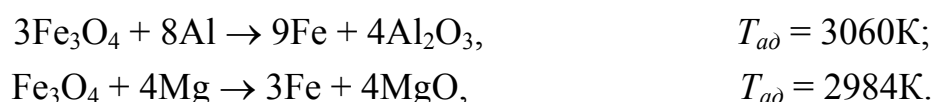
Химические соединения в качестве горючих

В других процессах СВС уже в качестве *горючих* могут использоваться не сами элементы, а их химические соединения, сплавы и твердые растворы:

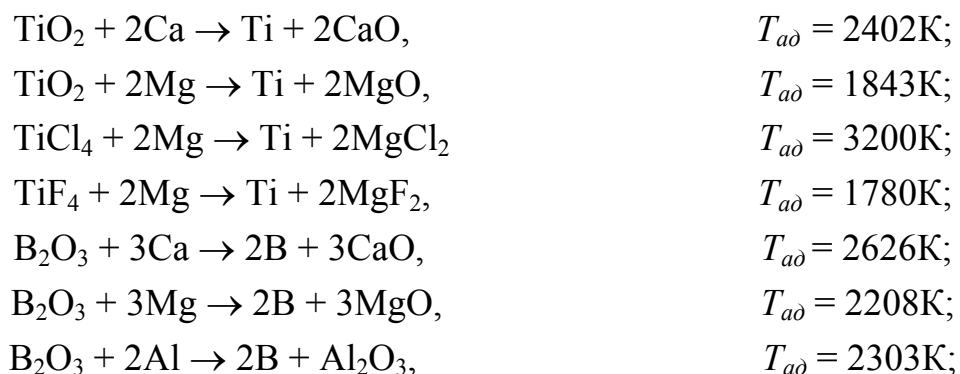


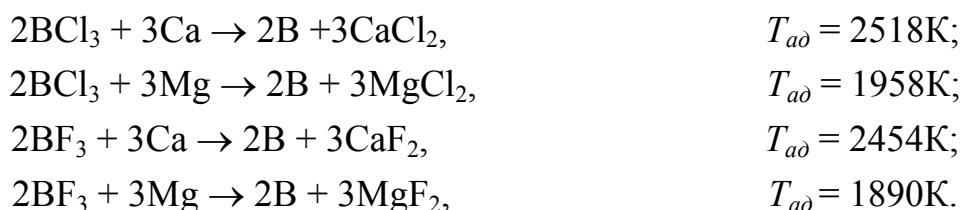
СВС с восстановительной стадией

Значителен подкласс реакций СВС, в которых в качестве как горючих, так и окислителей могут использоваться не сами элементы, а их оксиды или другие галогениды вместе с *металлом–восстановителем*. Это так называемые реакции *СВС с восстановительной стадией*. В них в качестве металла–восстановителя используются, главным образом, алюминий и магний. Прототипом таких реакций являются давно известные металлотермические реакции горения термитов, проводимые с целью получения расплавов металлов восстановлением из их оксидов:



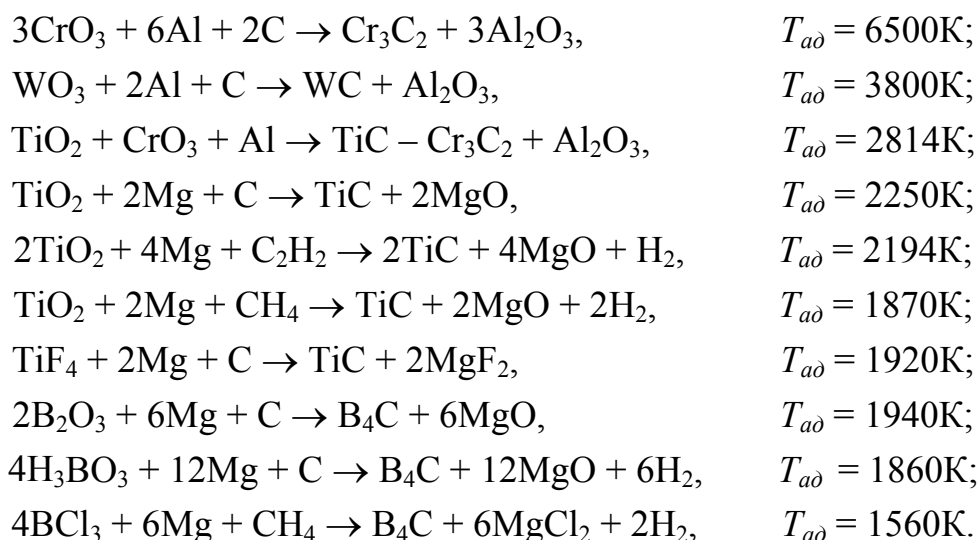
В настоящее время целый ряд реакций СВС связан также с восстановлением химических элементов при горении из соответствующих оксидов и галогенидов:



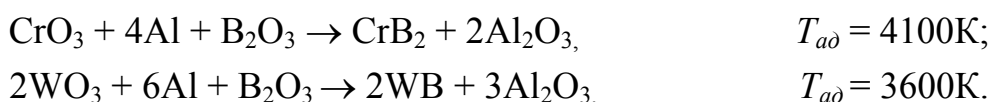


В большинстве же процессов СВС восстановительная (термитная) стадия дополняется стадией образования тугоплавких соединений восстановленных элементов (стадия собственно СВС):

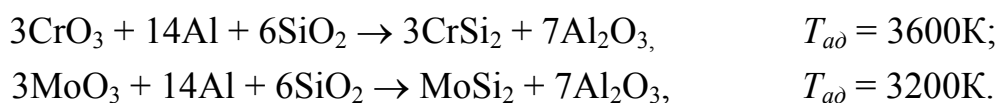
СВС карбидов:



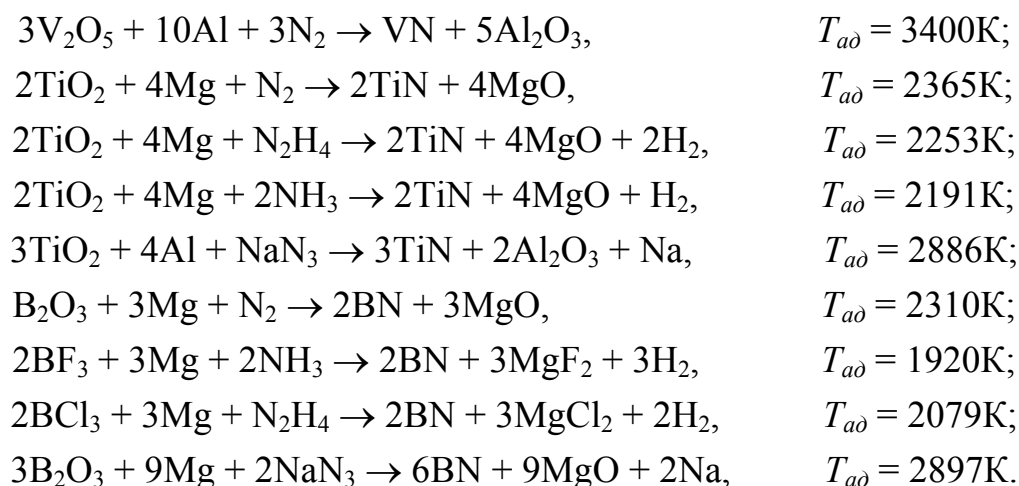
СВС боридов:



СВС силицидов:

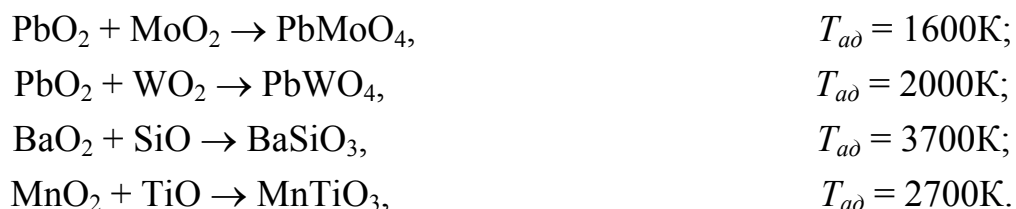


СВС нитридов:



СВС оксидов из химических соединений

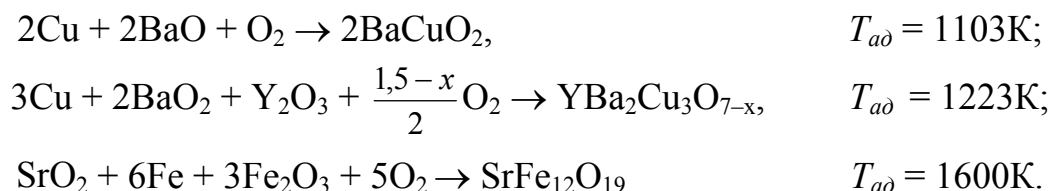
В первый период развития СВС подчеркивалось, что СВС представляет собой бескислородное горение, и *синтез оксидов* не включался в область СВС. Однако в 1977 году были проведены в режиме СВС первые реакции прямого синтеза *сложных оксидов* (молибдатов, вольфраматов, силикатов, титанатов и др.) из порошковых смесей простых оксидов:



Затем было реализовано множество других реакций СВС сложных оксидов путем сжигания исходных смесей порошков простых оксидов и металлов. При этом было осуществлено два типа реакций. Реакции первого типа – это реакции с участием порошков пероксидов, являющихся источниками активного кислорода, необходимого для горения исходной смеси. В качестве примера приведем реакцию получения ниобита лития с использованием пероксида лития Li_2O_2 :

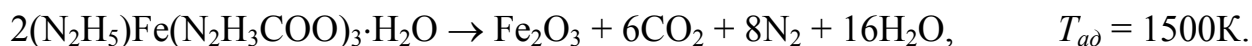


В реакциях второго типа кислорода в порошковых компонентах недостаточно для синтеза сложного оксида, поэтому здесь исходные смеси сжигаются в среде с газообразным кислородом, который участвует в реакции СВС. Покажем это на примере реакций образования купратов и ферритов:

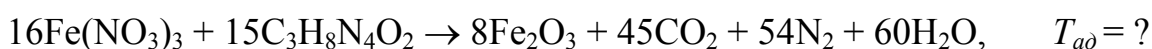


Последняя реакция синтеза сложного купрата иттрия – высокотемпературного оксидного сверхпроводника – отражает наибольший успех, достигнутый в СВС сложных оксидов. В СВС – реакциях образования сложных оксидов соотношение внутреннего (в твердых реагентах) и внешнего (газообразного) кислорода может быть самым различным.

Другой вид реакций получения сложных и простых СВС–оксидов реализуется при горении редокс – соединений и редокс – смесей. Редокс – соединения получаются из гидразина N_2H_4 и его производных и имеют сложную формулу. Горение происходит в результате термического разложения таких сложных соединений на порошкообразный оксид и газообразные продукты, например:



Аналогичный состав продуктов может быть и при горении одной из редокс – смесей:



1.1.2. ПРОДУКТЫ СВС

Перечисленные выше реакции СВС позволили синтезировать *сотни* самых разнообразных химических соединений, основные классы которых представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Наиболее распространенные химические соединения, синтезированные методом СВС

Класс соединений	Химические формулы конкретных соединений
Карбиды	TiC, ZrC, HfC, TaC, WC, Cr_3C_2 , Mo_2C , B_4C , SiC, NbC–TaC, TiC– Cr_3C_2 , TiC– Mo_2C , NbC.
Бориды	TiB, TiB ₂ , ZrB ₂ , NbB ₂ , TaB ₂ , CoB, HfB ₂ , V ₃ B ₂ , VB, VB ₂ , CrB, CrB ₂ , MoB, MoB ₂ , WB, W ₂ B, NiB, FeB, LaB, TiB ₂ – CrB ₂ .
Силициды	MoSi ₂ , MoSi, Ti ₅ Si ₃ , TiSi ₂ , ZrSi, ZrSi ₂ .
Фосфиды	AlP, CuP, NbP, Co ₂ P, FeP, MnP, CzP, TiP, Fe–Mo–P, Fe–Mn–Pb
Халькогениды	WS ₂ , WSe ₂ , WNbS ₂ , WnbSe ₂ , MoS ₂ , MoSe ₂ , MoNbS ₂ , MoNbSe ₂ , TaS ₂ , TaSe ₂ , NbS ₂ , NbSe ₂ , La ₂ S ₃ , LaTaS ₃ , LaIVbS ₃ .
Нитриды	TaN, TiN, ZrN, NbN ₂ , HfN, VN, AlN, BN, Si ₃ N ₄ , ScN, LaN.
Гидриды	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH _{1,3} , SeH ₂ , VN ₂ , VH ₃ , LaH ₂ , P ₂ H ₃ , NdH ₂ , MoH ₂ , TiZrH ₂ , ZrCoH ₃ , ZrCoH ₅ , ZrNiH ₅ , NiCoH ₃ .
Карбонитриды	NbC _x N _{1-x} , TaC _x N _{1-x} , TiC _x N _{1-x} , ZrC _x N _{1-x} , Nb _x Zr _{1-x} C _x N _{1-x} .
Интерметаллиды	NbAl, NbGe, TiNi, TiFe, TiCo, CuAl, TiAl, ZrAl, NiAl, VAl.

Оксиды	Титанаты (BaTiO_3 , PbTiO_3), цирконаты (BaZrO_3 , PbZrO_3), алюминаты (YAlO_3 , MgAl_2O_4), танталаты (LiTaO_3 , KTaO_3), ниобаты (LiNbO_3 , NaNbO_3), вольфраматы (BaWO_4 , PbWO_4), молибдаты (BaMoO_4 , SrMoO_4), висмутсодержащие сложные оксиды ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_{21}$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$), гранаты ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cd}_3\text{Ca}_5\text{O}_{12}$), ферриты ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, BiFeO_3 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), купраты (BaCuO_2 , BaCu_2O_2), высокотемпературная сверхпроводящая оксидная керамика ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$).
--------	--

Историческое развитие метода СВС как метода синтеза неорганических соединений представлено в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Типичные СВС – синтезы (хронологическая таблица)

Год	Химические превращения	
1967	смеси порошков металл–неметалл системы элемент – азот	→ бориды, карбиды, силициды → нитриды
1972	смеси порошков металлов	→ интерметаллиды
1975	системы металл – водород	→ гидриды
1976	многокомпонентные системы	→ материалы с заданным составом
1977	смеси порошков металлов с S, Se, P	→ халькогениды, фосфины
1979	смеси простых оксидов	→ сложные оксиды
1980	алюминотермические системы (СВС – вариант)	→ тугоплавкие соединения + оксид алюминия
1981	магниотермические системы (СВС – вариант)	→ тугоплавкие соединения + оксид магния
1983	системы металл–азид	→ нитриды
1988	системы металл–пероксид оксид–кислород	→ сложные оксиды

Сначала СВС возник как метод синтеза тугоплавких соединений: боридов, карбидов, силицидов и нитридов. Затем методом СВС стали получать не только тугоплавкие соединения, но и соединения с более низкой термической стабильностью: халькогениды, фосфины, гидриды. СВС стал расширенно трактоваться как метод синтеза неорганических соединений. Потом вместо элементов в исходных смесях стали использовать химические соединения, состав продуктов горения ус-

ложился, были синтезированы сложные оксиды. От синтеза отдельных химических соединений перешли к получению материалов заданной структуры с однородным и гетерогенным составом: пористых тел, компактной керамики, твердых сплавов, композитов, покрытий и т.п. Последними стали вестись работы по использованию СВС для прямого синтеза деталей и изделий определенной формы и размеров. Понятие СВС еще более расширили до метода получения неорганических материалов и изделий в режиме горения. Наконец, в связи с реализацией процесса СВС в органических системах для синтеза органических соединений понятие СВС стало трактоваться предельно широко как "самоподдерживающийся процесс типа горения, приводящий к образованию полезных продуктов (материалов)".

Подчеркнем, что в настоящей книге СВС рассматривается только как порошковая технология получения неорганических материалов в режиме горения.

1.2. ТЕМПЕРАТУРА ПРОЦЕССОВ СВС И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

1.2.1. ТЕПЛОТА И ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ

В процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза реализуются сильноэзотермические химические реакции взаимодействия реагентов, идущие с выделением большого количества тепла. Теплоты некоторых реакций СВС, измеренные с помощью калориметров сжигания, приведены в табл. 1.3. Как видно, значения теплот велики и изменяются от 600–900 кДж/кг для систем с низким тепловыделением ($T_a + B$, $T_a + C$) до 2900–4250 кДж/кг для систем с высоким тепловыделением ($T_i + C$, $T_i + 2B$).

В результате больших значений тепловых эффектов развиваются высокие температуры, а максимальная температура, достигаемая в процессе СВС, называется *температурой горения* T_g . Она играет ключевую роль в протекании процесса СВС, в формировании конечных продуктов горения. Поэтому как экспериментальному измерению, так и теоретическому расчету температуры горения уделяется большое внимание.

Если температура горения не превышает 3000К, то ее обычно измеряют вольфрамениевыми термопарами толщиной 100–200 мкм или микротермопарами с толщиной головки спая 7–10 мкм, а если превышает 3000К, то используют оптическую пирометрию. В табл. 1.3. также приведены значения T_g для некоторых СВС–систем, определенные разными методами.

Таблица 1.3

Теплоты Q и температуры горения T_z для некоторых систем СВС

Система	Q , кДж/кг	T_z , К, измеренная различными методами		
		термопарным	микротермопарным	пирометрическим
Ti + B	2770	2500	2570	2500
Ti + 2B	4250	3190	—	3150
Nb + 2B	1900	2700	2270	—
Hf + 2B	1320	3000	2920	2880
Ta + B	860	2700	2570	—
Ta + 2B	980	2300	2670	—
Ti + Si	—	1850	1700	—
5Ti + 3Si	1790	2350	2270	2360
2Zr + Si	—	1920	1850	—
Zr + Si	1260	2380	2270	—
Zr + 2Si	1040	1950	1800	—
Ti + C	2990	—	—	3070
Hf + C	1060	3000	—	3650
Ta + C	670	2550	—	—
Zr + C	—	—	—	3220

Как видно из таблицы, результаты измерений T_z для одной и той же СВС–системы могут отличаться на сотни градусов, что, на первый взгляд, кажется большим отличием. Но, если учесть, что это область очень высоких температур, то следует признать соответствие результатов неплохим.

Диапазон температур горения от 2000 до 3500К является типичным для СВС–процессов. Меньшие температуры горения показывают многие системы для синтеза сложных оксидов из простых ($T_z = 800 - 1800\text{К}$), а также системы металл–металл ($T_z = 1100 - 1500\text{К}$), интерметаллид–водород ($T_z = 600 - 800\text{К}$). Наоборот, $T_z > 3500\text{К}$ у некоторых систем металл–азот, а у систем пероксиды молибдена или хрома–алюминий $T_z = 3800 - 4800\text{К}$.

1.2.2. ТЕРМОДИНАМИКА ГОРЕНИЯ

Термодинамические расчеты предназначены, в первую очередь, для расчета температуры горения в адиабатических условиях, когда отсутствуют теплотери и температура горения T_z обозначается так $T_{ад}$, т.е. $T_z = T_{ад}$. Простейшие расчеты ведут по формуле

$$T_{ad} = T_0 + \frac{Q}{c} \quad (1.1)$$

где T_0 – начальная температура исходной смеси реагентов (шихты), Q – тепловыделение химической реакции, \bar{c} – теплоемкость продуктов реакции, усредненная по температурному диапазону $T_0 - T_{ad}$.

1.2.2.1. УЧЕТ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Более точные и сложные расчеты ведут при учете фазовых переходов и зависимости теплоемкости продуктов от температуры $c(T)$. Основным условием для определения T_{ad} является равенство энтальпий исходных реагентов при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре T_{ad} :

$$\sum \Delta H_R^0(T_0) = \sum \Delta H_P^0(T_{ad}) \quad (1.2)$$

В простейшем случае образования одного продукта из элементов (например, TiC при взаимодействии Ti с C в стехиометрической смеси: $Ti + C = TiC$), когда:

$$\sum \Delta H_R^0(T_0) = 0, \quad \Delta H_P^0(T_{ad}) = \Delta H_P^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT,$$

выражение для определения T_{ad} имеет вид

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT = (-\Delta H_P^0 \sum_{i=0}^n L_{\phi,i}) - \mu_{\phi} L_{\phi}, \quad (1.3)$$

где $\Delta H_P^0(T_0)$ – теплота образования продукта при T_0 , $i = 1, 2, 3 \dots n$ – число фазовых переходов в интервале $T_0 < T < T_{ad}$; $L_{\phi,i}$ – теплота фазовых переходов в продукте при температурах фазовых переходов $T_{\phi,i} < T_{ad}$; L_{ϕ} и μ_{ϕ} соответственно теплота фазового перехода и доля более высокотемпературной фазы (обычно жидкой или газовой) в продукте горения при $T_{\phi} = T_{ad}$. Если $T_{\phi} > T_{ad}$, то $\mu_{\phi} = 0$; если $T_{\phi} = T_{ad}$, то $0 < \mu_{\phi} < 1$.

На рис. 1.1 изображена диаграмма, иллюстрирующая приведенную схему расчета T_{ad} для случая двух фазовых переходов в продукте при $T_{\phi} < T_{ad}$ и третьем фазовом переходе, температура которого T_{ϕ} совпадает с T_{ad} .

В случае, когда фазовый переход выше температуры горения ($T_{\phi} > T_{ad}$), то выражение (1.3) переходит в (1.1), где

$$Q = -\Delta H_P^0(T_0) - \sum_{i=0}^n L_{\phi}^{(i)}, \quad \bar{c} = \frac{1}{T_{ad} - T_0} \int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT.$$

Долю высокотемпературной фазы для случая $T_{\phi} = T_{ad}$ можно определить по формуле:

$$\mu_{\phi} = \frac{Q - \bar{c}(T_{\phi} - T_0)}{L_{\phi}}.$$

При образовании не одного, а нескольких продуктов в процессе СВС, схема расчета T_{ad} остается такой же, но несколько усложняется.

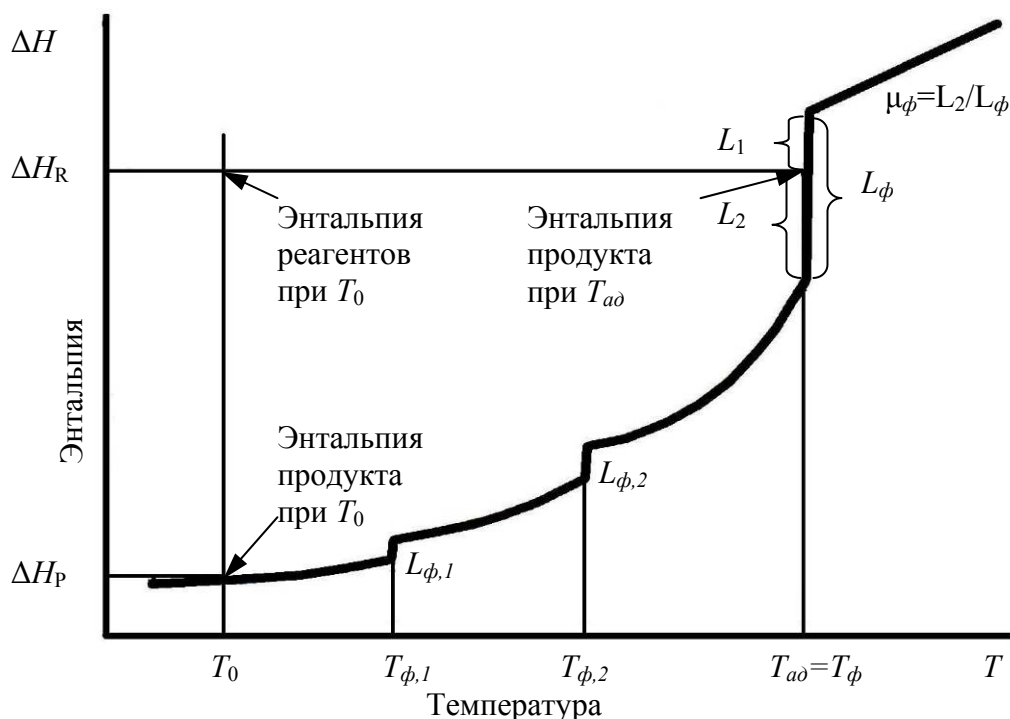


Рис. 1.1. Графическая схема расчета T_{ad}

Таким образом были рассчитаны адиабатические температуры горения большого числа СВС – систем. Часть из них представлена в предыдущем разделе 1.1. В расчете были обнаружены системы с очень высокими (более 3500К) значениями T_{ad} : 5100К для HfN, 4900К для TiN и ZrN, 4300К для Si₃N₄, 3900К для HfC, 3520К для HfB₂. Для таких систем продукты горения могут быть не только жид-

кими, но и газообразными. Для ряда систем температуры горения оказались равными температурам плавления $T_{пл}$ продукта с той или иной долей жидкой фазы $\mu_{ж} > 0$. Для многих же систем температуры горения меньше температур плавления продукта: $T_{ад} < T_{пл}$, поэтому продукт является твердым: $\mu_{ж} = 0$. Эти выводы иллюстрируются данными табл. 1.4 для некоторых продуктов СВС – реакций.

Таблица 1.4

Величины $T_{ад}$, $T_{пл}$, $\mu_{ж}$ для реакций и продуктов СВС

Бориды								
	TiB	TiB ₂	ZrB ₂	HfB ₂	NbB ₂	TaB ₂	MoB	WB
$T_{ад}$, К	3350	3190	3310	3520	2400	2700	1800	1700
$T_{пл}$, К	2500	3190	3310	3520	3270	3370	2820	3070
$\mu_{ж}$	1	0,27	0,2	0,67	0	0	0	0
Карбиды								
	HfC	TiC	ThCr	ZrC	VC	NbC	SiC	B ₄ C
$T_{ад}$, К	3900	3210	2930	3400	2400	2800	1800	1000
$T_{пл}$, К	3900	3210	2930	3690	2970	3750	3100	2620
$\mu_{ж}$	0,26	0,33	0,28	0	0	0	0	0
Нитриды								
	HfN	TiN	ZrN	VN	TaN	Ta ₂ N	Nb ₂ N	NbN
$T_{ад}$, К	5100	4900	4900	3500	3360	3000	2670	3500
$T_{пл}$, К	3580	3220	3250	2320	3360	3000	2670	2740
$\mu_{ж}$	1	1	1	1	0,90	0,08	0,61	1

В случае боридов, карбидов и силицидов приведенные расчетные значения $T_{ад}$ и экспериментально измеренные значения температур горения находятся в хорошем соответствии.

1.2.2.2. УЧЕТ ДИССОЦИАЦИИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Значительно хуже обстоит дело в случае нитридов. Как видно из табл. 1.4, при горении металлов в азоте достигаются очень высокие температуры, что может быть причиной существенной диссоциации продуктов горения – нитридов. Кроме того, такие нитриды как BN и Si₃N₄ сублимируют при температурах 3270 К и 2170 К соответственно, которые меньше адиабатических температур горения. Если учесть диссоциацию продуктов горения, то термодинамический расчет еще

более усложняется, так как приходится учитывать химические равновесия в продуктах горения.

В наиболее полной методике термодинамического расчета процессов СВС, кроме принципа равенства энтальпий исходного и конечного состояния горящей системы, используется условие минимизации термодинамического потенциала, а также учитывается правило фаз. На основе этих термодинамических принципов составлена компьютерная программа "ИСМАН – ТЕРМО" которая позволяет рассчитывать не только адиабатическую температуру горения, но и равновесный состав продуктов горения.

Результаты применения такого расчета для анализа влияния диссоциации нитридов на температуры горения представлены в табл. 1.5. Так как диссоциация нитридов зависит от давления азота при синтезе, то выбрано определенное давление 10 МПа. Случай расчета без учета диссоциации соответствует формально очень большому давлению азота ($P_{N_2} \rightarrow \infty$). К последнему случаю относятся и результаты табл. 1.4 для нитридов, рассчитанные по приближенной методике. Результаты табл. 1.5. для расчета температуры T_{ad} без учета диссоциации несколько отличаются от результатов табл. 1.4 для одних и тех же нитридов (TiN, NbN, ZrN), что объясняется применением более совершенной полной методики термодинамических расчетов для табл. 1.5.

Таблица 1.5

Температуры горения химических элементов в азоте (давление азота 10 МПа)

Нитрид	Экспериментально измеренная температура, T_z , К	Термодинамический расчет с учетом диссоциации T_{ad} , К	Термодинамический расчет без учета диссоциации T_{ad} , К
BN	2673	3438	3750
AlN	2906	3638	4661
Si ₃ N ₄	2803	2250	4486
TiN	2973	4624	4803
NbN	2779	2500	3216
ZrN	2773	3699	5059

Из табл. 1.5. видно, что диссоциация некоторых нитридов может существенно снижать адиабатическую температуру горения (AlN, Si₃N₄, NbN, ZrN), поэтому обязательно должна учитываться при термодинамических расчетах. К таким нитридам относятся те, температура диссоциации которых находится ниже возможной адиабатической температуры горения. Диссоциация, а также недогорание в

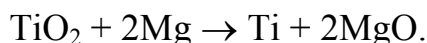
волне горения, связанное с испарением или сублимацией веществ при горении, приводят к тому, что реальные температуры горения химических элементов в азоте, измеренные экспериментально, как правило, значительно ниже термодинамически рассчитанных (в отличие от СВС боридов, карбидов и силицидов, для которых экспериментальные и термодинамические рассчитанные температуры горения близки).

1.2.2.3. РАСЧЕТ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Другим важным достоинством полной методики термодинамического расчета является то, что возможность расчета равновесного состава продуктов горения позволяет находить состав смеси исходных реагентов, необходимый для получения желаемого продукта. Это особенно важно для сложных многокомпонентных систем, в которых могут иметь место испарение, сублимация и диссоциация веществ при горении, а также побочные реакции, что делает состав продуктов горения неочевидным.

Покажем, это на простом примере магниотермического восстановления титана из оксида TiO_2 в режиме горения. Результаты полного термодинамического расчета данного процесса представлены на рис. 1.2. в виде диаграммы равновесных продуктов сгорания в системе $\text{TiO}_2 - \text{Mg}$ при давлении газа 0,1 МПа.

На графиках показаны зависимости температуры горения T_g равновесной концентрации продуктов сгорания $c_{пр}$ (с указанием каждого продукта у кривой), а также степени восстановления титана из оксида η_{Ti} от относительной массовой доли металла – восстановителя Mg в исходной шихте μ_{Mg} . Целевым продуктом здесь является восстановленный титан Ti, а неизбежным побочным продуктом – оксид магния MgO. Из графиков видно, что по мере увеличения содержания магния содержание основных продуктов Ti и MgO растет, а содержание нежелательных оксидов титана в продуктах сгорания уменьшается. Температура горения также растет и достигает максимума $T_g^{\text{макс}} = 1843\text{K}$ при $\mu_{\text{Mg}} = 0,375$, соответствующем стехиометрическому уравнению



Однако степень восстановления титана из оксида при этом достигает всего 90,9%, кроме того в конденсированном продукте горения остается заметное количество металлического магния. И только при дальнейшем увеличении содержания

магния до $\mu_{Mg} = 0,42$, когда температура горения снижается до значения $T_2 = 1759\text{K}$, достигается полное восстановление титана ($\eta_{Ti} = 100\%$) и отсутствие содержания металлического магния в продуктах горения. Еще большее содержание магния в исходной шихте приводит к снижению температуры горения, степени восстановления титана и к появлению металлического магния в конденсированном продукте горения. Таким образом, при давлении 0,1 МПа оптимальным содержанием магния в исходной шихте для восстановления титана из оксида при горении являются не стехиометрическое значение 0,375, а несколько большее значение 0,42.

Из диаграммы видно, что в оптимальной области достаточно велико содержание магния в газовой фазе, объясняемое испарением магния. Оно сильно зависит от давления газа и может значительно уменьшиться при увеличении давления. Термодинамический расчет показывает, что уже при 1,0 МПа полное восстановление титана достигается при стехиометрическом содержании магния, $\mu_{Mg} = 0,375$, когда максимальная адиабатическая температура увеличивается до значения 1940K. При 10 МПа значение T_{ad}^{max} достигает величины 2007K. Зависимость величины T_{ad}^{max} от давления объясняется уменьшением испарения магния и других веществ и, соответственно, уменьшением затрат тепла на фазовые переходы при горении при повышенном давлении.

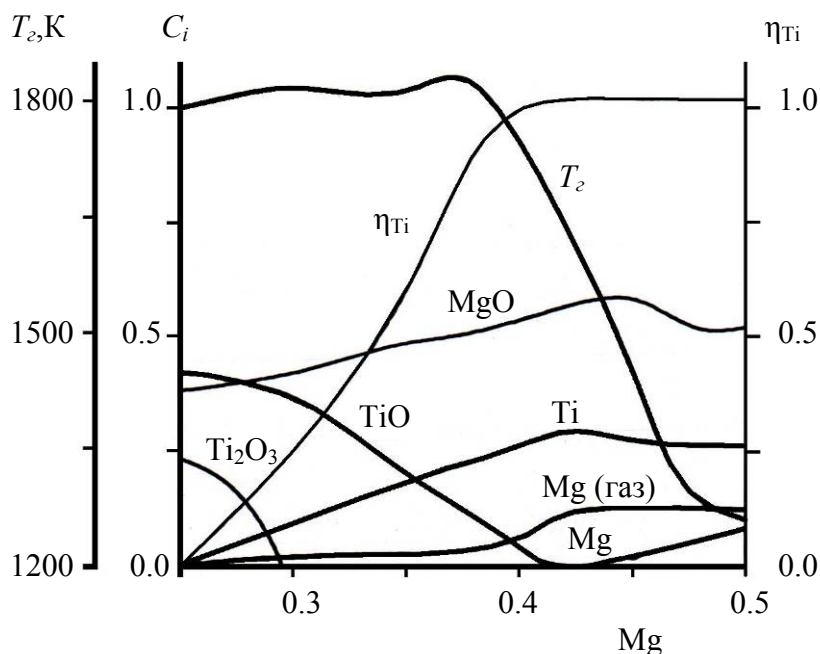
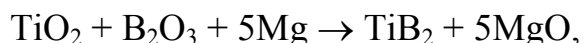


Рис. 1.2. Диаграмма равновесных продуктов сгорания в системе $TiO_2 - Mg$

В качестве другого более сложного примера на рис. 1.3 приведена построенная на основе полного термодинамического расчета тройная диаграмма продуктов горения в системе СВС с восстановительной стадией $TiO_2 - B_2O_3 - Mg$. В этой

системе целевым продуктом является диборид титана TiB_2 . Вторым основным продуктом, неизбежно присутствующим в продуктах СВС с восстановительной стадией, является оксид магния MgO . Как видно из диаграммы рис. 1.3, кроме основных соединений TiB_2 и MgO в продуктах горения могут присутствовать нежелательные примеси TiO_x , MgB_x , Ti , Mg , B , TiB . Задача расчета – определить область оптимальных составов смеси исходных реагентов, продуктами горения которых являются только основные соединения TiB_2 и MgO . Эта найденная область заштрихована на рисунке. Характерно, что стехиометрическая смесь, соответствующая уравнению:



дает состав продуктов, который отмечен жирной точкой на диаграмме и лежит вне оптимальной области. Последнее свидетельствует о большой полезности термодинамических расчетов. Они позволяют также определить оптимальные условия сжигания: давление, начальную температуру и т.п. для получения целевых продуктов СВС.

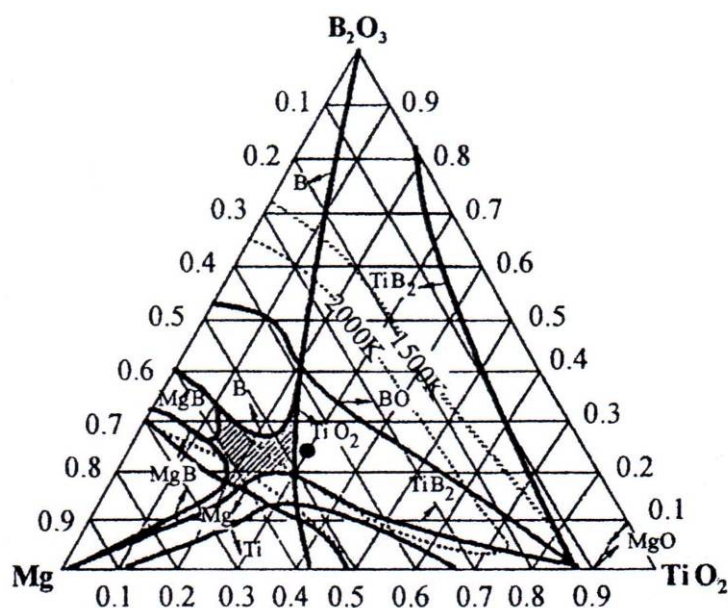


Рис. 1.3. Тройная диаграмма продуктов горения в системе $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Mg}$

В настоящее время в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН проведен расчет многочисленных систем СВС по полной методике и составлен компьютерный справочник по термодинамике СВС (ИСМАН – ТЕРМО). Результаты термодинамических исследований имеют не только технологическое значение для выбора оптимальных составов смеси исходных реагентов и условий сжигания, но и для анализа механизма горения.

1.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СВС – СИСТЕМ

В основе процесса СВС лежит явление горения исходных реагентов, поэтому исследование закономерностей горения СВС – систем является основой при изучении СВС, а наука о горении является базой для построения теории процессов СВС.

1.3.1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Горение СВС – систем исследуют обычно в специальных установках, называемых бомбами постоянного давления. Схема такой установки представлена на рис. 1.4. Установку называют бомбой, потому что в ней можно создавать давление газа из стандартных баллонов до 15 МПа, из-за чего она становится опасной как любой сосуд под высоким давлением. Так как объем бомбы намного больше объема образца, то давление газа в ней изменяется незначительно при горении образца, поэтому её называют бомбой постоянного давления. Внутри бомбы может создаваться как избыточное давление газа 0,1 – 15 МПа, так и вакуум 10^{-4} – 10^{-1} Па. Термопары служат как для определения температуры горения, так и средней скорости горения. Горение сопровождается ярким свечением, перемещение которого регистрируется через окно на фото- или киноплёнку и используется для анализа характера горения и расчета скорости горения. Окно также служит для определения температуры горения методом оптической пирометрии. После окончания горения и остывания образец извлекают и анализируют продукты СВС.

Для изучения горения готовится цилиндрический образец диаметром $d = 5 - 30$ мм из исходных порошкообразных реагентов СВС – системы. Длина образца превосходит больше его диаметра в 3 – 5 раз. Образец готовится либо насыпной плотности, когда порошок засыпается, например, в кальковый стаканчик диаметром d , либо прессованным до относительной плотности Δ . Обычно $\Delta = 0,3 - 0,6$ относительно теоретической плотности компактного беспористого состояния реагентов. Размер r частиц порошков реагентов составляет 5–150 мкм для металлов и 0,1 – 1,0 мкм для неметаллов.

Наиболее распространены два вида СВС – систем: перемешанные и гибридные. В *перемешанных* системах все реагенты являются порошками, и образец такой системы готовится из смеси порошков (например, смеси порошков титана и сажи) с мольным соотношением реагентов $\alpha = 0,4 - 2,5$. В смеси есть все реаген-

ты, необходимые для осуществления СВС, поэтому сжигание образца проводят либо в атмосфере инертного газа с давлением $P_0 = 0,1 - 15$ МПа, либо в вакууме ($P_0 = 10^{-4} - 10^{-1}$ Па). В таких системах в результате СВС часто образуются полностью конденсированные продукты, и горение в этом случае называют *безгазовым горением*.

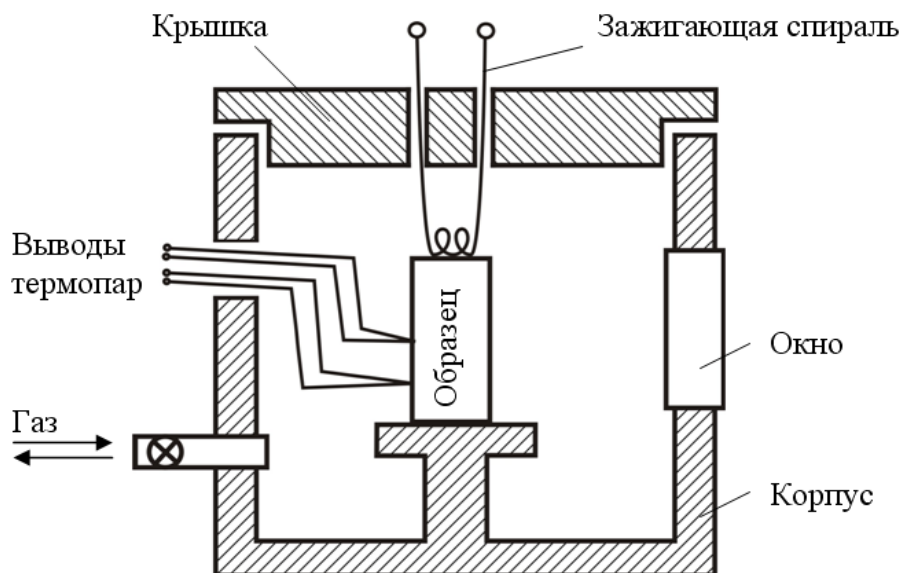


Рис. 1.4. Бомба постоянного давления

В *гибридных* системах один из реагентов является газом (например, порошок титана в азоте). В таких системах образец готовится только из порошкообразного реагента. Сжигание образца проводят в атмосфере газообразного реагента, давление которого P_0 может быть не только "баллонным" (0,1 – 15 МПа), но и достигать значений высокого давления (5 – 500 МПа). Для осуществления СВС необходимо химическое взаимодействие образца с газообразным реагентом, подвод которого в зону горения происходит благодаря фильтрации газа по порам образца. Поэтому горение в гибридных системах называют *фильтрационным горением*.

При изучении горения СВС – систем может использоваться разбавление исходных реагентов в образце конечным продуктом с относительной концентрацией его $\sigma = 0 - 0,6$. Может также использоваться предварительный подогрев образца до начальной температуры $T_0 = 320 - 800$ К.

Перечисленные параметры играют определяющую роль в осуществлении процесса СВС, поэтому изучению влияния их на закономерности горения СВС – систем придается первостепенное значение. Подчеркнем, что приведенные значения параметров являются типичными для СВС – систем. Процесс СВС может осуществляться и вне указанных интервалов.

1.3.2. ЗАЖИГАНИЕ СВС – СИСТЕМ

Горение начинается со стадии зажигания СВС – системы на торцевой поверхности образца, к которой интенсивно подводится тепло от внешнего источника, например, от раскаленной вольфрамовой спирали. Это тепло достаточно быстро прогревает поверхностный слой образца и возбуждает в нем сильноэкзотермическую реакцию СВС (инициирует горение). Вблизи поверхности формируется фронт горения, который начинает самопроизвольно распространяться вдоль образца. Внешний подвод тепла при этом становится ненужным.

Процесс зажигания характеризуется временем задержки зажигания t_3 , после которого внешний подвод тепла становится ненужным, температурой поверхности T_3 в момент зажигания t_3 , тепловым потоком q_3 от внешнего источника и энергией зажигания Q_3 , поглощенной поверхностным слоем от внешнего источника за время t_3 . В табл. 1.6 приведены типичные параметры зажигания смеси порошков титана и сажистого углерода источником излучения (ксеноновой лампой или лазером) при различных значениях постоянного теплового потока q_3 .

Таблица 1.6

Параметры зажигания для смеси Ti +C

q_3 , Вт/см ²	T_3 , K	t_3 , с	Q_3 , Дж/см ²
104	1470	1,35	141
146	1400	0,70	102
251	1330	0,15	37,6

Видно, что с увеличением q_3 величины T_3 , t_3 и Q_3 уменьшаются, т.е. выгоднее производить зажигание более мощным источником.

В целом СВС – системы относятся к категории труднозажигаемых, так как энергия зажигания Q_3 для них на 1 – 3 порядка выше, чем у взрывчатых веществ, порохов и твердых ракетных топлив при одинаковых значениях q_3 .

В качестве источников зажигания СВС – систем используются:

- накаливаемые тела (например, электрическая спираль);
- электродуговой разряд;
- поток лучистой энергии (излучение от разряда ксеноновой лампы или лазера);
- волна горения вспомогательного состава;
- активные химические агенты (гипергольное зажигание).

1.3.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАЦИОНАРНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОРЕНИЯ

После инициирования в поверхностном слое и некоторого переходного периода устанавливается определенный режим распространения реакции СВС по образцу. Чаще всего он фотографируется на пленку, движущуюся перпендикулярно оси образца. После проявления фотопленки скорость горения определяется по углу наклона границы свечения, т.е. границы между темной и светлой зонами на фоторегистрограмме. В большинстве случаев наблюдается стационарный режим горения с постоянной линейной скоростью перемещения фронта горения, когда граница свечения на фоторегистрограмме представляет собой прямую линию (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Фоторегистрограмма стационарного горения

Скорость горения зависит от многих факторов: состава и структуры СВС шихты, размера и начальной температуры образца, давления окружающего газа и т.д. Такие зависимости изучены для большого числа разнообразных СВС – систем. На рис. 1.6. они представлены в обобщенном виде для перемешанных систем с нелетучими компонентами: металл – неметалл (Ві, С, Si), металл – металл. Продукты горения этих систем являются полностью конденсированными, без газовых продуктов, поэтому они называются СВС – системами безгазового горения.

Поясним зависимости, представленные на рис. 1.6:

а) Скорость горения уменьшается с ростом размера частиц металлического реагента (r). Минимальный размер частиц металлов составляет 1–5 мкм, максимальный может достигать до 1 мм, но обычно он находится в пределах 5 – 150 мкм. Изменяя размер частиц, можно изменить скорость горения до 7 раз.

б) Зависимость скорости горения от мольного соотношения реагентов a и относительной плотности образца Δ имеет подобный характер – это кривая с максимумом. Максимум на кривой $U(a)$ обычно соответствует стехиометрическому соотношению реагентов, например, $\alpha_{opt} = 1$ для смеси Ti+C, при котором наблю-

дается максимальный тепловой эффект реакции. И скорость горения уменьшается при отклонении соотношения реагентов в ту или другую сторону от стехиометрического. При предельных значениях α порядка 0,25 и 4 она может уменьшиться в 25 раз. При этих значениях α наступает предел горения, так как при $\alpha < 0,25$ и $\alpha > 4$ горение становится невозможным. СВС – системы при таких α не горят, их невозможно зажечь.

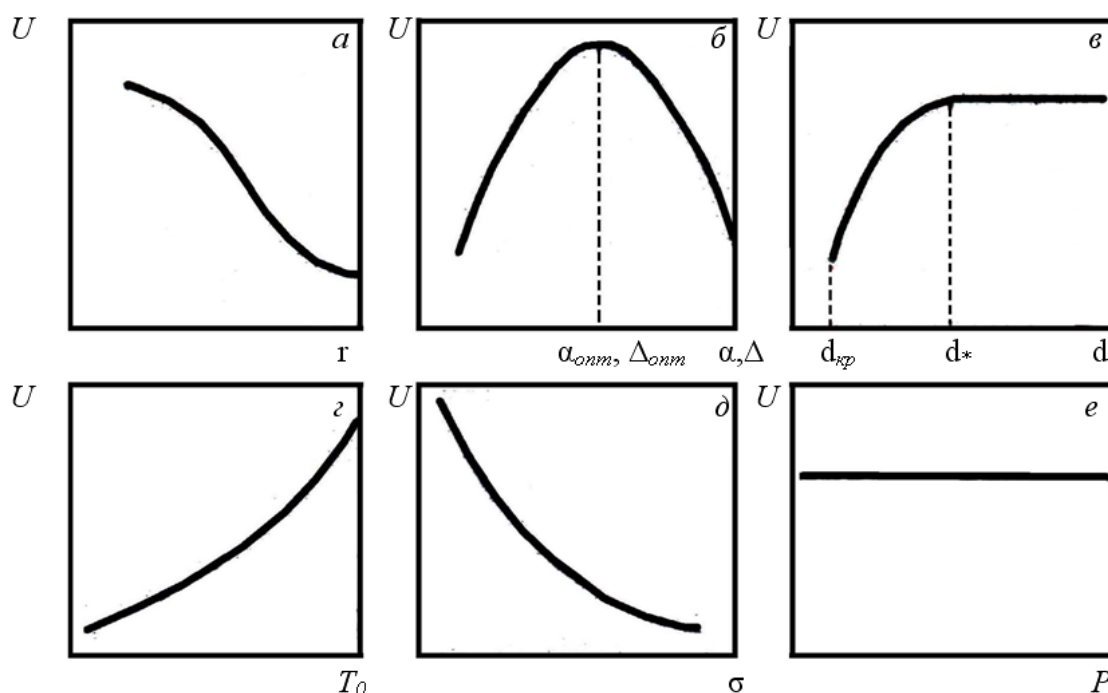


Рис. 1.6. Зависимость скорости горения от различных параметров (обозначения параметров приведены в тексте)

Существует также оптимальное значение относительной плотности шихты Δ_{opt} , при которой скорость горения максимальна. Обычно $\Delta_{opt} = 0,35 - 0,65$. Например, для смеси Ti+C значение $\Delta_{opt} = 0,6$, т.е. здесь скорость горения максимальна при плотности смеси порошков, составляющей 60% от максимально возможной теоретической плотности. Горение СВС – систем возможно в пределах $\Delta = 0,1 - 0,9$. Скорость горения в этих пределах плотности может изменяться в 5,5 раз. Образцы с большой плотностью $\Delta > 0,9$ не горят (явление "перепрессовки" образцов).

в) Скорость горения зависит от диаметра образца d , если он меньше некоторого значения d^* . Эта зависимость объясняется возрастанием теплопотерь из зоны горения через боковую поверхность образца при уменьшении диаметра образца. При очень малых $d < d_{кр}$ эти теплопотери становятся так велики, что горение становится невозможным. При $d > d^*$ теплопотери перестают сказываться на скорости горения. Критическое значение $d_{кр}$ для различных СВС – систем находится в

диапазоне 0,5 – 10 мм. Минимальная скорость горения при $d = d_{кр}$ может быть в 1,6 раза меньше скорости горения при $d > d^*$. Величина d^* находится в пределах 10–20 мм.

г) Скорость горения может возрасти до 5 раз, если образец предварительно подогреть до начальной температуры $T_0 = 320 - 800\text{K}$. Это связано с соответствующим возрастанием температуры горения, когда скорость реакций СВС значительно увеличивается, и скорость их распространения тоже увеличивается.

д) При разбавлении СВС – шихты конечным продуктом или другим инертным разбавителем температура горения уменьшается, а вместе с ней уменьшается и скорость горения. При степени разбавления 0,6, когда разбавитель составляет 60% от массы образца, скорость горения может уменьшиться в 10 раз. При больших степенях разбавления наступает предел горения.

е) Обычно величина скорости горения не зависит от давления инертного газа для безгазовых СВС – систем. Независимость скорости горения от давления как раз и свидетельствует о безгазовом механизме горения. В случае систем с летучим компонентом (S, Se, P), а также для гибридных систем с участием N_2 и H_2 скорость горения существенно зависит от давления газовой фазы. Эта зависимость будет обсуждаться позже, при рассмотрении фильтрационного горения.

Поводя итоги рассмотрению зависимостей скоростей горения от различных параметров, можно констатировать, что интервал изменения скоростей горения для разных СВС – систем составляет 2 порядка: от 0,1 см/с для медленногорящих систем (смеси Ta, Nb, Mo с В и С) до 10–20 см/с для быстрогорящих систем (смеси Ti и Zr с В и С).

1.3.4. РЕЖИМЫ НЕСТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ

Изменение параметров может сказываться не только на величине линейной скорости горения, но и менять характер или режим распространения горения в СВС–системе. Всё рассмотренное выше относится к стационарному режиму горения, когда плоский фронт горения движется в одном направлении с постоянной во времени скоростью. Однако при изменении параметров стационарный режим горения может нарушиться. Нарушения приводят либо к неустойчивому (нестационарному) распространению фронта, либо к гашению. При потере устойчивости фронт продолжает распространяться, но с изменяющейся во времени скоростью, при этом его отдельные точки могут перемещаться с разными скоростями в разные стороны. Вызвать неустойчивое распространение фронта можно путем введения в шихту достаточно большого количества инертной добавки. К гашению

приводит действие факторов, уменьшающих теплосодержание системы, затрудняющих взаимодействие компонентов, увеличивающих теплообмен с окружающей средой.

При изучении СВС обнаружено три режима неустойчивого горения: автоколебания фронта горения, спиновые волны, хаотическое распространение очагов горения (хаос).

При *автоколебательном* режиме фронт горения остается плоским, но мгновенная скорость распространения фронта колеблется вблизи некоторого среднего значения. На фоторегистрограмме видны "зубчики" на прямой фронта свечения (рис. 1.7). Процесс выглядит как чередование вспышек и депрессий.

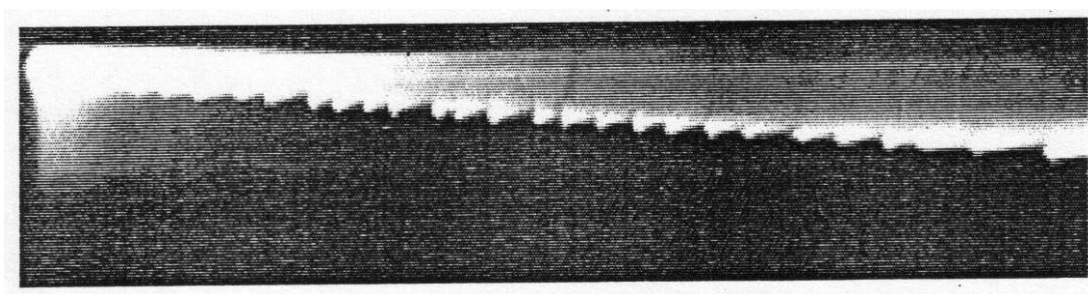


Рис 1.7. Автоколебательный режим горения

При *спиновом* режиме горения поверхность фронта горения теряет устойчивость, и плоский фронт распадается. Реакция локализуется в очаге, который движется в образце по спирали с постоянными во времени осевой и тангенциальной составляющими скорости. Этот режим лучше наблюдать с помощью не фотосъемки, а киносъемки. На кинокадрах видно, как очаг появляется с противоположной от наблюдателя стороны образца, перемещается поперек образца и исчезает. Такая картина повторяется, пока не сгорит весь образец.

При *хаотическом* режиме фронт горения полностью распадается. Образуется множество очагов горения, которые движутся в разных направлениях, с разной скоростью – при горении царит пространственный и временной хаос.

1.3.5. СТРУКТУРА ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ

В процессе СВС превращение исходных реагентов в продукты горения происходит в некоторой протяженной зоне по направлению распространения процесса, называемой волной горения. Температура в волне горения изменяется от начальной температуры T_0 до максимальной температуры горения T_c . Исследование

структуры этой волны, измерение профилей температуры и концентраций веществ – исключительно важная задача, без решения которой невозможно понять детальный механизм СВС.

Температуру измеряют в одной, фиксированной точке образца, на которую набегают волна горения. В эксперименте в этой точке регистрируют изменение температуры во времени, т.е. получают *термограмму* горения $T(t)$, которую пересчитывают в температурный профиль волны горения $T(x)$ заменой $t = x/U$, где t – время, x – линейная координата, U – линейная скорость горения. *Микротермодинамический* метод позволяет регистрировать полный профиль температуры в волне, но он ограничен верхним пределом температуры 3000К. Оптико–спектральный метод измерений, наоборот, имеет нижний предел по температуре, но позволяет регистрировать высокотемпературную часть профиля температуры и успешно применяется для систем с $T_z > 3000\text{K}$.

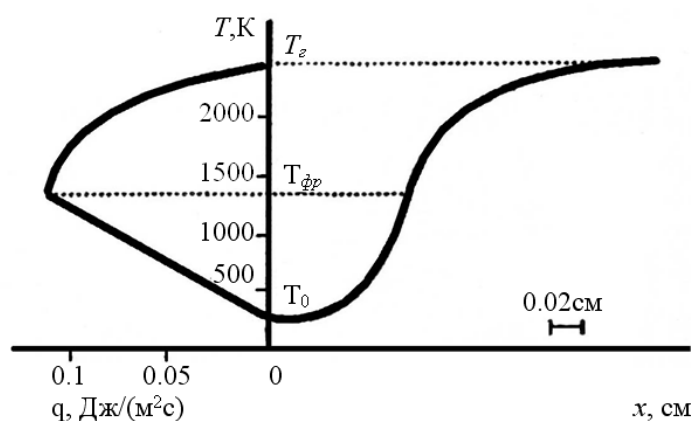


Рис 1.8. Профиль температуры в волне горения системы Nb + 2B

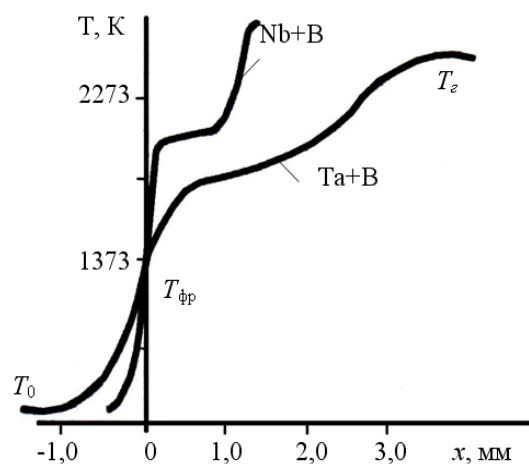


Рис. 1.9. Температурный профиль волны горения систем Nb + B, Ta + B

Анализ экспериментальных результатов показывает, что существует два типа профилей температуры в волне горения – простые и сложные (рис. 1.8 – 1.10). В простых профилях (рис. 1.8) температура плавно меняется от начальной T_0 до конечной T_z . На сложных профилях (рис. 1.9 и 1.10) имеются изломы, перегибы, горизонтальные (изотермические) площадки, которые дают характерные температурные точки на кривой $T(x)$. На рис. 1.9 представлены профили с перегибом температурной кривой. Перегибы отражают стадийность химической реакции. На рис. 1.10 представлен профиль с множеством изотермических (горизонтальных) участков, отражающих образование промежуточных продуктов и их плавление с соответствующими термическими эффектами.

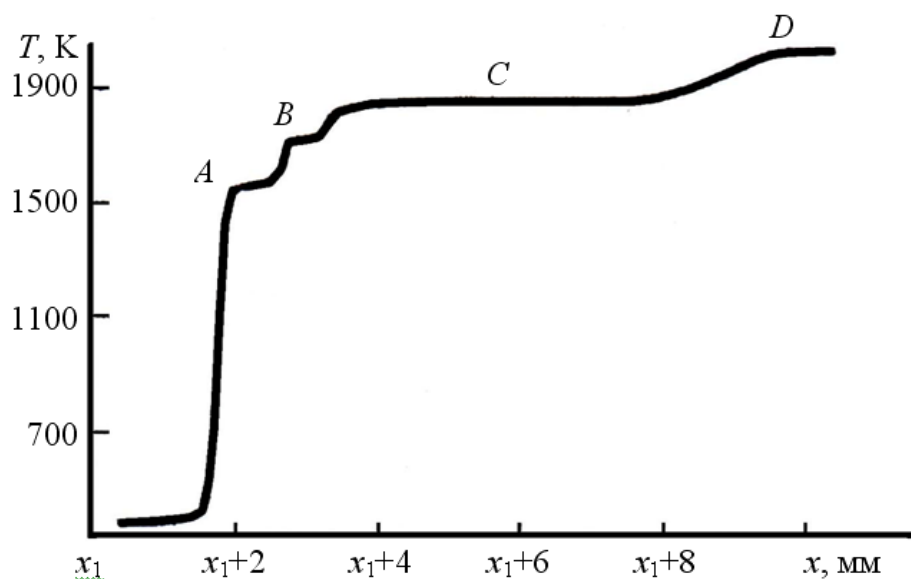


Рис. 1.10. Профиль температуры в волне горения системы $5\text{Ti} + 3\text{Si}$:

A, B – образование промежуточных продуктов Ti_3Si и Ti_5Si_4 ,

C – плавление промежуточного продукта, D – образование конечного продукта Ti_5Si_3

Обычно профили $T(x)$ дифференцируют по x и представляют также в координатах тепловой поток $q = -\lambda dT/dx$ и температура T (см. рис. 1.8). Это позволяет определить такие важные характеристики волны горения как температуру фронта горения T_{fp} , ширину зоны прогрева (тепловую толщину) x_m , ширину зоны химической реакции x_p . Температура T_{fp} (точка, соответствующая максимуму теплового потока) разделяют волну на две зоны: зону прогрева шириной x_m с температурным интервалом $T_0 - T_{fp}$ и зону реакции шириной x_p с температурным интервалом $T_{fp} - T_c$. В зоне прогрева тепловыделение реакции несущественно, температура растет за счет теплопроводности из зоны реакции, и зависимость $q(T)$ линейна. Эту зону называют также зоной Михельсона по имени русского ученого, впервые рассчитавшего теоретически профиль температуры $T(x)$ в зоне прогрева и ширину зоны прогрева $x_m = a/U$, где a – температуропроводность вещества. Из экспериментального профиля $T(x)$ ширину зоны прогрева или зоны Михельсона находят по соотношению:

Таблица 1.7

Параметры структуры волны горения некоторых смесей

Система	U , см/с	$T_{фр} (\pm 100)$, К	$T_z (\pm 100)$, К	Характерные температур- ные точки в интервале $T_0 - T_z$	Длина ми- хельсоновско- го участка $x_m (\pm 20\%)$ мм	Общая длина волны $L (\pm 20\%)$, мм	Время реакции в Волне t_p , с	Время нагрева вещества в волне $t_m \cdot 10^2$, с	Скорость нагрева вещества в волне $W \cdot 10^{-4}$, К/с
Nb+2B	0,62	1270	2270	—	0,170	1,0	0,13	2,7	3,6
Ta+2B	0,63	1270	2270	—	0,160	3,5	0,53	2,5	3,9
Zr+B	0,4	1270	1970	—	0,080	0,6	0,13	2,0	4,9
Hf+2B	2,2	1270	3270	—	0,050	1,0	0,48	0,2	43,0
Mo+B	0,25	1270	1870	—	0,200	1,2	0,4	8,0	1,2
Ti+B	3,8	1270	2570	—	0,050	2,0	0,5	1,1	75,2
Ti+H ₂	1,25		1170	—	0,140	0,29	—	1,0	—
Zr+H ₂	6,2		1220	—	0,050	1,05	—	0,1	—
Nb+B	0,55	1270	2550	2170	0,100	1,5	0,25	1,8	5,4
Ta+B	0,74	1270	2570	1970	0,150	2,75	0,35	2,0	4,9
Ti+0,75B	1,0	1270	2150	1910	0,150	2,55	0,24	1,5	6,5
Ti+Si	1,5	1070	1900	1440 1620 1810 1440	0,080	2,3	0,15	0,5	14,7
5Ti+3Si	2,5	1070	2170	1620 1810	0,060	7,2	0,29	0,2	32,4
Zr+2Si	0,31	1070	1790	1630	0,250 0,300	1,55	0,42	0,2	1,0
2Zr+Si	0,45	1070	1850	1670		4,1	0,84	6,7	1,2

$$\frac{T_{m\phi} - T(-x_m)}{T_{m\phi} - T_0} = \frac{1}{e},$$

как координату точки, в которой относительная температура уменьшается в e раз по сравнению с относительной температурой во фронте горения, где относительная температура равна 1. Полную ширину волны горения обозначают как L . Время нагрева шихты в зоне прогрева будет определяться соотношением $t_m = x_m/U = a/U^2$, а время реакции соотношением $t_p = (L - x_m)/U$. Скорость нагревания веществ в волне горения рассчитывается по формуле $W = (T_c - T_0)/t_m$.

Результаты такой обработки экспериментально определенных профилей температуры для некоторых СВС – систем представлены в табл. 1.7.

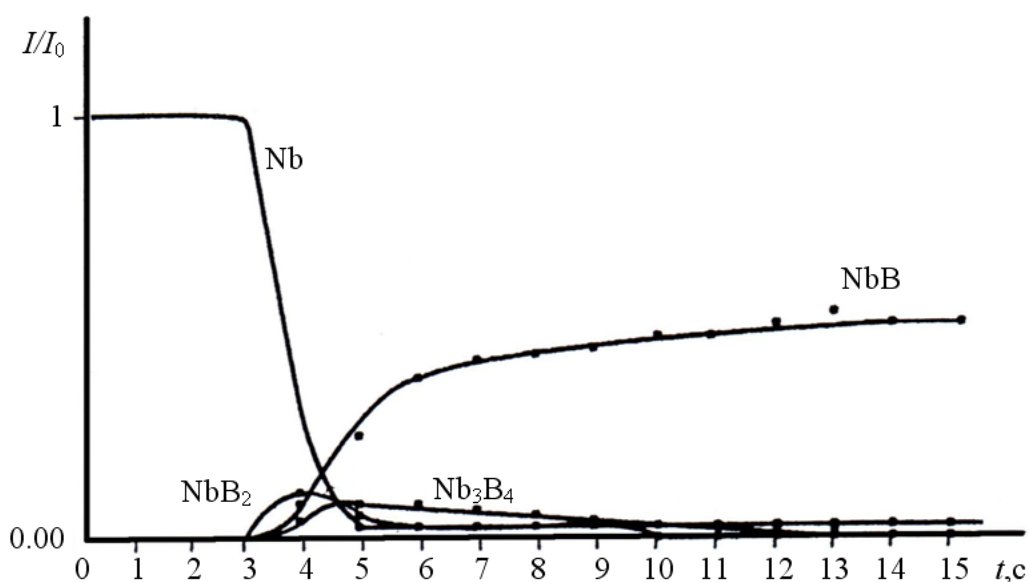


Рис. 1.11. Динамика изменения относительных интенсивностей дифракционных отражений во времени в волне горения смеси Nb + В с дисперсностью Nb 20–25 мкм.

Как видно из таблицы, ширина волны горения L может достигать значений 4–5 мм, которые являются большими и не наблюдаются в других процессах горения. Малые времена синтеза ($t_p = 0,05 - 1$ с) и высокие скорости нагрева вещества в волне горения (W до 10^6 К/с) характеризуют СВС как экстремальный процесс. Такие темпы нагрева вещества в миллиметровых слоях осуществить трудно с помощью внешних источников нагрева, а в системах СВС с внутренним тепловыделением они являются обычными.

Кроме температурного профиля представляет большой интерес и профиль концентраций веществ в волне горения, который позволяет судить о химических

и фазовых превращениях в волне горения. Для исследования концентрационного профиля используются два подхода:

- локальный динамический рентгено–спектральный анализ;
- закалка горящего образца с последующим послойным анализом продукта.

При первом подходе снимаются дифрактограммы через определенные промежутки времени из определенной точки поверхности плоского образца, на которую набегают волна горения. Обработка дифрактограмм позволяет построить кинетические кривые изменения фазового состава в волне горения и получить информацию о механизме химических и фазовых превращений в волне горения. В качестве примера на рис. 1.11 приведены данные по кинетической обработке дифрактограмм при горении системы Nb – В. Можно видеть, как в ходе СВС исчезает исходный реагент Nb, образуются и исчезают промежуточные продукты NbB_2 и Nb_3B_4 и образуется конечный продукт NbB.

Для реализации второго подхода разработано несколько методов закалки горящего образца. В первых исследованиях СВС использовалось сбрасывание горящего (или сгоревшего) образца в жидкий аргон. Но скорость закалки в этом методе невелика (до 10^2 К/с). Впоследствии были разработаны более эффективные методы, обеспечившие скорости закалки $10^3 - 10^4$ К/с: горение в медном клине, закалка водяной струей, резкое уплотнение горячей шихты ударной волной. Исследуя продольные шлифы погашенных образцов, определяют химические и фазовые превращения веществ в волне горения.

Исследования структуры волны горения, сочетающие температурные измерения с определением профилей концентраций реагентов и продуктов, позволяют наиболее достоверно разобраться в сложной картине превращений веществ и понять механизм процессов СВС.

Такие исследования показали, что в СВС – процессах структура волны горения более сложная, чем описанная выше классическая структура волны горения, состоящая только из двух зон: прогрева и реакции, разделенных фронтом горения с температурой $T_{фр}$. В СВС – системах за фронтом горения формируется несколько зон (рис. 1.12.). Непосредственно к фронту горения примыкает зона химического превращения III с основным выделением тепла. Именно эта зона основных реакций горения определяет скорость горения. Далее идут зона догорания III, а с побочными химическими реакциями, глубина химического превращения в которой может быть значительной. Важной особенностью СВС – процессов является наличие широкой зоны IV фазовых и структурных превращений в первичных продуктах горения, когда химические процессы уже завершены. Зона IV определяет структуру конечных продуктов и играет важную роль в формировании свойств синтезируемого материала. В зоне остывания продуктов V темп охлажде-

ния может влиять на упорядочение структуры образовавшегося продукта. При медленном остывании происходит автоотжиг, и продукт получает равновесную структуру. При быстром остывании происходит закалка, и продукт остается с неравновесной структурой.

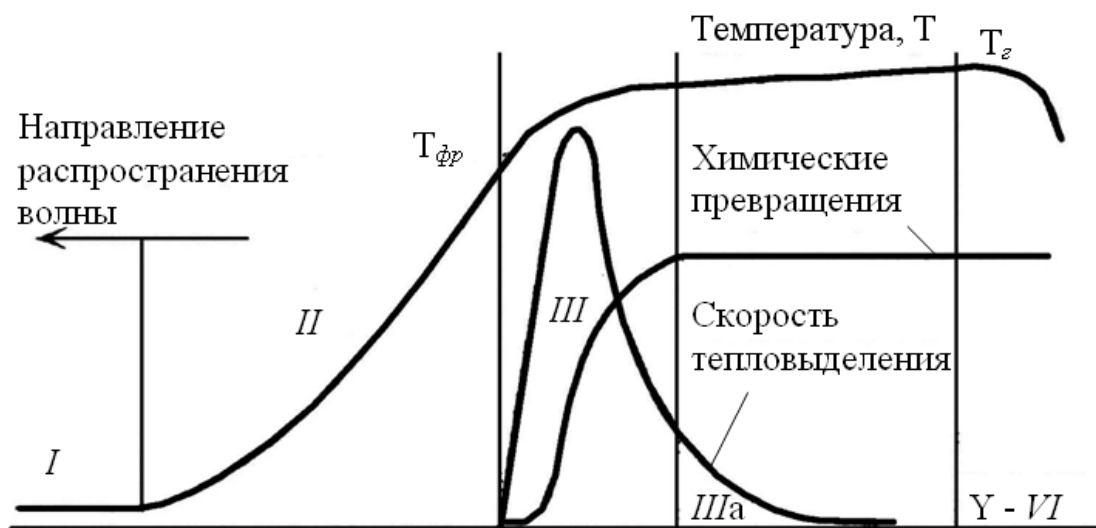


Рис. 1.12. Волновой комплекс в СВС – системе по пространственной координате вдоль стационарной волны горения: I – исходные реагенты, II – волна горения, III – основная зона тепловыделения, IIIa – зона догорания, IV – образование фаз и структур в первичных продуктах, V – охлаждение продуктов, VI – конечные СВС – продукты

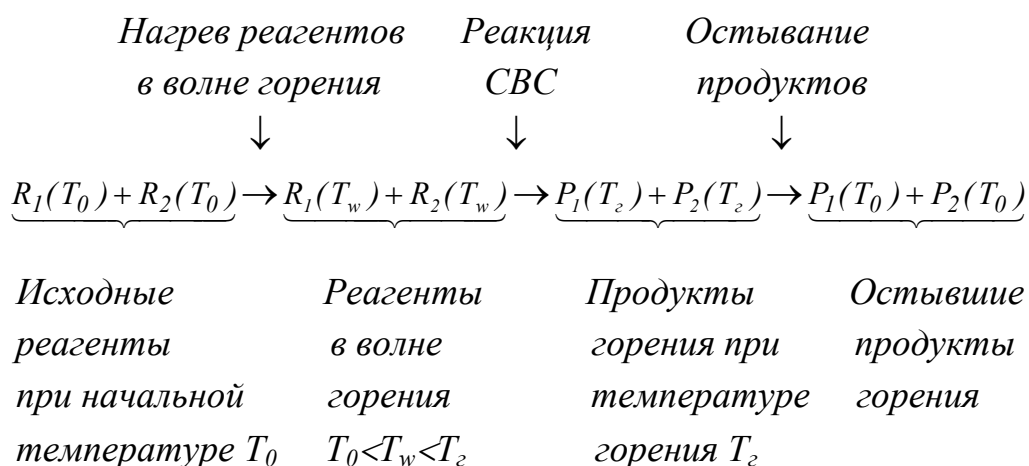
Таким образом, скорость распространения СВС – процессов определяется выделением и распространением тепла в основных зонах горения II и III, а характеристики конечных продуктов зависят от последующих зон III, a – V, в которых протекают постпроцессы догорания, фазо– и структурообразования, охлаждения.

1.4. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ СВС

1.4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СВС

Разнообразие реагентов, используемых для СВС, приводит к разнообразию механизмов осуществления СВС и необходимости их классификации.

Рассмотрим следующую простейшую схему процесса СВС:



По агрегатному состоянию остывшие продукты СВС $P_1(T_0)$ и $P_2(T_0)$ всегда являются твердыми веществами, а продукты при температуре горения $R_1(T_z)$ и $R_2(T_z)$, реагенты в волне горения $R_1(T_w)$ и $R_2(T_w)$, исходные реагенты $R_1(T_0)$ и $R_2(T_0)$ могут быть как в твердом, так и жидком, и газообразном состояниях.

В первую очередь рассматривается агрегатное состояние реагентов в зоне реакции $R_1(T_w)$ и $R_2(T_w)$. В зависимости от него процессы СВС разбиваются на три широких класса:

- безгазовый СВС: $R_1(T_w)$ и $R_2(T_w)$ – конденсированные (твердые или жидкие), а также в конденсированном состоянии находятся исходные реагенты $R_1(T_0)$ и $R_2(T_0)$ и продукты горения $P_1(T_z)$ и $P_2(T_z)$;

- фильтрационный СВС: $R_1(T_w)$ – твердое, $R_2(T_w)$ – газ;

- конденсационный СВС: $R_1(T_w)$ и $R_2(T_w)$ – газы, а $P_1(T_z)$ или $P_2(T_z)$ – твердое.

В свою очередь, эти классы разбиваются на подклассы. Безгазовый СВС подразделяется на:

- твердофазный СВС: $R_1(T_0)$, $R_2(T_0)$, $R_1(T_w)$, $R_2(T_w)$, $P_1(T_z)$ и $P_2(T_z)$ – твердые;

СВС с промежуточным расплавленным слоем: $R_1(T_w)$ и/или $R_2(T_w)$ – жидкие, остальные – твердые; жидкофазный СВС: $R_1(T_w)$, $R_2(T_w)$, $P_1(T_z)$, $P_2(T_z)$ – жидкие, остальные – твердые.

Фильтрационный СВС подразделяется на:

СВС с газопоглощением в гибридных системах *твердое – газ*, в которых $R_1(T_0)$ – твердое, а $R_2(T_0)$ – газ; СВС с газопоглощением в системах *твердое – жидкость*, когда $R_1(T_0)$ – твердое, а $R_2(T_0)$ – жидкость, например, жидкий азот; СВС с газовыделением в перемешанных системах *твердое – твердое*, в которых $R_1(T_0)$ и $R_2(T_0)$ – твердые.

Механизм реализации СВС является различным в различных классах СВС. Рассмотрим наиболее распространенные классы СВС: безгазовый и фильтрационный. Что касается конденсационного СВС, то он начал исследоваться лишь не-

давно, и работы по нему в основном ограничиваются описанием полученных продуктов. Поэтому пока механизм конденсационного СВС не изучен.

1.4.2. ИДЕАЛЬНЫЙ ТВЕРДОФАЗНЫЙ СВС

Здесь реализуется чисто твердофазный процесс горения, при котором в волне горения полностью отсутствуют жидкие и газообразные фазы, т.е. исключается плавление и испарение реагентов и продуктов реакции.

Этот процесс СВС хорошо изучен теоретически. При разработке теории использованы следующие главные предположения:

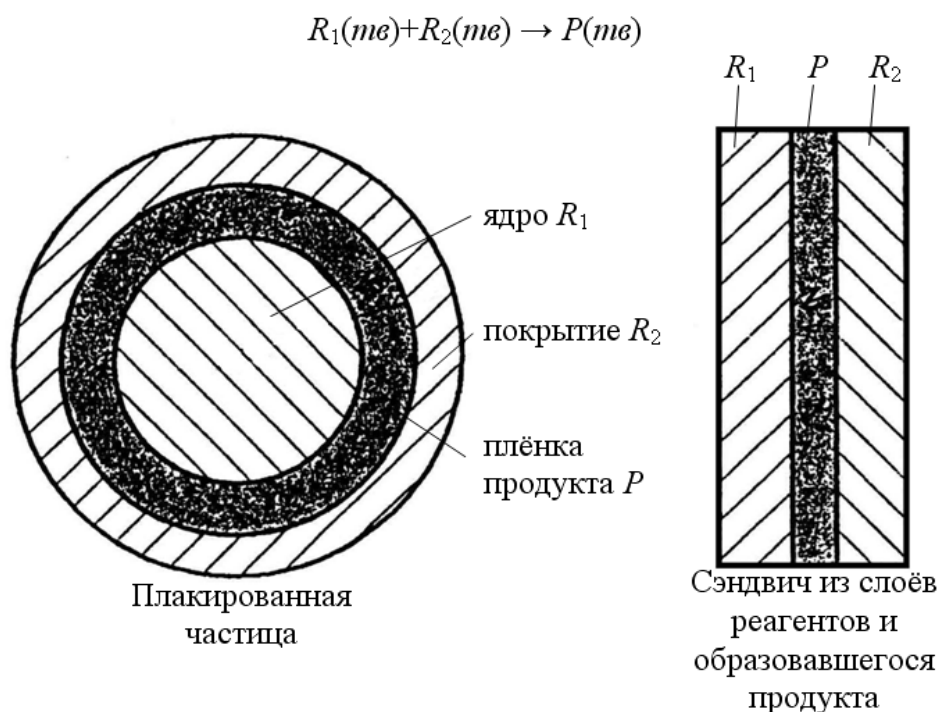


Рис. 1.13. Идеальная ячейка твердого пламени

- наличие идеального (полного) контакта между реагентами, при котором скорость тепловыделения пропорциональна удельной поверхности взаимодействия реагентов;

- реагенты R_1 и R_2 взаимодействуют по *механизму реакционной диффузии*, при которой реагенты разделены медленно растущим слоем продуктов P , а скорость тепловыделения пропорциональна скорости массообмена (диффузии) реагентов через этот слой (рис. 1.13).

Скорость диффузии через растущий барьерный слой продукта убывает во времени, т.е. реакция сама себя тормозит, поэтому ее называют *автотормозя-*

щейся реакцией. Это определяет своеобразие функции тепловыделения для такой гетерогенной реакционной системы по сравнению с гомогенной реакционной системой, рассматриваемой в классической теории горения, например, для взрывчатых веществ и порохов.

Тепловыделение для гетерогенных и гомогенных систем описывается следующей функцией общего вида:

$$\dot{q} = Q\rho k_0 e^{-E/RT} \varphi(\eta),$$

где \dot{q} – скорость тепловыделения в единице объема [Вт/м³];

Q – тепловой эффект реакции [Дж/кг];

ρ – плотность реакционной среды [кг/м³];

k_0 – предэкспоненциальный фактор [1/с];

E – энергия активации реакционной диффузии или химической реакции [Дж/моль];

T – температура, К;

$\varphi(\eta)$ – кинетическая функция;

η – глубина превращения исходных веществ в конечные продукты ($0 \leq \eta \leq 1$):

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где C_0 – исходная концентрация реагента;

C – текущее значение концентрации в ходе реакции.

Экспоненциальная формула зависимости от температуры отражает либо зависимость коэффициента диффузии от температуры для гетерогенной среды:

$$D = D_0 e^{-E/RT},$$

и тогда E – энергия активации диффузии, либо закон Аррениуса зависимости скорости химической реакции от температуры для гомогенной среды:

$$k_0 e^{-E/RT},$$

и тогда E – энергия активации химической реакции.

Экспоненциальная зависимость от температуры является очень сильной и именно она, в первую очередь, объясняет возможность реализации процесса горения. В силу этой зависимости значения коэффициентов диффузии и скоростей реакций становятся очень большими при высоких температурах, обеспечивая тем самым интенсивное тепловыделение, необходимое для горения.

Если зависимость тепловыделения от температуры описывается функцией одного вида (экспоненциальной) как для гетерогенной, так и для гомогенной сред, то кинетическая зависимость тепловыделения $\varphi(\eta)$ является принципиально разной для этих сред. Для гомогенных сред в классической теории горения рассматривается кинетический степенной закон следующего вида:

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^n,$$

где n – показатель порядка химической реакции, чаще всего $n = 1$ (мономолекулярная реакция) или $n = 2$ (бимолекулярная реакция). При таком законе зависимость скорости тепловыделения от η слабая по сравнению с сильной аррениусовской зависимостью скорости реакции от температуры, и конкретный вид $\varphi(\eta)$ слабо влияет на принципиальную картину горения, так как при малых η ($\eta \ll 1$) величина $\varphi(\eta) \cong 1$ независимо от значений η и n . Такая функция $\varphi(\eta)$ характеризует процессы со слабым автоторможением.

В случае гетерогенных сред, когда реагенты разделены в пространстве и их взаимодействие протекает по механизму реакционной диффузии через нарастающий барьерный слой продукта, выражение для кинетической функции берется из теории окисления металлов и записывается в виде

$$\varphi(\eta) = \frac{I}{\eta^n} e^{-m\eta},$$

где m и n – параметры. При $m = 0$, $n = 1$ получаем параболический закон взаимодействия компонентов, при $m = 0$, $n > 1$ – степенной закон, при $m = n = 0$ – линейный закон, при $m \neq 0$, $n = 0$ – экспоненциальный закон. Параметр m может быть большим и достигать значений 10 – 25.

При таком виде величина кинетической функции при малых η очень сильно зависит от значения η и резко уменьшается при увеличении η . Здесь велико кинетическое торможение реакции из-за нарастания слоя продукта, особенно при больших m и n . Такая функция $\varphi(\eta)$ характеризует процессы с сильным автотор

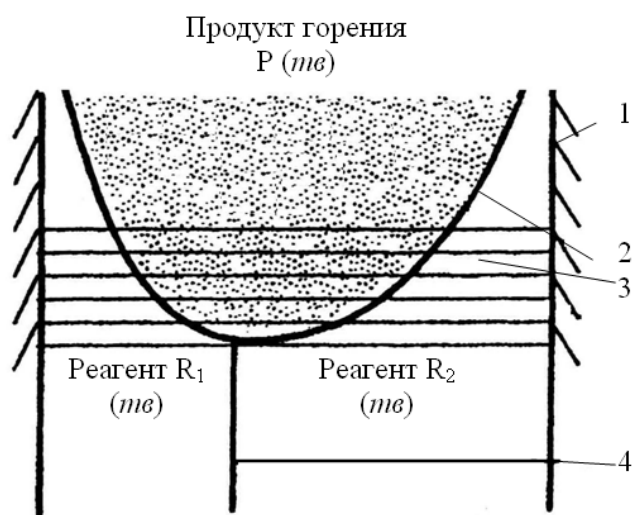


Рис. 1.14. Модель твердопламенного сэндвича: 1 – адиабатическая оболочка, 2 – фронт горения, 3 – изотермы в волне горения, 4 – поверхность контакта реагентов

можением. В результате кинетическое торможение реакции начинает успешно конкурировать с ее тепловым ускорением и может изменить структуру волны горения.

Фронт твердофазного горения в гетерогенной слоевой системе распространяется вдоль слоев по направлению оси x (рис. 1.14). По мере прохождения фронта нарастает толщина твердого слоя продукта между слоями реагентов. Рис. 1.13 можно рассматривать как промежуточное сечение $A - A$, перпендикулярно оси x . Это сечение представляет элементарную ячейку реакционной диффузии, которая

возникает на каждой поверхности контакта слоев реагентов.

Так как коэффициенты диффузии в твердой фазе D всегда намного меньше коэффициента температуропроводности a , т.е. $D \ll a$, то диффузионные процессы в твердом теле протекают значительно медленнее, чем процессы теплопроводности. В результате температура в сечении, перпендикулярном поверхности контакта слоев, всегда успевает выравниваться, так что по осям y и z нет распределения температуры, а температура изменяется лишь по оси x , т.е. по направлению распространения горения. В итоге в рассматриваемой гетерогенной системе формируется волна горения с одномерным температурным профилем $T(x)$, как и в

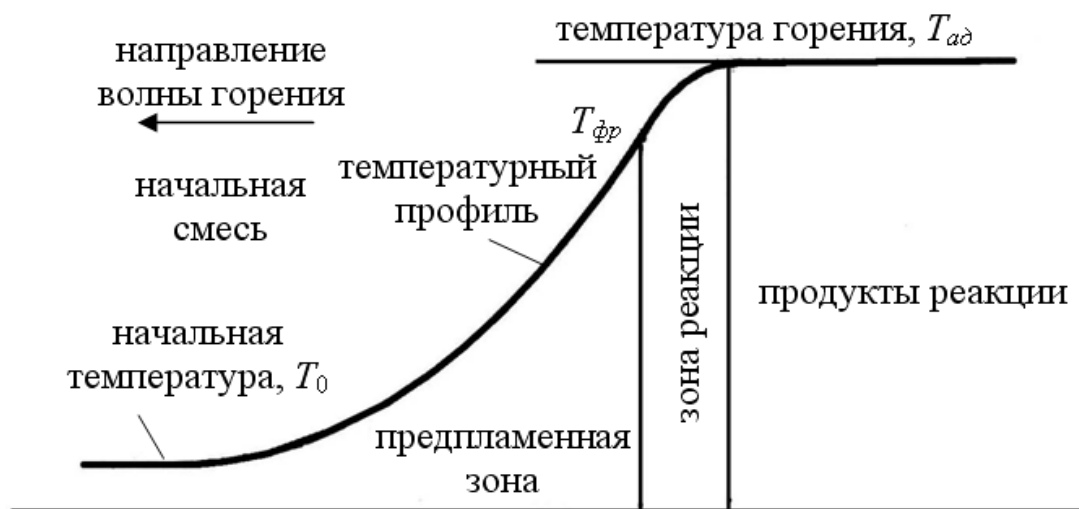


Рис. 1.15. Температурный профиль в волне горения гомогенной среды

случае гомогенной системы, рассматриваемой в классической теории горения. Зоны прогрева в волне горения в обоих случаях являются зонами Михельсона и определяются одинаково. Но зоны реакции являются принципиально разными.

В случае гомогенной системы зона реакции является узкой (рис.1.15), ее протяженность намного меньше прогретого слоя ($x_p \ll x_m$); скорость тепловыделения \dot{q} достигает максимума при температурах

$$T_{\phi p} \approx T_{ad} - RT_{ad}^2/E,$$

близких к адиабатической температуре горения T_{ad} ; превращение исходных веществ в продукты в этой зоне является полным ($\eta=1$). Ширина зоны реакции намного меньше ширины зоны прогрева не только по протяженности, но и по температуре:

$$(T_{ad} - T_{\phi p}) \approx RT_{ad}^2/E \ll (T_{\phi p} - T_0),$$

так как температура фронта горения близка к адиабатической. Поэтому скорость распространения горения связана с адиабатической температурой горения:

$$U^2 = A(T_{ad})e^{-E/RT_{ad}},$$

где $A(T_{ad})$ – некоторый коэффициент, слабо зависящий от температуры T_{ad} . Например, в случае горения гомогенной среды с реакцией первого порядка:

$$A(T_{ad}) = \frac{ac}{Q} \frac{RT_{ad}^2}{E} k_0,$$

где a – коэффициент температуропроводности [$\text{м}^2/\text{с}$],

c – удельная теплоемкость вещества [$\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$].

Зависимость коэффициента A от T_{ad} является степенной, которая намного слабее экспоненциальной.

В случае гетерогенной среды с сильным кинетическим торможением, зона реакций (рис. 1.16) является широкой ($x_p > x_m$) и ее разбивают на две зоны: зону основного тепловыделения и зону догорания:

$$x_p = x_{осн} + x_{дог},$$

протяженность которых соизмерима с прогретым слоем или превосходит его:

$$x_{осн} \approx x_m, x_{дог} \gg x_{осн}.$$

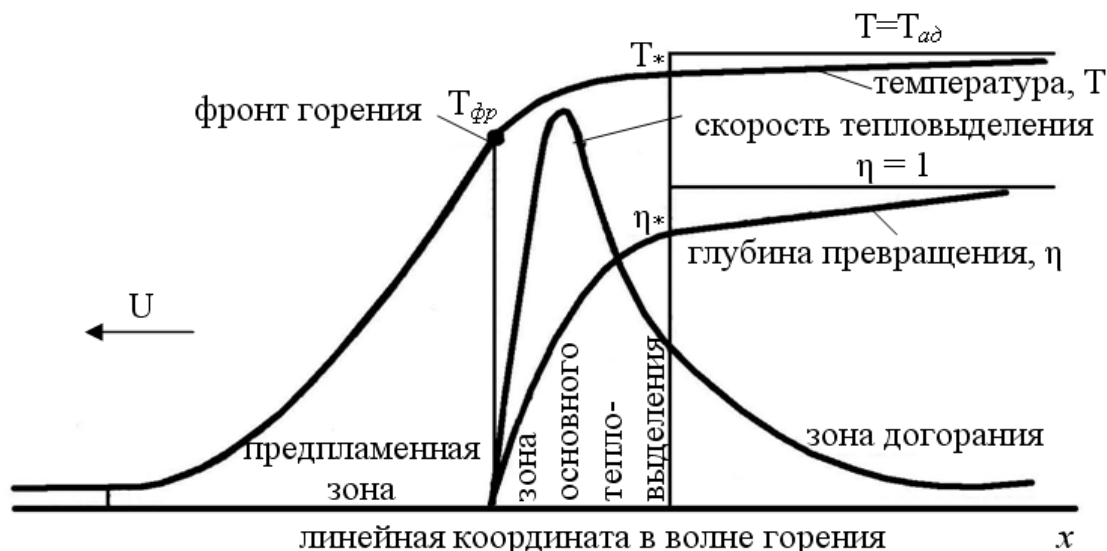


Рис. 1.16. Структура идеального твердого пламени

Граница между зоной прогрева и зоной основного тепловыделения определяется фронтом горения с температурой $T_{\phi p}$, которая соответствует максимуму теплового потока $q = -\lambda dT/dx$. Граница между зонами основного тепловыделения и догорания характеризуется некоторыми значениями T_* и η_* , которые находятся из дополнительных соотношений. Скорость распространения фронта определяется реакциями только в зоне основного тепловыделения, хотя превращение веществ в этой зоне является неполным: $\eta_* < 1$ и $T_* < T_{ad}$. Реакции в зоне догорания доводят превращение веществ до полного ($\eta = 1$), а температуру – до T_{ad} , но на скорость фронта не влияют. Поэтому скорость распространения фронта горения может быть представлена формулой

$$U^2 = A(T_*, \eta_*) e^{-E/RT_*},$$

где $A(T_*, \eta_*)$ – некоторый коэффициент, слабо зависящий от параметров T_*, η_* .

Приведенная теория позволила понять природу твердопламенного горения или твердофазного СВС и объяснить, почему медленные, да к тому же автотормозящиеся твердофазные реакции могут протекать в таких быстрых режимах как горение. Для распространения твердого пламени необходима высокая температура, которая дает высокие значения коэффициентов диффузии и достаточную актив-

ность диффузионных процессов. Такая температура обеспечивается высоким тепловым эффектом реакций СВС. Очень важно, что для обеспечения распространения горения нет необходимости в полном превращении веществ.

Однако идеальное твердопламенное горение исходит из идеально полного контакта реагентов между собой, и оно не реализовано на практике. Структура реальных объектов твердопламенного горения другая – это смеси разнородных порошков реагентов R_1 и R_2 , которые как в насыпном виде, так и в виде спрессованных таблеток имеют настолько слабые контакты между частицами реагентов, что без привлечения дополнительных соображений невозможно объяснить реальные скорости твердофазного горения систем СВС. Таким образом, теория идеального твердопламенного горения не может в полной мере смоделировать и объяснить реальный процесс твердофазного СВС, проходящий в смеси порошков реагентов.

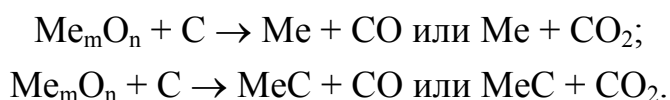
1.4.3. РЕАЛЬНЫЙ ТВЕРДОФАЗНЫЙ СВС

Известно, что твердофазные реакции с твердыми продуктами протекают крайне медленно даже при высоких температурах и притом с сильным автоторможением. Поэтому было весьма удивительным обнаружение твердофазного СВС, реакции в котором протекают достаточно быстро. Твердофазное безгазовое горение наблюдается в смесях порошков тугоплавких металлов (Ta, Nb, Mo) с бором и углеродом, а также во многих других системах при сильном разбавлении смеси конечным продуктом, когда температура горения становится меньше температуры плавления всех реагентов и продуктов. Твердофазность процесса доказывается на основании диаграмм состояния, из которых следует, что температура даже в эвтектических точках выше температуры горения. Металлографический анализ погашенных образцов не должен обнаруживать следов жидкой фазы. Проводится непременно предварительная дегазация примесей из шихты.

Твердофазное безгазовое горение имеет наименьшие для СВС значения скорости распространения: 0,1 – 0,5 см/с. Типичные размеры порошков металла составляют здесь несколько микрометров, размеры порошков неметалла – на порядок меньше. Твердофазная реакция происходит на частице металла в режиме реакционной диффузии. Глубокого спекания смеси не происходит – частицы продукта сохраняют размер исходного металла. Твердофазный СВС очень чувствителен к изменению параметров: ухудшение контакта между частицами (уменьшение плотности смеси), уменьшение удельной поверхности (увеличение размеров час-

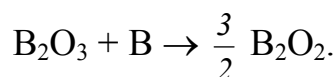
тиц), уменьшение температуры горения или увеличение теплотерь легко приводят к затуханию процесса.

Твердофазный СВС в реальных системах с порошкообразными реагентами отличается от идеального твердофазного СВС возникновением и ролью небольших количеств газовой фазы в реальном процессе. Все порошкообразные реагенты содержат некоторое количество адсорбированных и растворенных газов, которые при нагреве выделяются. Газовыделение может разрыхлять шихту, удлинять горящие образцы, приводить к появлению зависимости скорости горения от давления. Газовая фаза может образовываться и в результате восстановления оксидных пленок, покрывающих частицы металлов. Например, в смесях металлов с углеродом могут протекать реакции

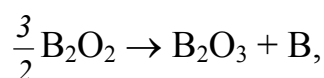


Газовая фаза может появляться и в результате специально введенных небольших газифицирующих добавок, например, I_2 .

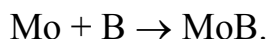
Появление небольших количеств газовой фазы позволяет объяснить, почему может гореть смесь порошков реагентов, имеющих слабый контакт между частицами, которые остаются твердыми и слабоконтактирующими в течение всего процесса СВС. Газовые примеси играют здесь роль газообразных переносчиков твердых реагентов друг к другу, обеспечивая контакт между ними и химическое взаимодействие. Например, смесь порошков $\text{Mo} + \text{B}$ технической чистоты горит, реагирует в режиме СВС, а порошки высокой чистоты не реагируют, не горят. Термодинамический анализ возможных реакций взаимодействия в системе $\text{Mo} + \text{B}$ в присутствии O_2 показал, что при СВС имеет место перенос B к Mo , и газообразным переносчиком является субоксид бора B_2O_2 . На поверхности порошка бора протекает реакция:



Образующийся летучий субоксид бора перемещается к поверхности порошка Mo , где проходит обратная реакция с выделением элементарного бора:



который реагирует с Мо и образует борид:



Механизм твердофазного СВС с использованием специально введенных газотранспортных добавок покажем на примере горения системы $\text{Ta} + 2\text{B}$ с добавкой I_2 (рис. 1.17). В низкотемпературной части волны горения I_2 взаимодействует с исходными реагентами и образует летучие газообразные соединения $\text{TaI}_4(\text{г})$ и $\text{BI}_3(\text{г})$. При продвижении волны горения температура повышается и в высокотемпературной части идет обратная реакция распада этих соединений с образованием твердых реагентов $\text{Ta}(\text{тв})$ и $\text{B}(\text{тв})$. Вновь образовавшиеся реагенты очень активны и взаимодействуют между собой и с исходными реагентами с большой скоростью, обеспечивая интенсивное тепловыделение и распространение горения. Увеличение содержания I_2 до 2 – 4% приводит к увеличению скорости горения.

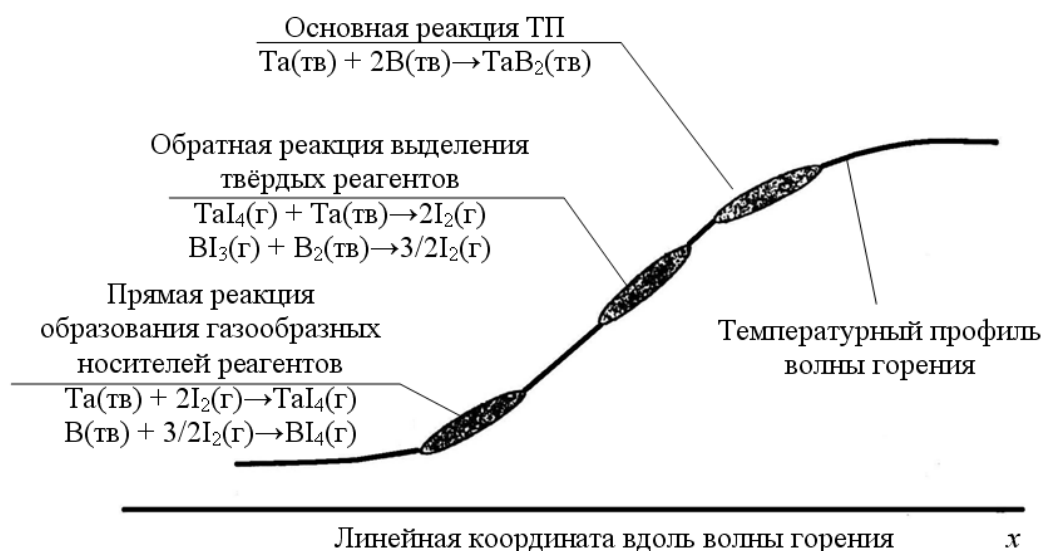


Рис. 1.17. Обратимые реакции твердое тело – газ в реальном твердом пламени (ТП) на примере системы $\text{Ta} + 2\text{B} + a\text{I}_2$ ($a < 1$)

1.4.4. СВС С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ РАСПЛАВЛЕННЫМ СЛОЕМ

Это разновидность безгазового СВС, при котором в волне горения появляется жидкая фаза, но при температуре горения образуется твердый продукт. Здесь один или оба порошковых реагента при горении плавятся, а продукт образуется в твердом состоянии. Примеры систем СВС приведены в табл. 1.8 для реакций типа $\text{R}_1 + \text{R}_2 \rightarrow \text{P}$.

Таблица 1.8

Сравнение температур плавления реагентов и продуктов СВС с температурой горения

Реакция	$T_{пл}(R_1)$, К	$T_{пл}(R_2)$, К	$T_{пл}(P)$, К	$T_{ад}$, К
$Ti + C \rightarrow TiC$	1940	–	3420	3210
$Zr + C \rightarrow ZrC$	2125	–	3800	3400
$Hf + C \rightarrow HfC$	2500	–	4160	3900
$Ti + 2B \rightarrow TiB_2$	1940	2350	3250	3190
$Zr + 2B \rightarrow ZrB_2$	2125	2350	3470	3310
$Hf + 2B \rightarrow HfB_2$	2500	2350	3520	3520
$5Ti + 3Si \rightarrow Ti_5Si_3$	1940	1680	2390	2400
$Ni + Al \rightarrow NiAl$	1728	933	1910	1910
$Co + Al \rightarrow CoAl$	1765	933	1900	1900

Возможны также случаи, когда плавятся только инертная добавка или имеет место плавление в точке контакта реагентов за счет образования промежуточных эвтектик.

Появление жидкой фазы значительно интенсифицирует процессы горения: улучшает контакты между реагентами, ускоряет диффузионные процессы, может перевести взаимодействие реагентов из режима реакционной диффузии в режим растворения или жидкофазной реакции. Возникают новые явления, определяющие специфические черты механизма протекания процессов СВС рассматриваемого класса.

Самым значительным из них является *капиллярное растекание*. Оно было обнаружено при изучении горения смесей порошков титана и углерода. Сущность явления заключается в следующем. При горении в зоне прогрева титан плавится и растекается по поверхности более мелких частиц углерода (сажи) благодаря смачиванию и действию капиллярных сил. В результате в волне горения происходит самопроизвольная гомогенизация шихты, изменяется масштаб гетерогенности – от размера частиц титана (обычно 10 – 200 мкм) до размера значительно меньших частиц сажи (обычно 0,1 мкм). Дополнительное смешивание реагентов в зоне прогрева из-за плавления титана обеспечивает существенное увеличение скорости тепловыделения в волне горения и скорости распространения фронта.

Явление капиллярного растекания объяснило природу больших скоростей горения (5 – 20 см/с) таких СВС – систем как $Ti + C$, $Ti + 2B$, $Zr + C$, $Zr + 2B$ и других, в которых оно имеет место. Без этого явления скорости горения твердофазных систем СВС значительно меньше: 0,1 – 0,5 см/с. Если оба реагента плавятся одновременно, то быстрого смешивания их не происходит, и системы СВС такого типа горят медленнее, чем системы с капиллярным растеканием.

Явление капиллярного растекания было обнаружено при анализе внутренней структуры продукта горения системы Ti + C: после горения на месте частиц титана в продукте образовались пустоты тех же размеров и формы.

Время растекания жидкости на расстояние l по капилляру радиусом r_k определяется формулой

$$t_k = \frac{4P_k \mu l^2}{r_k^2},$$

где P_k – капиллярное давление,

μ – вязкость жидкости.

Сравнивая время растекания t_k и время химического реагирования в волне горения t_p , получим два предельных режима растекания при горении:

а) $t_k \ll t_p$ – *кинетический режим*, при котором сначала происходит растекание легкоплавкого компонента, а затем реагирование компонентов; здесь лимитирует процесс не скорость растекания, а *кинетика* химической реакции;

б) $t_k \gg t_p$ – *капиллярный режим*, при котором реагирование идет сразу же по мере растекания; здесь процесс лимитируется скоростью капиллярного растекания.

Для системы Ti + C механизм реализации процесса может быть разным в зависимости от размеров частиц титана в исходной смеси. Для крупных частиц размером $\sim 10^3$ мкм (1 мм) может иметь место капиллярный режим растекания, для средних частиц ($\sim 10^2$ мкм) – кинетический режим капиллярного растекания. В случае же мелких частиц титана (~ 1 мкм) капиллярное давление становится таким большим, что в результате расклинивающего действия расплавленного титана каркас сажи разрушается (диспергирует) на отдельные частицы, которые попадают в расплав и образуют двухфазные капли суспензии, состоящие из смеси твердых частиц сажи и жидкого титана. Так происходит переход от механизма капиллярного растекания к *механизму диспергирования тугоплавкого реагента* в волне безгазового горения. Однако, во всех этих случаях продукт реакции взаимодействия – карбид титана – образуется не в результате реакционной диффузии, а за счет экзотермического процесса растворения углерода в титане с последующей кристаллизацией продукта – карбида титана.

Другие параметры системы также могут влиять на смену механизмов. Увеличение размеров частиц углерода снижает интенсифицирующий эффект капиллярного растекания, так как здесь уменьшается гомогенизация шихты, а для крупных частиц скорость горения всегда меньше. Значительное увеличение плот-

ности шихты приводит к затруднению растекания (в абсолютно плотном, беспористом образце эффект капиллярного растекания отсутствует). Уменьшение температуры горения до температуры плавления титана и ниже, например, за счет сильного разбавления исходной смеси $Ti + C$ конечным продуктом может перевести процесс СВС в режим взаимодействия реагентов по механизму реакционной диффузии.

Во многом процесс СВС протекает подобным образом и в системах $Ti - B$, $Zr - C$, $Zr - B$ и других.

Система $Ni - Al$ отличается от системы $Ti - C$ тем, что в ней при горении плавятся оба реагента – сначала более легкоплавкий Al , а затем Ni (см. табл. 1.8). Температура плавления Ni ненамного ниже температуры горения, и могут реализовываться режимы, в которых Ni остается в твердом состоянии. При малых размерах частиц Ni (< 10 мкм) основными процессами при горении смеси $Ni + Al$ является плавление Al , плавление Ni , растворение капель Ni в Al и кристаллизация $NiAl$ из раствора. Крупные капли Ni (> 40 мкм) не успевают растворяться, и взаимодействие происходит по механизму реакционной диффузии с образованием барьерных слоев интерметаллида $NiAl$. Уменьшение температуры горения путем разбавления исходной смеси конечным продуктом для мелких частиц Ni также приводит к смене механизма – от растворения к реакционной диффузии. Мелкие частицы твердого Ni , также как и крупные частицы жидкого, в волне горения не растворяются в расплаве Al .

Описанные представления о механизме горения системы $Ni - Al$ справедливы и для СВС других интерметаллидов на основе Al .

Таким образом, появление жидкой фазы увеличивает скорость горения и дает возможность реализации нового по сравнению с твердофазным СВС механизма реакции – образования раствора реагентов с последующей кристаллизацией продукта реакции. Но даже и при наличии жидких реагентов возможен механизм реакционной диффузии. Реагенты могут плавиться как в зоне прогрева (когда $T_{пл} \ll T_c$), так и в зоне реакции. В первом случае предпочтителен механизм растворения и узкие зоны реакции, во втором – механизм реакционной диффузии и широкие зоны реакции.

Если рассмотреть разнообразные фазовые превращения в волне горения: полиморфные превращения, плавление, испарение реагентов и продуктов, то их общей чертой является эндотермичность, то есть поглощение тепла при их протекании. В связи с этим общим является их влияние на скорость распространения фронта и структуру волны, реализующееся в трех режимах протекания фазового перехода в зависимости от соотношения температуры фазового перехода T_ϕ и температур в волне горения $T_0, T_{фр}, T_*, T_{ад}$ – (рис. 1.18).

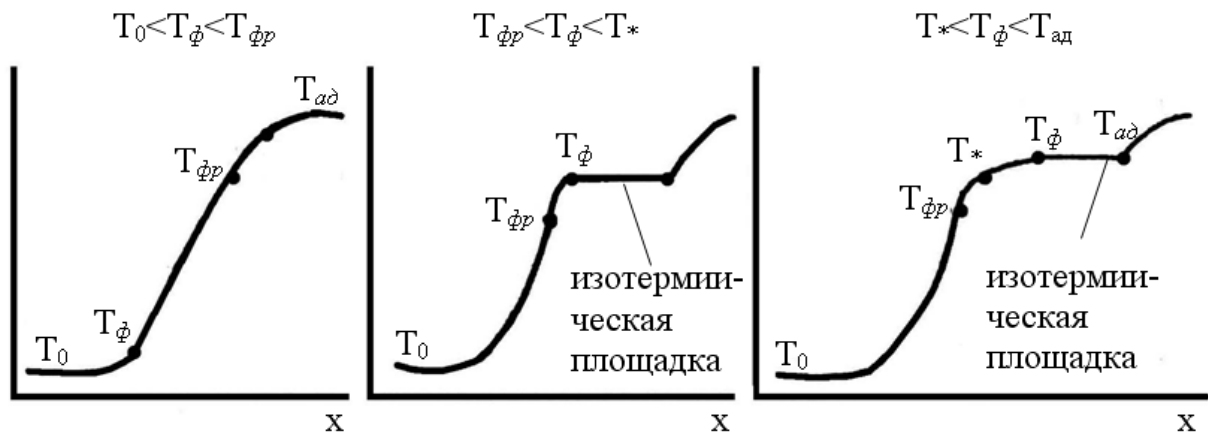


Рис. 1.18. Структура волны горения и фазовые переходы

1. $T_0 < T_\phi < T_{\phi p} \approx T_{ad} - RT_{ad}^2/E$ (протекание фазового перехода в зоне прогрева). Фазовый переход сосредоточен на поверхности раздела фаз с температурой T_ϕ , где на профиле температур появляется излом кривой $T(x)$, отражающий скачок теплового потока. Скорость фазового перехода определяется величиной теплового потока, поступающего к поверхности раздела фаз со стороны новой, более высокотемпературной фазы. Такой режим фазового перехода называется режимом Стефана. Химическая реакция протекает в новой фазе. Скорость волны не зависит от скорости и температуры фазового перехода, так как определяется максимальной температурой в волне горения T_{ad} :

$$U^2 = A(T_{ad})e^{-E/RT_{ad}}.$$

Зона реакции является узкой, превращение вещества в ней полным ($\eta = 1$). Фазовый переход оказывает влияние на горение через понижение температуры горения:

$$T_{ad} = T_0 + \frac{\bar{Q} - L_\phi}{\bar{c}},$$

где \bar{Q} – тепловой эффект реакции, L_ϕ – теплота фазового перехода, \bar{c} – усредненная теплоемкость продуктов реакции.

2. $T_{\phi p} < T_\phi < T^*$ (протекание фазового перехода в зоне основного тепловыделения). Здесь фазовый переход протекает одновременно с химической реакцией, образуя подзону с постоянной температурой T_ϕ (изотермическую площадку на профиле температуры в волне горения). В химическом превращении участвуют как старая, так и новая фазы. Скорость фазового перехода определяется не тепло-

вым потоком из высокотемпературной части волны, как в первом случае, а скоростью объемного тепловыделения за счет химической реакции. Такой режим фазового перехода называется режимом химического превращения. Скорость волны определяется температурой фазового перехода T_ϕ :

$$U^2 = A(T_\phi, \eta_\phi) e^{-E/RT_\phi},$$

$$\eta_\phi = \frac{\bar{c}}{Q}(T_\phi - T_0).$$

3. $T_* < T_\phi < T_{ad}$ (протекание фазового перехода в зоне догорания). Режим фазового перехода аналогичен предыдущему, но влияния на скорость волны здесь он не оказывает, так как эта скорость определяется химической реакцией в предыдущей зоне основного тепловыделения, то есть определяется температурой T_* :

$$U^2 = A(T_*, \eta_*) e^{-E/RT_*}, \quad \eta_* = \frac{\bar{c}}{Q}(T_* - T_0).$$

1.4.5. ЖИДКОФАЗНЫЙ СВС

Это подкласс процессов безгазового СВС, в которых реагенты плавятся и образуют жидкие при температуре горения продукты. Но образовавшиеся жидкие продукты СВС при остывании кристаллизуются, и конечные продукты СВС при комнатной температуре являются твердыми. Иногда такие процессы СВС называют процессами типа "жидкое пламя – твердый конечный продукт".

Жидкофазные процессы СВС реализуются в основном в системах СВС с восстановительной стадией, в которых в качестве металла – восстановителя используется алюминий и температура горения настолько высока, что превышает температуры плавления всех реагентов и продуктов. Примеры таких алюминотермических процессов СВС, протекающих по схеме $R_1 + Al + R_2 \rightarrow P + Al_2O_3$ приведены в табл. 1.9, где сравниваются температуры плавления реагентов и продуктов с температурой горения. Термодинамический расчет адиабатической температуры горения выполнен в приближении полного подавления испарения летучих компонентов.

Алюминотермический процесс СВС в химическом отношении протекает в две стадии:

- 1) восстановление элементов из их оксидов алюминием (металлотермическая стадия);
- 2) взаимодействие элементов (стадия собственно СВС).

Продуктом горения является высокотемпературный расплав, состоящий из двух жидких фаз: металлической (тугоплавкого соединения металла и неметалла) и шлаковой (оксида алюминия Al_2O_3). Шлаковая фаза обычно образует сплошную среду, в которой распределены капли металлической фазы.

Таблица 1.9

Жидкофазные алюминотермические процессы СВС:



Исходная смесь	$T_{пл}(R_1)$, К	$T_{пл}(R_2)$, К	P	$T_{пл}(P)$, К	$T_{ад}$, К
$2MoO_3 + 4Al + C$	1074	–	Mo_2C	2573	5200
$3CrO_3 + 6Al + 2C$	470	–	Cr_3C_2	2168	6500
$WO_3 + 2Al + C$	1746	–	WC	3058	3800
$3V_2O_5 + 10Al + 6C$	953	–	VC	2921	3400
$2MoO_3 + 6Al + B_2O_3$	1074	–	MoB	2823	3800
$CrO_3 + 4Al + B_2O_3$	470	563	CrB_2	2473	4100
$2WO_3 + 6Al + B_2O_3$	1746	563	WB	3073	3600
$3V_2O_5 + 22Al + 6B_2O_3$	953	563	VB_2	2673	3500
$3MoO_3 + 14Al + 6SiO_2$	1074	1883	$MoSi_2$	2293	3200
$3CrO_3 + 14Al + 6SiO_2$	470	1883	$CrSi_2$	1748	3600
$3WO_3 + 14Al + 6SiO_2$	1746	1883	WSi_2	2433	3000

Для понимания механизма жидкофазного СВС используется модель жидкофазного горения в идеализированных условиях. В этой модели капля одного реагента R_1 окружена сферическим слоем другого жидкого реагента R_2 , и образуется жидкий продукт P. Реакция протекает благодаря взаимной диффузии реагентов по законам кинетики жидкофазных процессов. Существует два предельных режима горения такой гетерогенной системы: кинетической и диффузионной.

В *кинетическом* режиме реагенты успевают перемешиваться в реакционной ячейке до того, как происходит реакция с образованием продукта. Тогда взаимодействие описывается кинетическим законом второго порядка (биомолекулярная реакция) для гомогенной среды:

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^2,$$

где η глубина превращения компонентов.

В волне горения образуется узкая зона реакции, и скорость распространения согласно классической теории горения определяется формулой

$$U^2 \sim T_{ad}^2 k_0 e^{-E/RT_{ad}},$$

где E – энергия активации химической реакции.

В *диффузионном* режиме, наоборот, время реакции намного меньше, чем время диффузии в ячейке (реакция происходит фактически при каждом столкновении молекул). В этом случае образуется слой жидких продуктов, который разделяет реагенты. Реакция протекает в результате диффузии реагентов через слой продуктов (аналог реакционной диффузии). В диффузионном режиме максимум тепловыделения смещается от адиабатической температуры горения T_{ad} в сторону температуры плавления более тугоплавкого реагента $T_{пл}$, и в волне горения образуется широкая зона реакции, состоящая из зоны основного тепловыделения и зоны догорания, как в теории идеального твердопламенного горения. Тогда скорость горения определяется коэффициентом диффузии реагентов при температуре плавления и размером частиц более тугоплавкого реагента d :

$$U^2 \sim \frac{1}{d^2} \cdot D_0 e^{-E/RT_{пл}},$$

где E – энергия активации диффузии.

Кинетический режим реализуется при размерах частиц порядка 1 мкм, диффузионный – 1 мм. При кинетическом режиме скорость горения сильно зависит от температуры горения и слабо от размера частиц тугоплавкого реагента, при диффузионном режиме – наоборот.

Идеальный жидкофазный СВС, при котором реагенты и продукты только плавятся, но не испаряются, относится к безгазовому СВС. Но реальный жидкофазный СВС обладает одной особенностью – заметным газообразованием за счет испарения и диссоциации реагентов и образования летучих субоксидов побочных продуктов. Степень газообразования в значительной мере зависит от давления газовой атмосферы, и при больших давлениях газообразование может подавляться совсем. Это видно из результатов термодинамического расчета образования газовой фазы в алюминотермических процессах СВС, представленных в табл. 1.10 для различных давлений инертного газа.

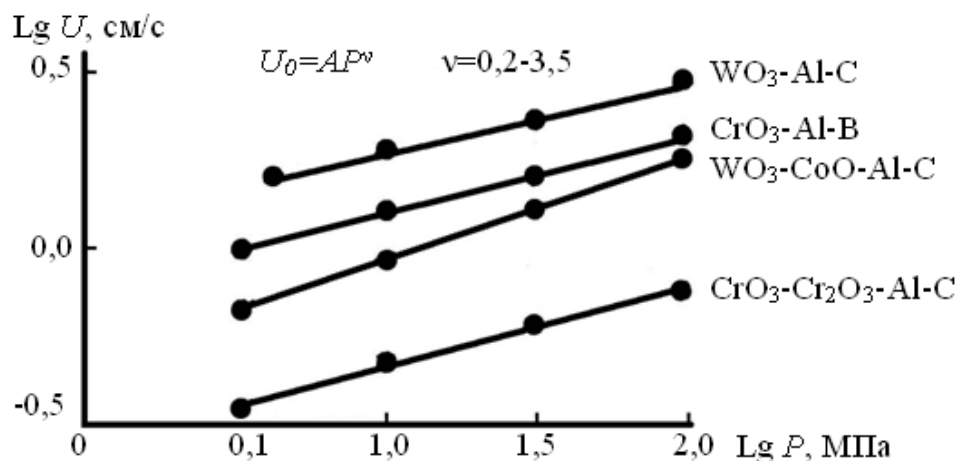


Рис. 1.19. Влияние давления на скорость горения системы

Если объем образующихся газов невелик, то газ спокойно выходит из жидкой фазы горячих продуктов СВС в виде пузырьков. Если же объем газов велик, то производит сильный разброс (диспергирование) жидких продуктов образующимися газами. Очень сильное воздействие на этот процесс оказывает давление инертного газа, влияющее как на объем газообразных продуктов, (табл. 1.10), так и на скорость горения (рис. 1.19). Чем выше температура горения $T_{ад}$, тем больше газообразование, тем сильнее зависимость $U(P)$. Такие сильные зависимости от давления не типичны для безгазового твердофазного СВС. Рис. 1.20. показывает, что разброс продуктов СВС образующимся газом уменьшается при увеличении давления инертного газа. Здесь глубина потери массы вещества вследствие разброса (диспергирования) определяется отношением:

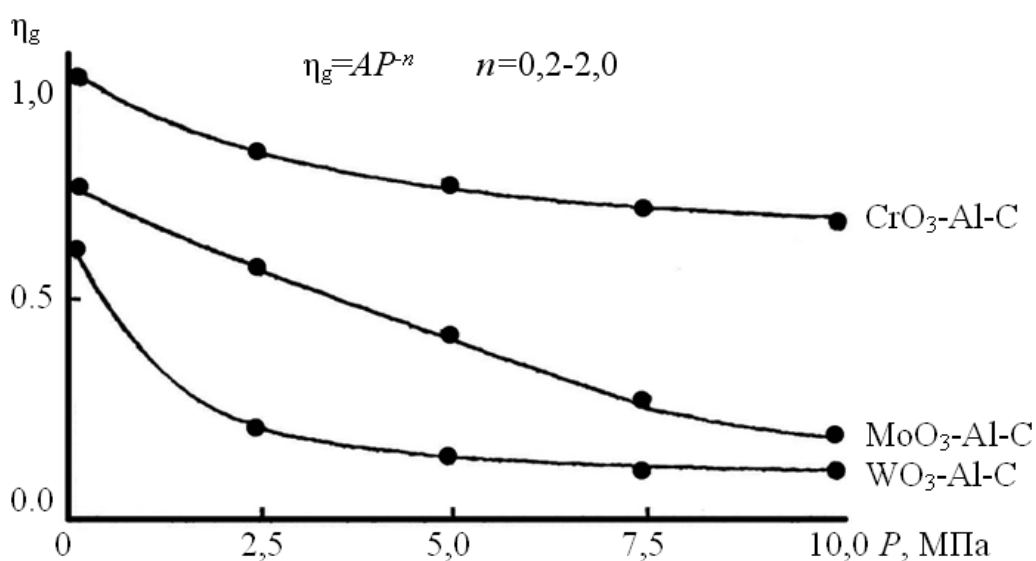


Рис 1.20. Влияние давления аргона (P) на глубину потери массы η_g

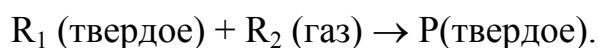
$$\eta_g = \frac{m_0 - m_k}{m_0},$$

где m_0 и m_k – соответственно массы образца до и после горения. Поэтому исследование процессов жидкофазного СВС проводят при повышенных давлениях 1 – 10 МПа, когда разброс продуктов подавляется полностью или в значительной степени и можно четко фиксировать скорость фронта горения. Для жидкофазного СВС скорость распространения составляет 1 – 5 см/с.

Процессы жидкофазного СВС обладают еще одной особенностью – фазоразделением продуктов СВС. Как уже отмечалось, в рассматриваемом случае продукты СВС представляют собой гетерогенный расплав, в котором перемешаны взаимно нерастворимые металлическая и оксидная фазы. Жидкая оксидная фаза Al_2O_3 образует сплошную среду, в которой распределены капли металлической фазы (тугоплавкого соединения). Вследствие различия в плотности более тяжелая металлическая фаза начинает оседать в поле тяжести, а более легкая оксидная фаза начинает всплывать. Движение капель металлической фазы происходит по закону Стокса и определяет время фазоразделения t_ϕ . Увеличение вязкости расплава вследствие остывания приводит к уменьшению скорости движения капель. Если время фазоразделения намного меньше времени остывания продукта t_m , то фазоразделение проходит полностью, и остывший твердый продукт СВС состоит из двух разделенных твердых фаз: верхней, шлаковой, из оксида алюминия и нижней, металлической, из тугоплавкого соединения. Если же, наоборот, $t_m \ll t_\phi$, то фазоразделение не успевает произойти, и застывший продукт представляет собой матрицу Al_2O_3 с распределенными в ней частицами металлической фазы.

1.4.6. ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ СВС

Такой вид СВС реализуется в гибридных системах, когда один из реагентов является газом:



Фильтрационный СВС принципиально отличается от рассмотренных выше видов безгазового СВС в перемешанных системах (смесях порошков). Здесь нет проблем с контактом реагентов R_1 и R_2 , но зато возникает сильная зависимость от давления и перемещения газообразного реагента.

Таблица 1.10

Газообразование в некоторых системах жидкофазного СВС

Стехиометрическая смесь	Давление, P , МПа	Адиабатическая температура, $T_{ад}$, К	Объем выделившихся газов, V_2 , литр/кг	Относительная доля газов, $(m_2/m_{исх})$	Основные компоненты газовой фазы	Основные конденсированные продукты
CrO_3+2Al	0,1	3364,28	2120	0,39	Cr, Al_2O_3 , CrO	$Al_2O_3(ж)$
	1	3534,70	212	0,38	то же	то же
	10	4331,34	13,4	0,20	то же	$Al_2O_3(ж)$
	50	4699,96	1,8	0,14	то же	то же
$CrO_3+3Al+2B$	0,1	2697,02	1500	0,36	Cr, Al_2O_3 , B_2O_3	$Al_2O_3(ж)$, CrB_2 , Cr
	1	3068,86	130	0,28	то же	то же
	10	3579,40	8,5	0,16	то же	$Al_2O_3(ж)$, CrB_2
	50	4091,63	0,11	0,02	то же	то же
$3CrO_3+6Al+2C$	0,1	2711,11	2050	0,39	Cr, Al_2O_3 , CO	$Al_2O_3(ж)$, Cr(ж)
	1	3079,27	196	0,32	то же	то же
	10	3439,15	18	0,25	то же	$Al_2O_3(ж)$, Cr(ж)
						$C_3Cr_7(ж)$
	50	3923,77	3	0,19	то же	то же
MoO_3+2Al	0,1	3808,21	430	0,09	Al_2O_3 , MoO, MoO_2	$Al_2O_3(ж)$, Mo(ж)
	1	4358,76	15	0,03	то же	то же
	10	4578,29	0	0	нет	то же
	50	4579,01	0	0	нет	то же

Для изучения фильтрационного СВС обычно готовится образец из порошкообразного реагента R_1 в насыпном или прессованном до определенной плотности виде, а затем этот пористый образец сжигается в атмосфере газообразного реагента R_2 . Важнейшей стадией этого процесса является *фильтрация* газообразного реагента R_2 по порам образца к фронту горения, обеспечивающая необходимое для горения тепловыделение и образование целевого продукта. Поэтому такое горение называют фильтрационным. Обнаружение фронтальных процессов горения в гибридных системах и понимание их механизма было получено при исследовании горения спрессованных пористых образцов металлов (Zr, Ti, Nb, Ta) в азоте, проводимом с целью синтеза нитридов этих металлов. Это исследование раскрыло следующие важнейшие черты процесса:

1. Необходимо различать газ, содержащийся в порах образца (внутренний реагент) и в атмосфере, окружающей образец (внешний реагент). При обычных условиях эксперимента (давление 0,1 – 10 МПа) внутреннего азота недостаточно для обеспечения образования нитридов (табл. 1.11) и, соответственно, уровня тепловыделения, необходимого для распространения горения. (Расчет проводился для относительной плотности прессованных образцов $\Delta = 0,5$, которой соответствует пористость $\Pi = 0,5$. При расчете учитывалась реальная сжимаемость газа).

Из таблицы видно, что необходимые давления очень велики. Поэтому горение в азоте пористых образцов только за счет внутреннего реагента, содержащегося в порах образцов, возможно лишь при высоких давлениях азота (50 – 500 МПа).

Таблица 1.11

Минимальное значение давления азота в порах P_{N_2}
для обеспечения образования стехиометрических нитридов

Нитрид	P_{N_2} , МПа при $T = 293K$	P_{N_2} , МПа при $T = 2273K$
BN	310	1030
AlN	120	475
Si ₃ N ₄	160	530
TiN	112	440
ZrN	100	330
HfN	106	355
V ₂ N	87	290
VN	175	580
Nb ₂ N	65	215
NbN	130	430
Ta ₂ N	65	220
TaN	135	445

2. При невысоких давлениях распространение волны горения происходит за счет фильтрации азота из окружающей атмосферы к фронту горения по порам вещества. Фильтрация происходит из-за разности давлений, возникающей между окружающей атмосферой и зоной горения, где азот поглощается. Здесь фильтрационное горение действует как химический насос, закачивающий внешний азот в зону горения. Этот эффект исчезает при высоких давлениях, когда содержание азота в порах становится достаточным, чтобы обеспечить распространение волны горения.

3. Режим фильтрационного горения зависит от многих факторов: газопроницаемости и размеров образца, давления газа в окружающей атмосфере, скорости перемещения фронта горения и др. В целом они проявляются через величину безразмерного критерия π , определяемого отношением характеристических времен фильтрации $t_{фил}$ и реакции в волне горения t_p :

$$\pi = \frac{t_{фил}}{t_p} = \frac{d_{обр} \rho U}{k_{\phi} \cdot P_0^2},$$

где $d_{обр}$ – диаметр пористого образца;

ρ – плотность вещества в образце;

U – скорость горения;

P_0 – давление окружающего газа;

k_{ϕ} – коэффициент фильтрации газа.

Если $\pi \ll 1$ (когда $t_{фил} \ll t_p$), образец не оказывает сопротивление фильтрации, газ успевает подводиться к фронту горения, давление газа у фронта горения равно давлению окружающей атмосферы ($P_{фр} \approx P_0$), и имеет место *послойный режим* распространения волны горения с плоским или почти плоским фронтом, как и ранее при безгазовом горении перемешанных систем СВС (рис. 1.21, а).

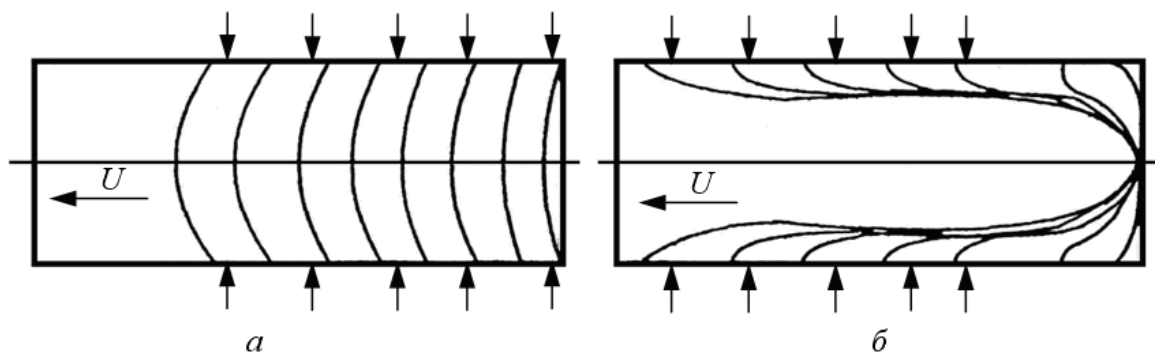


Рис. 1.21. Линии фронта фильтрационного горения:
а – послойный режим, б – поверхностный режим
(построены через равные промежутки времени)

На рисунке стрелками сбоку показаны направления втекания газа в пористый образец через боковую поверхность по мере продвижения фронта горения. Чем меньше диаметр образца и массовая скорость горения ρU , чем больше давление в окружающей атмосфере и коэффициент фильтрации, тем благоприятнее условия для реализации режима послойного горения гибридной системы.

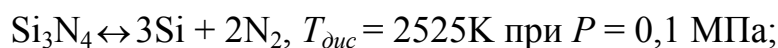
Если же $\pi \gg 1$ (когда $t_{фил} \gg t_p$), то, наоборот, взаимодействие реагентов происходит так быстро, что газ не успевает проникать вглубь образца, и реакция происходит лишь в слоях вблизи боковой поверхности образца – при этом фронт горения сильно искривлен (рис. 1.21, б). Это режим *поверхностного горения* гибридной системы.

Наглядно различие этих режимов горения видно на продольных шлифах образцов, сгоревших в азоте. В одних случаях шлифы однородны и состоят только из продукта горения – нитрида металла, а в других случаях из нитрида металла состоит только поверхностный слой образца, а центральная его часть состоит из исходного непрореагировавшего металла (как на рис. 1.21, б). Таким образом, при поверхностном горении получается неоднородная конечная структура продукта СВС.

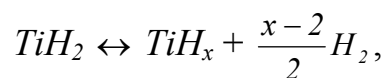
4. При горении образцов металлов в азоте возможны две стадии – собственно *распространения фронта горения*, при которой реакция протекает в зоне основного тепловыделения, и *стадии объемного догорания* не полностью сгоревшего образца. Это обнаруживается при исследовании изменения массы образца во время горения на быстродействующих весах, а также подтверждается длительностью свечения образца после прохождения волны горения, превышающей время его естественного остывания без внутреннего подогрева. *Неполнота азотирования* вещества в волне имеет место практически всегда, и для догорания необходимо, чтобы сохранялась газопроницаемость продукта горения. Это наблюдается при горении тугоплавких металлов (Nb, Ta) или более легкоплавких (Ti, Zr), но при невысоких давлениях.

5. *Диссоциация продуктов горения* играет также важную роль в фильтрационном горении и может приводить к неполноте азотирования в волне горения. Существует два типичных случая:

- полный распад на элементы при строго определенной температуре диссоциации:



- распад с образованием нестехиометрического продукта:



где имеется зависимость между температурой и x .

Поясним механизм фильтрационного СВС в этом случае на примере синтеза гидридов при горении порошков металлов в водороде. Гидриды – очень нестойкие соединения и сначала было не ясно, как они могут образовываться при СВС, так как реакция гидрирования металлов высокоэкзотермическая и ожидаемые температуры горения очень высокие. Но исследование механизма СВС гидридов показало, что в волне горения гидриды не образуются из-за сильной диссоциации продукта, а формируются лишь твердые растворы водорода в металле с глубиной гидрирования порядка 30%. Диссоциация препятствует полноте тепловыделения и максимально возможные температуры горения не достигаются. Основное взаимодействие металлов с водородом происходит в режиме догидрирования при остывании продукта горения. Высокая диффузионная подвижность водорода обеспечивает достаточно быстрое протекание как процессов горения, так и догорания (догидрирования).

6. *Одномерные режимы* фильтрационного горения реализуются на пористых образцах, боковые поверхности которых газонепроницаемы, а фильтрующийся газ поступает только через торцы образца. Если фильтрация возникает, как рассмотрено выше, самопроизвольно за счет перепада давления, возникающего в результате по- требления газа во фронте горения, то такую фильтрацию называют *естественной*. Если же газообразный реагент продувается принудительно с заданным расходом, через пористый образец, то такую фильтрацию называют *вынужденной*.

Варианты организации фильтрационного горения образцов при естественной фильтрации газа представлены на рис. 1.22. Вариант *а* представляет фильтрационное горение при спутной фильтрации ($U \rightarrow, V \rightarrow$), *б* – встречной ($U \rightarrow, \leftarrow V$), *в* – двухсторонней ($U \rightarrow, \leftarrow V \rightarrow$). Здесь полагается, что продукты горения сохраняют сквозную газопроницаемость, т.е. являются пористыми, как и исходный порошок.

При встречной фильтрации газ проникает в пористое тело через исходное вещество. Здесь возможны два режима горения: фильтрационный и кинетический. При *фильтрационном* режиме газ взаимодействует с порошком во фронте горения быстрее, чем поступает сюда за счет фильтрации, поэтому здесь давление газа близко к нулю ($P_{фр}/P_0 \ll 1$), и скорость горения лимитируется величиной фильтрационного потока газа через исходное вещество. Во фронте наблюдается неполнота превращения вещества. При *кинетическом* режиме газ взаимодействует с

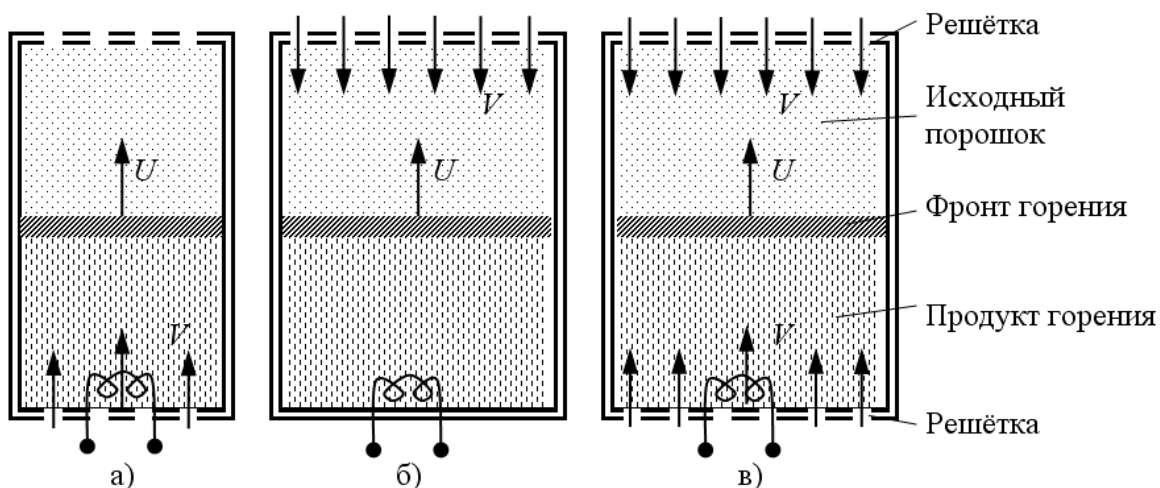


Рис. 1.22. Фильтрационное горение образцов при естественной фильтрации газа:
 а – спутная фильтрация, б – встречная фильтрация, в – двухсторонняя фильтрация,
 U – скорость горения, V – скорость фильтрации газов

порошком во фронте горения медленнее, чем поступает сюда за счет фильтрации, поэтому здесь давление газа практически такое же, как в окружающей атмосфере ($P_{фр} \approx P_0$). Скорость фронта определяется диффузионно–кинетическими процессами взаимодействия порошка с газом, что обеспечивает полноту превращения вещества. Для коротких образцов имеет место кинетический режим, для длинных – сначала фильтрационный, а затем кинетический. При встречной фильтрации обнаружен эффект *отражения фронта горения*, когда подойдя к открытому торцу, фронт начинает двигаться в обратную сторону, а затем затухает. Это объясняется наличием за фронтом не полностью прореагировавшего вещества, способного к дальнейшему сгоранию.

При *спутной* фильтрации газ поступает к фронту через продукты горения. По мере продвижения фронта фильтрационный поток уменьшается, что приводит к падению скорости фронта и для достаточно длинных образцов к затуханию.

При *двухсторонней* фильтрации у обоих торцов длинных образцов глубина превращения близка к 1, а в середине образца имеет место значительное недогорание, так как здесь велико фильтрационное сопротивление движению газа. Фронт горения при двухсторонней фильтрации может раздваиваться на передний, движущийся с ускорением в том же направлении, и на задний, движущийся в том же направлении с замедлением по частично сгоревшему веществу.

7. Наиболее сильные эффекты в фильтрационном горении наблюдаются при *вынужденной фильтрации*, которую можно реализовать либо путем искусственного создания разности давлений на торцах образца, либо путем продувки образца газом с заданным расходом. Картина горения для встречной и спутной

продувки существенно различается. Основной вопрос исследования – установление зависимости скорости U , температуры T_z и полноты горения η от расхода газа G_0 и содержания в нем окислителя a_0 .

Для случая *встречной* фильтрации с ростом расхода G_0 температура T_z , скорость U и глубина превращения η_z растут, однако после достижения полного превращения ($\eta_z = 1$) дальнейшее увеличение расхода приводит к охлаждению фронта и последующему погасанию. Таким образом, при встречной продувке существует критическое значение скорости продувки, выше которого волна горения распространяться не может.

При *спутной* продувке газ фильтруется через горячие продукты горения и таким образом, благодаря межфазному теплообмену (между порошком и газом), переносит тепло от продуктов горения в зону реакции, оказывая сильное воздействие на процесс горения. С ростом массового расхода газа G_0 температура и скорость горения увеличиваются, и температура горения может стать выше адиабатической T_{ad} , рассчитанной термодинамически (рис. 1.23). Этот сверхадиабатический эффект Алдушина – Сеплярского является мощным способом интенсификации фильтрационного горения, позволяющего организовать горение в слабоэкзотермических системах.

При малых значениях концентрации газообразного реагента в потоке a_0 , когда скорость переноса тепла газовым потоком превышает скорость распространения фронта реакции, имеет место режим "инверсной волны" фильтрационного горения (рис. 1.24). Для этого режима характерна аномально широкая предпламенная зона с температурой, равной температуре горения T_z , сравнительно узкая зона реакции и резкий спад температуры за зоной реакции. Газо-

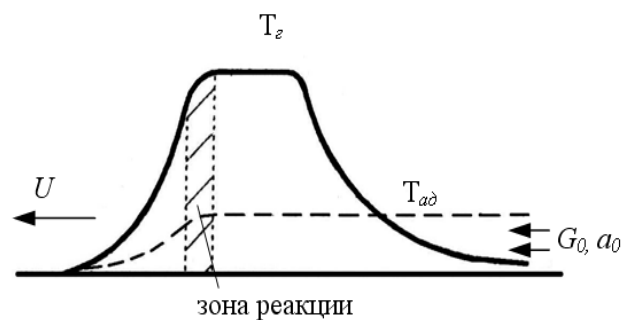


Рис. 1.23. Температурный профиль фильтрационного горения при спутной продувке с учетом (сплошная кривая) и без учета (пунктирная кривая) межфазного теплообмена

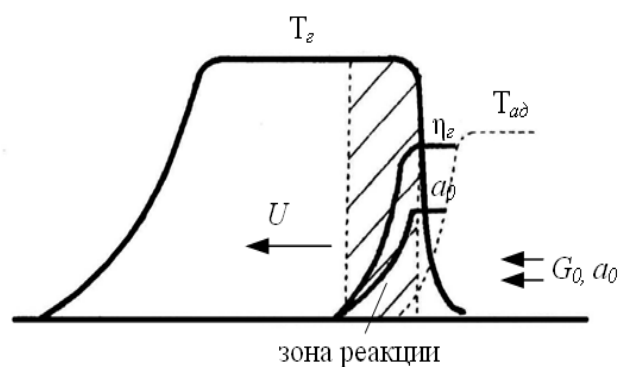


Рис. 1.24. Профили температуры, глубины превращения и концентрации окислителя в инверсной волне при фильтрационном горении с учетом (сплошная кривая) и без учета (пунктирная кривая) межфазного теплообмена

образный реагент полностью выгорает в зоне реакции и за фронт горения не проникает. Инверсная волна интересна тем, что позволяет осуществлять быструю за-
калку продуктов горения.

1.4.7. ОБРАЗОВАНИЕ ФАЗ И СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ

Как уже отмечалось в п. 1.3 при обсуждении вопроса о структуре волны горения, классические методы исследования закономерностей горения в СВС – системах дополняются изучением фазовых и структурных превращений продуктов реакций в волне горения. Изучение структурообразования в продуктах горения представляет особый интерес, так как именно оно позволяет управлять структурой и характеристиками конечных СВС – продуктов. Такое направление исследований, связывающее изучение прямых и обратных связей между процессами:

- химического реагирования;
- тепло– и массообмена;
- фазовых и структурных превращений,

получило название *структурной макрокинетики* (макрокинетика изучает кинетику химических реакций, осложненных процессами тепло– и массообмена).

Под *структурообразованием* конечных продуктов СВС понимают процессы, приводящие к формированию в них:

- *макроструктуры* – формы и размеров образца, пористости образца в целом, наличия крупных пор и раковин;
- *микроструктуры* – распределения пор и зерен фазовых составляющих по размерам, распределения состава по объему образца;
- *кристаллической структуры* – степени упорядочения кристаллической решетки в отдельных зернах.

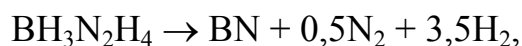
1.4.7.1. МАКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ СВС

Сравнение формы и размеров сгоревших в стационарном режиме и исходных образцов показывает три типа ситуаций:

1-й тип – форма и размеры образцов изменяются незначительно. Это обычная ситуация для СВС. Она наблюдается для перемешанных систем $Me + C$, $Me + B$, $Me + Si$ при повышенных давлениях инертного газа, а также для гибридных систем $Me + N_2$ и $Me + H_2$.

2-й тип – форма образцов сохраняется, но сильно изменяются их размеры. Наиболее распространенный случай – *удлинение* цилиндрического образца при сохранении его диаметра. Наблюдается на системах, в которых при горении образуется промежуточный, газовыделяющий расплав. Впервые такой эффект обнаружен при горении системы $Ti + 2B$, в которой использовались порошки технической чистоты. При этом длина образца увеличивалась в 1,7 раза. Такое удлинение связано с газификацией примесей в волне горения. Предварительная термовакуумная дегазация шихты, а также проведение СВС при повышенных давлениях газа устраняют удлинение.

Наоборот, специально введенные газифицирующиеся добавки увеличивают длину образца в 3–5 раз. При этом происходит сильное увеличение пористости. Уникальный результат получен при горении гидразин борана



образующего конденсированный продукт BN. Здесь максимальное удлинение при горении было рекордным – в 30 раз!

Известны и противоположные эффекты – уменьшение длины образца при горении. Они, например, имеют место при горении систем, образующих беспористые литые продукты в формосохраняющих контейнерах.

3-й тип – и форма, и размеры изменяются при горении. Обычно такие ситуации наблюдаются при горении свободно расположенных образцов, образующих расплавленные продукты, что приводит к потере формы.

Перейдем к морфологии образцов, сгоревших в неустойчивых режимах. Продукты твердофазного СВС, проходящего в режиме *автоколебательного горения*, почти всегда легко расслаиваются на плоские лепешки. Таким образом, автоколебательное горение сопровождается расслоением сплошного продукта вдоль оси образца. Образец из металлических порошков, сгоревший в азоте в *спиновом режиме*, сохраняет свою первоначальную форму. На его боковой поверхности остается след от прохождения очага химической реакции, которая не проникает глубоко в середину слоя, а охватывает только его поверхностную часть.

Как уже отмечалось, при *фильтрационном СВС* в гибридных системах существует как режим поверхностного горения, когда реакция СВС проходит только в поверхностном слое, толщина которого намного меньше диаметра образца, так и режим послойного горения, который охватывает все сечение образца и дает однородный продукт СВС по всему объему образца.

Большое значение имеет *пористость* продуктов СВС. Обычно она увеличивается по сравнению с пористостью исходного порошкового образца. Причин

здесь несколько. Во-первых, из-за дегазации адсорбированных и растворенных газов, а также испарения летучих примесей. Такое газовыделение вызывает увеличение размеров образца, а этим самым и увеличение его пористости. Во-вторых, из-за отрицательного объемного эффекта реакций СВС, связанного с тем, что молярный объем продуктов СВС V_P обычно меньше молярного объема реагентов V_R :

$$\Delta V = V_P - V_R < 0,$$

а отношение плотностей продуктов ρ_P и реагентов ρ_R больше единицы:

$$\frac{\rho_P}{\rho_R} > 1.$$

Примеры изменения объема конденсированной фазы вследствие химических превращений представлены в табл. 1.12.

Из-за отрицательного объемного эффекта пористость продуктов СВС выше пористости исходного порошкового образца не только тогда, когда размеры образца увеличиваются после реализации СВС, но и тогда, когда образец сохраняет свою форму и размеры. Для меньшей пористости продуктов необходимо, что образец после СВС уменьшал свои размеры, давал *усадку*. Это в значительной степени зависит от агрегатного состояния реагентов и продуктов СВС во фронте горения.

Таблица 1.12

Объемные эффекты некоторых реакций СВС

Исходная смесь	Продукты	ΔV , %	ρ/ρ_R
Mo + 2Si	MoSi ₂	-40,6	1,39
Ti + C	TiC	-24,4	1,32
Ti + 2B	TiB ₂	-23,3	1,29
3Cr + 2C	Cr ₃ C ₂	-16,9	
Al + 12B	AlB ₁₂	-6,3	1,07
4Al + 3C	Al ₄ C ₃	-1,7	1,02
Ni + Al	NiAl	-12,6	
Ti + Al	TiAl	-5,3	
3TiO ₂ + 2Al + 3C	3TiC + Al ₂ O ₃	-25,0	1,29
3TiO ₂ + 10Al + 3B ₂ O ₃	3TiB ₂ + 5Al ₂ O ₃	-27,5	1,38
3FeO + 2Al	3Fe + Al ₂ O ₃	-19,0	1,23

При твердофазном безгазовом СВС, наблюдаемом в смесях порошков тугоплавких металлов (Ta, Nb, Mo) с бором и углеродом, реакция происходит на частице металла в режиме реакционной диффузии. Частицы продукта сохраняют размер исходного металла, они слабо спечены, пористость продукта несколько больше, чем исходной порошковой смеси. Пористость продуктов для систем Me – H₂ с низкой температурой горения также не сильно отличается от первоначальной.

В случае систем СВС с образованием жидких фаз в волне горения конечные продукты могут быть сильно спечены, а их пористость может быть как значительно больше, так и значительно меньше первоначальной. Большое влияние на пористость таких систем оказывает состав исходной смеси порошков и условия сжигания (давление газа, начальная температура и т.д.). Например, в продуктах сгорания в системе

Ti + C с крупными частицами титана обнаруживаются пустоты, по размерам соответствующие исходным частицам титана. Пористость продукта СВС в этом случае значительно больше, чем в исходном образце. При повышении давления газовой атмосферы пористость продуктов СВС обычно уменьшается. При высоких температурах жидкофазного СВС (алюминотермические системы) продукт может образовываться в виде беспористого слитка. Здесь наблюдается усадка образца. Компактирование горячих продуктов горения систем с промежуточным расплавленным слоем, например,

Ti – C – Ni – Mo, может приводить к малой остаточной пористости конечных продуктов СВС в компактированном образце. Другие внешние физические воздействия: электрические и магнитные поля, ультразвук, перегрузки, ударные волны могут также существенно влиять на пористость и структуру продуктов СВС.

1.4.7.2. ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ

Исходная реакционная среда для проведения процесса СВС представляет собой смесь порошков с определенным фазовым составом и структурой, которые полностью разрушаются в ходе химической реакции. В результате реакции образуются продукты, фазовый состав и структура которых сильно отличается от исходных.

В зависимости от соотношения характеристических времен горения t_z и структурообразования t_c Мержановым сформулированы два предельных механизма горения и структурообразования в СВС – процессах.

Если $t_c \ll t_2$, то имеет место *равновесный* механизм структурообразования, с образованием равновесного продукта, который не претерпевает дальнейших структурных превращений. Взаимодействие реагентов в волне горения протекает по механизму реакционной диффузии. Конечный продукт образуется на частицах одного из реагентов в виде растущего по времени слоя, который разделяет реагенты. Химическое превращение происходит в результате диффузии реагентов через этот слой. Здесь образование конечного продукта происходит одновременно с химической реакцией горения. В волне горения имеет место локально – равновесное состояние вещества. В ходе горения образуются все фазы, известные на диаграмме состояния изучаемой системы. Структурообразование конечного продукта влияет на скорость химического превращения и скорость фронта. Равновесный механизм структурообразования, получивший название механизма Хайкина – Алдушина – Мержанова, предпочтителен для медленногорящих систем, когда время горения t_2 велико.

Если $t_2 \ll t_c$, то имеет место *неравновесный* механизм структурообразования. Здесь в ходе реакции горения образуются не конечные, а промежуточные продукты, находящиеся в метастабильном состоянии: пересыщенные твердые и жидкие растворы, аморфные фазы и расплавы, которые затем претерпевают фазовые и структурные превращения вдали от фронта горения и образуют конечные продукты. Эти превращения уже не влияют на скорость реакции и скорость фронта. В волне горения отсутствует локально – равновесное состояние вещества, и некоторые фазы, известные из диаграммы состояния изучаемой системы, могут не образовываться. Неравновесный механизм структурообразования, названный механизмом Боровинской, предпочтителен для быстрогорящих систем.

Наглядно различие между равновесным и неравновесным механизмом фазообразования при СВС можно увидеть на графиках зависимости относительной концентрации или доли η образовавшегося конечного продукта от безразмерного расстояния от фронта горения ζ (рис. 1.25).

Здесь кинетические кривые образования конечного продукта в волне горения $\eta(t)$ обработаны с использованием безразмерной координаты

$$\zeta = \frac{t}{t_2} = \frac{\Delta x}{x_m},$$

где $t_m = \frac{a}{U^2}$, $x_m = \frac{a}{U}$,

t и t_2 – соответственно время на кинетической кривой и характерное время нагрева в зоне прогрева, Δx и x_m – соответственно расстояние от фронта горения в

сторону продуктов и характерная ширина зоны прогрева, U – скорость горения, a – температуропроводность.

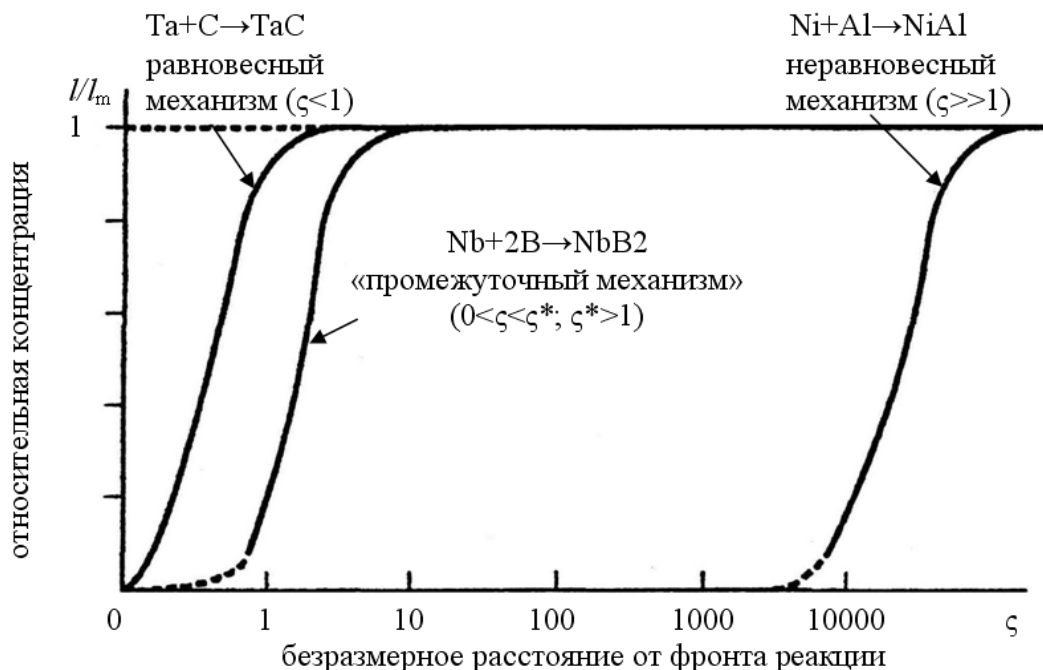


Рис. 1.25. К механизму фазообразования в процессе СВС

Безразмерная координата ζ представляет собой отношение времени t на кинетической кривой к характерному времени горения t_g или отношение расстояния от фронта горения Δx к характерной ширине прогретого слоя x_m . Если фазообразование конечного продукта протекает при $\zeta \approx 1$, то механизм фазообразования равновесный, если же при $\zeta \gg 1$, то механизм неравновесный. Если фазообразование начинается при $\zeta < 1$, а заканчивается при $\zeta \gg 1$, то механизм промежуточный.

Мержановым была также сформулирована концепция первичного и вторичного структурообразования в СВС – процессе. Процесс формирования структуры продуктов при химической реакции называется *первичным* структурообразованием, а образующаяся при этом микроструктура – *первичной микроструктурой* продукта. Характерное время химической реакции при СВС составляет $10^{-3} - 10^{-1}$ с, такова же продолжительность первичного структурообразования.

Тепловыделение от химической реакции приводит к саморазогреву гетерогенной среды до температуры порядка 2000 – 3500К, при этом в подавляющем большинстве СВС – систем происходит плавление, по крайней мере, одного исходного реагента или продукта реакции. Высокая температура и наличие расплава создают благоприятные условия для процессов собирательной рекристаллизации и жидкофазного спекания, то есть способствуют дальнейшей эволюции структуры

продукта. Все эти процессы происходят после окончания химической реакции, далеко от фронта горения и называются *вторичным структурообразованием*. Продолжительность вторичного структурообразования зависит от режима охлаждения образца и составляет, как правило, секунды и десятки секунд, но может достигать и часов, если образец остывает очень медленно. Процессы вторичного структурообразования играют решающую роль в формировании микроструктуры, кристаллической структуры и фазового состава конечного целевого продукта СВС.

В основе деления процесса структурообразования на стадии первичного и вторичного структурообразования лежит фундаментальное различие движущих сил: на первой стадии это химическая реакция, а на второй – уменьшение поверхностной энергией и переход кристаллической структуры к равновесному состоянию. Хотя необходимо отметить, что деление на первичное и вторичное структурообразование весьма условно, и зачастую трудно провести четкую границу между этими стадиями. В частности, реакция горения может быть сама многостадийной, и в ходе первичного структурообразования могут последовательно формироваться несколько продуктов, причем некоторые из них могут быть короткоживущими. С другой стороны, не всегда реакция происходит до конца во фронте горения. Во многих СВС – системах за зоной основного тепловыделения следует широкая зона дореагирования, в которой происходит медленное изменение химического состава продукта одновременно с процессами вторичного структурообразования.

Как уже отмечалось в п. 1.3.5. "Структура волны горения", для исследования фазо- и структурообразования в процессах СВС получили развитие два основных метода:

- локальный динамический рентгено-спектральный анализ;
- закалка горящего образца с последующим послойным анализом продукта.

Там же были приведены некоторые результаты по фазо- и структурообразованию.

В последние годы в работах Рогачева для исследования первичного структурообразования интенсивно развивался третий метод, основанный на модельных экспериментах типа "частица – фольга". Чтобы промоделировать отдельную реакционную ячейку, отдельные частицы одного реагента помещают на тонкую подложку (фольгу), изготовленную из другого реагента, которая нагревается электрическим током. Режим нагрева устанавливается максимально приближенным к тепловому режиму волны горения. Процесс взаимодействия реагентов при нагреве регистрируется через микроскоп скоростной видеокамерой. Частица расплавляется и начинает активно взаимодействовать с фольгой, причем в любой

момент это взаимодействие может быть прервано простым выключением электрического тока. Благодаря малой толщине фольги (50 – 200 мкм) остывание происходит со скоростью порядка 10^4 К/с, что позволяет "заморозить" первичную микроструктуру.

Результаты такого исследования взаимодействия отдельных частиц титана с углеродной (графитовой) подложкой показывают, что в зоне контакта реагентов происходит плавление титана и растекание расплава с одновременным протеканием химического взаимодействия и образованием тонкого слоя субмикронных (< 1 мкм) карбидных зерен на поверхности подложки. Таким образом, при первичном структурообразовании происходит растворение тугоплавкого реагента в расплаве другого реагента (либо контактное плавление) и выпадение твердых зерен продукта из пересыщенного расплава.

Несколько иная картина первичного структурообразования наблюдается при СВС интерметаллидов. Если оба металлических реагента плавятся во фронте горения, происходит слияние множества капель в крупные глобулы, внутри которых реагенты смешиваются за счет конвекции и диффузии (механизм реакционной коалесценции). Первичным продуктом при этом может быть расплав (если температура горения превышает температуру плавления продукта), либо твердый поликристаллический материал со сравнительно однородной структурой.

Наконец, первичное структурообразование может происходить и по механизму реакционной диффузии, когда слой твердого продукта образуется на границе раздела реагентов. Как правило, этот механизм удастся наблюдать в системах с одним неплавящимся реагентом, размеры частиц которого превышают несколько микрон.

Первичное структурообразование завершается с окончанием химической реакции, однако эволюция структуры первичного продукта может продолжаться и за фронтом горения, при догорании и остывании образцов. Этому способствует высокая температура за фронтом горения, малый размер первичных зерен (а значит, их большая поверхностная энергия), наличие расплавов. Основными процессами вторичного структурообразования являются: рост зерен, упорядочение кристаллической структуры, более равномерное распределение элементов (гомогенизация). Последний процесс имеет наибольшее значение для многокомпонентных систем, содержащих тугоплавкие добавки, которые сравнительно медленно растворяются в основных фазах.

Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) закаленных волн СВС позволил проследить динамику изменения состава продуктов за фронтом безгазового горения систем Ti + C и Ni + Al. На границе зоны реакции наблюдается широкий разброс концентраций продукта и постепенное его сужение по мере догора-

ния. При этом средний состав продукта постепенно приближается к стехиометрическому. По мере дореагирования происходит выравнивание концентраций по всему объему продукта, состав фаз приближается к равновесному.

Как уже отмечалось на примере системы $Ti + C$, в зоне реакции образуются мелкие субмикронные частицы первичного продукта TiC . Затем по завершению химического взаимодействия происходит рекристаллизационные процессы вторичного структурообразования, приводящиеся к росту зерен за фронтом горения и увеличению их размеров в 10 – 100 раз. Это можно увидеть на рис. 1.26, где показана найденная по результатам закалки зависимость размера зерен продукта от расстояния до фронта горения для некоторых систем. Видно, как добавка Ni в шихту $Ti + C$ тормозит рекристаллизационные процессы.

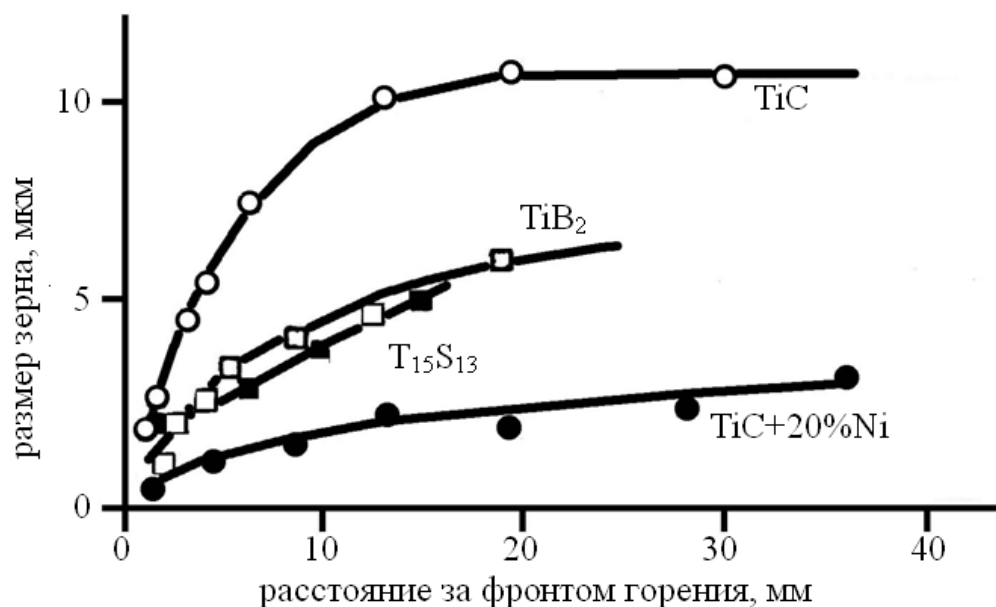


Рис. 1.26. Рост параметров зерен за фронтом горения для разных систем

Из рисунка видно, что скорость увеличения среднего размера зерен имеет максимальное значение 10 – 30 мкм/с в начале зоны догорания и постепенно уменьшается по мере укрупнения зерен и остывания образца. В зоне шириной 5 – 6 мм непосредственно за закаленным фронтом горения рост зерен происходит одновременно с догоранием, а затем продолжается при неизменном химическом составе продукта. Часть зерен в процессе роста выходит на поверхность пор, и их рост в данном направлении прекращается. В результате конечный продукт имеет поликристаллическую пористую структуру. Причиной прекращения роста зерен за фронтом горения являются:

1) полное расходование межзеренного расплава, в результате чего образуются границы зерно–зерно;

- 2) выход растущего зерна на поверхность поры;
- 3) кристаллизация расплава в результате остывания образца.

При выполнении хотя бы одного из этих условий дальнейший рост зерна тугоплавкого продукта прекращается.

Процессы догорания и структурообразования в многокомпонентных системах СВС, используемых для получения композиционных материалов типа керметов, например, $Ti - C - Ni - Cr$, имеют свои особенности. Введение дополнительных компонентов сильно влияет на количество и состав расплава за фронтом горения, что в конечном итоге принципиально сказывается на микроструктуре и фазовом составе конечного продукта. Большую роль в изменении структуры многокомпонентного продукта СВС может играть высокотемпературный отжиг, которому подвергается в течение нескольких часов этот продукт. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены позже, в разделе компактированных СВС – материалов.

1.4.7.3. ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Кристаллическая структура продуктов формируется как на стадии первичного, так и вторичного структурообразования. Для изучения данного процесса используются три метода:

- 1) послойный рентгеноструктурный анализ закаленных образцов;
- 2) динамическая рентгенография с использованием рентгеновской трубки;
- 3) динамическая рентгенография с использованием синхротронного излучения.

Измерение относительной интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов и межплоскостных расстояний в закаленной волне горения системы $Ti + C$ показывает, что упорядочение кристаллической структуры карбида титана завершается уже во фронте горения, а при догорании заметных превращений кристаллической структуры не происходит. Некоторые изменения в начале зоны догорания связаны с отмеченным ранее отклонением химического состава от стехиометрии. Аналогичная картина наблюдается и при горении смеси $Ti + 2B$. Эти экспериментальные данные позволяют заключить, что тугоплавкие соединения типа карбидов и боридов переходных металлов образуются в волне горения практически с равновесной кристаллической структурой, что объясняется их простой структурой и очень сильными межатомными связями.

Более сложная картина формирования кристаллической структуры наблюдается в системах интерметаллидного типа. Эти соединения, называемые также

упорядоченными сплавами, могут существовать как в разупорядоченном, так и в упорядоченном состоянии. Информацию о процессах упорядочения кристаллической структуры позволяет получить метод динамического рентгеноструктурного анализа. Последовательность дифрактограмм, полученных с интервалом 1 или 0,1 секунды при горении смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ показывает, что химическое соединение NiAl образуется за время менее 0,1 с непосредственно в зоне реакции волны горения смеси $\text{Ni} + \text{Al}$. Все пики продукта на дифрактограмме смещены в сторону больших межплоскостных расстояний относительно равновесного положения. Примерно через 5 секунд, то есть в зоне остывания, начинается расщепление пиков. По мере остывания образца пики дрейфуют в сторону меньших межплоскостных расстояний и после полного остывания занимают равновесное положение. Так за фронтом горения происходит переход высокотемпературной частично упорядоченной фазы NiAl в равновесную упорядоченную фазу близкой структуры.

Необходимо подчеркнуть, что процесс упорядочения кристаллической решетки продукта СВС зависит и от размера образца. Если используются образцы больших размеров, у которых время остывания продукта составляет несколько минут и более, то пики на дифрактограмме, относящиеся к тем или иным соединениям, получаются узкими и свидетельствуют о равновесной кристаллической структуре. При меньших диаметрах образца могут наблюдаться заметные "уширения" пиков, характерные для неравновесной кристаллической решетки. Особенно типично это для закаленных образцов.

При проведении экспериментов по горению бора в азоте при $P = 500$ МПа с резким сбросом давления после прохождения волны горения по образцу удается получить аморфный нитрид бора. Содержание азота в продукте близко к стехиометрическому, но пики на дифрактограмме полностью отсутствуют. Однако, находясь при комнатной температуре, продукт через несколько месяцев самопроизвольно кристаллизуется, и пики на дифрактограмме появляются. К кристаллизации приводит и отжиг продукта.

1.5. СВС В РЕЖИМЕ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

В основе СВС лежит использование тепла, которое выделяется в ходе сильноэкзотермической реакции взаимодействия порошковых реагентов. В зависимости от условий СВС может протекать в двух режимах: в режиме послойного горения и в режиме объемного теплового взрыва. В предыдущих подразделах рассматривался СВС в режиме послойного горения, когда экзотермическая реакция возбуждается, например, раскаленной спиралью с поверхности реакционноспо-

собного вещества (происходит зажигание вещества), а затем в виде волны горения распространяется на весь объем вещества. При этом химическая реакция происходит не во всем объеме вещества одновременно, а последовательно в тонком слое бегущей волны горения, которая оставляет за собой синтезированный продукт.

Для осуществления СВС в режиме теплового взрыва реакционноспособное вещество (чаще всего это смесь разнородных порошков) помещается в печь, где нагревается равномерно, т.е. принимает одну и ту же температуру по всему объему. Если при таком равномерном нагреве становится заметным тепловыделение химической реакции, то температура вещества поднимается дальше (идет саморазогрев вещества). Из-за экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры подъем температуры в объеме вещества идет с прогрессивным самоускорением и заканчивается резким скачком температуры, почему этот режим и получил название "самовоспламенение" или "тепловой взрыв". При тепловом взрыве за счет саморазогрева практически одновременно во всем объеме вещества (почему тепловой взрыв можно называть объемным тепловым взрывом) достигаются высокие температуры вещества, при которых быстро завершается синтез продукта.

При зажигании максимум температуры находится на поверхности вещества, и образовавшаяся у поверхности волна горения идет в глубь по непрогретому веществу. В режиме теплового взрыва все вещество прогревается до температуры начала самовоспламенения или теплового взрыва, а в ходе дальнейшего саморазогрева максимум температуры находится внутри объема вещества, так как поверхностные слои вещества имеют меньшую температуру из-за теплопотерь в окружающую среду (температура печи обычно меньше температуры, достигаемой при тепловом взрыве).

1.5.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

Основы теории теплового взрыва были разработаны Н.Н. Семеновым, который рассмотрел уравнение теплового баланса реагирующего вещества в предположении равномерности распределения температуры по его объему. Химическая реакция принимается реакцией нулевого порядка, когда скорость реакции не зависит от степени превращения вещества, а зависит только от температуры (по закону Аррениуса). Тогда скорость теплоприхода от химической реакции в веществе будет определяться выражением:

$$\dot{Q}_{хим} = Q\rho V k_0 e^{-E/RT} = Q\rho V k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где $\dot{Q}_{хим}$ [Вт] – скорость тепловыделения химической реакции;

ρ [кг/м³] – плотность вещества;

V [м³] – объем вещества;

Q [Дж/кг] – тепловой эффект реакции;

k_0 [1/с] – предэкспоненциальный множитель;

E [Дж/моль] – энергия активации;

$R=8,3144$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Скорость теплоотвода из вещества в окружающую среду определяется законом Ньютона:

$$\dot{Q}_{охл} = \alpha S(T - T_{cp}),$$

где $\dot{Q}_{охл}$ [Вт] – скорость теплоотвода из вещества в среду с температурой T_{cp} ;

α [Вт/(м²·К)] – коэффициент теплоотдачи;

S [м²] – площадь поверхности вещества.

Н.Н. Семенов показал, что в тепловом отношении возможны два режима протекания реакции: стационарный и теплового взрыва.

В стационарном режиме $\dot{Q}_{хим} = \dot{Q}_{охл}$ и осуществляется тепловое равновесие: сколько тепла выделяется в веществе, столько его и отводится в окружающую среду. Температуры, достигаемые в этом режиме, невысокие, близки к температуре среды T_{cp} , и они находятся из уравнения равновесия:

$$Q\rho V k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \alpha S(T - T_{cp}).$$

Стационарный режим устанавливается в случае невысоких значений температуры среды T_{cp} и достаточно сильного теплоотвода в среду.

В случае высоких значений температуры среды и слабого теплоотвода уравнение равновесия уже не имеет решения, так как здесь $\dot{Q}_{хим} > \dot{Q}_{охл}$ при любой температуре $T \geq T_{cp}$. Вследствие экспоненциальной зависимости скорости тепловыделения от температуры саморазогрев вещества происходит с резким, прогрессирующим самоускорением, и при этом достигаются очень высокие температуры. Данное явление называется тепловым взрывом.

Н.Н. Семенов нашел критические условия, разделяющие область стационарных режимов от области теплового взрыва. Они определяются критическим значением безразмерного критерия Семенова:

$$Se = \frac{Q\rho V}{\alpha S} \frac{E}{RT_{cp}^2} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{cp}}\right),$$

$$Se_{кр} = \frac{1}{e} = 0,368.$$

Зная кинетические и теплофизические свойства реагирующего вещества (Q, k_0, E, c, ρ), его форму и габариты (V, S), а также условия, в которых оно находится (α, T_{cp}), можно легко вычислить значение критерия Семенова Se . Если это значение $Se > Se_{кр}$, то происходит тепловой взрыв.

Таким образом, для реализации режима теплового взрыва вещества необходимо создавать в печи такие условия (α, T_{cp}), в которых величина критерия Семенова для данного вещества будет больше критического значения $Se_{кр} = 0,368$. Как видно из формулы для данного критерия, его значение тем больше, чем больше величины Q, ρ, V, k_0, T_{cp} и меньше величины α, S . Отношение величин V/S определяет характерный размер или фактически радиус тела из данного вещества r , например, $V/S = r$ для неограниченной пластины толщиной $2r$, $V/S = r/2$ – для цилиндра радиусом r , $V/S = r/3$ – для шара радиусом r . Отсюда следует, что, чем больше характерный размер тела (его радиус), тем больше значение критерия Семенова для него.

Однако необходимо помнить, что распределение температуры для тела будет равномерным только в случае малого значения безразмерного критерия Био:

$$Bi = \frac{\alpha r}{\lambda},$$

где λ [Дж/м·К)] – коэффициент теплопроводности вещества. Объясняется это тем, что критерий Био характеризует отношение скорости поступления тепла через поверхность тела из среды к скорости распределения тепла внутри вещества. При больших значениях критерия Био распределение температуры по телу будет уже неравномерным. В предельном случае $Bi \gg 1$ температура поверхности тела будет очень быстро принимать значение температуры окружающей среды T_{cp} и оставаться равной ей в процессе охлаждения (или нагрева), в то время как внутренние слои тела могут иметь совсем другую температуру.

Критические условия теплового взрыва при наличии градиента температуры в теле ($Bi \gg 1$) определяются значением безразмерного критерия Д.А. Франк–Каменецкого:

$$Fk = Q\rho r \frac{E}{RT_{cp}^2} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{cp}}\right),$$

$$Fk_{кр} = \begin{cases} 0,88 - \text{пластины}; \\ 2,00 - \text{цилиндр}; \\ 3,22 - \text{шар}. \end{cases}$$

Но в зависимости от величины критерия Fk процесс воспламенения протекает по-разному. Если в каких-то условиях (обычно это сравнительно невысокие значения T_{cp}) величина критерия Франк–Каменецкого ненамного превышает критическое значение $Fk_{кр}$, то в этих условиях вся масса вещества прогревается до температуры окружающей среды, после чего в точках, наиболее удаленных от поверхности, т.е. в центре реагирующего вещества происходит резкий рост температуры за счет саморазогрева вещества (рис. 1.27,а). Это режим теплового

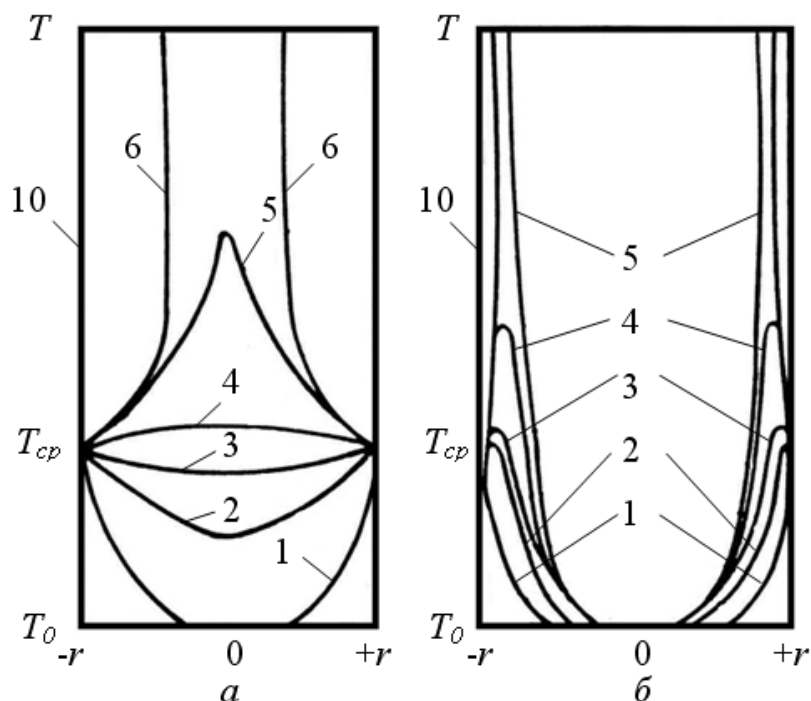


Рис. 1.27. Прогрев химически реагирующего вещества в режиме теплового взрыва (а) и в режиме зажигания (б) (цифры у кривых показывают относительное время от начала прогрева)

взрыва или самовоспламенения. В других условиях (при высоких значениях T_{cp}) величина критерия F_k может намного превышать критическое значение, т.е. $F_k \gg F_{k_{кр}}$. В этом случае только поверхностные слои вещества успевают прогреться до температуры окружающей среды, где и происходит резкий рост температуры за счет тепловыделения химической реакции в поверхностном слое, а основная масса вещества остается холодной (рис. 1.27,б). Это режим зажигания.

Ширина диапазона значений F_k , при которых осуществляется режим теплового взрыва, существенно зависит от величины критерия Био. При $Bi \gg 1$ этот диапазон узок, а с уменьшением критерия Био область теплового взрыва расширяется, так как с уменьшением Bi прогрев вещества происходит более равномерно. При малых Bi процесс протекает только в режиме теплового взрыва.

Описанная выше картина относилась к воспламенению вещества в *статических* условиях, когда температура окружающей среды является постоянной, т.е. $T_{cp} = \text{const}$. Рассмотрим теперь картину воспламенения в динамических условиях, когда температура среды изменяется во времени, чаще всего, по линейному закону:

$$T_{cp} = T_0 + \omega \cdot t,$$

где $T_0[\text{K}]$ – начальная температура вещества;

$t[\text{с}]$ – время ;

$\omega[\text{K/с}]$ – скорость нагрева.

И здесь также воспламенение вещества происходит в режиме теплового взрыва, если весь объем вещества прогревается до температуры окружающей среды, например, при малых значениях критерия Био. Если же воспламенение происходит в прогретом поверхностном слое вещества при ненагретой остальной части вещества, то реализуется режим зажигания. Далее рассматриваем только режим теплового взрыва в динамических условиях, т.е. динамический тепловой взрыв.

Различие между развитием теплового взрыва в динамических и статических условиях весьма существенно. В статических условиях разграничение взрывного и невзрывного режима происходит за счет соотношения теплоприхода с теплоотводом, а кинетический фактор (выгорание вещества) является второстепенным фактором, вносящим лишь малую поправку в критическое условие. В динамическом режиме само существование критических условий принципиально связано с выгоранием, а теплоотвод является второстепенным фактором, играющим роль только в конце процесса, поскольку значительную часть времени теплоотвод из вещества вообще отсутствует. В статических условиях самой важной характери-

стикой является критическая температура окружающей среды, выше которой процесс завершается тепловым взрывом. Для динамических условий аналогом критической температуры является критическая скорость нагрева $\omega_{кр}$.

Развитие процесса происходит по-разному в зависимости от величины скорости нагрева ω . При низких скоростях нагрева саморазогрев вещества невелик, т.е. его температура близка к температуре среды, из-за малой скорости тепловыделения химической реакции при невысоких температурах. Из-за большой длительности процесса выгорание вещества становится значительным уже при сравнительно невысоких температурах, что вызывает падение скорости реакции. Здесь тепловое ускорение реакции за счет медленного подъема температуры компенсируется ее кинетическим торможением. При достижении температурой окружающей среды некоторого значения, близкого к величине критической температуры среды в статических условиях, разогрев вещества, оставаясь небольшим, проходит через максимум и при дальнейшем росте температуры быстро исчезает.

С увеличением скорости нагрева достигается некоторое ее критическое значение $\omega_{кр}$, начиная с которой кинетический фактор оказывается неспособным сорвать тепловой взрыв. За счет более быстрого подъема температуры достигаются более высокие ее значения при малом выгорании вещества. Скорость теплоприхода от химической реакции становится сопоставимой со скоростью теплоприхода в вещество от внешнего источника (печи), и при каком-то значении температуры эти скорости теплоприхода сравниваются. Эту температуру можно назвать температурой начала теплового взрыва, так как при дальнейшем повышении температуры скорость внутреннего теплоприхода от химической реакции из-за экспоненциальной зависимости от температуры становится немного больше скорости внешнего теплоприхода, и за счет такого саморазогрева происходит очень быстрый подъем температуры до высоких значений (тепловой взрыв). Таким образом, процесс нагрева вещества в этих условиях можно разбить на две стадии. Первая, длительная стадия – инертного нагрева, когда скорость теплоприхода от химической реакции намного меньше скорости теплоприхода от внешнего источника. Вторая, короткая стадия – теплового взрыва, когда, наоборот, скорость внутреннего теплоприхода становится намного больше скорости внешнего теплоприхода, и ведущим становится процесс саморазогрева.

Итак, для реализации режима теплового взрыва в динамических условиях необходимо, чтобы скорость нагрева превышала некоторое критическое значение $\omega_{кр}$, а нагрев вещества был равномерным по всему объему вещества.

1.5.2. СИНТЕЗ ПРИ ТЕПЛОВОМ ВЗРЫВЕ

Высокотемпературный синтез в режиме объемного теплового взрыва чаще всего используется для систем (порошковых смесей) со сравнительно невысоким экзотермическим эффектом химической реакции взаимодействия реагентов, в частности, для систем для синтеза интерметаллидов и композитов или систем с высокой степенью разбавления исходной смеси реагентов конечным продуктом. У таких систем невысокая адиабатическая температура реакции, вследствие чего они не могут гореть при комнатной начальной температуре. Чтобы провести СВС в таких системах, им нужно увеличить начальную температуру, т.е. их нужно подогреть. При подогреве возможны два варианта. В первом варианте подогретую до не слишком высокой температуры систему зажигают с поверхности, и СВС проходит в режиме послойного горения. Во втором варианте подогрев равномерно ведут до такой высокой температуры, при которой начинается объемный саморазогрев системы за счет химической реакции, и СВС проходит в режиме объемного теплового взрыва.

Оба эти варианта СВС представлены на диаграмме З.А. Мунира и Х.Саты (рис. 1.28), показывающей схематично режимы СВС в зависимости от начальной температуры T_0 шихты и степени ее разбавления конечным продуктом.

Тепловой взрыв для синтеза материалов используется в различных вариантах. Классический вариант теплового взрыва, когда вещество нагревается с поверхности при постоянной температуре окружающей среды, использован для восстановления железа по термитной реакции, а также для синтеза интерметаллида Ni–Al различного состава.

Наиболее распространенным способом осуществления синтеза в режиме теплового взрыва является линейный нагрев с постоянной скоростью в широком интервале скоростей: от 0,5 до 2000 К/мин. Этим способом синтезировано наибольшее число материалов. В первую очередь, это интерметаллиды (в основном алюминиды металлов) и композиты на их основе. Во-вторых, это некоторые другие тугоплавкие соединения (карбиды TiC, SiC, B₄C; силициды MoSi₂ и Mo₅Si₃;

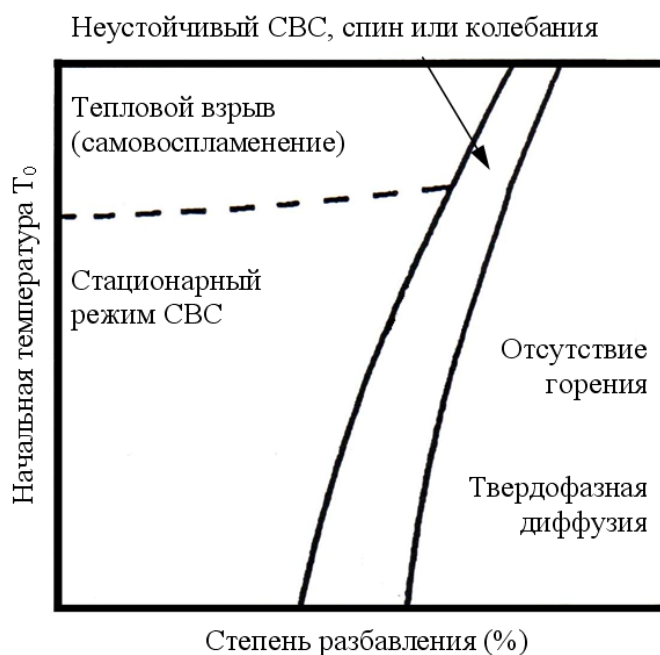


Рис. 1.28. СВС – диаграмма Мунира – Саты

нитрид Si_3N_4) и композиты на их основе.

При "электротепловом взрыве" для нагрева вещества до начала стадии теплового взрыва используется электрический ток, который пропускается непосредственно через вещество. Такой режим теплового взрыва реализован для систем Ta-C , Ti-C , Si-C , Ti-B , Ni-Al .

Для объемного нагрева вещества до теплового взрыва использованы также токи сверхвысоких частот (СВЧ). Этим способом осуществлен синтез в системах Ti-C , Si-C , 4B-C , Ti-2B , Mo-2Si , 5Ti-3Si , 2Al-N_2 , 2Ti-N_2 , $3\text{TiO}_2-4\text{Al-3C}$.

В ИСМАН методами термографии, видеонаблюдения, динамической рентгенографии, сканирующей дифференциальной калориметрии, электронной металлографии и микроанализа было проведено подробное исследование динамики нагрева, а также фазовых и структурных превращений при тепловом взрыве интерметаллидных систем Cu-Al , Ni-Al , Ti-Al , Nb-Al при различном соотношении компонентов и дисперсности исходных порошков. Образец цилиндрической формы с диаметром 10 мм и длиной 5 мм прессовался из смеси порошков металлов до различной плотности Δ и нагревался в вакууме 10^{-3} Па лучистым тепловым потоком от плоского молибденового излучателя. Значение критерия Био в этих условиях было малым ($Bi = 0,0015-0,0225$), поэтому распределением температуры внутри образца можно было пренебречь.

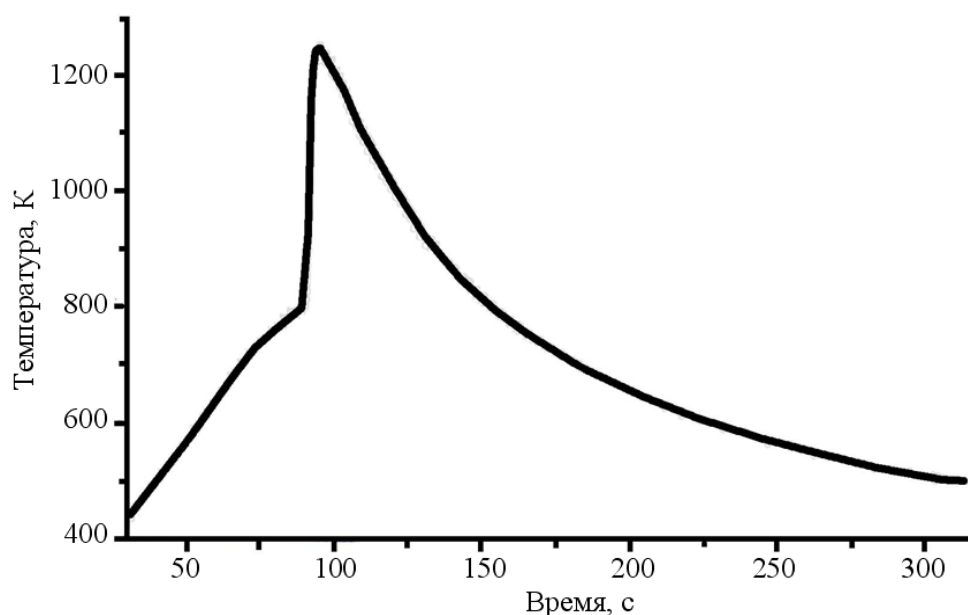


Рис. 1.29. Изменение температуры во времени образца состава 2Cu-Al с исходной плотностью 77,5% при скорости нагрева 7 К/с

На рис. 1.29 показана термограмма процесса для системы 2Cu-Al . Видно, что почти 100 секунд идет процесс инертного линейного нагрева, и только при достижении температуры плавления эвтектики 821К начинается быстрый рост тем-

пературы (стадия теплового взрыва). При этом увеличение температуры до максимального значения 1220K происходит всего за 2 секунды, затем 4–5 секунд держится максимальное значение, и начинается остывание.

На первой стадии, когда температура образца ниже точек плавления обоих компонентов (Al и Cu), идет взаимная диффузия твердых реагентов, приводящая к образованию их эвтектики. (В силу этого первую стадию можно называть стадией инертного нагрева достаточно условно, так как взаимодействие реагентов и здесь идет, но оно слабое, с малым тепловым эффектом по сравнению с теплоприходом от внешнего источника, и практически не влияет на ход температурной кривой $T(t)$). При достижении температуры плавления эвтектики образуется ее расплав на границе контакта компонентов. Жидкая фаза смачивает частицы порошка и растекается по объему образца. Это приводит к резкой интенсификации химического взаимодействия компонентов и, соответственно, тепловыделения реакции. Температура за счет саморазогрева начинает резко расти, алюминий переходит в жидкую фазу. Когда нарабатывается достаточное количество расплава, начинается растворение твердых частиц меди с кристаллизацией зерен новой фазы Cu_9Al_4 в объеме расплава. Эти процессы идут с выделением большого количества тепла. На этой стадии резкого подъема температуры происходит превращение основной массы реагентов, причем процесс идет наиболее интенсивно после плавления алюминия. С увеличением количества твердого продукта Cu_3Al_4 и, соответственно, сокращения доли расплава, реакция затормаживается. Скорость реакции падает, несмотря на продолжающийся рост температуры. Наконец, наступает динамическое равновесие между тепловыделением процессов дореагирования, упорядочением кристаллической структуры твердого продукта, кристаллизации остатков расплава, с одной стороны, и лучистыми тепловыми потерями из образца, с другой стороны. Температура сохраняется постоянной в течение 2–4 секунд. Когда тепловыделение перестает компенсировать тепловые потери, начинается остывание образца.

Аналогично протекает процесс развития теплового взрыва и в системе Ni–Al, у которой существует легкоплавкая эвтектика.

В отличие от систем с легкоплавкой эвтектикой, в системе Ti–Al интенсивная экзотермическая реакция начинается при температуре плавления алюминия 933K, когда значительная часть алюминия уже расплавилась. Особенность системы Ti–Al состоит в том, что ниже 1300K в данной системе происходит одностороннее растворение жидкого алюминия в твердом титане, а выше этой температуры растворимость твердого титана в расплаве заметно увеличивается. На этой стадии происходит основное превращение продукта, в расплаве алюминия кристаллизуются зерна новой фазы TiAl и Ti_3Al . С сокращением доли расплава реакция тормозится.

В системе Nb–Al с наиболее тугоплавким компонентом Nb достижение температуры плавления Al еще не приводит к тепловому взрыву. После плавления алюминия начинается растворения ниобия в расплаве и кристаллизация промежуточного продукта $NbAl_3$, при этом расплав не смачивает частицы Nb. Резкое улучшение смачивания наступает при температуре около 1030K (по-видимому, вследствие разрушения оксидных пленок), что приводит к резкой интенсификации взаимодействия компонентов и тепловому взрыву с образованием фазы Nb_2Al . Реакция во время теплового взрыва также происходит по механизму растворения и кристаллизации в расплаве с большим тепловым эффектом.

Соотношение компонентов в исходной смеси порошков рассмотренных систем влияет и на ход процесса и на состав синтезируемого при тепловом взрыве продукта, который может быть однофазным или многофазным. Для систем Ti–Al и Nb–Al температура начала теплового взрыва зависит от размера частиц более тугоплавкого компонента, т.е. Ti или Nb. Плотность образца также играет важную роль. Режим объемного теплового взрыва наблюдается только для образцов высокой плотности: $\Delta = 0,8\text{--}0,7$ для системы Cu–Al и $\Delta = 0,8\text{--}0,55$ для Ti – Al. Уменьшение плотности в первой системе приводит к фронтальному режиму горения, и отсутствию интенсивной экзотермической реакции во второй. Скорость нагрева должна быть достаточно большой для реализации режима теплового взрыва. Например, в системе Cu – Al тепловой взрыв становится невозможным при понижении скорости нагрева до 0,1K/с.

Скорость нагрева является одним из наиболее важных параметров динамического теплового взрыва. Она может существенно влиять на развитие процесса и свойства получаемых продуктов. От скорости нагрева могут зависеть температура начала теплового взрыва и величина пиков температуры, плотность продукта и его фазовый состав (системы Ni – Al и Ti – Al). В большой степени это объясняется зависимостью диффузионных процессов в твердой фазе от скорости нагрева. В других системах, например, Ti – Ni, скорость нагрева может слабо сказываться на ходе процесса и результатах их синтеза.

Интересно сопоставить возможности проведения синтеза какого-то продукта в режиме теплового взрыва и в режиме послойного горения. С этой целью специально был проведен синтез системы Cu – Al в режиме СВС с предварительным подогревом и в режиме теплового взрыва. Эксперимент показал, что максимальные температуры, развивающиеся при горении и при тепловом взрыве, близки для составов с 15–65% Al, а фазовый и химический состав, и структура продуктов совпадают полностью. Это исследование позволило сделать рекомендации, при каких начальных пористостях целесообразно вести синтез в режиме горения, а при каких – в режиме теплового взрыва. Другие результаты сопоставления были

получены для синтеза нитрида кремния Si_3N_4 . Было показано, что механизм синтеза и глубина превращения сильно зависят от давления азота. Для теплового взрыва увеличение давления ускоряет поверхностную реакцию, но образующийся плотный слой Si_3N_4 препятствует диффузии азота. Поэтому синтез прекращается раньше, чем происходит полное превращение $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$, остается непрореагировавший Si. Напротив, в режиме СВС зона горения имеет неограниченный доступ азота и при высоком давлении азота обеспечивается хорошее превращение в Si_3N_4 .

Глава 2. ТИПЫ И РАЗНОВИДНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ СВС

2.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ СВС

Порошковая технология СВС предназначена для получения и обработки различного рода материалов и изделий на основе использования процессов горения порошкообразных реагентов. Общая схема технологии СВС представлена на рис. 2.1 и включает в себя такие основные технологические стадии как приготовление шихты из порошкообразных реагентов, проведение собственно процесса СВС (сжигание шихты) и переработку продуктов горения. Там же приведены конкретные технологические операции на каждой основной стадии технологии СВС.

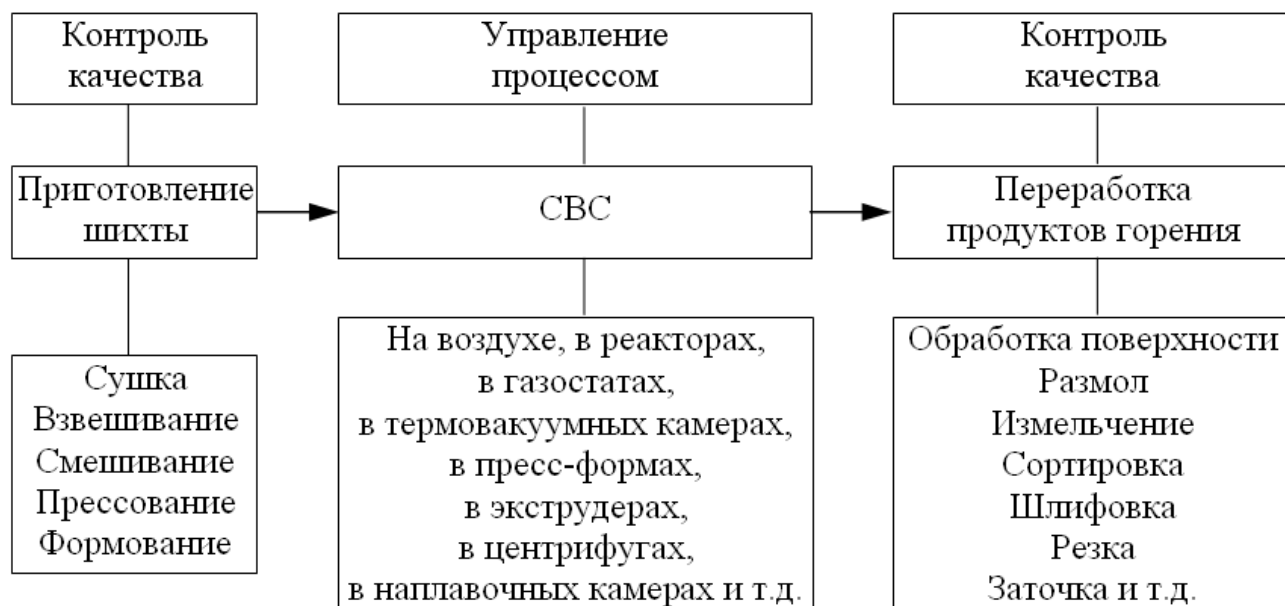


Рис 2.1. Общая схема технологии СВС

В настоящее время разработано около 100 технологических разновидностей СВС, объединенных согласно классификации А.Г. Мержанова в 6 технологических типов:

ТТ – 1 : СВС–технология порошков;

ТТ – 2 : СВС–спекание;

ТТ – 3 : силовое СВС–компактирование;

ТТ – 4 : СВС–металлургия или СВС–технология высокотемпературных расплавов;

ТТ – 5 : СВС–сварка;

ТТ – 6 : газотранспортная СВС–технология.

ТТ – 1. Реакторная технология СВС–порошков. Горение проводят в реакторах (вакуумных, открытых, с газом под давлением). Обычно при этом образуются продукты горения в виде пористых спеков, форма которых не имеет значения. Эти спеки затем подвергают механической или химико–термической обработке с целью измельчения получения порошков различного назначения (тугоплавких соединений, металлических, композиционных).

ТТ – 2. СВС–спекание. Шихта для СВС формируется в виде конечного изделия заданной формы. Горение организуется таким образом, чтобы образующийся спек продуктов горения сохранял форму и размеры шихтовой заготовки. В итоге продукт горения с пористостью обычно 5–50% представляет собой готовое спеченное изделие: пористое (фильтр, носитель катализаторов, заготовка для пропитки), огнеупорное или высокоплотное керамическое. Виды технологии различаются установками для проведения СВС–спекания: в термовакуумных камерах, на открытом воздухе и в специальных СВС–газостатах.

ТТ – 3. Силовое СВС–компактирование. Не успевший остыть пористый продукт горения подвергается уплотнению до беспористого состояния. При этом может быть организовано формообразование. Виды технологии различаются способами уплотнения: одноосное прессование, всестороннее сжатие, экструзия, прокатка, действие взрыва. Наибольшее развитие получило для изготовления изделий из твердых сплавов: режущих пластин, фильер, штампов, валков, электродов, мишеней для распыления и т.д.

ТТ – 4. СВС–металлургия (или СВС–технология высокотемпературных расплавов). Используется высококалорийная шихта (главным образом, алюминотермического типа), позволяющая получать продукты горения в виде высокотемпературного расплава, который может быть использован для реализации металлургических литейных процессов: кристаллизации слитка, получения отливки в форме наплавки, центробежного литья труб и других изделий из тугоплавких соединений, твердых сплавов, оксидных и композиционных материалов. Эти процессы и определяют соответствующие виды СВС–технологии высокотемпературных расплавов.

ТТ – 5. СВС–сварка. СВС–процесс осуществляется в зазоре между свариваемыми деталями, причем продукты горения являются сварочным материалом, а сам процесс горения – источником высоких температур, необходимых для сварки. Получение качественной сварки часто требует вводить в шихту дополнительную энергию извне, вид которой и определяет вид СВС–сварки (если в виде джоулевого тепла, то СВС–электросварка). Позволяет сваривать детали из самых тугоплавких материалов.

ТТ – 6. Газотранспортная СВС–технология. Используется для нанесения тонких (5–150 мкм) защитных покрытий на детали, чаще всего износостойких покрытий на режущие пластины, фильеры, кондукторные втулки и другие малогабаритные детали. Обработываемые детали и газотранспортный агент (йод) вводятся в порошковую шихту. В ходе прохождения волны горения по шихте реализуется газотранспортный процесс, и детали покрываются тонким слоем конечного продукта газотранспортных химических реакций. Существуют реакторные и открытые виды технологий газотранспортных СВС–покрытий.

Как было уже отмечено во введении, технология СВС характеризуется:

- низкими затратами электроэнергии;
- простотой технологического оборудования;
- высокой производительностью;
- способностью сохранять экологическую чистоту;
- снижением числа технологических стадий по сравнению с традиционными технологиями;
- возможностью создания гибких производств, легко переходящих от получения одних материалов к другим на одном и том же оборудовании и поддающихся механизации и автоматизации;
- возможностью замены сырьевых материалов на более дешевые при производстве одних и тех же продуктов;
- высокими техническими и экономическими показателями по целому ряду ценных материалов и изделий для современной техники.

Сейчас с помощью СВС синтезировано свыше 1000 различных неорганических соединений, материалов и изделий. Опыт применения СВС–технологий показывает, что разнообразие приемов и широкий спектр параметров позволяет получать практически любые, известные в настоящее время ценные тугоплавкие, жаростойкие, твердые, износостойкие порошки, материалы и изделия, а также целый ряд композиций, обладающих новыми эксплуатационными свойствами.

2.2. СВС–ТЕХНОЛОГИЯ ПОРОШКОВ

Технология ТТ – 1 основана на сжигании исходных смесей реагентов (шихт) в специальных реакторах емкостью от 1 до нескольких десятков литров в среде инертного или реагирующего газа, а также в вакууме или на воздухе. Продукты горения обычно представляют собой пористые спеки, которые подвергаются последующей механической или химико–термической переработке для получения порошков различного назначения.

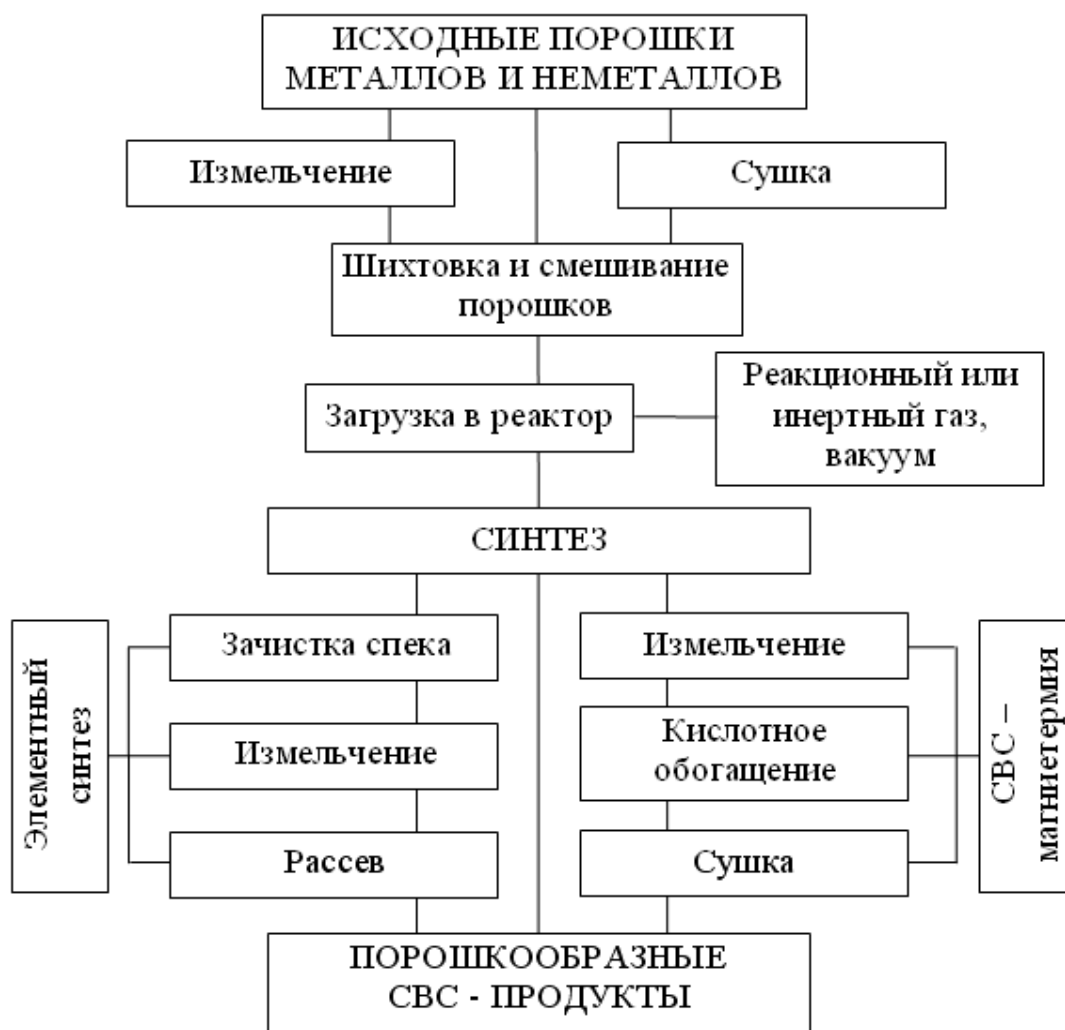


Рис. 2.2. Схема СВС–технологии производства порошков

Общая схема СВС–технологии производства порошков представлена на рис. 2.2. Она включает в себя следующие операции:

- подготовка шихты: рассев, измельчение, сушка компонентов, смешивание;
- заполнение реактора шихтой и газами, или создание вакуума в реакторе;
- синтез после кратковременного теплового инициирования;
- последующая переработка продуктов синтеза, которая зависит от вида синтеза: элементный или магнийтермический. В случае элементного синтеза продукт подвергается только механической переработке: зачистке, измельчению, рассеву. В случае СВС–магнийтермии продукт синтеза измельчается и подвергается кислотному обогащению для удаления оксида магния из продукта, а затем сушке.

Более детально СВС–технология порошков рассмотрим на примерах получения конкретных порошков.

2.2.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА ТИТАНА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

Эта технология разработана в Институте структурной макрокинетки и проблем материаловедения РАН, который сокращенно обозначается ИСМАН.

Технология основана на проведении реакции $Ti + C \rightarrow TiC$ в режиме горения смеси порошков титана и углерода. Согласно этому стехиометрическому уравнению смесь исходных порошков (шихта) должна состоять по массе на 80,0% из порошка титана и на 20,0% из порошка углерода. Содержание связанного углерода в стехиометрическом продукте – карбиде титана – должно составлять теоретически 20,0% масс. После реального синтеза содержание связанного углерода обычно меньше, чем теоретическое содержание $C_{связ} = 20,0\%$. Кроме того, в реальном продукте содержится обычно некоторое количество свободного, непрореагировавшего углерода $C_{своб}$. Сумма содержаний связанного и свободного углерода дает общее содержание углерода в продукте $C_{общ}$. Чем ближе содержание связанного углерода в реальном продукте к теоретическому 20,0% и чем меньше содержание свободного углерода в нем, тем качественнее продукт синтеза, тем качественнее сам синтез. На качество продукта влияет также содержание кислорода в нем: чем меньше кислорода – тем качественнее и продукт синтеза. Поэтому стремятся уменьшить содержание кислорода в исходных реагентах и не допустить появление кислорода в продукте во время синтеза, для чего синтез проводят или в атмосфере инертного газа, или в вакууме.

2.2.1.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИСХОДНОЙ ШИХТЫ

Одним из основных требований к исходной шихте является *однородность* ее по составу. При СВС взаимодействие между компонентами исходной шихты происходит в достаточно узкой волне горения (0,1–5 мм), распространяющейся с высокой скоростью по шихте (0,1–15 см/с). В связи с этим неоднородность шихты приводит к неоднородности конечного продукта.

Углерод в технологии СВС карбида титана берется обычно в виде сажи. В случае сухого смешивания исходных порошков титана и сажи большое влияние на качество смешивания оказывает *влажность* порошков. Увлажненные порошки слеживаются, теряют свойство сыпучести и плохо смешиваются. Кроме того, влага в порошках является источником кислорода, загрязняющим конечный продукт. Поэтому для удаления адсорбированной влаги порошки перед смешиванием необходимо *просушивать*.

Сушка сажи проводится по следующему режиму: температура 100–150⁰С, время 2–3 часа на воздухе. Содержание кислорода в саже ПМ–15ТС уменьшается при этом в 3 раза: с 0,3% до 0,1%. Сушка порошка титана проводится в вакууме, так как на воздухе при повышенных температурах титан способен самовозгораться. Для титана режим сушки: температура 50–70⁰С, время 6–8 часов, остаточное давление 10 мм рт. ст. Содержание кислорода снижается при этом в 2 и более раз.

Не менее важным требованием к шихте является *точность дозирования* ее состава. Соответствующие опыты с точностью дозирования 1,0% (на весах типа ВНЦ–10) и с точностью 0,01% (на электрических весах ВЛТК–2) дали следующие разбросы по содержанию углерода в продукте: $C_{\text{связ}} = 19,1\text{--}19,6\%$; $C_{\text{своб}} = 0,19\text{--}0,32\%$ для точности 1,0% и $C_{\text{связ}} = 19,4\text{--}19,5\%$; $C_{\text{своб}} = 0,24\text{--}0,26\%$ для точности 0,01%. Видно, что в первом случае разброс по содержанию углерода заметно больше, чем во втором случае.

Качественное *смешивание* – важнейшее условие получения однородной по составу шихты. Исследовалось влияние различных способов смешивания шихты *титан + сажа* на качество карбида титана, получаемого по технологии СВС.

В смесителе лопастного типа емкостью 30 л загружали по 15 кг смеси одинакового состава с избытком сажи относительно теоретического содержания 1,0% и смешивали 20 часов сухую смесь или 10 часов в спирте. Затем 15 кг смеси делили на 6 партий по 2,5 кг каждая и сжигали в реакторе СВС в одинаковых условиях (вакуум). В случае сухого смешивания синтезированный карбид титана содержал

$C_{\text{общ}} = 19,9\text{--}20,6\%$; $C_{\text{своб}} = 0,22\text{--}1,22\%$, а в случае мокрого смешивания $C_{\text{общ}} = 19,2\text{--}19,6\%$; $C_{\text{своб}} = 0,05\text{--}0,12\%$. Как видно, после сухого смешивания карбид титана содержит много свободного углерода (до 1,22%) и его содержание от партии к партии отличается, что говорит о некачественном смешивании. Кроме того, сухое смешивание более опасно по возгоранию при смешивании. Мокрое смешивание дает более удовлетворительный состав карбида титана с хорошей воспроизводимостью, т.е. дает более качественное смешивание. Но мокрое смешивание менее технологично, так как требует дополнительной операции – сушки после смешивания.

Для смешивания также использовали шаровые мельницы из нержавеющей стали емкостью 4 л, в которые загружали 2,5 кг шихты с соотношением масс шихты/шары = 1/2. Шары стальные, диаметр 10–20 мм, скорость вращения мельницы 45 об/мин. Во время смешивания проводили отбор проб массой 0,1 кг через 5, 10, 15 и 20 часов. В пробах определяли параметры частиц шихты, затем сжигали в реакторе СВС и анализировали на $C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{своб}}$ (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Влияние времени смешивания на параметры частиц шихты
и содержание углерода в продукте СВС

Время смешивания, час	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, мкм	Содержание углерода в карбиде титана, % масс.	
			С _{общ}	С _{своб}
5	0,44	3,9	19,7	0,38
10	0,56	3,04	19,6	0,25
15	0,45	3,79	19,5	0,20
20	0,51	3,34	19,8	0,08

Как видно из таблицы, смешивание в шаровой мельнице практически не приводит к измельчению шихты – удельная поверхность и средний размер частиц не меняются. Самое низкое содержание свободного углерода было найдено в карбиде титана после 20–часового смешивания, которое и было выбрано за основу.

Для интенсификации и улучшения процесса смешивания была разработана вакуумированная шаровая мельница объемом 15 л. В мельницу загружается до 8 кг шихты с соотношением масс шихта/шары = 1/2, время смешивания 15 часов. Смешивание в вакууме предохраняет шихту от увлажнения атмосферной влагой и исключает дополнительную сушку после смешивания.

2.2.1.2. ПРОВЕДЕНИЕ СИНТЕЗА

Для проведения синтеза карбида титана используются два вида специально разработанных в ИСМАН установок: полупромышленная СВС–установка получения карбида титана и универсальный реактор, которые подробно описаны в главе 3 "Оборудование в технологии СВС" настоящей книги.

Полупромышленная установка получения карбида титана методом СВС состоит из четырех герметичных реакторов, емкостью 10 л каждый. В реакторы помещают реакционные стаканы из нержавеющей стали или графита, наполненные тщательно перемешанной смесью из порошка титана и сажи в насыпном виде или в виде прессованных брикетов (таблеток). В каждый реактор загружают по 2,5 кг смеси порошков, т.е. объем реактора заполняется смесью не полностью. Воспламенение смеси осуществляется с помощью системы поджига, состоящей из вольфрамовой спирали и источника тока. Перед воспламенением смеси реактор либо вакуумируют, либо заполняют инертным газом. Горение происходит в течение нескольких секунд. Протекание СВС–процесса контролируется по изменению давления газа в реакторе и температуре охлаждающей воды. Реакционную массу

охлаждают в течение 1,5–2 часов непосредственно в реакторе, после чего выгружают и подвергают измельчению и рассеvu по фракциям. Синтез можно проводить одновременно в четырех реакторах. В течение смены реактор загружается дважды. Производительность этой полупромышленной установки составляет 20 кг карбида титана в смену.

В процессе синтеза происходит *газовыделение* из реакционной массы, обусловленное оксидными, адсорбированными и легкоплавкими летучими примесями в исходных порошках. В некоторых порошках количество газа составляет значительную величину и доходит до 14 л/кг. Для сброса выделяющихся при горении газов в полупромышленной установке предусмотрен клапан, открывающийся автоматически при давлениях выше 0,15 МПа. Во время сброса вместе с газом увлекаются и легкие частицы компонентов шихты; кроме того, под действием газовыделения происходит расслоение занимающей неполный объем реактора массы насыпной плотности или растрескивание прессованных брикетов, контакт между частицами реагентов нарушается, возникает связанное с этим *недогорание*. Это является недостатком полупромышленной СВС–установки для синтеза карбида титана.

Если для такого синтеза использовать универсальный СВС–реактор, то влияние газовыделения на качество продукта в значительной степени устраняется, потому что здесь исходная шихта помещается в реакторе в замкнутую оболочку – внутреннюю графитовую футеровку, полностью заполняя весь свободный объем реактора, что препятствует расслоению шихты во время горения. Шихта уплотняется непосредственно в реакторе до плотности 1500–2000 кг/м³, что позволило исключить операцию предварительного прессования шихты в брикеты (таблетки). Выделяющиеся во время горения газы стравливаются через вентиль сброса. При этом шихта, находясь в замкнутом ограниченном объеме, не может растрескиваться, расслаиваться и свободно расти, нарушая контакт между реагентами. В установке предусмотрено также вакуумирование рабочего объема до и после синтеза до разряжения порядка 0,2 мм рт. ст. Производительность одного реактора универсальной установки с рабочим объемом 8,5 л составляет 7–8 кг карбида титана за один синтез, а с рабочим объемом 20 л – до 20 кг за синтез.

2.2.1.3. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ

Исходными компонентами для получения карбида титана методом СВС являются порошкообразные титан и углерод.

Для анализа влияния характеристик порошка титана были выбраны порошки, полученные разными способами: гидридно–кальциевым (Тульский металлургический завод, МРТУ 1422–56–66), натриетермическим (Березниковский титано–магниевый комбинат, ТУ 48–05–30–71), и электролитическим (Запорожский титано–магниевый комбинат). Их данные по содержанию основного вещества и нежелательной примеси кислорода, а также данные по химическому составу карбида титана, полученного из них методом СВС, представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Химический состав титановых порошков и полученного из них карбида титана

Способ получения титанового порошка	Марка титана	Содержание в исходном Ti, % масс.		Содержание в конечном TiC, % масс.			
		основного вещества	примеси O ₂	Ti	C _{общ}	C _{своб}	C _{связ}
Гидридно–кальциевый	ПТОМ	98,87	0,34–0,42	78,8	19,8	0,26	19,5
	ПТМ	98,92	0,31–0,58	79,8	19,9	0,1	19,8
	ПТС	98,92	0,15–0,52	80,0	19,6	0,1	19,5
Натрий–термический		99,8	0,08–4,50	79,8	19,6	0,7	18,9
Электролитический	ПТЭВД–1		0,85–2,44	80,1	19,0	0,4	18,6
	ПТЭВД–2		0,37–7,53	80,0	19,1	0,3	18,8
	ПТЭМ–1		0,27	80,1	18,7	1,9	16,8

Из таблицы видно, что наиболее стабильными характеристиками по содержанию кислорода обладают порошки, полученные гидридно–кальциевым способом, причем это содержание не превышает 0,58%. Остальные порошки отличаются нестабильным содержанием кислорода. В отдельных партиях порошка титана, полученного натриетермическим способом, это содержание доходит до 4,5%, а у электролитического порошка титана – даже до 7,53%. Химический состав карбида титана сильно зависит от чистоты исходного титанового порошка. В партиях с наиболее окисленным порошком титана получается карбид титана с наименьшим содержанием связанного углерода C_{связ}. При синтезе карбидов из такого порошка наблюдается разброс горячей массы. Выделяющееся в процессе синтеза большое количество газа нарушает контакт между частицами титана и сажи и ухудшает условия карбидизации. В таком карбиде, как правило, велико содержание C_{своб} и мало содержание C_{связ}. Лучший по качеству карбид титана (высокое содержание связанного углерода и небольшое количество свободного углерода) получается из титана, восстановленного гидридом кальция из диоксида титана. Этот титан отличается и *формой частиц* – имеет наиболее активную разветвленную поверхность. В данном случае при смешивании исходных порошков сажа лучше внедряется в

Таблица 2.3

Влияние вида углерода на смешиваемость шихты и химический состав синтезированного TiC

Наименование углерода	Марка, характеристика углерода*	Смешиваемость	Содержание O ₂ , не более, % масс.		X в TiC _x
			в углероде	в TiC	
Сажа из масел	ПМ – 15 (П900)	Нормальная	0,2	0,3	0,955
	ПМ – 15ТС (П804–Т)	То же	0,3	0,13	0,955
	ПМ – 16Э(П803)	То же	0,2	–	0,970
	ПМ – 30В(П701)	Плохая	0,5	0,42	0,930
	ПМ – 50(П514)	То же	0,7	0,71	0,955
	ПМ – 75(П324)	То же	1,1	0,64	0,960
Сажа газовая	ПГМ – 33	То же	0,5	0,43	0,830
	ТГ – 10	То же	0,1	0,4	0,965
	ДГ – 100	То же	4,5	1,28	0,930
Сажа ацетиленовая	ПД – 200	Очень плохая	–	Горение не распространяется	
Графит исходный	C – 1(0), S _{уд} = 0,6м ² /г	Нормальная	0,5	0,4	0,955
Графит измельченный	S _{уд} = 2,1м ² /г	Нормальная	2,1	0,6	0,925
*Марки саж указаны по старому ГОСТ 7885–77, а в скобках – по действующему ГОСТ 7885–86_					

поры металлических частиц, тем самым достигается однородность шихты и максимальная поверхность контакта реагентов. При горении такой шихты газовыделение меньше влияет на полноту сгорания, так как сажа меньше уносится с газом.

При анализе влияния *дисперсности* исходного титанового порошка установлено, что лучшее качество карбида титана достигается при использовании полидисперсного порошка с частицами размером менее 90 мкм. Мелкие порошки титана (менее 15 мкм) загрязнены адсорбированными примесями, газофицирующимися в процессе синтеза и значительно ухудшающими условия карбидизации. В случае крупных фракций титана (более 160 мкм) начинает сказываться большая разница между размерами частиц металла и сажи, что приводит к увеличению неоднородности шихты по составу.

Влияние марок углерода, его структурности и размеров частиц на условия горения и образование конечного продукта – карбида титана исследовалось на лабораторных образцах в бомбе постоянного давления. Было показано, что скорость горения U и полнота превращения $X = C_{\text{связ}}/C_{\text{стех}}$ слабо зависят от удельной поверхности сажи, но уменьшаются с изменением структурности сажи (рис. 2.3.). Структурность сажи (разветвленность сажевых цепочек) характеризуется масляным числом A – способностью 100 г сажи адсорбировать $A \text{ см}^3$ масла.

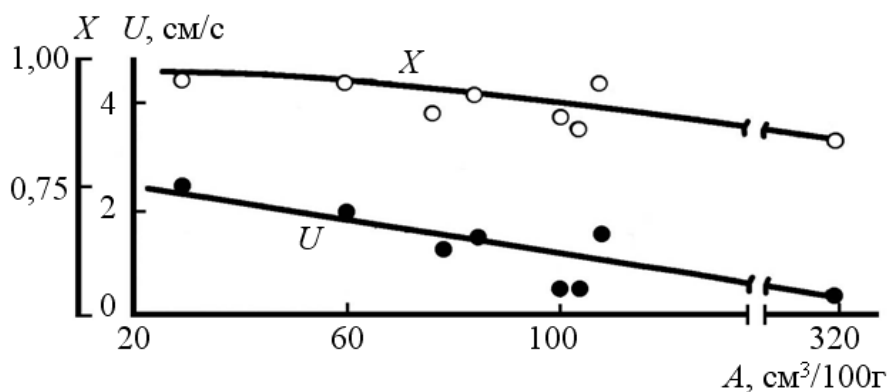


Рис 2.3. Зависимость полноты превращения X и скорости горения U от степени структурности углерода (масляного числа A)

Эти исследования были продолжены на полупромышленной СВС–установке, где применяли промышленные сажи тех же марок, а также опытную партию ацетиленовой сажи и графит двух марок (табл. 2.3). Было установлено, что чем больше удельная поверхность сажи, тем хуже она смешивается с порошком титана, что выражается в неоднородности и расслоении шихты. Шихты СВС с ацетиленовой сажой, имеющей самую активную поверхность ($200 \text{ м}^2/\text{г}$) и более длинные разветвленные цепочки, вообще не смешивались в шаровой мельнице и не прес-

совались ни при каких условиях, а в виде засыпки не воспламенялись из-за плохого контакта между титаном и углеродом.

Удовлетворительного качества карбид титана получали из нескольких саж. Самый чистый по содержанию кислорода карбид был получен на основе сажи П 804–Т(ПМ–15ТС), которая и была рекомендована для технологии СВС. Эта сажа, кроме того, содержит наименьшее количество примеси серы, способствующей при горении нежелательному дополнительному газовыделению. Исходный графит также показал неплохие результаты в смеси с титаном, а измельченный – хуже. При измельчении графит загрязняется кислородом, который затем частично остается в карбиде и ухудшает карбидизацию.

2.2.1.4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ СЖИГАНИЯ

Качество конечного продукта определяется также степенью однородности его химического состава по объему сгоревшей реакционной массы (спека). Анализ на содержание основных элементов ($C_{\text{связ}}$, $C_{\text{своб}}$) и кислорода в различных местах сгоревшей массы показал, что карбид титана однороден по составу до поверхностных слоев, которые обогащены свободным углеродом за счет теплопотерь на холодные стенки, где из-за пониженных температур возникает недогорание. Например, при сжигании в универсальном СВС–реакторе размер этого поверхностного слоя составляет около 5 мм и он хорошо виден, так как имеет более темный цвет по сравнению с целевым продуктом. Поэтому приходится спек зачищать, поверхностный слой удалять, а годный продукт оставлять и подвергать дальнейшей переработке. Отношение массы годного продукта к общей массе полученного при синтезе спека определяет выходного годного продукта в %.

Способ загрузки исходной смеси порошков в реактор играет существенную роль при синтезе в универсальной СВС–установке. Исходную смесь свободно засыпали в реактор и загружали в виде прессованных таблеток (диаметр 20 мм, высота 30 мм, плотность 1800–2100 кг/м³). Оказалось, что в случае таблеток содержание $C_{\text{связ}}$ в карбиде значительно выше, а $C_{\text{своб}}$ – ниже по сравнению со свободной засыпкой. Следовательно, при таблетировании полнота превращения выше, что можно объяснить более тесным контактом металлических частиц с частицами сажи в спрессованных таблетках. Большое влияние оказывает также форма таблетки (спрессованного брикета). Если вместо большого количества таблеток взять один крупный брикет (диаметр 100 мм, высота 100 мм), то это не ухудшает качество карбида, но снижает выход годного на 25% (табл. 2.4.).

Таблица 2.4

Влияние способа загрузки шихты на качество и выход карбида титана

Способ загрузки шихты в реактор*	Хим. состав карбида титана, % масс.			Выход годного продукта, % масс.
	Ti	C _{связ}	C _{своб}	
Засыпка насыпной плотности (500 кг/м ³)	80,0	19,2	0,05	40
Таблетки (диаметр 20 мм, высота 30 мм, плотность 2100 кг/м ³)	80,1	19,4	0,08	85
Брикет (диаметр 100 мм, высота 100 мм, плотность 1800 кг/м ³)	80,0	19,5	0,06	60

* Вес загрузки 1,5 кг; титан марки ПТС; состав стехиометрический

Брикет большого размера под действием газов, выделяющихся при горении, разрушался, растрескивался, что приводило к нарушению контакта между реагентами в местах расслоений. Как правило, места расслоений обогащены свободным углеродом из-за недогорания, эти участки и идут в "отходы", уменьшая выход годного продукта. Выход годного продукта в случае использования засыпки насыпной плотности еще меньше и составляет 40%. Для мелких таблеток он максимальный – 85%.

С целью выбора оптимального состава шихты и получения продукта с максимальным количеством C_{связ} и минимальным – C_{своб}, в исходной шихте применяли *избыточное содержание сажи* от 1 до 7% относительно стехиометрического содержания (20,0%). Результаты влияния избытка сажи на качество полученного карбида титана представлены на рис. 2.4.

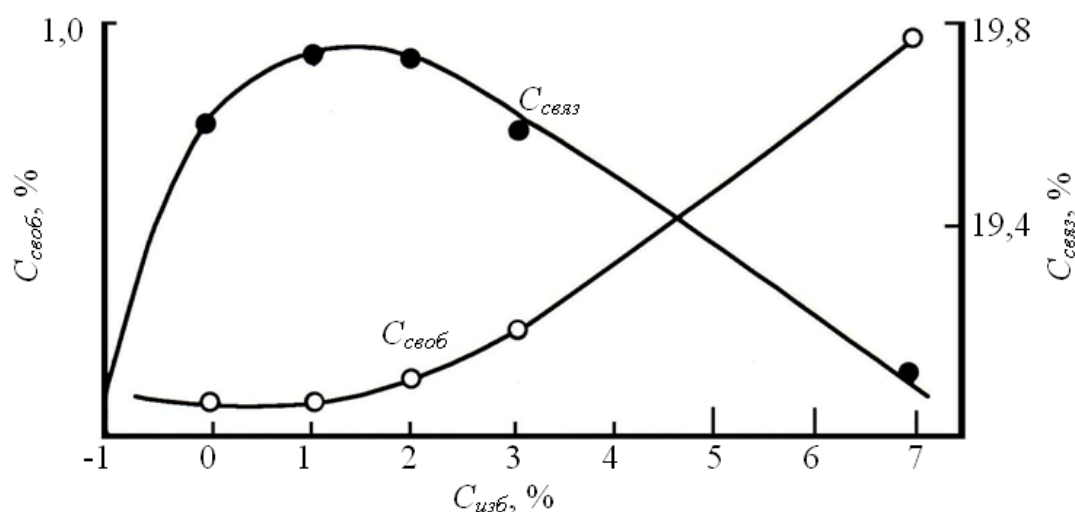


Рис 2.4. Зависимость количества связанного и свободного углерода в карбиде титана от избытка сажи в исходной шихте

Из рисунка видно, что для получения максимального содержания связанного углерода в карбиде титана необходим избыток сажи 1,0–1,5% относительно стехиометрического количества.

Разбавление исходной шихты конечным продуктом снижает температуру и скорость горения и является одним из путей управления процессом СВС. На рис. 2.5 показано влияние степени разбавления на химический состав карбида титана, синтезированный в полупромышленной СВС–установке. С разбавлением на 15% содержание $C_{\text{связ}}$ в карбиде несколько увеличивается, а затем при большем разбавлении начинает падать. Содержание $C_{\text{своб}}$ заметно растет с 30% –го разбавления.

Такие результаты можно объяснить тем, что с началом разбавления до 15%, когда температура горения снижается примерно на 400 К и соответственно уменьшается и газовыделение, которое отрицательно сказывается на качестве карбида. Но дальнейшее разбавление до 30 и 40% настолько снижают температуру горения (на 800 и 1200К), что появляется заметное недогорание и быстро увеличивается присутствие свободного углерода в продукте. Другое последствие разбавления – уменьшение спекаемости конечного продукта. Для реактора с загрузкой 2 кг в полупромышленной СВС–установке уже с разбавлением 15% реакционная масса практически не спекается и легко измельчается по сравнению с неразбавленной шихтой. В связи с этим разбавление на 15% оказывается оптимальным для синтеза в полупромышленной СВС–установке. В универсальной СВС–установке степень разбавления можно довести до 30%, не ухудшая состава конечного продукта.

Для разбавления шихты наравне с целевым продуктом могут быть использованы и его "отходы", получаемые при зачистке спека и имеющие повышенное содержание $C_{\text{своб}}$ (до 1%) по сравнению с целевым продуктом. При этом качество карбида титана не ухудшается.

Газовая среда в реакторе также влияет на свойства синтезируемого карбида титана (табл. 2.5).

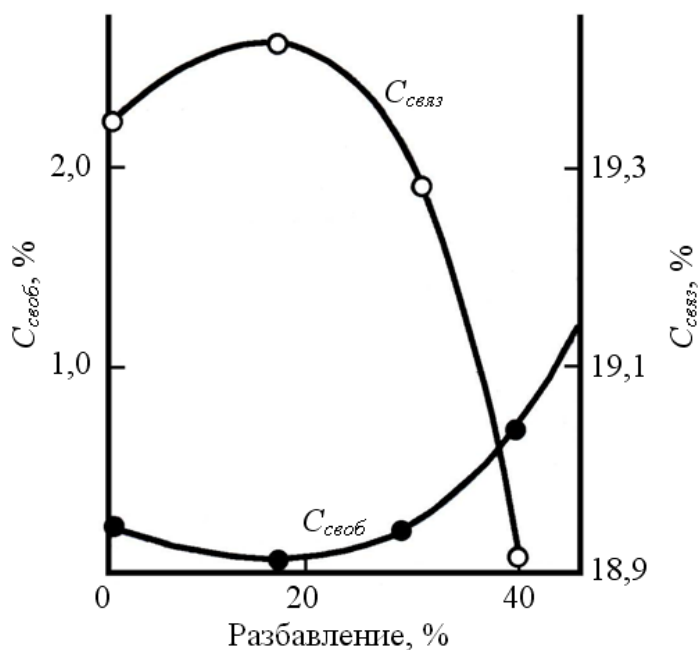


Рис 2.5. Влияние степени разбавления на химический состав карбида титана

Влияние газовой среды на свойства карбида титана,
полученного в полупромышленной СВС–установке

Газовая среда	Содержание в карбиде титана, % масс.				
	Ti	C _{общ}	C _{своб}	C _{связ}	O ₂
Аргон	79,55	19,15	0,1	19,05	0,28–0,32
Водород	80,00	19,65	0,1	19,55	0,35
Вакуум	79,90	19,55	0,07	19,48	0,04–0,20
Вакуум с доп. сушкой исходных по- рошков	79,96	19,80	0,17	19,63	–

Заполнение реактора полупромышленной СВС–установки газом до давления не выше 0,15 МПа осуществлялось после предварительной продувки реактора газом. Вакуумирование велось до величины $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.

Из таблицы видно, что синтез в аргоне позволил получить карбид с наименьшим содержанием C_{связ} = 19,05%. Применение водорода и вакуума увеличило количество C_{связ} до 19,48–19,55%. Использование дополнительной сушки исходных порошков в вакууме дало возможность избавиться от адсорбированных газов и влаги, повысило содержание C_{связ} до 19,63%. При этом содержание свободного углерода во всех опытах не превышало 0,2%. Содержание кислорода в карбиде в случае синтеза в вакууме ниже, чем в случае синтеза в аргоне и водорода. Очевидно, сами газы содержат кислород и влагу, поэтому вносят кислород в карбид титана.

При замене *стального* реакционного стакана на *графитовый* в реакторе полупромышленной СВС–установки содержание связанного углерода увеличивается до 19,70% при C_{связ} = 0,10%. Таким образом, синтез в графитовом стакане является более благоприятным, так как позволяет уменьшить теплотери через графит по сравнению со стальным стаканом и создает науглероживающую атмосферу для поверхностного слоя реакционной массы во время синтеза.

В универсальном СВС–реакторе влияние газовой среды изучалось в опытах с заполнением реактора защитными газами до давления 0,5–1,0 МПа (водородом, аргонном), с вакуумированием шихты и без какой–либо специальной подготовки реакционного объема (в воздухе). Опыты проводились с порошком титана, полученного натриетермическим способом, и содержащим 0,32% кислорода. Результаты представлены в табл. 2.6. Большое влияние имеет газовая среда в реакторе и во время охлаждения сгоревшей массы. Если масса охлаждается под давлением реакционного газа, то содержание кислорода в продукте составляет 0,42%; если же в вакууме 0,2 мм рт. ст., то 0,24%. Такие результаты объясняются следующим образом.

Влияние газовой среды в универсальном СВС–реакторе
на содержание кислорода в карбиде титана

Среда в реакторе	Содержание кислорода, % масс.
Воздух	0,15; 0,38
Водород	0,26; 0,29; 0,30
Вакуум	0,12; 0,15; 0,30

В универсальном СВС–реакторе шихта заполняет реактор полностью, пористость шихты 40%. За счет газовыделения и разогрева газа в порах при горении в реакторе возникает давление до 30 МПа и выше. Это давление при горении сбрасывают в реакторе до атмосферного, затем после окончания горения реактор вакуумируют. Газовые включения в порах при этом не успевают вступить во взаимодействие с горячей шихтой. В случае же охлаждения реактора без сброса газа и последующего вакуумирования газовые включения взаимодействуют с горячей массой продукта и насыщают его кислородом. Таким образом, вакуумирование горячей реакционной массы позволяет снизить содержание кислорода в конечном продукте вдвое по сравнению с охлаждением под давлением газа.

2.2.1.5. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ СИНТЕЗА КАРБИДА ТИТАНА

1) Титановый порошок должен содержать основного вещества не менее 99%, примесей кислорода не более 0,5%. По фракционному составу он должен быть полидисперсным в пределах менее 100 мкм.

2) Марка сажи ПМ–15ТС (П804–Т).

3) Шихта готовится с избытком углерода 1,0–1,5% относительно состава, рассчитанного на стехиометрию (титан 80,0% и сажа 20,0% масс).

4) При синтезе в полупромышленной СВС–установке шихта на 15% разбавляется конечным продуктом, либо его отходами. При синтезе в универсальной СВС–установке используют разбавление до 20–25%.

5) В реактор полупромышленной СВС–установки шихта загружается в виде прессованных таблеток диаметром 20 мм, высотой 20–30 мм, плотностью 1800–2100 кг/м³ в графитовый реакционный стакан. При рабочем объеме реактора 8 л масса загружаемой шихты составляет 2,5–3 кг. С увеличением объема реактора масса загрузки может быть увеличена.

6) В реактор универсальной СВС–установки шихта засыпается и уплотняется непосредственно в реакторе до плотности 1500–2000 кг/м³. Объем замкнутой гра-

фитовой футеровки заполняется полностью. Масса загрузки составляет 15 или 25 кг для реактора объемом 20 или 30 л.

7) Реактор полупромышленной СВС–установки перед инициированием вакуумируют до $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Во время горения шихты производится сброс выделяющихся газов, когда их давление достигает 0,15 МПа. После окончания горения реакционная масса в реакторе охлаждается в течение 1,5–2 часов.

8) Реактор универсальный СВС–установки перед инициированием продувают аргоном. Во время горения производится свободный сброс выделяющихся газов. По окончании горения реактор вакуумируют в течение 10–15 минут до 0,2 мм рт. ст. и охлаждают в течение 1,5–2 часов.

2.2.1.6. ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТА СИНТЕЗА В ПОРОШОК

Охлажденный в реакторе до 30–50⁰С спек синтезированного карбида титана вынимают из реактора и подвергают дальнейшей переработке в порошок.

Сначала проводится зачистка спека, при которой с помощью стального скребка и металлической щетки удаляется поверхностный слой более темного цвета, чем целевой продукт. Затем зачищенный спек раздавливается на гидравлическом прессе на комки размером менее 30 мм, которые пропускаются через щелевую дробилку, превращаясь в крупку с размером кусков менее 2 мм. Для дальнейшего измельчения крупка продукта загружается в барабан шаровой мельницы вместе с шарами и измельчается в порошок. Полученный порошок рассеивается на грохоте. Плюсовая фракция (больше 1000 мкм) возвращается на повторное измельчение. Минусовая фракция (меньше 1000 мкм) направляется на ситовую классификацию на сетках вибросит и дает ситовые порошки зернистостей от 1000/800 до 50/40 мкм. Фракция меньше 40 мкм используется для изготовления классифицированных микропорошков зернистостью от 40/28 до 3/0 мкм методом жидкостной седиментации.

Классифицированные порошки карбида титана контролируются на химический и гранулометрический состав, расфасовываются и упаковываются.

2.2.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

В предыдущем подразделе подробно изложена технология получения карбида титана методом СВС из элементов и переработки его в порошок. Эта техноло-

гия была первой СВС–технологией порошков, разработанной и освоенной в опытно–промышленном масштабе. Она явилась основой для создания СВС–технологий получения других тугоплавких соединений из элементов, в силу чего эти технологии во многом совпадают с СВС–технологией порошков карбида титана. Поэтому мы приведем только особенности порошковой СВС–технологии получения различных классов тугоплавких соединений из элементов.

2.2.2.1. КАРБИДЫ, БОРИДЫ, СИЛИЦИДЫ

СВС–технологии порошков этих тугоплавких соединений разработаны в ИСМАН и в Институте химической физики Академии наук Армении (ИХФ АН Армении).

Для получения *карбидов* ниобия и тантала (NbC , TaC) порошки металла и сажи берутся в стехиометрическом соотношении, разбавление шихты конечным продуктом не используется. Шихта загружается в универсальный СВС–реактор в виде уплотненной засыпки. Перед инициированием в реакторе создается давление аргона 1–3 МПа, а во время горения производится сброс давления до 0,5–1,0 МПа.

Для получения *диборида* титана (TiB_2) используется разбавление шихты $\text{Ti}+2\text{B}$ конечным продуктом в количестве 20%. Перед инициированием в реакторе создается вакуум или давление аргона, а во время горения производится сброс давления с 2 до 0,5–1,0 МПа.

При синтезе *дисилицидов* молибдена и титана (MoSi_2 , TiSi_2) сначала в реакторе создается вакуум, а горение проводится при давлении выделяющихся газов 1,0–1,5 МПа.

2.2.2.2. ХАЛЬКОГЕНИДЫ

СВС–технологии порошков халькогенидов (селенидов, сульфидов) разработаны в ИСМАН.

При получении халькогенидов методом СВС характерным является наличие в исходной шихте легкоплавких, возгоняющихся реагентов – серы и селена с температурами кипения 717 и 958 К соответственно, которые испаряются и уходят из зоны реакции, создавая дефицит этих элементов. Чтобы воспрепятствовать этому, используют такие приемы как избыток серы и селена по отношению к стехиометрическому содержанию, разбавление шихты конечным продуктом и проведение синтеза при повышенном давлении инертного газа.

Например, для получения WS_2 используется избыток серы 2%; для MoS_2 – избыток серы 5% и разбавление конечным продуктом 30%; для ZnS – избыток серы 1–3%, разбавление – 10%. Синтез халькогенидов вольфрама молибдена и цинка ведут при исходном давлении инертного газа 6 МПа, а при превышении давления в реакторе 30 МПа производят сброс давления.

2.2.2.3. НИТРИДЫ

В ИСМАН и ИХФ Армении разработаны СВС–технологии получения порошков таких нитридов как TiN , AlN , BN , Si_3N_4 , ZrN_4 и HfN , основанные на сжигании порошков соответствующих металлов в атмосфере азота.

При горении порошкообразных металлов в азоте подвод газообразного реагента к зоне реакции происходит за счет фильтрации по порам исходного вещества или продукта горения, если он сохраняет пористость. Однако очень часто из-за возникновения фильтрационных затруднений вследствие спекания продукта металл не может полностью проазотироваться на стадии догорания, что приводит к получению некачественных продуктов синтеза.

Отсюда вытекает основная задача при синтезе нитридов – "смягчить" условия протекания СВС–процесса, уменьшить температуру и скорость горения.

Уменьшение скорости горения увеличивает длительность пребывания реагентов в зоне реакции, полноту фильтрационных процессов и глубину азотирования на стадии распространения волны горения. Снижение температуры препятствует спеканию продукта и порошка исходного металла, увеличивает полноту фильтрационных процессов на стадии дореагирования.

В связи с этим одним из обязательных технологических приемов является разбавление исходных реагентов конечными продуктами. Оптимальная степень разбавления при синтезе нитридов достигает 40–70% (рис. 2.6). При этом разбавитель дол-

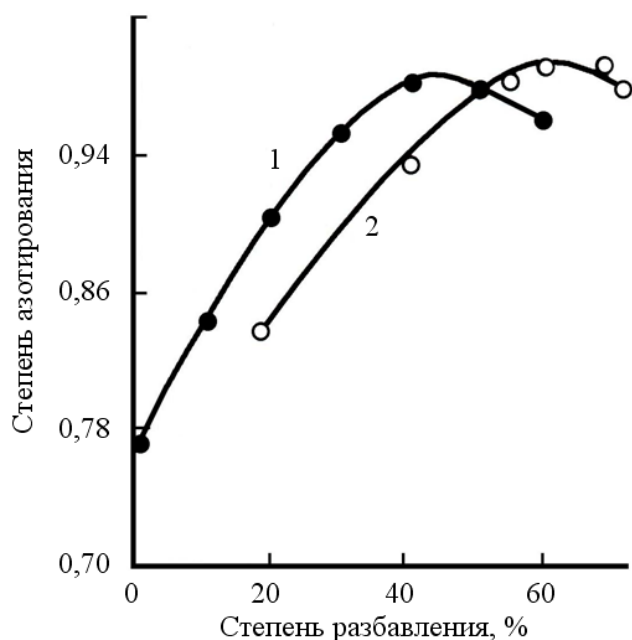


Рис. 2.6. Зависимость степени азотирования нитрида титана (1) и нитрида алюминия (2) от степени разбавления исходной шихты конечным продуктом синтеза.

жен быть крупнодисперсным порошком.

Давление реагирующего газа является очень важным параметром при синтезе нитридов. При обычных небольших загрузках шихты в универсальный СВС-реактор (0,5–2,5 кг при объеме реактора 8 л) необходимое для образования стехиометрического нитрида давление составляет 3–4 МПа. Однако продукты с максимальной степенью азотирования удастся получить при значительно более высоких давлениях 6–14 МПа, когда создается необходимый перепад давлений, обеспечивающий подвод достаточного количества азота в зону реакции. Дальнейшее повышение начального давления нецелесообразно, так как оно приводит к падению содержания азота в нитриде вследствие роста температуры и спекания продуктов реакции.

Во время горения давление газа в реакторе возрастает и при превышении некоторого предельного значения производится сброс давления до начального значения.

2.2.2.4. ГИДРИДЫ

СВС-технологии порошков гидридов титана, тантала и циркония (TiH_2 , TaH_2 , ZrH_2) разработаны в ИХФ АН Армении.

Конечными продуктами горения металлов в водороде являются гидриды с содержанием водорода, близким к стехиометрическому. Процесс СВС осуществляется как и для нитридов в фильтрационном режиме, но имеет ряд особенностей.

Исследования показали, что полнота превращения циркония не зависит от давления водорода в интервале 0,1–12 МПа, а для порошков титана степень гидрирования повышается с ростом давления, достигает максимального значения при 0,3 МПа и в дальнейшем остается постоянной. Для синтеза могут использоваться порошки любых марок и дисперсности, а также губка и стружка. Содержание водорода в гидридах не зависит от массы исходного металла, загружаемого в реактор, поэтому загрузка в состоянии свободной засыпки ограничивается только емкостью используемого реактора.

Перед гидрированием загруженный реактор вакуумируется, затем заполняется водородом до давления 4–10 МПа. После инициирования реакции горения происходит бурное поглощение водорода в первые 2–5 минут (время прохождения волны горения по всей длине реактора), а затем наступает стадия объемного догорания с медленным поглощением водорода, которую проводят при поддержании давления водорода в реакторе 0,1–5 МПа за счет непрерывной подачи водорода в течение 1,0–1,5 часов.

Слабая зависимость состава конечных продуктов от давления, плотности шихты (в диапазоне 0,345–0,65) и независимость глубины превращения от размера частиц металла (0,01–3 мм) обусловлены высокой подвижностью и активностью атомов водорода, что, в конечном счете существенно облегчает организацию технологического СВС–процесса гидрирования металлов.

2.2.2.5. СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СВС–технологии сложного титана–хромового карбида, карбоборида титана и карбонитрида титана разработаны в ИСМАН, а двойного борида титана–хрома – в Уральском научно–исследовательском химическом институте (УНИХИМ).

Технология сложного титан–хромового карбида $Ti_{0,7}Cr_{0,3}C$ практически не отличается от технологии карбида титана TiC . Шихта составляется в стехиометрическом соотношении с избытком сажи 2%. В реактор она загружается в состоянии уплотненной засыпки. Перед инициированием реактор продувается аргоном, сжигание производится при открытом сбросе газов из реактора.

Шихта карбоборида титана $TiC-TiB_2$ готовится в стехиометрическом соотношении и загружается в реактор в состоянии уплотненной засыпки. Реактор перед инициированием продувается аргоном или азотом, а во время горения проводится сброс давления выделяющихся газов с 2–3 МПа до 0,5 МПа.

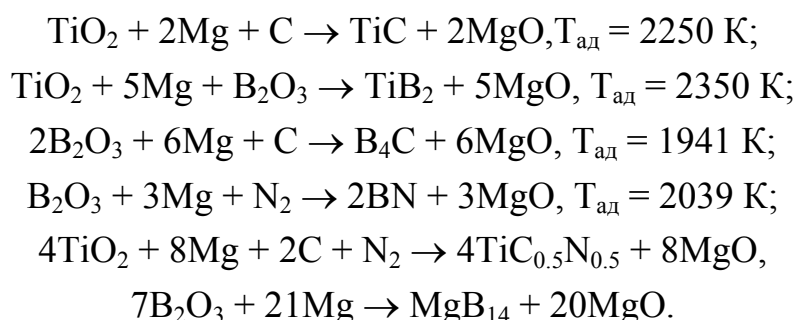
Для получения двойного борида титана–хрома $Ti_{0,8}Cr_{0,2}B_2$ готовится влажная шихта путем смешивания в дистиллированной воде порошков титана, хрома и полиборида магния MgB_{14} . Затем высушенный брикет массой 3 кг помещается в лодочке из нержавеющей стали или графита в универсальный реактор СВС–20. Реактор вакуумируется, в нем создается давление аргона 0,02 МПа и инициируется синтез. Во время горения давление выделяющихся газов сбрасывается с 0,3 до 0,1 МПа.

Для получения карбонитрида титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$ шихта составляется из титана сажи и – карбонитрида титана разбавителя (30%), и смешивается в течение 1,5 часов в сухом виде в воздухе в шаровой мельнице. В реактор загружается в виде свободной засыпки (3–4 кг). В реакторе создается начальное давление азота 6–8 МПа, инициируется горение, а во время горения производится сброс давления с 20 до 10 МПа.

2.2.3. ТЕХНОЛОГИЯ С МАГНИЙТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ ОКСИДОВ

Технология магнийтермического получения порошков разработана в ИС-МАН, она сокращенно обозначается как технология СВС–М.

В основе этой технологии лежат следующие реакции СВС с восстановительной стадией, в которых в качестве как горючих, так и окислителей используются не сами элементы, а их оксиды вместе с магнием в качестве металла–восстановителя:



Целевыми продуктами здесь являются порошки карбида титана TiC, диборида титана TiB₂, карбида бора B₄C, нитрида бора BN, карбонитрида титана TiC_{0,5}N_{0,5} и термобора MB₁₄, которые называются порошками тугоплавких соединений марки СВС–М.

В качестве исходных порошковых реагентов в технологии СВС–М применяются:

- порошок магния марок МПФ–2 и МПФ–3 с размером частиц менее 0,12 мм;
- двуокись титана пигментная марки Р–1;
- углерод технический (сажа) марки ПМ–15ТС;
- ангидрид борный молотый с размером частиц менее 0,1 мм или ангидрид борный гранулированный с размером гранул 0,8–3,2 мм.

Перед использованием в шихте гранулированный борный ангидрид размалывается в шаровой мельнице в порошок с размером частиц менее 0,25 мм.

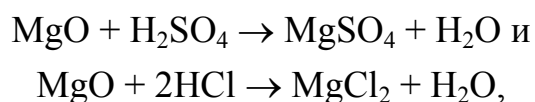
Шихты состояются из порошков исходных реагентов и разбавителя (если необходимо) и смешиваются в сухом виде в шаровой мельнице в течение 2–8 часов. Разбавление применяется в шихтах для получения карбида титана, карбонитрида титана и нитрида бора. В качестве разбавителя (его берут в количестве 10%) используются конечный продукт, полупродукт и оксид магния. В универсальный СВС–реактор шихты для получения нитрида бора и карбонитрида титана загружаются в насыпном виде, а остальные шихты – в виде уплотненной засыпки.

В связи с тем, что в горении магнийтеpмических систем участвуют легколетучие компоненты (магний и борный ангидрид B_2O_3 с температурами плавления и кипения 924 и 1380, 563 и 2373 К соответственно), синтез проводят при повышенных давлениях инертного газа (аргон, 0,5–4,0 МПа) или реагирующего (азот, 5–9 МПа) газов. Для большинства систем, несмотря на увеличение температуры горения с ростом давления, линейные скорости горения падают, что объясняется проникновением испаряющегося магния в поры несгоревшей шихты и увеличением содержания восстановителя перед фронтом горения. Во время горения давление сбрасывается до 0,5–1,0 МПа в случае синтеза карбида титана, диборида титана и карбида бора, но поддерживается достаточно высоким (7–20 МПа) в случае синтеза термобора MgB_{14} , нитрида бора и карбонитрида титана.

После остывания в реакторе спек продукта горения вынимается. По существу, он является полупродуктом, так как наряду с целевым конечным продуктом (тем или иным тугоплавким соединением) содержит и побочный продукт – оксид магния MgO . Специфической особенностью технологии СВС с магнийтеpмическим восстановлением является необходимость выделения целевого продукта из полупродукта, для чего продукт горения должен подвергаться кислотной или щелочной обработке, чтобы растворить MgO . В рассматриваемой технологии СВС–М нашел применение метод кислотного обогащения для отмывки полупродукта от оксида магния.

Сначала проводится механическая зачистка полупродукта, для чего поверхностный непрореагировавший слой спека, не более 5% по массе, снимается металлическим скребком и щеткой. Снятый слой является отходом полупродукта. Зачищенный полупродукт дробится в щековой дробилке, затем измельчается в барабане шаровой мельницы. Измельченный полупродукт рассеивается на эксцентриковом грохоте, и минусовая фракция поступает на стадию кислотного обогащения, а плюсовая фракция – на повторное измельчение.

При кислотном обогащении полупродукт обрабатывается в растворах минеральных кислот: серной H_2SO_4 или соляной HCl . Согласно реакциям:



оксид магния растворяется, а целевой продукт остается в остатке. Для обогащения используются разбавленные кислоты: серная с разбавлением от 1:5 до 1:10, соляная – от 1:1 до 1:3.

Обогащение проводится в специальном эмалированном химическом реакторе. В реактор заливается вода, включается мешалка, в воду всыпается измельчен-

ный полупродукт и медленно вливается из дозатора рассчитанное количество концентрированной кислоты. Приготовленная пульпа перемешивается 1,0–1,5 часа, отфильтровывается на вакуумном фильтре и промывается 4–5 раз горячей водой, а затем этиловым спиртом.

Целевой продукт, отмытый от оксида магния, выгружается и сушится в сушильном шкафу на противнях при 50–200⁰С. После контроля химического состава готовый основной продукт упаковывается.

Побочный продукт, сульфат или хлорид магния, подвергается утилизации. Для этого используются вакуумный фильтр и шкаф сушильный паровой. На вакуумном фильтре отфильтровывается маточный раствор, остывший до 20–40⁰С. Готовый побочный продукт упаковывается в полиэтиленовые мешки.

Промывные воды нейтрализуются и сбрасываются в канализацию.

2.2.4. ФИЛЬТРАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Фильтрационная технология СВС реализуется, когда реактор СВС не замкнут и организуется направленное течение (фильтрация) реагирующего или примесного газа через пористую порошковую засыпку в реакторе. Эта технология называется СВС–ФГ, т.е. СВС с фильтрацией газов. Такая фильтрация возникает в проточном, т.е. открытом с обеих сторон реакторе СВС, или в полузамкнутом реакторе, который открыт только с одной стороны.

Когда газ является одним из реагентов гибридной системы, СВС проходит в виде чисто фильтрационного горения, рассмотренного в подразделе 1.4.6. Когда же газ является примесным и выделяется из порошков при горении перемешанных "безгазовых" систем, то такое горение можно лишь условно назвать фильтрационным, так как все реагенты здесь являются твердыми порошками, но направленная фильтрация примесного газа играет существенную роль в процессе теплопереноса при горении, переводя теплоперенос из режима теплопроводности в режим конвективной теплопередачи. Если газ течет в том же направлении, что и волна горения, то это спутный режим фильтрации, если в противоположном направлении, то встречный. Режимы фильтрации существенно влияют на параметры горения и конечные продукты синтеза.

Теоретические основы фильтрационной технологии СВС разработаны в ИСМАН, ряд конкретных технологических процессов СВС–ФГ создан в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ).

Обычно реактор СВС–ФГ представляет собой вертикальный отрезок толсто-стенной трубы с входом и выходом газа. Внизу реактора навинчивается калибро-

ванная диафрагма, позволяющая устанавливать расход газа по перепаду давления, выше диафрагмы устанавливается пористый фильтр. Затем в реактор засыпается исходный порошок или смесь порошков, которые могут быть подпрессованы до определенной плотности и соответственно пористости. Газ подается в реактор с верхней стороны и фильтруется через исходную порошковую засыпку. Скорость фильтрации зависит от входного давления газа, диаметра калиброванной диафрагмы и пористости порошковой засыпки. Если порошок зажигается сверху реактора, на входе газа, то реализуется спутный режим фильтрационного горения, если же внизу, на выходе газа, то встречный режим фильтрационного горения.

Опыты с фильтрационным горением порошка титана в потоке газообразного азота подтверждают результаты теории для вынужденной фильтрации газа: встречный режим фильтрационного горения существует только при низком значении скорости течения газа, а спутный режим горения существует в широком диапазоне скоростей течения, и здесь скорость горения может быть гораздо большей, чем при встречном режиме. При встречном режиме могут наблюдаться прямая и обратная волна фильтрационного горения (последнюю, называют также волной догорания).

При повышенных скоростях течения газа в порошковой засыпке могут появляться продольные каналы, приводящие к структурной и фазовой неоднородности продукта – нитрида титана. В этом случае спек продукта пронизан порами, поверхности пор имеют золотистый цвет нитрида титана состава TiN , а при удалении от поверхности поры золотистый цвет переходит в серый. Структура и состав продукта сильно зависят от параметров процесса СВС–ФГ. Поэтому здесь труднее получить качественный продукт TiN , чем по технологии СВС в замкнутом реакторе, изложенной в подразделе 2.2.2.3.

Основное достоинство технологии СВС–ФГ – возможность проведения синтеза нитрида титана при небольших давлениях подаваемого азота (до 5 МПа), значительно меньших, чем в замкнутом реакторе СВС, когда приходится создавать большие начальные давления азота (6–8 МПа), а в ходе горения сбрасывать давление с 20 до 10 МПа. Низкое давление в реакторе упрощает конструкцию реактора и повышает безопасность процесса.

Другим достоинством технологии СВС–ФГ является отсутствие необходимости разбавления исходного порошка конечным продуктом.

Использование открытого реактора в технологии СВС–ФГ дает возможность удаления во время синтеза из реактора примесных газов и летучих конденсированных примесей, что повышает чистоту продуктов синтеза и позволяет применять в качестве исходных реагентов не только не очень чистые порошки, но даже и отходы металлообработки (стружку, шламы) без их предварительной очистки.

Приведем технологический процесс СВС–ФГ получения *нестехиометрического нитрида титана* из стружки титановых сплавов.

Процесс проводят в открытом с обеих сторон реакторе СВС–20. На дно реактора устанавливают опорную решетку и на нее засыпают фильтрующий слой не менее 5 см из кусков конечного продукта размером 5–15 мм. Затем в реактор загружают 8–10 кг титановой стружки порциями по 1–2 кг, уплотняя стержнем вручную каждую порцию. Обычно такая стружка загрязнена смазочно–охлаждающей жидкостью (СОЖ), которая содержит масло. Стружку загружают без предварительной очистки от СОЖ.

В реакторе открывают входной и выходной вентили, создают давление азота 3 МПа и инициируют горение. В процессе синтеза давление газа в реакторе начинает снижаться, но его поддерживают на уровне 3 МПа на входе за счет подачи азота. Синтез длится 15–20 мин. Во время синтеза стружка очищается от СОЖ вследствие высокой температуры горения, при которой примеси масла испаряются и выходят из реактора вместе с потоком газа. Так реализуется принцип самоочистки в технологии СВС–ФГ. После окончания синтеза выходной вентиль реактора перекрывают, и продукт остывает в течение 1,5 часов под давлением 0,5–1 МПа азота в реакторе, который охлаждается проточной водой.

Продукт горения является нестехиометрическим нитридом титана состава, близкого к $TiN_{0,5}$. Этот продукт представляет собой рыхлый, хрупкий брикет, который путем дробления и размола легко превращается в порошок. Данный порошок показал хорошую абразивную способность и был использован в качестве дешевого микрошлифпорошка фракции 63/0 мкм для предварительной доводки шаров на подшипниковых заводах.

Способ СВС–ФГ использовался также для переработки такого отхода как шлам электрохимической обработки титановых сплавов. Таким образом, технология СВС–ФГ перспективна как метод утилизации различных типов отходов.

Другой вид технологического процесса СВС–ФГ разработан для синтеза *карбида титана*. Здесь также, как и в технологии ИСМАН, описанной в подразделе 2.2.1, используется исходная смесь порошков титана и сажи, но сжигается эта смесь по–другому, с направленной фильтрацией примесных газов через порошковую засыпку в полузамкнутом реакторе.

Как известно, исходные порошки, главным образом, титана содержат растворенные и адсорбированные газы (до 200 литров на 1 кг шихты), состоящие в основном из водорода. При горении эти газы выделяются из порошка, что и используется для организации процесса СВС–ФГ без подвода к реактору какого–либо внешнего газа. Газ выделяется здесь внутри реактора из горячей смеси порошков. Верх реактора закрыт, а дно открыто, т.е. реактор полузамкнут. Зажигание произ-

водится сверху, у закрытого конца реактора. Выделяющийся примесный газ фильтруется через исходную порошковую засыпку, т.е. реализуется режим горения со спутной фильтрацией газа.

Следует особо подчеркнуть, что существуют критические значения плотности засыпки и высоты слоя засыпки в реакторе, при повышении которых процесс становится опасным из-за резкого возрастания давления в реакторе. Поэтому здесь используется такой технологический прием как *грануляция* исходной смеси порошков, обеспечивающая высокую пористость и проницаемость засыпки во время синтеза.

Процесс проводится в реакторе СВС–20, открытом со стороны дна, с загрузкой шихты в количестве 7 кг. Высушенные компоненты взвешиваются в стехиометрическом соотношении и с добавкой связующего (раствора нитрата целлюлозы в ацетоне) смешиваются в течение 1 часа. Разбавление конечным продуктом здесь не используется. Полученную смесь гранулируют и гранулы просушивают. На дно реактора устанавливают опорную решетку и засыпают фильтрующий слой не менее 5 см из конечного продукта зернистостью 8–10 мм. Затем в реактор загружают гранулированную исходную смесь порциями по 0,5–1 кг, уплотняя каждую порцию. После инициирования горения с верхней, закрытой стороны реактора синтез проходит за 2–5 минут. Затем продукт остывает в реакторе в течение 0,5 часа. Спек остывшего продукта вынимают, дробят и размалывают в порошок.

Сжигание в режиме спутной фильтрации газа дает по сравнению со сжиганием в режиме встречной фильтрации газа более полное протекание реакции $Ti + C \rightarrow TiC$ и большую чистоту продукта за счет того, что примесные газы и летучие примеси фильтруются не через продукт реакции, а через исходную порошковую засыпку. Такой технологический процесс обеспечивает повышенную пористость продукта, отсутствие сильного спекания его, получение рыхлого, легко перерабатываемого в порошок материала.

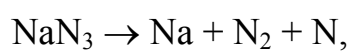
Однако, если судить по химическому составу синтезированного карбида титана: $C_{\text{связ}} = 18,39\%$; $C_{\text{своб}} = 0,34\%$; $N = 0,55\%$; $O = 1,22\%$, то продукт технологии СВС–ФГ оказывается хуже по качеству, чем продукт технологии СВС, разработанной в ИСМАН (подраздел 2.2.1). Повышенное содержание кислорода и азота в продукте СВС–ФГ объясняется тем, что при сгорании связующего (нитроцеллюлозы) выделяется много газов, который дают пористый, рыхлый продукт, но насыщают его кислородом и азотом. Впрочем, последнее не мешает, например, успешному применению микропорошка карбида титана марки СВС–ФГ в качестве абразива при доводке шаров подшипников.

2.2.5. АЗИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

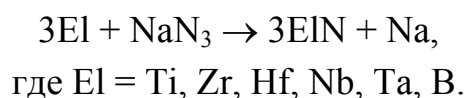
Азидная технология СВС, которая сокращенно обозначается как СВС–Аз, разработана в СамГТУ. Она основана на использовании в процессах СВС в качестве азотирующего реагента порошка твердого азида вместо газообразного или жидкого азота при синтезе азотсодержащих соединений (нитридов и карбонитридов).

Азидами называют соли азотистоводородной кислоты HN_3 . Большинство азидов обладает взрывчатыми свойствами, что ограничивает их применение в технологии СВС–Аз. При исследовании процессов СВС–Аз использовались азиды аммония (NH_4N_3), лития (LiN_3) и бария (BaN_6). Однако практическое применение в технологии СВС–Аз нашел только азид натрия NaN_3 , который производится в промышленном масштабе, является невзрывчатым, негигроскопичным и нелетучим.

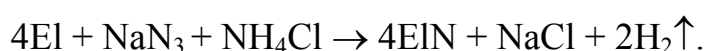
При нагреве в волне горения порошок твердого азиды натрия разлагается на металлический натрий и азот с большим содержанием активного атомарного азота:



что облегчает протекание реакции азотирования, которую в обобщенном виде можно представить формулой



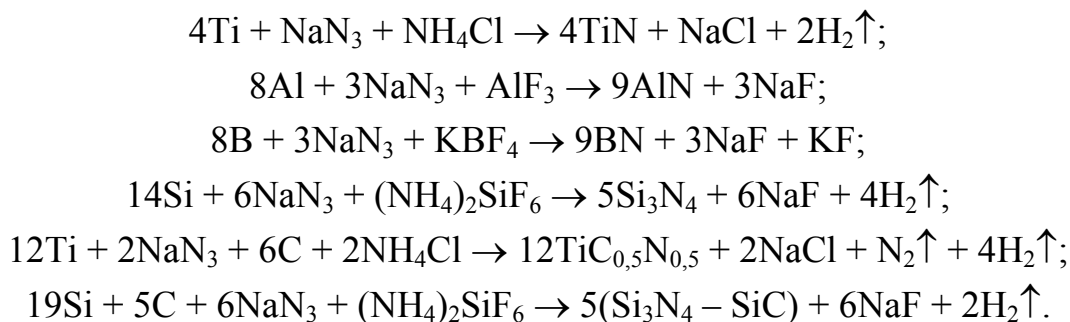
Пары натрия также играют положительную роль, восстанавливая оксиды на поверхности порошка азотируемого элемента и тем самым очищая его. Однако натрий является пожароопасным, что может приводить к самовозгоранию образцов после извлечения их из реактора СВС–Аз. Поэтому в исходную смесь порошков добавляется галоидная соль, например, NH_4Cl , которая связывает образующийся натрий в нейтральную галоидную соль:



Выделяющийся водород сгорает на выходе из реактора СВС–Аз, а соль NaCl легко отделяется от целевого продукта водной промывкой. В итоге получается высокочистый нитрид элемента с высокой степенью азотирования.

В ходе разработки технологии СВС–Аз роль галоидной соли была существенно расширена. Если первоначально ее вводили в основном для нейтрализации пожароопасного натрия, то впоследствии она уже содержала в своем составе азотируемый элемент, например, AlF_3 или Na_3AlF_6 , а для таких нитридов как Si_3N_4 и BN были использованы комплексные галоидные соли, содержащие, помимо галогена и азотируемого элемента аммонийную группу: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NH_4BF_4 . В последних случаях использование галоидных солей в исходных шихтах СВС–Аз не менее эффективно, чем самого азида натрия. Например, в случае $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при синтезе нитрида кремния ионы фтора катализируют процесс азотирования, аммонийная группа проявляет как азотирующее, так и восстановительное действие, а кремний, не имеющий оксидной пленки, азотируясь в газовой фазе, способствует образованию волокон Si_3N_4 . Подчеркнем, что образование волокон целевых нитридов в процессах СВС–Аз является важным их достоинством. Именно системы с использованием галоидных солей оказались наилучшими для практической реализации.

Технология СВС–Аз основана на сжигании исходной смеси порошков "элемент + азид нитрия + галоидная соль". Разработаны технологические процессы получения таких азотсодержащих порошков как нитриды титана, циркония, гафния, алюминия, бора, кремния; карбонитрид титана; композиты $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN}$ и другие. Приведем реакции синтеза некоторых из них:



Технологический процесс СВС–Аз включает операции подготовки компонентов шихты, смешивания исходных компонентов, синтеза в реакторе СВС–Аз и промывки готового продукта.

Подготовка исходных компонентов сводится преимущественно к непродолжительному измельчению азида натрия и галоидной соли в барабанной шаровой мельнице, классификации исходных порошков с выделением целевой фракции менее 80 мкм. При необходимости проводится сушка компонентов при 80–85⁰С в течение 1,5–2 часов.

Чаще всего компоненты исходной смеси берутся в стехиометрической соотношении. Смешивание компонентов проводится также в барабанной шаровой мельнице. Если плотность азидата натрия не сильно отличается от плотности других компонентов, то время смешивания не превышает 1 часа, если же отличается сильно, то время смешивания может достигать 6–8 часов.

Подготовленная смесь загружается в насыпном виде в опытно–промышленной реактор СВС–Аз с внутренним объемом 19,4 л и размещается там в фильтрующей сборке, диаметр которой на 90–130 мм меньше внутреннего диаметра реактора. Использование фильтрующей сборки значительно уменьшает скачок давления при синтезе и теплоотвод от поверхностных слоев реагирующей смеси порошков. Во избежание засорения твердыми частицами вентиля сброса газов и соединительных трубопроводов в нижней части реактора размещаются основной фильтр из стальных шариков и дополнительный сетчатый фильтр. В итоге объем шихты составляет небольшую часть от объема реактора, и например, при синтезе нитрида кремния масса шихты составляет максимум 2,4 кг.

Перед синтезом снаряженный реактор вакуумируется, затем промывается азотом, снова вакуумируется и заполняется азотом до необходимого начального рабочего давления 2–5 МПа. После инициирования горения раскаленной вольфрамовой спиралью давление в реакторе начинает подниматься. В соответствии с показаниями манометра приоткрывают вентиль сброса газа и сбрасывают давление до начального значения. После окончания синтеза вентиль сброса закрывается, и продукт охлаждается в реакторе.

Полученный спек продукта является рыхлым и очень хрупким. Его осторожно зачищают от поверхностного слоя, отличающихся цветом от целевого продукта, и вручную разламывают на кусочки, которые также вручную растирают в порошок пестиком в фарфоровой ступке. Если нужен очень мелкий порошок, то используется размол в барабанной шаровой мельнице.

Операция водной промывки сводится к отмывке целевого порошка от остатков побочных продуктов (фторидов или хлоридов) в воде при соотношении порошок: вода, равном 1:10, до нейтрального значения кислотно–щелочного баланса. После фильтрации на фильтровальной бумаге на керамической или нержавеющей воронке и отжима порошок сушится естественным способом на воздухе.

Опытно–промышленный реактор СВС–Аз позволяет проводить два синтеза в смену с суммарным выходом готового продукта до 3 кг.

Керамические порошки марки СВС–Аз отличаются повышенной чистотой и анизотропной или разветвленной формой частиц, что позволяет эффективно использовать эти порошки для получения высокоплотной керамики с высокой вязкостью разрушения.

Азидная технология СВС, использующая в процессах СВС системы "элемент + азид натрия + галогенид", позволяет по сравнению с системами "элемент + газообразный азот":

- повысить концентрацию реагирующих веществ в зоне синтеза, благодаря твердофазному смешиванию компонентов исходной шихты до синтеза, и тем самым избавиться от фильтрационных затруднений при подводе газообразного азота к центру образца;

- синтезировать целевые продукты со степенью азотирования, близкой к 1, вследствие полного прохождения химической реакции, и получать конечные продукты высокой чистоты;

- осуществлять синтез целевых продуктов при относительно низких температурах горения, что в совокупности с использованием газифицирующихся компонентов (азида натрия и галогенидных солей) дает возможность получать практически неспеченные целевые порошки нитридов, карбонитридов и композиций с размером частиц, соизмеримым с размером частиц порошка исходного элемента, и устранить операцию размола получаемого спека;

- устранить разбавление исходных компонентов целевым продуктом синтеза, в результате чего повысить производительность процесса;

- осуществлять синтез при низких скоростях горения, что делает процесс технологически более управляемым;

- использовать относительно низкие (2–5 МПа) давления внешнего газа, что делает процесс более безопасным и дает возможность использовать более простое и дешевое оборудование;

- получать порошки нитрида кремния или композиции на его основе с содержанием 40–90% альфа-фазы в виде анизотропного волокна диаметром менее 1 мкм.

Недостатком азидной технологии СВС является то, что азид натрия отличается высокой токсичностью и более высокой стоимостью по сравнению с газообразным азотом. Кроме того, в азидной технологии продукты синтеза загрязнены побочными продуктами (солями фторидов или хлоридов), что требует дополнительной операции – водной отмывки, которая к тому же может приводить к частичной гидролизации целевого продукта, увеличению содержания кислорода в нем, тем самым ухудшая его качество.

2.2.6. ТЕХНОЛОГИЯ ПОРОШКОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Метод СВС получил широкое распространение для синтеза различных классов сложных оксидов: материалов для электронной техники (высокотемператур-

ных сверхпроводников, сегнетоэлектриков, ферритов), огнеупоров, катализаторов и других. Рассмотрим сначала технологию порошков сложных оксидов.

2.2.6.1. СВС ИЗ СМЕСИ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ

Процессы получения *сложных оксидов* (молибдатов, вольфрамов, силикатов, титанатов и др.) в режиме СВС из порошковых смесей *простых оксидов* впервые были предложены и изучены в Институте химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск.

Таблица 2.7

Реакции синтеза сложных оксидов из простых

№№ п.п.	Реакция $A + B = C$	Температура плавления или разложения (р.), К			$T_{ад},$ К	Теплота реакции, Дж/кг
		A	B	C		
1	$PbO + MoO_3 = PbMoO_4$	1740	1530	1340	800	239
2	$PbO + WO_3 = PbWO_4$	1740	2100	1400	700	142
3	$BaO + SiO_2 = BaSiO_3$	3000	2250	1880	1500	746
4	$BaO + TiO_2 = BaTiO_3$	3000	3200	1980	650	700
5	$PbO + TiO_2 = PbTiO_3$	1740	3200	1440	1400	482
6	$PbO_2 + MoO_2 = PbMoO_4$	600р.	2200	1340	1600	733
7	$PbO_2 + WO_2 = PbWO_4$	600р.	1840	1400	2000	742
8	$BaO_2 + SiO = BaSiO_3$	1100р.	2550	1880	3700	2472
9	$BaO_2 + TiO = BaTiO_3$	1100р.	2000р.	1980	3700	2208
10	$PbO_2 + TiO = PbTiO_3$	600р.	2000р.	1440	2800	1257
11	$MnO_2 + TiO = MnTiO_3$	1120р.	2000р.	1630	2700	2363
12	$MnO_2 + SiO = MnSiO_3$	1120р.	2550	1540	2400	2514

В табл. 2.7. представлены некоторые возможные реакции прямого синтеза сложных оксидов (С) из простых оксидов (А и В). Там же приведены температуры плавления или разложения оксидов, теплоты реакции и расчетные адиабатические температуры реакции. Исследования показали, что в режиме СВС возможно осуществление реакций, адиабатические температуры которых не меньше 1600К, т.е. реакций с номерами 6–12 в таблице. Эти реакции являются окислительно–восстановительными. Смеси простых оксидов, составленные согласно реакциям с номерами 1–5, не горят, т.е. теплоты этих реакций недостаточны для проведения их в режиме СВС. Реакции 1–5 не являются окислительно–восстановительными. Таким образом, получение сложных оксидов из простых в режиме СВС возможно в результате окислительно–восстановительных реакций, в которых твердым окислителем являются относительно нестойкие пероксиды (BaO_2) или высшие оксиды

(PbO_2 , MnO_2), а твердым горючим – низшие, легко окисляющиеся оксиды (WO_2 , MnO_2). Активного кислорода, выделяющегося при разложении твердого окислителя, достаточно для синтеза сложного оксида.

Процесс СВС позволяет получать сложные оксиды достаточно быстро и просто по сравнению с обычными печными способами, согласно которым необходимо выдерживать смеси реагентов в течение нескольких часов при температурах 1300–1400К. Для осуществления СВС готовится тщательно перемешанная шихта из порошковых реагентов, которая сжигается как в виде свободной засыпки, так и в таблетированном виде. Однако таким способом трудно получить сложный оксид хорошего качества – с содержанием элементов, соответствующим теоретическому стехиометрическому содержанию согласно формуле сложного оксида.

Как видно из реакций 6–12, приведенных в табл. 2.7, при разложении оксида–окислителя выделяется ровно столько кислорода, сколько нужно для окисления оксида–восстановителя. Однако из той же таблицы видно, что температуры разложения окислителей находятся ниже температуры горения. Это может приводить к потере кислорода из зоны реакции и, как результат, к недостатку кислорода в конечном продукте по сравнению со стехиометрическим содержанием.

Высокие температуры горения вызывают плавление как исходных реагентов, так и продукта реакции, и могут приводить даже частичному испарению некоторых реагентов, в результате чего содержание некоторых элементов будет отклоняться от стехиометрии. В определенной степени можно уменьшить это отклонение, если снизить температуру горения за счет разбавления исходной шихты конечным продуктом или же смесью более стабильных оксидов этих же элементов, представленных, например, реакциями 1–5 в табл. 2.7.

Таким образом, в исходной смеси оксидов соотношение элементов жестко связано стехиометрией, но неодинаковые потери элементов в ходе процесса СВС приводят к отклонению содержания элементов в продукте от стехиометрии. Практически невозможно так изменить состав исходной смеси, чтобы содержание элементов в продукте стало стехиометрическим. Это является главным недостатком рассматриваемого способа.

Использование относительно нестойких оксидов и пероксидов, которые являются дорогими и дефицитными требуют повышенных мер предосторожности по сравнению со стабильными оксидами, составляет еще один недостаток способа прямого синтеза сложных оксидов сжиганием смеси простых оксидов.

В связи с изложенными недостатками в таком виде способ не нашел практического применения, но был использован в качестве основы для других, более совершенных способов, в которых перечисленные недостатки были уменьшены или устранены совсем. Для ликвидации недостатка кислорода в продукте сжигание

стали проводить в среде с газообразным кислородом, который стал участвовать в реакции СВС. Для регулирования температуры горения и уменьшения использования нестойких оксидов в исходную смесь оксидов стали добавлять порошок соответствующего металла. Такие приемы позволили уйти от жесткой заданности соотношения элементов составом исходной смеси оксидов, варьировать содержанием элементов (кислорода и металла) в продукте и получать заданный состав сложного оксида (как стехиометрический, так и любой другой).

2.2.6.2. СВС ИЗ СМЕСИ ОКСИДОВ С МЕТАЛЛОМ

В технологии СВС сложных оксидов, разработанной в ИСМАН, горючим является не низший, легко окисляющийся оксид металла, а сам металл. Реакция окисления этого металла является основной, она обеспечивает необходимое для СВС выделение теплоты. Наряду с порошком металла в исходную смесь входит порошок стабильного оксида этого или другого металла. Вместе они формируют состав сложного оксида. Оксид металла в шихте играет роль активного оксидного наполнителя, способствует формированию конечного продукта, выступая в роли кристаллической матрицы для него. Соотношение между количеством металла и оксида в шихте позволяет регулировать условия горения. Роль окислителя выполняет кислород. При этом кислород может быть использован из двух источников: внутреннего (твердый, легко разлагающийся пероксид, нитрат и т.п.) и внешнего (кислород воздуха или кислород из баллона).

Таким образом, технологию ИСМАН для получения сложных оксидов методом СВС можно представить в виде следующей схемы:



Рассмотрим сначала технологию, в которой не используется подача газообразного кислорода в реактор СВС. Такой является технология СВС *ниобата лития*, основанная на использовании реакции



Подробные исследования позволили установить полную картину взаимодействия исходных компонентов, образования промежуточных и конечных продуктов, и составить схему СВС–процесса с выделением различных зон в пространстве и во времени, представленную на рис. 2.7.

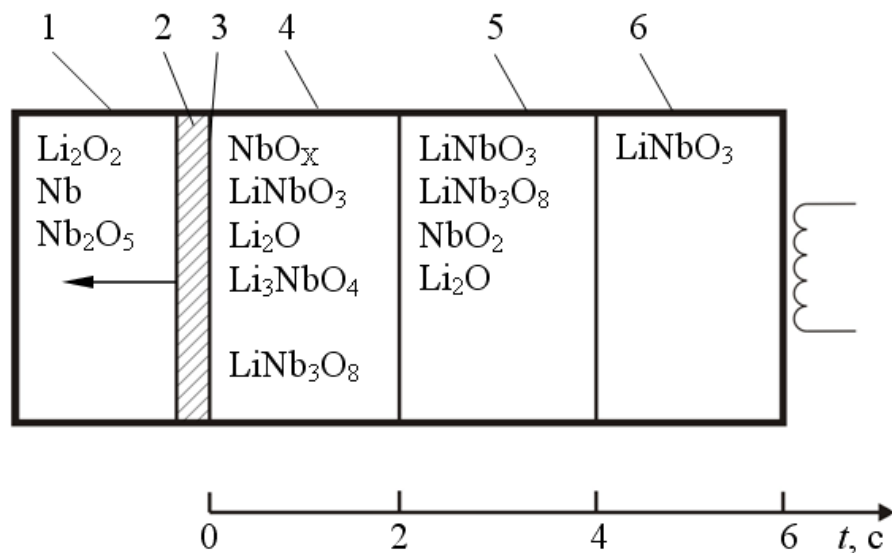


Рис. 2.7. Структура волны синтеза и фазообразования при горении системы Nb–Nb₂O₅–Li₂O₃:

1 – исходные компоненты; 2 – зона прогрева; 3 – фронт горения; 4 – зона основной реакции горения, 5 – зона догорания, фазовых и структурных превращений; 6 – зона остывания продуктов

При горении смеси Nb–Nb₂O₅–Li₂O₂ в зоне реакции происходит разложение пероксида лития Li₂O₂ с частичным окислением порошка металла Nb. Образование фазы LiNbO₃ начинается в основной реакционной зоне после прохождения фронта через 1–3 секунды. В качестве промежуточных в зоне догорания и фазовых и структурных превращений обнаружены фазы LiNb₃O₈ и Li₃NbO₄. Окончательное формирование стехиометрического продукта LiNbO₃ происходит в этой зоне пост–процессов и зоне остывания на расстоянии больше 1 мм от фронта горения. Параметры процесса СВС составляют: скорость горения $U = 0,2\text{--}0,4$ мм/с; максимальная температура горения $T_g = 1200\text{--}1260^\circ\text{C}$.

Технология СВС ниобата лития очень проста с точки зрения технического осуществления, так как здесь не требуется подвода газообразного окислителя. Это позволяет проводить процесс в простейших условиях, на воздухе, что обеспечивает его высокую производительность и экономическую эффективность. По сравнению с печной технологией ниобата лития СВС–технология увеличивает производительность по готовому продукту с 0,04 до 1,0 кг/час, сокращает число технологических операций с 12 до 5, а длительность технологического цикла с 52 до 5 ча-

сов резко уменьшает расход электроэнергии (с 80 до 0,017 кВт.час) и т.д. СВС-технология ниобата лития была внедрена на Дзержинском ПО "Синтез" и на Соликамском титаново-магниевом комбинате, также как и СВС-технология танталата лития LiTaO_3 , которая практически не отличается от технологии ниобата лития LiNbO_3 . Полученные СВС-продукты используются в качестве высококачественной шихты для выращивания монокристаллов ниобата и танталата лития, применяемых в приборостроении.

Следует отметить, что методом СВС получен практически весь ряд ниобатов и танталатов щелочных и щелочно-земельных металлов, включая бариено-натриевой ниобат $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (банана) и его аналоги. Кроме того, пероксиды щелочноземельных металлов (BaO_2 , SrO_2) применены также для синтеза титанатов и цирконатов бария и стронция в режиме СВС. Перечисленные сложные оксиды относятся к семейству *сегнетоэлектриков* и широко применяются в приборостроении и электротехнике. Полученные методом СВС материалы имеют высокие электрофизические характеристики и перспективны для применения в различных изделиях.

2.2.6.3. СВС С УЧАСТИЕМ ГАЗООБРАЗНОГО КИСЛОРОДА

Разработанная в ИСМАН технология СВС с участием газообразного кислорода предназначена для получения широкого круга сложных оксидов с различными электрофизическими свойствами: *высокотемпературных сверхпроводников, сегнетоэластиков и ферритов*.

Исходная смесь порошков реагентов (шихта) готовится из металла и оксидного наполнителя, и может включать в себя и твердый окислитель (не всегда). Шихта в виде свободной засыпки помещается в реактор СВС, куда подается газообразный кислород. Проводится инициирование горения. После прохождения волны горения получают готовый продукт – сложный оксид.

Наиболее сильно на СВС-процесс и качество синтезируемого сложного оксида влияют следующие параметры: состав исходной смеси (особенно содержание в ней горючего), дисперсность компонентов, размеры и плотность загруженной шихты, скорость подачи или давление газообразного кислорода.

При изменении параметров может происходить смена режимов горения – от стационарного (устойчивого) до нестационарных (неустойчивых) типа автоколебательного и сиинового. Обнаружено, что высококачественные продукты синтезируются только в стационарном режиме, поэтому обеспечение устойчивости го-

рения является важной практической задачей при организации СВС–технологии сложных оксидов.

Исследование большого числа оксидных систем показало, что значения скоростей и температур горения для них невысокие по сравнению с другими СВС–системами: $U = 0,05–5,00$ мм/с и $T_z = 1000–1800$ К. Отметим, что температуры горения, развиваемые при СВС оксидов практически такие же, как и при печном синтезе, но процесс в последнем случае длится в десятки и сотни раз дольше. Такая противоречивая на первый взгляд картина связана с тем, что при печном синтезе взаимодействуют уже окисленные вещества, а в СВС образование сложного оксида идет одновременно с окислением одного из компонентов, т.е. в СВС имеет место более активная в химическом отношении ситуация. С этой точки зрения СВС является несомненно прогрессивным методом получения оксидных материалов.

Рассмотрим влияние различных параметров на закономерности горения и синтеза оксидных систем при подаче газообразного кислорода.

При малом содержании металла в исходной смеси система не способна к горению. Увеличение содержания металла приводит к тому, что система становится способной гореть, чаще всего в нестационарном режиме. При дальнейшем увеличении содержания металла горение проходит уже в стационарном режиме, причем скорость и температура горения тем больше, чем выше содержание металла. Обычно где–то здесь находится оптимальное содержание металла, при котором получается продукт наилучшего качества. При слишком большом содержании металла процесс горения сопровождается сильным плавлением с выбросом продуктов из зоны реакции, качество продукта ухудшается.

Скорость и температура горения зависят от дисперсности горючего, т.е. от размера частиц порошка металла. При возрастании размера частиц величины U и T_z уменьшаются вследствие уменьшения поверхности контакта компонентов и, вообще, того, что необходимое для гетерогенного реагирования время увеличивается с ростом характерного размера частицы. При крупных частицах горючего система может потерять способность гореть. Для использования в технологии обычно выбирается наибольший размер частиц, при котором обеспечивается необходимое качество продукта. Слишком мелкие порошки металла нетехнологичны: легко окисляются, склонны к самовозгоранию, плохо перемешиваются и т.п.

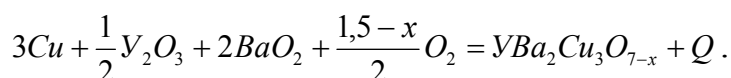
Для СВС–систем, реагирующих с участием газа, плотность шихты всегда является важным параметром. Плотность минимальна у шихты в насыпном виде, увеличивается при уплотнении шихты и принимает наибольшие значения при прессовании шихты. С увеличением плотности шихты скорость и температура горения уменьшаются из–за возникновения фильтрационных затруднений в постав-

ке реагирующего газа–кислорода – в зону горения. При повышенной плотности горение может стать нестационарным, а при дальнейшем увеличении плотности горение становится невозможным. При организации СВС–процесса в оксидных системах с подачей кислорода шихта используется, как правило, в насыпном виде. При этом важную роль играет также масса загрузки. Увеличение массы загрузки, толщины слоя шихты приводит к получению более однородного и качественного продукта. Это связано с уменьшением роли теплотерь из поверхностных слоев шихты, уменьшением скорости остывания продукта и более полным насыщением его кислородом.

Скорость подачи кислорода (л/мин) в реактор СВС также играет определяющую роль. При малых скоростях подачи система может не гореть. При слишком больших скоростях начинает гореть металл на поверхности шихты с образованием плавленных конгломератов, качество продукта становится неоднородным и резко ухудшается. Существует оптимальный диапазон скорости подачи кислорода, в пределах которого горение равномерно послойно проходит по всему объему шихты, синтезируя однородный продукт хорошего качества.

Несколько иная картина может наблюдаться при создании определенного давления кислорода в реакторе СВС. Поясним это на примере опытов по синтезу высокотемпературного сверхпроводника состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, в которых давление кислорода варьировалось в пределах 0,1–1,0 МПа; $U = 1,0$ мм/с и $T_z = 950^\circ\text{C}$ при $P(O_2) = 0,1$ МПа; $U = 0,2$ мм/с и $T_z = 780^\circ\text{C}$ при $P(O_2) = 1,0$ МПа. Уменьшение U и T_z с ростом $P(O_2)$ отражает тенденцию к погасанию. При больших давлениях процесс затухал (не инициировался). Такая ситуация типична для слабоэкзотермических СВС–составов и обусловлена ростом конвективных теплотерь из горящего образца в окружающий газ при увеличении давления.

СВС высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В настоящее время в ИСМАН методом СВС синтезированы практически все известные высокотемпературные сверхпроводники на основе иттрия Y и других редкоземельных металлов, висмута Bi и таллия Tl . В обобщенном виде их состав на основе редкоземельных металлов Me можно представить формулой $Me_{123} = MeBa_2Cu_3O_{7-x}$, где $Me = Y, Nd, Sm, \dots$. Наиболее подробно изучены механизм и закономерности СВС на примере получения иттрий–бариевой керамики состава Y_{123} по реакции



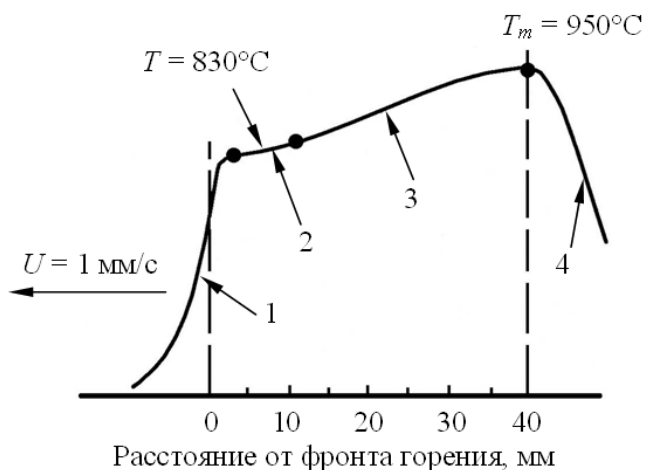


Рис. 2.8. Термограмма волны горения при синтезе $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} - \text{Y}_{123}$: 1 – окисление (горение) меди и разложение пироксида бария; 2 – образование расплава из купратов, начало растворения Y_2O_3 ; 3 – дальнейшее растворение Y_2O_3 , кристаллизация Y_{123} ; 4 – образование орто- Y_{123}

ся, одновременно с этим происходит растворение Y_3O_3 . Тетрагональная фаза Y_{123} формируется на расстоянии 7–10 мм от фронта горения и на завершающих стадиях синтеза кристаллизуется из раствора в расплаве в виде мелких ограненных монокристаллов. Орторомбическая фаза Y_{123} (сверхпроводящая) образуется из тетрагональной после прохождения фронта через 40–50 с.

Таким образом, образование ВТСП в СВС является сложным процессом. Основное тепловыделение, обеспечивающее распространение волны синтеза и образование фазы (структуры) конечного продукта, происходит неодновременно в пространственно разделенных зонах. Эта важная черта СВС расширяет возможности метода для регулирования свойств конечного продукта за счет различных воздействий на более длительную стадию вторичных процессов. В то же время наличие этой стадии приводит к эффектам саморегулирования состава и структуры конечного продукта и слабой зависимости их от параметров горения. Например, содержание кислорода в конечном продукте практически не зависит от плотности шихты. Основным параметром, влияющим на состав и структуру ВТСП, оказалась масса загрузки, от которой зависит скорость остывания. Увеличение массы загрузки приводит к повышению содержания кислорода, чистоты и сверхпроводящих свойств, т.е. к улучшению качества продукта.

На основе этих исследований в ИСМАН разработана СВС-технология порошков орторомбического Y_{123} . Она включает в себя приготовление шихты из порошковых компонентов. Основой технологического процесса является получение

На рис. 2.8. представлена термограмма СВС-процесса, отражающая температурный профиль волны синтеза. В подрисуночной описаны зоны химических и структурных превращений.

В волне горения начинается плавление пероксида BaO_2 , а образовавшаяся взвесь оксидных частиц в расплаве растекается по поверхности частиц меди. После окисления и растворения меди в расплаве образуются промежуточные купраты бария BaCuO_2 и BaCu_2O_2 . Максимальное их количество наблюдается на расстоянии 2–3 мм от фронта горения, а затем постепенно уменьшается,

методом СВС с подачей газообразного кислорода сверхпроводящего спека орто- Y_{123} , в качестве промежуточной продукции. Затем полученный высокопористый спек с относительной плотностью 40–60% и размерами кристаллов 3–7 мкм перерабатывается в порошок обычными, известными способами, преимущественно механическими. Качество сверхпроводящего СВС–порошка Y_{123} находится на самом высоком уровне. Созданы две технологические установки: лабораторная с производительностью до 10т/год. Лабораторная установка успешно применяется также для синтеза керамических ВТСП на основе других редкоземельных металлов. СВС–технология обладает следующими достоинствами: высокой производительностью, отсутствием затрат электроэнергии и сложного высокотемпературного оборудования, удовлетворительным качеством порошков, относительно низкой себестоимостью продукции.

СВС–ферритов. Ферриты – это сложные оксиды – химические соединения оксида железа с оксидами других металлов, обладающие особыми магнитными свойствами. В качестве примера можно привести магнитожесткий гексаферрит стронция $SrO \cdot 6Fe_2O_3 = SrFe_{12}O_{19}$. Ферриты применяются в электронных приборах и по объему производства в нашей стране составляют десятки тысяч тонн, уступая среди оксидных материалов только огнеупорам. Поэтому применение СВС–процессов в технологии ферритовых материалов может иметь большое значение для экономики страны.

Традиционно ферритные порошки получают чаще всего по *керамической технологии* из смеси порошкообразных оксидов соответствующих металлов, подвергая эту смесь обжигу, при котором оксиды реагируют между собой, образуя ферриты. Эту реакцию называют *реакцией ферритизации*, или просто *ферритизацией*. В ряде случаев отдельные оксиды заменяют карбонатами или другими легкоразлагающимися солями, но это не изменяет технологического процесса.

Оксиды в состоянии поставки обычно представляют собой порошки с различной зернистостью, содержанием влаги и примесей. Поэтому для получения однородной смеси исходные порошки необходимо укрупнять по партиям, удалять влагу, просеивать через крупные сито для удаления конгломератов и других крупных частиц, которые могут попасть в оксиды. Исходные оксиды и слои сушат при температуре 300–500⁰С, не допуская их разложения или плавления. Затем их взвешивают с точностью 0,1–0,2% и загружают в шаровую или вибрационную мельницу для перемешивания и измельчения. Однородность смеси, а значит и ферритов тем выше, чем тщательнее произведено смешивание и чем выше дисперсность отдельных компонентов шихты. Для интенсификации измельчения его проводят в жидкой среде: воде, спирте, четыреххлористом углероде и др. Обычно в шаровых мельницах мокрый размол ведут в течение 10–20 ч, а в вибрационных

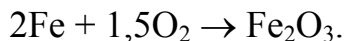
– в течение 1–2 ч. В последних получают порошки с размером частиц 0,1–1,0 мкм, необходимых для синтеза однородных ферритов.

После размола шихту подвергают сушке в сушильных шкафах при температуре более 100⁰С, если дисперсионной средой служила вода, или на воздухе под вытяжкой, если размол производился в легколетучих жидкостях. Высушенную порошкообразную шихту в виде брикетов или гранул обжигают при температуре 800–1300⁰С в течение 1–8 ч и повторно разламывают. Иногда процессы обжига и размола повторяют несколько раз, чтобы повысить гомогенность и качество магнитного материала. Для увеличения поверхности контакта между компонентами шихты, что способствует процессу ферритизации, шихту чаще всего прессуют в брикеты диаметром не более 30 мм и высотой не более 15 мм при давлении 10–30 МПа или гранулируют в небольшие гранулы. Ферритизацию проводят в окислительной или инертной среде, не допуская процесса восстановления. Температура ферритизации и изотермическая выдержка подбираются в зависимости от химического состава феррита: 700⁰С – для феррита никеля, 600⁰С – для феррита цинка, 850⁰С – для феррита марганца в инертной среде и 1000–1100⁰С – на воздухе.

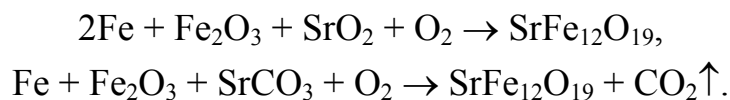
Полученный ферритный порошок используется далее для формования и спекания заготовок изделий. Так как ферритный порошок не обладает необходимой пластичностью, то при формовании в порошок вводится пластификатор (поливиниловый спирт, парафин, воск, декстрин и др.). Давление прессования заготовок составляет 50–60 МПа. Спрессованные заготовки высушивают для удаления влаги, внесенной при добавлении пластификатора, и подвергают спеканию при температуре 1000–1400⁰С. Изотермическая выдержка при спекании длится от нескольких минут до нескольких часов. Ферриты спекают в средах от окислительных до близких к нейтральным, в качестве которых применяют инертные газы с небольшим содержанием углерода, слабо окислительные газы или снижают давление окружающей воздушной среды. Но в большинстве случаев спекание ведут в среде воздуха.

Синтез ферритовых материалов методом СВС в большой технологической цепочке получения изделий заменяет лишь одну стадию – ферритизирующий обжиг. Однако этого оказалось достаточным для получения большого технико-экономического эффекта за счет резкого снижения длительности ферритизации при проведении ее во время горения в простой установке с высокой производительностью, исключения большого количества электропечей с большим расходом электроэнергии. При этом разброс электрофизических параметров изделий на основе СВС–продуктов оказался в 2 раза меньше, чем изделий на основе печного продукта, что связано с высокой степенью ферритизации во время горения.

Рассмотрим синтез ферритовых материалов методом СВС на примере синтеза гексаферрита стронция $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в лабораторной исследовательской установке и опытно–промышленном реакторе СВС. Тепловой базой для синтеза ферритов в режиме СВС служит окисление железа в кислороде:



Наряду с внешним газообразным кислородом здесь может использоваться и внутренний кислород, содержащийся в твердом окислителе, например, пероксиде. В соответствии с этим, синтез гексаферрита стронция в режиме СВС можно проводить, например, используя следующие две реакции:



В первой реакции для окисления железа используется пероксид стронция SrO_2 и газообразный кислород, а во второй реакции – только газообразный кислород. Изменяя соотношение оксида железа и порошка железа в исходной смеси, можно в широких пределах варьировать как условия синтеза (температуру и скорость горения) для одного и того же состава конечного продукта, так и варьировать сам состав синтезируемого феррита.

Таблица 2.8

Исходные материалы для синтеза $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Наименование	ГОСТ или ТУ	Квалификация	Дисперсность, мкм
Пероксид стронция SrO_2	ТУ 6054–75	Ч.Д.А.	Меньше 10
Карбонат стронция SrCO_3	ТУ6–09–4165–84	Ч.Д.А.	Меньше 7
Оксид железа Fe_2O_3	ТУ6–09–3600–78	Ч.Д.А.	Меньше 5
Порошок железа Fe	Марка Р–10 ГОСТ 21286–82	Ч.	Меньше 3,5

Характеристики исходных порошков для синтеза гексаферрита стронция приведены в табл. 2.8. В качестве окислителя используется баллонный кислород (99,8% ГОСТ 5583–78).

Закономерности горения исходной смеси и синтеза гексаферрита стронция (как и других ферритов) изучаются в лабораторном кварцевом реакторе проточ-

ного типа, показанном на рис. 2.9. Исходные компоненты в заданных соотношениях тщательно перемешиваются вручную в ступке в течение 15–20 мин. Приготовленную смесь в количестве 50 г помещают в кварцевую лодочку в насыпном виде в виде слоя толщиной 1 см или в виде прессованных таблеток диаметром 10–25 мм и высотой 30–40 мм. Горение инициируется путем кратковременной подачи электрического тока на нихромовую спираль. Скорость горения определяется с помощью двух термопар, расположенных друг от друга на определенном базовом расстоянии.

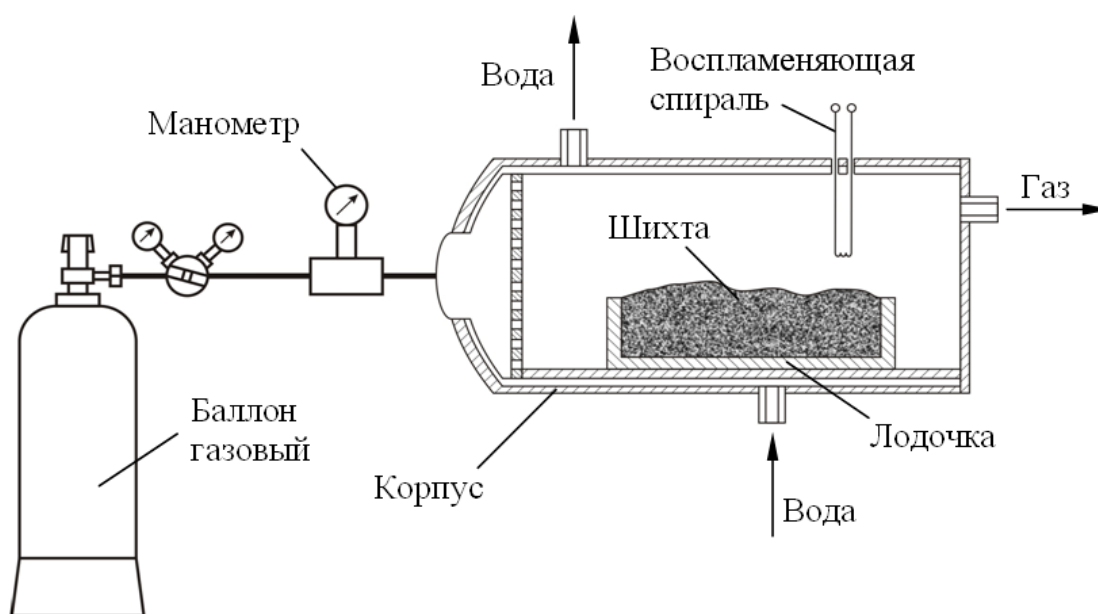


Рис. 2.9. Схема лабораторного кварцевого реактора для СВС сложных оксидов

Исследования показали, что с учетом необходимости полного разложения стронцийсодержащих компонентов и недопущения плавления оксида железа, для получения однофазного (неплавленного) гексаферрита стронция при проведении СВС необходимо, чтобы значения температуры горения находились в интервале 950–1490⁰С. Изменяя исходные параметры (размер частиц железа, соотношение компонентов, плотность шихты и скорость подачи кислорода), можно варьировать температуру и скорость горения в интервалах 850–1500⁰С и 1–20 мм/с соответственно. Эти характеристики горения тем больше, чем меньше размер частиц железа и относительная плотность шихты, и чем больше содержание порошка железа и скорость подачи кислорода. Все эти параметры оказывают сильное влияние на степень ферритизации и свойства продукта. Продукт с максимальным содержанием гексаферритной фазы и максимальными магнитными характеристиками получался при полной загрузке реактора 1 кг шихты в насыпном виде и содержанием железа в интервале 18–23% при скорости подачи кислорода порядка 1 л/мин.

Показано, что в процессе горения происходит окисление Fe до Fe_2O_3 . Образование гексаферритной фазы происходит на 2–3 с после прохождения фронта горения, а интенсивное структурирование происходит в течение 3–15 с. В качестве промежуточной фазы образуется $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$. Полнота химического превращения в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ определяется длительностью стадии догорания.

При исследовании синтеза гексаферрита стронция впервые было изучено влияние внешнего магнитного поля на параметры СВС ферритных материалов. Обнаружено, что постоянное магнитное поле напряженностью до 3000 Гс увеличивает скорость горения до 7 раз. При этом каркас продукта горения приобретает анизотропный характер. Магнитное поле выстраивает частицы железа в цепочки, значительно увеличивая теплопроводность смеси и улучшая фильтрацию кислорода через нее. В результате растет скорость и температура горения, а вместе с последней и степень ферритизации, которая в этом случае на 3–5% выше, чем у образцов, синтезированных без магнитного поля.

Комплекс проведенных исследований позволил разработать опытно–промышленную технологию получения магнитотвердых ферритов стронция, положив в основу процесс СВС. В качестве исходных используются реагенты, применяемые традиционно в ферритовой промышленности. Их так же просушивают для удаления влаги.

Чтобы получить феррит точно заданного состава, шихту рассчитывают с учетом примесей, имеющих в исходных веществах и возникающих в результате намола железа из–за износа в мельнице, применяющейся для смешивания исходных реагентов. Для получения анизотропного стронциевого феррита марки 28 СА250 используется шихта следующего состава:

оксид железа Fe_2O_3 – 63,76% масс.;
карбонат стронция SrCO_3 – 16,12% масс.;
порошок железа Fe (марки Р–10) – 19,82% масс.

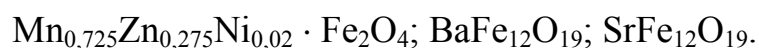
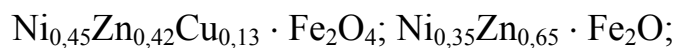
Взвешенные с точностью $\pm 0,1\%$ исходные материалы загружаются в мельницу для смешивания и измельчения. В мельнице происходит разрушение конгломератов и смешивание компонентов до высокой степени однородности. Эта операция играет существенную роль в изготовлении ферритов, так как от степени однородности и активности шихты зависит полнота прохождения ферритизации. С учетом вышесказанного, смешивание и измельчение шихты лучше производить в вибромельнице в течение 1,0–1,5 часов. При этом шихту контролируют по удельной поверхности порошка, которая должна быть не меньше 0,8–0,9 $\text{м}^2/\text{г}$. Исходную шихту можно хранить несколько суток.

После операции смешивания шихту загружают в опытно–промышленный реактор СВС ферритов на 5 кг шихты в насыпном виде. Реактор представляет собой короб с крышкой из жаропрочной стали. К крышкам и дну приварены патрубки для подачи кислорода. Шихта загружается в стакан с сетчатым дном из нержавеющей стали. Крышка реактора закрывается и в него подается кислород. Поджиг шихты осуществляется сверху нихромовой спиралью. Фронт горения распространяется от места поджига по всему объему шихты. Продолжительность горения составляет 20–30 мин при синтезе 5 кг продукта, тогда как в традиционной керамической технологии первичная ферритизация занимает более 4–х часов.

После СВС спек размалывают в вибромельнице до удельной поверхности порошка не менее $1,3 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве среды помола используется дистиллированная вода. После помола шликер прессуют в магнитном поле напряженностью 350–400 кА/м до относительной влажности 20%. В качестве связующего при формовании заготовок используют поливиниловый спирт. Температура и продолжительность спекания формованных заготовок в зависимости от необходимых свойств изделий изменяется в пределах 1180–1230⁰С и 1,5–4,0 часа соответственно. Во избежание растрескивания полученных магнитов их не рекомендуется извлекать из печи при температуре выше 300⁰С.

Преимуществом разработанной технологии является простота аппаратного оформления и процесса СВС ферритного материала по сравнению с традиционным ферритизирующим обжигом. При этом в 8 раз повышается производительность, на 30% уменьшается энергопотребление, на 20% сокращаются необходимые производственные площади.

В настоящее время методом СВС получено множество ферритов: никель–цинковые, марганец–цинковые, иттриевые, кобальтовые, магниевые, свинцовые и т.д. Организовано промышленное производство следующих СВС–ферритов:



На Кузнецком заводе ферритов и приборов внедрено промышленное производство никель–цинковых и марганец–цинковых ферритов с объемом производства 1000 тонн в год. Здесь впервые в мире создана непрерывная технология получения порошков неорганических материалов. Технологический процесс организован по принципу равенства скоростей подачи исходной смеси порошков, распространения фронта горения и отвода продуктов горения. СВС–установка представляет собой наклонную вращающуюся трубу, в верхний конец которой непре-

рывно засыпается шнековым питателем из бункера шихты. В нижний конец трубы подается газообразный кислород. При движении шихты самотеком вниз по наклону трубы шихта загорается, и начинается СВС феррита. За время движения шихты в трубе синтез должен пройти полностью. Пересыпание шихты при вращении трубы улучшает доступ кислорода во время горения и догорания порошка и способствует его ферритизации. Полученный конечный продукт высыпается из нижнего конуса наклонной трубы.

Такая простая СВС–установка увеличила в 50 раз производительность единицы оборудования – печи в традиционной технологии ферритов, заменила большое количество промышленных электропечей, снизила себестоимость порошков ферритов на 10–50%. Наряду с этим СВС–технология в 2 раза уменьшила разброс электрофизических свойств изделий из получаемых порошков.

2.2.7. ТЕХНОЛОГИЯ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

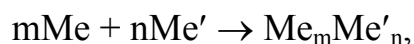
Интерметаллическими соединениями или интерметаллидами называют химические соединения металлов между собой:



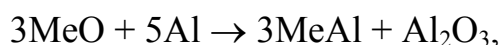
где Me и Me' – металлы;

m и n – стехиометрические коэффициенты.

Интерметаллиды обладают ценными свойствами и являются весьма перспективными материалами в самых разнообразных отраслях науки и техники, однако их практическое применение сдерживается сложностью традиционных методов их получения и обработки. К традиционным относятся следующие методы: выплавка в дуговых и индукционных печах, реакционное твердофазное спекание из порошков:



алюминотермическое восстановление кислородных и галоидных соединений:



электролитическое выделение кристаллов интерметаллидов из расплавов, гидридно–кальциевое восстановление и др. Все эти методы являются печными, требуют значительных энергозатрат. Кроме того, они характеризуются низкой про-

изводительностью, обусловленной длительностью синтеза, дорогостоящим оборудованием, недостаточной чистотой и однородностью продукта.

Например, интерметаллид TiNi , обладающий эффектом памяти формы, образуется веществами, плотности которых различаются почти в 2 раза: $\rho(\text{Ti}) = 4500 \text{ кг/м}^3$; $\rho(\text{Ni}) = 8900 \text{ кг/м}^3$. Из-за этого при использовании сплавного метода почти всегда происходит гравитационное расслоение расплава, вследствие чего обеспечение заданной однородности продукта является сложной технологической проблемой. А температура проявления эффекта памяти интерметаллида изменяется на 10–20 К при изменении содержания никеля всего на 0,1%!

Другой пример – перспективный легкий и жаропрочный интерметаллид TiAl . Его компоненты характеризуются большим различием температур плавления ($T_{\text{пл}}(\text{Ti}) = 1948 \text{ К}$; $T_{\text{пл}}(\text{Al}) = 933 \text{ К}$) и в расплавленном состоянии обладают высокой реакционной способностью, что значительно осложняет получение интерметаллида TiAl сплавным методом.

Использование метода СВС для производства интерметаллидов из смеси порошков металлов дает следующие преимущества: возможность использования теплоты образования интерметаллидов вместо электроэнергии в печах; возможность получения продуктов без макроскопического расплавления исходных материалов; отсутствие примесей, почти неизбежных при традиционных методах из-за взаимодействия реагентов с материалом тигля; принципиальная возможность работы без гравитационного разделения компонентов смеси, что обеспечивает высокую однородность продуктов.

Технологии получения интерметаллидов методом СВС и различных изделий из них разработаны в Томском государственном университете (ТГУ), Московском институте стали и сплавов (МИСИС) и в Японии.

Изложим СВС–технология получения порошков интерметаллидов, разработанную в ТГУ, где было проведено подробное исследование закономерностей и механизма формирования интерметаллических соединений при послойном горении и объемном тепловом взрыве.

Особенностью реакций образования интерметаллических соединений из элементов является их сравнительно невысокий тепловой эффект и невысокие адиабатические температуры реакций (сравнительно с другими СВС–системами). Из-за этого системы для синтеза интерметаллидов оказываются неспособными гореть при комнатной начальной температуре исходной смеси порошков металлов (шихты). Для осуществления синтеза интерметаллидов в режиме горения необходимо повысить температуру синтеза за счет предварительного подогрева шихты. Для проведения синтеза в режиме теплового взрыва также необходим подогрев шихты, причем до значительных температур. В результате начальная температура

шихты становится одним из самых главных параметров для управления синтезом интерметаллидов в технологии СВС.

Другими основными параметрами являются пористость шихтовой заготовки, степень разбавления шихты конечным продуктом и дисперсность исходных порошков. При изменении перечисленных параметров получают два вида продуктов: в виде слитка и в виде пористого штабика, сохраняющего форму исходного образца.

Оптимальные условия получения интерметаллидов методом СВС в режимах послойного горения или объемного теплового взрыва:

- начальная температура шихты для получения в режиме послойного горения пористого штабика и слитка равны соответственно 0,2–0,4 и 0,5–0,7 от температуры плавления конечного продукта;

- начальная температура шихты для осуществления синтеза в режиме теплового взрыва близка к температуре плавления низкоплавкой эвтектики или легкоплавкого компонента;

- давление инертного газа 0,1–0,2 МПа;

- минимальный диаметр шихтовой заготовки более 3 см (с целью уменьшения теплотерь и выполнения адиабатических условий синтеза);

- начальная пористость шихтовой заготовки примерно 0,3–0,5 от теоретической (при этом заготовка легко воспламеняется и устойчиво горит). Меньшая пористость может привести к срыву горения (погасанию) за счет значительного теплоотвода из зоны синтеза, а при большей пористости заготовка имеет низкую прочность;

- остальные параметры – дисперсность и марки исходных порошков, концентрация основных и легирующих элементов и т.д. – варьируются с целью получения материала с заданным составом и свойствами.

Технологическая схема получения порошков интерметаллидов на основе метода СВС состоит из трех основных стадий.

Стадия 1. Получение шихтовых заготовок для СВС.

а) Сушка порошков. Порошки компонентов сушат обычно в вакуумном шкафу при температуре 330–350 К. Выдержка порошков при этой температуре в течение примерно 8 часов (и даже 3–4 ч) обычно достаточна для удаления влаги и стабильного воспламенения и горения смеси. Порошок титана предварительно сушат на воздухе, рассыпав тонким слоем.

б) Дозировка компонентов. Дозирование основных компонентов проводят с точностью ± 20 мг, а легирующих элементов – с точностью $\pm 0,1$ мг. При изготовлении больших количеств смесей для полупромышленных партий используют технические весы.

в) Смешивание. Порошки смешивают обычными способами в стандартных смесителях. Исследование влияния времени смешивания, например, стехиометрического состава $TiNi$ на скорость горения и фазовый состав конечных продуктов показывает, что время смешивания может быть сокращено до 3–4 ч.

г) Изготовление штабиков. Цилиндрические штабики диаметром 5–6 см, массой до килограмма формуют в пресс-форме на гидравлических прессах. Штабики в форме шестигранного параллелепипеда сечением 25 см^2 и длиной 60 см прессуют в специально сконструированной разборной пресс-форме на гидравлическом прессе усилием 10 кН. Применяют также набивку реактора порошковой смесью.

Стадия 2. СВС интерметаллидов.

а) Загрузка и подготовка реактора к проведению процесса. Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали, на конце которой навинчивают крышки с укрепленными на них токовводами, электроспиралью для воспламенения шихты, штуцерами для подвода инертного газа и отверстиями для термопар.

Для получения калиброванных штабиков продукта реактор заполняют смесью порошков, которую уплотняют по мере загрузки. Прессованные штабики различного диаметра и высоты устанавливают внутри реактора. Через реактор продувают инертный газ, а в процессе синтеза давление газа поддерживают равным 0,1–0,2 МПа.

б) Предварительный нагрев и воспламенение. В случае, когда СВС не удается осуществить при комнатной температуре шихты, ее начальную температуру повышают, т.е. применяют предварительный нагрев. Начальную температуру шихты контролируют с помощью хромель–алюмелевых термопар.

Получение пористых спеченных продуктов, сохраняющих форму штабика, проводят в режиме горения при начальной температуре шихты, составляющей 0,2–0,4 от температуры плавления конечного продукта. Реактор, через который пропускают инертный газ, вставляют в нагретую печь. После нагрева реактора до заданной температуры воспламеняют электроспиралью шихту и следят за протеканием синтеза визуально и с помощью термопар.

Начальная температура получения продукта в виде слитка при синтезе в режиме горения составляют 0,5–0,7 от температуры плавления конечного продукта. Реактор со штабиком и размещенным под ним тиглем из графита прогревают и воспламеняют электроспиралью шихту. В результате жидкий продукт горения кристаллизуется в виде слитка.

Для получения продукта в режиме теплового взрыва реактор нагревают до температуры плавления низкоплавкой эвтектики или легкоплавкого компонента. В объеме шихты начинается саморазогрев, и происходит тепловой взрыв, после окончания которого образуется конечный продукт (слиток или спек).

в) Охлаждение и выгрузка продуктов СВС. После окончания синтеза (прохождения волны горения или окончания теплового взрыва) реактор вынимают из печи и, не прекращая подачи инертного газа, охлаждают водой. Затем реактор открывают и вынимают из него синтезированный продукт – пористый штабик или слиток, в зависимости от условий синтеза.

Стадия 3. Переработка продукта СВС в порошок или другой полуфабрикат (слиток, пруток, проволоку, прокат). Полученный продукт СВС используется для дальнейшего передела: раздробления или распыления в порошок, переплава, изготовления прутков и проката и т.д. Такие переделы проводят известными методами по специально для каждого интерметаллида подобранным режимам. В настоящем разделе ограничимся переделом в порошок.

В большинстве случаев СВС–интерметаллиды представляют собой пористую спеченную массу различной механической прочности, которую различными методами перерабатывают в порошок. Так, например, крупные порошки моноалюминиды никеля NiAl получают, перетирая через сито или размалывая в шаровых мельницах продукт СВС, изготовленный из порошков реагентов с большими размерами частиц. Порошки никелида титана TiNi получают размолотом пористого продукта синтеза в шаровых мельницах.

Получение порошков интерметаллидов на основе метода СВС и пневмопереработки. В ТГУ разработаны методы и оборудование для различных методов пневмопереработки порошковых материалов: смешивания, измельчения и классификации, которые обладают высокой производительностью и экономической эффективностью по сравнению, например, с шаровыми мельницами. Последние традиционно применяются для смешивания и измельчения порошковых материалов и характеризуются значительными энергетическими и временными затратами, не всегда обеспечивают равномерное перемешивание, если смешиваемые компоненты сильно различаются по плотности, недостаточно тонко и однородно измельчают материал. Традиционные методы не обеспечивают быстрой переработки полученных СВС–методом материалов. Поэтому в ТГУ объединили в один комплекс высокопроизводительные методы синтеза в режиме горения и пневмопереработки и создали технологическую линию по производству порошка моноалюминиды никеля NiAl по схеме, включающей следующие операции:

Пневмосмешивание → СВС → дробление →
→ пневмоизмельчение → пневмокласификация.

Смесь в количестве 10 кг из порошков никеля и алюминия готовится в лабораторном пневматическом циркуляционном смесителе. Равномерное смешивание

достигается уже через 10–15 минут. Смешивание таких же количеств порошков в шаровой мельнице длится 10–15 часов, а в ряде случаев до 48 часов, и не всегда обеспечивает однородность смеси.

Приготовленную смесь засыпают в стакан из нержавеющей стали и помещают в СВС–реактор объемом 20 литров. Синтез проводят в инертной среде при давлении 0,6 МПа. Воспламенение осуществляется кратковременным нагревом вольфрамовой спирали. Процесс длится секунды и лимитируется в основном последующим охлаждением. В результате получают пористые спеченные заготовки диаметром 12 и высотой 45 см. Масса их составляет 5–10 кг (в зависимости от сорта никелевого порошка).

Заготовки дробят и загружают в пневмоизмельчитель, который хорошо измельчает NiAl марки СВС. На лабораторном аппарате емкостью 3 литра получена производительность 1 кг/ч фракции при расходе газа 6 м³/ч. Потери в процессе измельчения не превышают 0,5%. При измельчении в шаровой мельнице таких же количеств материала выход составляет всего 0,1 кг/ч, т.е. в 10 раз меньше. При этом расходуется гораздо больше электроэнергии.

Завершающей стадией получения порошка NiAl является классификация в воздушно–центробежном классификаторе (ВЦК). Получены порошки фракций 100–50, 50–20 и менее 20 мкм. Процесс рассева протекает 0,1 часа при расходе газа 60 м³/ч, что обеспечивает выход 24 кг/ч. Потери материала при этом не превышают 1,5%.

Порошки NiAl марки СВС характеризуются высокой степенью гомогенности, низким содержанием примесей, хорошей текучестью. Полученные из них защитные покрытия не уступают покрытиям из гидридно–кальциевых порошков. Оценка экономической эффективности технологического процесса получения порошка NiAl на основе метода СВС и пневмопереработки по всем основным технико–экономическим показателям выявила его превосходство перед гидридно–кальциевым методом, который является одним из основных промышленных методов получения порошков интерметаллидов.

Получение порошков интерметаллидов на основе метода СВС и механической активации. Как уже отмечалось, в большинстве случаев смеси порошков металлов для получения интерметаллидов являются низкоэкзотермическими и для проведения СВС требуют дополнительного подвода энергии, реализуемого обычно в виде подогрева системы. Однако, как показано в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, ИСМАН, МИСИС и Томском научном центре СО РАН, существенно повысить реакционную способность металлических порошков можно также таким эффективным технологическим приемом как предварительная механическая активация (МА) смесей порошков, использование которой позволя-

ет проводить СВС в режиме послойного горения при комнатной начальной температуре шихты, т.е. без подогрева.

Механическую активацию порошков проводят в высокоэнергонапряженных планетарных центробежных шаровых мельницах с ускорением $a = (25-60)g$ в бескислородной газовой среде, например, аргона. Отношение массы шаров к массе порошка находится в пределах от 20:1 до 5:1. Механическую активацию ведут всего несколько минут: от 1 до 6.

При активировании происходит накопление шихтой энергии МА, что приводит к увеличению тепловыделения и скорости тепловыделения при последующем СВС. Кроме того, при активировании возрастает удельная поверхность порошков, их реакционная способность, что приводит к снижению температуры начала взаимодействия компонентов, которая может стать ниже температур плавления легкоплавких эвтектик и компонентов, так что удастся реализовать твердофазный режим СВС. При этом значительно уменьшится размер зерен продуктов СВС.

Например, смеси $Ni + 13 \text{ масс.}\% Al$ и $Ni + 45 \text{ масс.}\% Ti$ не горят без подогрева. Но если эти смеси подвергнуть кратковременной МА (1–2 мин) в планетарной мельнице АГО–2 (60g), то СВС идет в виде послойного горения в этих смесях без подогрева. А после МА шихты в течение 3 минут размер зерен продуктов СВС уменьшится до 50 нм.

Необходимо также отметить, что использование МА для обработки продуктов СВС может приводить к гомогенизации фазового состава синтезированных интерметаллидов и существенному уменьшению размера их зерен.

2.2.8. ТЕХНОЛОГИЯ СУБМИКРОННЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

Порошки в технологии СВС получают обычно путем дробления и размола первичного продукта горения, который чаще всего представляет собой пористый спек. При неполном измельчении продукта горения получают *агломератные* СВС–порошки, состоящие из частиц, образованных отдельными кристаллитами, т.е. монокристаллами с неправильной внешней огранкой, между которыми наблюдается значительное сращивание. Размеры частиц агломератных порошков обычно варьируются в пределах 10–200 мкм. Эти частицы могут быть пористыми.

При полном измельчении поликристаллического продукта горения получают *монокристалльные* СВС–порошки, состоящие из отдельных кристаллитов. Обычно они имеют зерна размером 0,5–3,0 мкм, что делает их весьма подходящим сырьем, например, для дальнейшей переработки спеканием. Однако размер зерна монокристалльного порошка определяется условиями проведения СВС–процесса, в

первую очередь, температурой горения, которые определяют процессы роста первичных зерен (рекристаллизацию и агломерацию) в продуктах горения. Например, при сжигании 0,5 тонны смеси $Ti + C$, когда охлаждение протекало в течение нескольких суток, были получены очень крупные монокристалльные порошки с размером зерна 0,5–1 мм. Наибольший интерес представляет противоположный случай – получение очень мелких монокристалльных порошков, как микронных и субмикронных с размером частиц от нескольких мкм до 0,1 мкм, так и нанопорошков с размером частиц менее 0,1 мкм = 100 нм. Последние обладают уникальными свойствами, в связи с чем в настоящее время особое внимание уделяется методам получения и использования нанопорошков, так называемым нанотехнологиям.

Как уже отмечалось в п. 1.4.7. "Образование фаз и структуры продуктов" на примере системы $Ti + C$, относящейся к системам твердое–твердое, в зоне реакции волны горения образуются мелкие субмикронные частицы первичного продукта ПС. Затем по завершению химического, взаимодействия происходят рекристаллизационные процессы вторичного структурообразования, приводящие к росту зерен за фронтом горения и увеличению их размеров в 10–100 раз. Аналогичным образом в волне горения системы $2Ti + N_2$ (системы твердое–газ) формируются первичные частицы СВС–нитридов с размером менее 0,1–0,2 мкм, которые затем быстро растут в результате собирательной рекристаллизации. При исследовании горения систем газ – газ, т.е. газофазного СВС в пламенах, также показано, что первичные продукты СВС являются наноразмерными, а затем по мере удаления от горелки они агломерируются в большие частицы.

Анализ таких процессов при горении самых разных систем позволил авторам настоящего учебного пособия сформулировать обобщенные принципы уменьшения размера кристаллитов продуктов СВС. В случае СВС с исходными *порошковыми* реагентами эти принципы таковы.

1. Уменьшение размера частиц исходных реагентов.

2. Подавление процессов рекристаллизации и агломерации зерен продуктов горения за счет:

- уменьшения температуры горения;
- увеличения скорости охлаждения продуктов горения;
- разделения частиц целевого продукта газовыми или конденсированными промежуточными слоями побочного продукта или разбавителя.

3. Замена исходных реагентов из чистых элементов, в частности, металлов, на их химические соединения, которые разлагаются в волне горения.

4. Превращение твердых реагентов в пар или газ в процессе горения; использование газофазных реакций в горении, процессов химической конденсации.

5. Растворение исходных реагентов и реализация реакций СВС в жидкой фазе.

6. Активация процесса СВС за счет:

- механических воздействий;
- ударных волн;
- гравитации;
- нагрева и закалки;
- электрических и магнитных полей.

7. Химическое диспергирование продукта СВС.

В случае СВС с исходными *газовыми* реагентами (газофазный СВС) принцип 2, сформулированный выше, остается также применимым, но он дополняется еще двумя специфическими принципами.

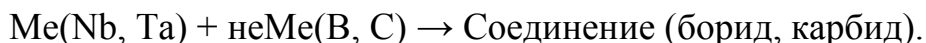
1. Снижение концентрации газовых реагентов, особенно прекурсоров – исходных химических соединений с нужным элементом.

2. Закалка реакции при быстром расширении газовой смеси.

Приведенные общие принципы позволяют понять и классифицировать более конкретные виды технологии СВС для получения субмикронных и наноразмерных порошков. Перечислим кратко эти виды технологии, базирующиеся на различных приемах уменьшения размеров продукта СВС. Из-за краткости изложения большого количества таких приемов и результатов не будем называть их авторов, которых можно найти в научной литературе, в том числе в обзорной статье авторов настоящего учебного пособия в журнале "Известия вузов. Цветная металлургия. 2006, № 5".

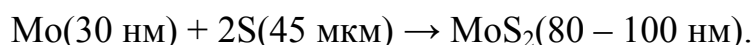
1. Применение субмикронных и наноразмерных реагентов

Это единственный способ получения микронных и наноразмерных СВС-порошков при *твердопламенном горении в системах твердое – твердое*, например:



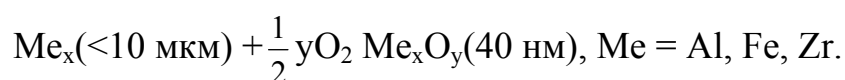
Такое горение проходит в режиме реакционной диффузии, скорость которой определяется диффузией одного реагента через слой продукта, образующегося на поверхности частицы другого реагента. Здесь контакт между частицами оказывает большое сопротивление диффузии, поэтому рекристаллизация практически отсутствует.

Следующий случай представляет низкотемпературное горение в системах *твердое твердое с газификацией неметаллического реагента*:



Здесь температура горения ($T_z < 2200$ К) меньше, чем температура плавления металлического реагента ($T_{пл}(\text{Mo}) = 2300$ К), но много больше, чем температура кипения неметаллического реагента ($T_k(\text{S}) = 718$ К). Частицы молибдена остаются твердыми в газовой среде серы и размер частиц продукта СВС MoS_2 получается близким к исходному размеру частиц молибдена.

Горение в системах *твердое – газ* может дать нанопорошок, если происходит *газификация твердого реагента*. В случае горения газовзвеси, размер металлических частиц должен быть достаточно малым, чтобы обеспечить их предварительную газификацию:



Низкотемпературное фильтрационное горение порошка кремния в атмосфере азота в присутствии газифицирующихся добавок (NHCl , NH_4F) позволяет получать очень тонкий порошок продукта Si_3N_4 , если размер частиц Si там мал, что они образуют с добавками летучие промежуточные продукты. Влияние диаметра частиц кремния $d(\text{Si})$ на удельную поверхность $S_{уд}$ порошка Si_3N_4 при температуре горения $T_z = 1550$ К следующее:

$d(\text{Si})$, мкм	3,0	1,2	0,4
$S_{уд}$, м ² /г	4,0	8,0	12,0

В *твердофазных системах с расплавленным промежуточным слоем* размер кристаллитов продукта определяется процессами кристаллизации и рекристаллизации, режимами нагрева, горения и охлаждения продукта, и в меньшей степени размером частиц исходных реагентов.

2. Добавка инертных нанопорошков в исходную смесь реагентов

Такие нанодобавки служат зародышами кристаллов и препятствуют росту кристаллитов продукта. Добавка нанопорошков (40–50 нм) алмазов и оксида кремния SiO_2 в смесь Ni+Al приводит к трехкратному уменьшению размера частиц синтезируемого интерметаллида NiAl (с 100–150 мкм до 30–50 мкм). Добавка наноразмерных частиц ZrO_2 , Al_2O_3 , W, WC, NbC и т.п. снижает размер зерен синтезированных TiC и TiB₂ от 5 до 10 раз.

3. Разбавление шихты

Разбавитель не принимает участия в химической реакции СВС, но:

- снижает температуру горения;

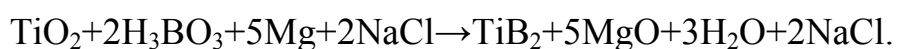
- увеличивает скорость охлаждения продукта горения;
- разделяет частицы продукта СВС.

Как результат, разбавитель тормозит процессы роста первичных зерен в продукте горения и препятствует их увеличению.

Наиболее распространено в технологии СВС разбавление *конечным продуктом горения*. Например, при проведении СВС в системе Al–AlN–N₂ было найдено, что наибольшее значение удельной поверхности (3,2 м²/г) продукта синтеза AlN достигается на пределе горения, т.е. при максимальном разбавлении системы продуктом AlN (82% масс), когда температура горения составляет всего 1750 К. Продукт горения представляет собой неспеченные частицы AlN диаметром менее 1 мкм, что намного меньше, чем средний диаметр частиц алюминия (22 мкм), используемого для синтеза. При уменьшении разбавления до 50% температура горения возрастает до 2973 К, горение сопровождается плавлением продукта синтеза и формированием структуры спека, состоящего из ограненных частиц размером 15—30 мкм. Удельная поверхность продукта падает до значения 0,1 м²/г.

Кроме разбавления *конечным продуктом* используется разбавление, также *оксидами и металлами*. Добавление 30% MgO в шихту Ti+2В снижает размер синтезируемых частиц TiB₂ с 5 до 1 мкм. Для отмычки TiB₂ от MgO используется обработка серной кислотой. Добавление 30% Cu в шихту Ti+2В снижает размер частиц TiB₂ также с 5 до 1 мкм, а при увеличении добавки Cu можно получить частицы TiB₂ диаметром 0,1–0,2 мкм. Обработка азотной кислотой растворяется медь и отделяет порошок TiB₂.

Недавно был найден новый подход к использованию разбавителей, связанный с их *плавлением*. Реакция между реагентами, растворенными в разбавителе с низкой температурой плавления, происходит в жидкой фазе и сопровождается кристаллизацией конечного продукта из раствора. Такой метод оказался эффективным, например, для получения нанокристаллов TiB₂ с использованием хлорида натрия NaCl как низкотемпературного разбавителя:



Размер кристаллитов TiB₂ зависит от количества разбавителя NaCl в шихте и уменьшается от 50 до 20 нм при увеличении концентрации разбавителя от 0 до 20%.

4. Применение ферросплавов

Ферросплавами называют сплавы железа с различными элементами (Si, Mn, V и т.п.), используемые для легирования стали этими элементами. В технологии

СВС ферросплавы нашли другое применение – в качестве исходных реагентов. Пример такого применения:

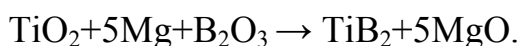


Порошок феррокремния горит в азоте и дает продукт, состоящий из Si_3N_4 и Fe. Железо Fe отделяется при растворении в серной кислоте и получается субмикронный порошок Si_3N_4 (<0,5 мкм). Применение ферросплавов делает возможным получение порошков различных тугоплавких соединений с размером частиц менее 0,1 мкм без механического измельчения. Такой результат может быть объяснен действием ферросплавов как специфических разбавителей.

5. Применение оксидов

При таком подходе исходные реагенты в виде чистых элементов (металлов и неметаллов) заменяются на их оксиды, т.е. на их химические соединения, которые разлагаются в волне горения и делают возможным вступление элементов в СВС-реакцию в виде индивидуальных атомов, а не макрочастиц конденсированных чистых элементов.

Такой подход используется в хорошо известной технологии СВС-М с *магнетермическим восстановлением* оксидов. Один пример:



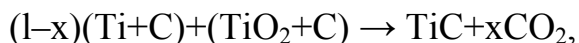
Технология СВС-М характеризуется относительно низкой температурой горения и присутствием побочного продукта в конечном продукте. Целевой продукт отделяется от побочного при кислотной отмывке. По технологии СВС-М получены микропорошки TiB_2 (2–8 мкм), B_4C (1–5 мкм), BN (1–10 мкм).

Альтернативные восстановители могут быть использованы для реакции с оксидными реагентами. Например, применение двух восстановителей (Mg или Zn) позволяет регулировать размер частиц вольфрама W от грубых до ультратонких при получении порошка металлического вольфрама.

В соответствии с новым простым и экономичным подходом, нанопорошки Ti, Ta, Nb, W, Mo могут быть получены при восстановлении переходных металлов в *расплавленных солях* щелочных или щелочно-земельных металлов. Во время горения расплавленные соли образуют защитный слой вокруг первичных частиц восстановленного металла, этим сохраняя их наноструктуру. Соль может быть добавлена как к исходной шихте (например, при восстановлении оксидов Me_xO_y магнием) или может появиться во время горения (восстановление Me_xO_y натрием в

присутствии NaN_3 , NaBH_4 и т.д.). Средний размер частиц составляет здесь 20–50 нм.

Следующий метод сочетает СВС с применением комбинации металла с его оксидами как исходных реагентов:



где x – массовая доля оксидной части шихты. Использование TiO_2 в шихте снижает температуру горения, а газ CO_2 , выделяющийся при горении, препятствует агломерации частиц TiC . Конечный размер частиц TiC после размола составляет 0,6–0,9 мкм.

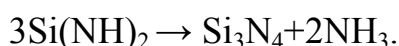
6. Применение газифицирующихся добавок

Галоидные соли аммония (NH_4Cl , NH_4F , NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и т.п.) чаще всего используются в качестве газифицирующихся добавок. Их применение:

- снижает температуру горения;
- дает много газа и препятствует спеканию частиц продукта;
- может приводить к образованию летучих соединений с исходными реагентами и реализации газофазного механизма синтеза;
- может модифицировать размер и форму частиц продукта.

Так, при синтезе AlN сжиганием порошка Al в азоте добавка NH_4Cl позволяет получать частицы AlN с игольчатой структурой, а добавка NH_4F – частицы AlN сферической формы. Температура горения и размер частиц продукта снижается при увеличении содержания добавок.

В случае синтеза нитрида кремния Si_3N_4 применение добавок NH_4Cl и NH_4F может изменять и содержание фаз в продукте (α - или β - Si_3N_4). Альфа-фаза Si_3N_4 в виде нановолокон формируется при низкотемпературном горении, когда синтез протекает по газофазному механизму. Исходные частицы превращаются в газовую фазу, если их размер менее 1 мкм. Этот реагент реагирует с добавками, образуя промежуточные газофазные продукты. Предполагается, что таким главным промежуточным продуктом является имид кремния $\text{Si}(\text{NH})_2$, который образует нановолокнистый продукт α - Si_3N_4 после термического разложения:



С использованием газифицирующейся добавки – буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ получены высокопористая керамика (TiC , TiC-TiB_2), металлокерамика (TiC-NiMo) и метал-локерамическая пена (NiAl-TiC). В.последний размер зерен карбида титана

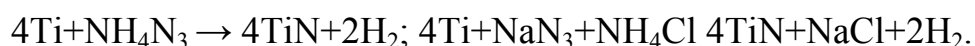
составляет менее 0,1 мкм. Размол таких высокопористых продуктов может дать высокодисперсные порошки.

7. Гранулирование шихты

Применение нитрата целлюлозы как связки при гранулировании шихты Ti–C и проведение СВС в режиме с фильтрацией примесных газов (H₂, CO₂) через пористую гранулированную засыпку приводит к образованию высокопористого спека TiC, который легко размалывается в тонкий порошок.

8. Применение азидов в качестве азотирующих реагентов

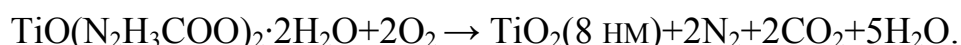
Твердые неорганические азиды (NaN₃, NH₄N₃, BaN₆ и т.п.) могут быть использованы для СВС нитридов вместо газообразного азота. Эти твердые азиды разлагаются в волне горения с выделением активного атомарного азота, который азотирует исходный реагент:



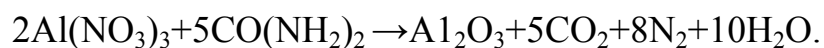
Данный метод характеризуется низкой температурой горения и образованием газообразного побочного продукта (H₂). Процесс СВС–Аз позволяет получать конечный продукт в виде практически неспеченного порошка с размером частиц, близким к размеру исходного порошка. Газифицирующиеся реагенты (NH₄Cl, NH₄F и т.п.) усиливают эти тенденции, образуя конденсированный побочный продукт (NaCl, NaF), разделяющий частицы целевого продукта, и позволяя синтезировать наноразмерные порошки с волокнистой структурой некоторых из них. Удельная поверхность порошков марки СВС–Аз такова: от 36–40 до 120–130 м²/г для BN, 6–14 м²/г для Si₃N₄, 4–8 м²/г для AlN.

9. Применение редокс – соединений и редокс – смесей

Редокс–соединения получают на основе гидразина N₂H₄ и являются его производными. Примеры таких соединений: Me(N₂H₃COO)₂; Me(N₂H₃COO)₂·xH₂O и т.п. Они разлагаются в форме горения при низкой температуре (в форме тления) с образованием тонких порошков простых и сложных оксидов и большим количеством газа как побочного продукта. Один пример:



Редокс–смеси состоят из окислителя (нитрата или перхлората металла) и горючего (органического соединения гидразина). Их горение также сопровождается большим выделением газа. Другой пример синтеза наноразмерного оксида алюминия в режиме теплового взрыва:



В процессе нагрева и самовоспламенения твердой редокс–смеси образуется расплав, который формирует структуру вспененного Al_2O_3 . При размоле такой затвердевшей структуры получается нанопорошок Al_2O_3 (100 нм).

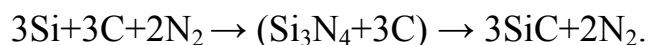
Стоит еще раз отметить, что в рассмотренных здесь случаях металл вступает в окислительную реакцию в виде индивидуальных атомов, образующихся при разложении химического соединения этого металла, но не в виде частиц конденсированного вещества.

10. Применение жидких растворов

Растворный (или водный) синтез горением протекает в жидких растворах нитратов металлов и различных горючих. Эти горючие обеспечивают высокотемпературное быстрое взаимодействие в системе, реагируя с кислородосодержащими группами, образованными в процессе разложения нитратов. После предварительного нагрева до умеренных температур (150—200°C), жидкая реакционная среда может быть воспламенена и фронт реакции распространится в самоподдерживающемся режиме вдоль системы, оставляя позади себя твердый продукт заданного состава. Но температура горения при этом является довольно низкой (~800°C). Использование жидких растворов прекурсоров позволяет смешивать реагенты на молекулярном уровне. Во время быстрой экзотермической реакции выделяются различные газы, препятствующие росту размера частиц и этим способствующие образованию наноразмерных порошков простых и сложных оксидов с исключительно высокой удельной поверхностью (в диапазоне от 30 до 200 м²/г).

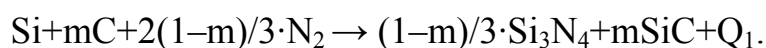
11. Применение промежуточного синтеза

Этот подход может быть объяснен на примере синтеза карбида кремния SiC через нитрид кремния Si_3N_4 :

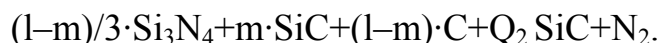


Тепловыделение реакции $\text{Si} + \text{C}$ недостаточно для проведения этой реакции в режиме горения. Синтез промежуточного продукта Si_3N_4 поднимает температуру и делает возможным горение, затем Si_3N_4 разлагается с образованием SiC.

Этот подход был использован для разработки двухстадийного процесса получения наноразмерного порошка SiC. Первая стадия представляет собой горение смеси Si и C (в избытке Si) в азоте, приводящего к образованию Si_3N_4 и SiC;



Вторая стадия представляет собой отжиг смеси Si_3N_4 и SiC в печи в присутствии сажи как восстановителя с образованием наноразмерного SiC :



Промежуточный продукт Si_3N_4 получается в виде крупных зерен, но конечный продукт образуется в виде наноразмерного порошка. Прямая реакция между Si и C приводит к образованию более крупных частиц.

12. Химическое диспергирование

Этот метод основан на химической обработке измельченного спека продукта СВС в специальном растворе кислоты, перекиси, щелочи и т.д. при определенной температуре, когда происходит растворение пограничных (обычно дефектных) слоев кристаллитов и удаление примесей, при этом сами кристаллиты не растворяются. В результате такой обработки поликристаллический спек распадается на отдельные кристаллические частицы продукта СВС с размером, соответствующим размерам первичных кристаллитов, образующихся в волне горения. Наряду с этим, такая обработка конечного продукта в растворе различного состава приводит к дополнительному диспергированию продукта, и удельная поверхность порошков возрастает. Примеры для получения нитрида бора методом СВС с химическим диспергированием:

1. $2\text{B} + \text{N}_2 + \text{BN} \rightarrow (2+x)\text{BN}$;
 $\text{BN}(6 \text{ м}^2/\text{г}) \rightarrow \text{BN}(22-26 \text{ м}^2/\text{г})$.
2. $2\text{B} + \text{N}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{BN} + \text{B}_2\text{O}_3$;
 $2\text{BN}(5 \text{ м}^2/\text{г}) + \text{B}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{BN}(10-12 \text{ м}^2/\text{г})$.
3. $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 3\text{Mg} \rightarrow 2\text{BN} + 3\text{MgO}$;
 $2\text{BN}(10 \text{ м}^2/\text{г}) + 3\text{MgO} \xrightarrow{\text{HCl, H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}_2, \text{KOH}} \text{BN}(60 \text{ м}^2/\text{г})$.

Другие СВС–нанопорошки, полученные методом химического диспергирования: $\text{B}_4\text{C}(8 \text{ м}^2/\text{г})$; $\text{SiC}(11 \text{ м}^2/\text{г})$; $\text{Si}_3\text{N}_4(12 \text{ м}^2/\text{г})$; TiB_2 , WC и $\text{W}(d < 0,1 \text{ мкм для } 90\% \text{ частиц})$.

13. Механическая активация (МЛ)

Интенсивная предварительная механическая обработка в планетарных шаровых мельницах приводит к механической активации исходной смеси порошков, повышающей реакционную способность твердых реагентов и тепловыделение во время реакции. Это позволяет реализовывать низкотемпературный СВС продуктов со значительно меньшими частицами, особенно в случае интерметаллидов. Здесь рассматриваются три случая:

1. МА шихты *перед* СВС. Так получен сверхстехиометрический карбид титана ($\text{TiCl}_{0,27}$ или $\text{Ti}_{0,79}\text{C}$) из смеси Ti и C, и зерна TiC (0,5 мкм в размере), содержащие кристаллиты размером около 3 нм. Аналогичным образом был получен карбид титана TiC с размером частиц 30 нм.

2. МА *в процессе* СВС. Порошки Ti и Si с размером частиц 25–30 мкм и 44 мкм соответственно, были смешаны и размолоты при различных соотношениях Ti/Si в шаровых мельницах. Было найдено, что при содержании кремния в количестве 34–60 ат.% тепловыделение инициирует тепловой взрыв. Образующиеся при этом силициды имели размер частиц менее 100 нм.

3. МА *после* СВС. Было показано, что даже кратковременная МА продукта СВС приводит к образованию монофазных наноразмерных порошков (размер частиц около 10 нм) сложных оксидов, нитридов, боридов, карбидов и т.д.

14. Ударноволновая активация

Действие ударной волны на исходные реагенты во время СВС или на продукты СВС является одним из методов механической активации. Повышающееся давление сначала сжимает и деформирует реагенты без химической реакции, затем разрушает их, перемешивает и нагревает, что может закончиться инициированием химической реакции. Сдвиговые напряжения во фронте ударной волны разрушают продукт, образуя тонкие частицы. Тем не менее, оказалось невозможным синтезировать наноструктуры в режиме ударноволнового воздействия на образец во время СВС. Такое сочетание СВС с ударноволновым воздействием при синтезе TiC позволило получить этот продукт с размером частиц не более 1 мкм. Уменьшение размера конечного продукта является пока наиболее успешным результатом применения ударноволнового воздействия в технологии СВС.

15. Гравитационное воздействие

Перегрузка может приводить к измельчению зерна продукта СВС. Это было продемонстрировано при получении композиционного материала $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Mo}$ методом СВС при перегрузках 100g и 1000g, где g – ускорение свободного падения.

Микрогравитация также может снижать размер зерна СВС–продукта. В условиях микрогравитации продемонстрировано, как микроструктура фосфида галлия, полученного методом СВС, зависит от величины ускорения свободного падения. Также в условиях микрогравитации достигнута экстремально высокая пористость продукта СВС, например, до 96% для пенокерамики состава NiAl-TiC . Измельчение такой керамики может дать очень тонкий порошок.

16. Подогрев шихты

Этот метод используется для низкокалорийных систем, например, в случае прямого синтеза карбида кремния SiC из шихты Si + C методом СВС в режиме послойного горения или объемного теплового взрыва.

В первом случае горелка движется вдоль образца со скоростью, совпадающей со скоростью распространения фронта горения. Показано, что размер образующихся частиц SiC близок к наноразмерному диапазону (<200 нм) и слабо зависит от размера частиц кремния.

Во втором случае объемный микроволновой нагрев используется для прямого синтеза SiC режиме теплового взрыва. Исходные частицы Si и C близки по размеру (~43 мкм). А частицы синтезированного SiC имеют форму игл диаметром 36–76 нм и длиной 360–1500 нм.

Есть сведения, что микроволновой синтез является наиболее дешевым и эффективным методом получения нанокристаллических металлических и керамических порошков Fe, Co, Mo, Ni, TiO, ZrO₂, Al₂O₃ с размером 10–15 нм.

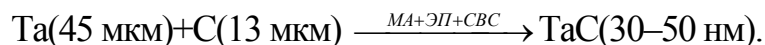
17. Закалка горящего образца

Результаты применения этого приема для регулирования размера зерна СВС–продуктов были описаны выше.

18. Наложение электрического и магнитного полей

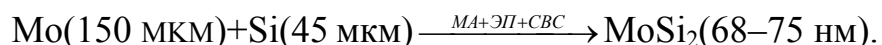
Электрические и магнитные поля (ЭП и МП соответственно) влияют на процесс СВС, особенно после механической активации (МА) реагентов. Поэтому можно говорить об активации полями, которая делает возможным протекание процесса СВС в низкокалорийных системах, регулирует структуру СВС–продуктов и обеспечивает один из путей получения СВС–нанопорошков.

Исходные порошки тантала и сажи были подвергнуты механической активации и затем процесс СВС был реализован в *электрическом поле*:



Увеличение напряженности электрического поля Е меняло форму и фазовый состав продукта: продолговатые частицы TaC и Ta₂C при E=6,92 В/см и преимущественно сферические частицы TaC при E=30,33 В/см.

Похожим образом, но с прессованием исходных порошков Mo и Si после МА, был получен наноразмерный MoSi₂:



Другой путь был использован для синтеза нанокристаллического композита AlN–SiC в *магнитном поле*:



Исходные реагенты Si₃N₄, Al и C были спрессованы в образец для проведения СВС. Образец был подвергнут индукционному нагреву, который привел к тепловому взрыву. На начальной стадии процесса СВС происходило растворение Si₃N₄ в расплаве, а затем азотирование алюминия. Реакция протекала в диапазоне температур от 600 С (температуры плавления алюминия) до 1400°С. В результате такого СВС получен твердый раствор AlN–SiC в Si₃N₄–Al–C. Этот продукт был подвергнут термообработке при различных температурах. Микроструктура продукта существенно зависит от температуры этой термообработки и нанокристаллическая структура была получена только при 1750°С.

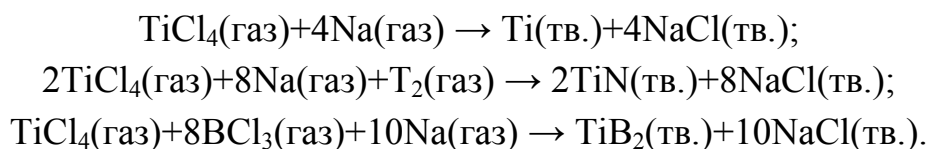
19. СВС в газовзвесах

В этом случае для получения наноразмерных СВС–порошков существенно важна предварительная газификация частиц реагентов, так что размер исходных частиц должен быть достаточно малым. Например, горение металлических частиц диаметром менее 10 мкм в диффузионном или гомогенном пламени позволяет синтезировать сферические частицы Al₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄ и ZrO₂ с исключительно узким распределением по размеру (~ 40 нм в диаметре). Непрерывное сжигание аэрозвеси алюминиевого порошка в камере сгорания прямоточного воздушно–реактивного двигателя обеспечивает газофазный режим горения алюминия, позволяющий получать порошок Al₂O₃ сферической формы с размером частиц от 0,03 до 0,3 мкм.

20. Газофазный СВС

В этом случае реагентами являются газы, а по крайней мере один из конечных продуктов является твердым. Газовзвесь возникает благодаря такому исключительно важному процессу как химическая конденсация. Этот метод позволяет получать нанопорошки без необходимости в механическом измельчении. Существуют различные варианты газофазного СВС.

При *натриетермическом восстановлении хлоридов* в газовой фазе получают наночастицы металлов или тугоплавких соединений:



Исходными реагентами здесь являются хлориды кремния и титана в газовой фазе вместе с парами натрия или сплава натрий–калий. Газофазные реакции осуществляются в режиме диффузионного пламени в спутных потоках, создаваемых оригинальным коаксиальным смесителем газовых потоков (рис. 2.10). Частицы целевого продукта (около 6 нм для TiB_2) покрыты слоем соли NaCl , которая в дальнейшем удаляется возгонкой при 800°C , Либо промывкой в воде.

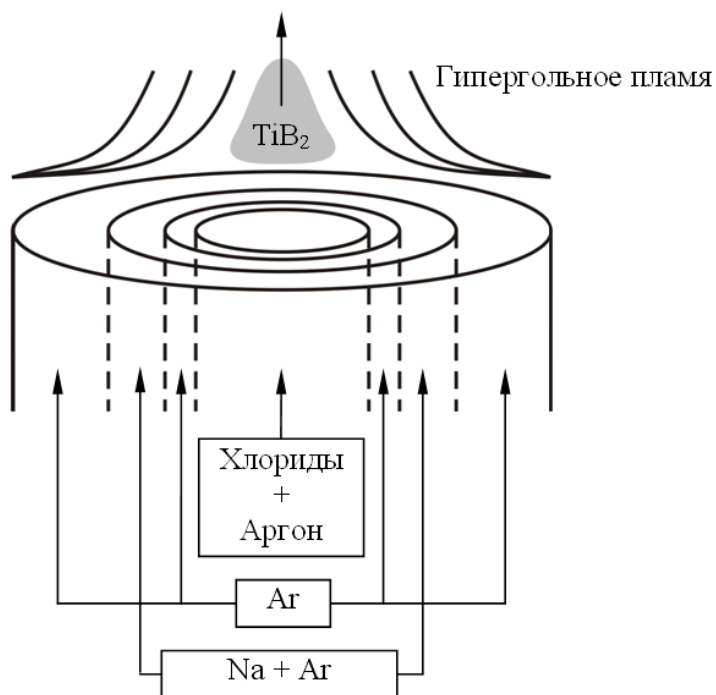
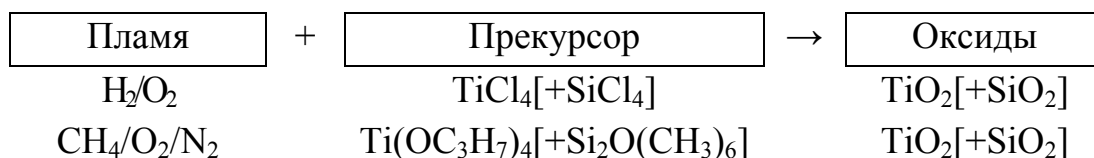


Рис. 2.10. Схема получения наночастиц методом газозольного СВС

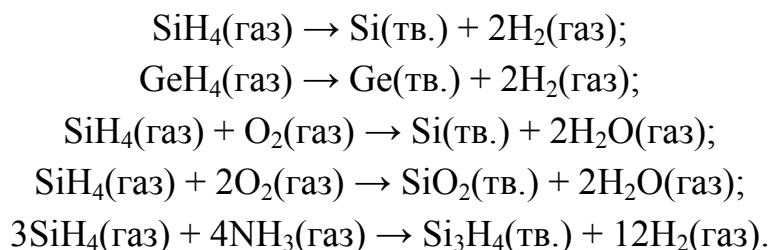
Газофазное окисление горючих газов как метод получения наноразмерных оксидов может быть представлен схематически следующим образом:



В этом случае в газозольное пламя добавляются прекурсоры Ti и Si в низкой концентрации. Тетрахлорид титана был также использован в качестве прекурсора Ti для получения нанопорошка TiO_2 в диффузионном пламени H_2/O_2 . При добавлении тетрахлорида кремния был получен композиционный нанопорошок $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. В предварительно перемешанных пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ были использованы другие прекурсоры (тетраизопропоксид титана (ТИП) и гексаметилдисилоксан (HMDS) для получения нанопорошков TiO_2 и SiO_2 . Совместное добавление NNIP и HMDS в пламя позволило получить частицы TiO_2 с закрепленными на них час-

тицами SiO₂. Увеличение концентрации HMDS привело к образованию частиц TiO₂, покрытых тонким слоем SiO₂. Размер частиц TiO₂ был от 20 до 250 нм.

Для получения нанопорошков кремния и германия и их тугоплавких соединений было предложено использовать реакции *пиролиза или окисления силана* SiH₄ и *германа* GeH₄:



Последняя реакция протекает в присутствии 2% об. O₂ и позволяет получать порошок оксинитрида кремния с удельной поверхностью 7,0–9,5 м²/г, что соответствует размеру частиц 0,2–0,25 мкм.

Итак, СВС–процесс весьма перспективен для получения различных нанопорошков. Как было показано, первичные частицы продукта СВС, образующиеся во фронте горения, являются субмикронными и наноразмерными. По окончании химических реакций размер частиц растет в результате процессов рекристаллизации и агломерации. Вышеперечисленные 20 приемов показывают, что технология СВС имеет значительные возможности для подавления процессов рекристаллизации и агломерации и для регулирования размера частиц и структуры синтезированных порошков.

2.3. СВС–СПЕКАНИЕ

СВС–спекание относится к технологическому типу ТТ–2.

Цель – реализация спекания как в волне горения, так и в разогретых (еще не остывших) продуктах горения. Исходная смесь порошков для синтеза формуется в виде изделия заданной формы. Горение организуется таким образом, чтобы в ходе процесса форма и размеры заготовки не искажались. Продукт горения представляет собой готовое изделие с пористостью обычно 5–50%. Но в специальных условиях может быть достигнута как очень малая, практически нулевая пористость, так и наоборот – очень большая, до 96%.

СВС–спекание проводится в термовакуумных камерах, на открытом воздухе и в специальных СВС–газостатах. По этой технологии получают пористые изделия, огнеупорные материалы и высокоплотные керамические изделия.

Большинство разработок по СВС–спеканию выполнено в ИСМАН.

2.3.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПОРИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ

Конечная пористость Π_K материала, полученного в результате СВС, связана с начальной пористостью Π_0 шихты следующим образом:

$$\Pi_K = \Pi_0 + (1 - \Pi_0) \cdot \Delta + \delta,$$

где $\Delta = \frac{V_R - V_P}{V_R} = 1 - \frac{V_P}{V_R} = 1 - \frac{\rho_R}{\rho_P}$ – относительное изменение объема конденсированной фазы вследствие химической реакции СВС,

V_P и ρ_P – молярный объем и плотность продуктов,

V_R и ρ_R – молярный объем и плотность реагентов (см. п. 1.4.7.1);

$\delta = \frac{V_K - V_0}{V_0} = \frac{V_K}{V_0} - 1 = \frac{\rho_0}{\rho_K} - 1$ – относительное изменение объема пористого тела

после синтеза: увеличения вследствие разрыхляющего действия примесных газов и термического расширения или, наоборот, уменьшения вследствие спекания и усадки, V_K и ρ_K – конечный объем и плотность пористого изделия (образца), V_0 и ρ_0 – начальный объем и плотность шихтовой заготовки (образца).

Величина Δ находится теоретически по значениям молярных объемов и плотностей, приведенным в справочниках (см. табл. 1.12). Как уже отмечалось в п. 1.4.7.1, реакции СВС имеют отрицательный объемный эффект, связанный с тем, что молярный объем продуктов СВС V_P обычно меньше молярного объема реагентов V_R . Из-за этого величина Δ положительна, и пористость продуктов СВС выше пористости исходного порошкового образца не только тогда, когда размеры образца увеличиваются после реализации СВС ($V_K > V_0$), но и тогда, когда образец сохраняет свою форму и размеры ($V_K = V_0$). Вследствие этого пористые СВС-материалы могут иметь очень высокую конечную пористость, на 15–20% об. выше, чем в материалах того же состава, полученных обычными методами порошковой металлургии, что является преимуществом технологии СВС-спекания, так как при обычном спекании этот эффект не наблюдается.

Величина δ находится экспериментально по изменению объема пористого образца от начального значения V_0 до синтеза до конечного V_K после синтеза. Чаще всего при СВС-спекании реализуется случай $\delta = 0$, так как шихтовая заготовка формируется в виде конечного изделия заданной формы и размеров, и горение проводится так, чтобы сохранить эти размеры и форму. Тогда получается, что $V_K = V_0$ и $\delta = 0$. Следует подчеркнуть, что в этом случае требование $\delta = 0$ – это и технологическая задача, так как если $\delta > 0$, то метрические размеры образца синтеза

увеличиваются, и поэтому трудно извлекать образец из формы, где проводился синтез, а при $\delta < 0$ – уменьшается пористость образца, что нежелательно. Однако в случае синтеза высокопористых материалов с использованием газифицирующих добавок, когда конечный объем образца может быть намного больше начального ($V_K \gg V_0$), величина δ будет отрицательной.

Первые опыты, проведенные в ИСМАН по получению пористых изделий заданной формы (цилиндров, трубок, дисков, параллелепипедов и т.д.) из тугоплавких соединений (TiC, TiB₂, MoSi₂, MoB, TaC) показали, что технология СВС–спекания должна быть вакуумной. Сформованная шихтовая заготовка должна сначала подвергаться термовакuumной обработке, а затем сжигаться в вакууме. Поэтому основными технологическими параметрами здесь являются: состав и пористость (плотность) исходной шихты, температура и длительность вакуумного отжига, величина вакуума, температура поджига. Эти параметры выбираются из следующих условий. Интенсивность примесного газовыделения в волне горения должна быть настолько малой, чтобы образцы не разрушались во время горения. С другой стороны, интенсивность газовыделения должна быть достаточной, чтобы под действием выделяющихся газов формировались открытые поры. Для каждой конкретной СВС–системы эти параметры подбираются экспериментально и представлены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Параметры термовакuumной обработки и СВС–спекания

Параметры	Система				
	Ti+C	Ti+2B	Mo+B	Mo+2Si	Ta+C
Температура отжига, °C	700–900	650–700	200–750	200–600	650–900
Время отжига, мин	10–20	15	10	5–30	10
Исходный вакуум, Па	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-3}$
Разбавление продуктом, %	0–40	>40	–	–	–
Температура поджига, °C	100–900	200–300	Равна температуре отжига		

Термовакuumная обработка и сжигание шихтовой заготовки проводятся в термовакuumной камере. Уровень исходного вакуума P_0 слабо влияет на величину открытый пористости. Предельного значения (99,5–99,7%) открытая пористость достигает уже при значениях вакуума ~ 13 Па. Однако величина исходного вакуума оказывает существенное влияние на содержание примесного кислорода в конечном продукте и на величину предельного напряжения разрушения образцов.

При максимальных значениях температуры и длительности отжига, и максимальном вакууме содержание примесного кислорода с уровня ~ 1 мас. % в исходной шихте удается снизить на 1–2 порядка для систем (Mo+2Si) и (Mo+B) и в 2–5 раз для систем (Ti+C) и (Ti+2B). Таким образом, при СВС–спекании происходит эффективная самоочистка от кислорода. Что касается прочности, то карбидотитановые СВС–каркасы имеют прочность на порядок выше, чем каркасы, полученные из TiC методом спекания (при одинаковой пористости).

Подчеркнем, что еще одной важной общей особенностью пористых СВС–материалов является то, что их прочность обычно в 1,5–3,0 раза выше, чем у спеченных материалов при той же пористости. Объясняется это тем, что высокие температуры СВС–процессов и низкое содержание примесей на границах зерен (из–за самоочистки) приводят к образованию сильных связей между зернами, к их "сварке" с образованием каркаса.

В вакуумной технологии СВС–спекания пористость продукта P_K можно изменить практически лишь за счет изменения начальной пористости P_0 . В свою очередь, начальная пористость P_0 не может варьироваться в широком диапазоне из–за существования пределов горения. Этим объясняется тот экспериментальный факт, что пористость продукта слабо зависит от основных параметров СВС–спекания и составляет величину порядка 50%. Конкретная зависимость пористости образцов из TiC от различных технологических параметров представлена в табл. 2.10 для размера исходных частиц титана и углерода меньше 40 мкм. Максимальная пористость синтезированных образцов $P_K=59,3\%$ достигается при насыпной плотности исходной шихты $\rho_0=1950$ кг/м³. Подпрессовка шихты уменьшает как начальную, так и конечную пористость образца.

Таблица 2.10

Пористость образцов из TiC

ρ_0 , кг/м ³	$T_{отж}$, °C	ρ_0 , Па	P_0 , %	P_K , %
1950	600	1,3	48,0	59,3
2370	700	10^{-2}	36,5	55,1
2400	400	10^{-2}	36,0	54,7
2420	200	10^{-3}	35,4	54,1
2710	700	1,3	27,5	49,6
2690	700	10^5	28,1	52,0
3000	700	0,13	20,0	48,0

Рассмотрим теперь разработанную в ИСМАН технологию СВС–спекания *градиентных капиллярно–пористых материалов* для фильтрации жидкостей и газов.

Современные фильтры для тонкой очистки жидкостей и газов от дисперсных микропримесей имеют анизотропную структуру с градиентной пористостью. Они имеют поверхностный тонкопористый слой толщиной 1–100 мкм, называемый активным или селективным, и находящийся под активным слоем крупнопористый слой толщиной 100–1000 мкм, называемый подложкой. Активный слой является селективным барьером и служит для отделения микропримесей или разделения компонентов смеси, а подложка повышает механическую прочность фильтра. Анизотропная структура позволяет регенерировать фильтры с помощью обратного тока очищенной жидкости или газа.

Для обеспечения максимальной открытой, сквозной пористости (соответственно, минимальной закрытой пористости) синтез пористого материала осуществляется не методом послойного горения, а в режиме объемного теплового взрыва, когда исходная шихта внешним нагревом доводится до температуры самовоспламенения, а затем происходит самопроизвольное сгорание шихты в объеме. На рис. 2.11. представлен такой режим для системы Ti+C.

Исследования показали, что величина пор в синтезированных образцах из TiC зависит от размера частиц углерода в шихте Ti+C. В исследованиях использовался порошок титана марки ПТС с размером частиц 10–15 мкм. Углерод использовался в виде графита разной дисперсности. Порошки Ti+C смешивались в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 в течение 1 часа, затем сжигались в вакууме в режиме теплового взрыва. Для тонкодисперсного порошка графита с размером частиц 10–15 мкм величина пор полученных образцов составила 0,1–0,8 мкм, т.е. был получен материал, пригодный как селективный слой фильтров. В случае крупнодисперсного графита с размером частиц 220–250 мкм размер пор был 15,4–16,7 мкм, т.е. на 1–2 порядка больше, что позволяло использовать такой материал в качестве подложки.

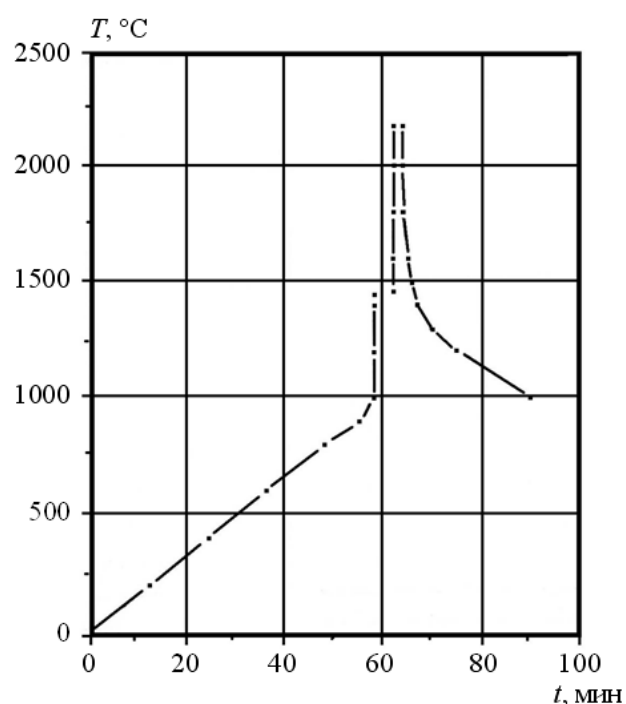


Рис 2.11. Изменение температуры шихты в режиме теплового взрыва для Ti+C

В соответствии с этими результатами для получения фильтров из TiC с анизотропной структурой (градиентной пористостью) в графитовой пресс-форме вначале наносится тонкодисперсный слой шихты из $Ti=10-15$ мкм и $C=10-15$ мкм, а затем на этот слой наносится крупнодисперсный слой из $Ti=10-15$ мкм и $C=220-250$ мкм. Графитовая пресс-форма с шихтовой заготовкой помещается в вакуумную печь и равномерно нагревается до температуры самовоспламенения шихты. При объемном горении примесные газы выделяются из шихты и фильтруются через разогретую шихту, расширяясь и раздвигая реагирующую жидкостную массу. Газы находят наименьшее сопротивление, двигаясь перпендикулярно к фильтрующей поверхности образца, образуя поры, которые выстраиваются в цепочки сквозной пористости с малым коэффициентом извилистости. В итоге при одинаковой пористости, величине пор и перепада давления СВС-фильтры имеют повышенную производительность и эффективность фильтрации, а также повышенную прочность по сравнению с аналогами, спеченными из керамических частиц. Если, например, СВС-фильтры используются для очистки питьевой воды, то возможно многократная регенерация фильтрэlementов, которая осуществляется обратным импульсным потоком очищенной воды или высокотемпературным отжигом.

Перейдем теперь к *невакуумным* технологиям СВС-спекания пористых материалов на открытом воздухе. В Томском научном центре СО РАН и Алтайском государственном техническом университете разработаны невакуумные технологии получения *крупногабаритных* СВС-фильтров на основе керамических и интерметаллидных соединений. Длина таких фильтров в виде трубы может достигать 2 метров, диаметр – 300 мм, а толщина стенок – 7 мм (возможен синтез фильтров и другой формы). Размер пор составляет 3–1000 мкм, открытая пористость от 20 до 70%. Здесь СВС-процесс осуществляется в относительно простом оборудовании: не в специально оборудованных реакторах, а в обычной оснастке при свободно засыпанной или виброуплотненной шихте без использования пресового оборудования, что практически снимает ограничения по размерам изделий.

Например, при синтезе изделий на основе интерметаллидов Ni_3Al и $NiAl$ в качестве исходных компонентов используются порошки никеля (77%), алюминия (18%) и добавок (5%). Эти порошки дозируются по весу и смешиваются. Смесь загружается в форму и уплотняется. Отформованная шихтовая заготовка нагревается до определенной температуры и поджигается. Синтезированное пористое изделие выпрессовывается из формы и подвергается механической обработке для доведения до требуемых размеров (если это необходимо).

Интересно отметить, что в АлтГТУ разработана невакуумная технология СВС-спекания пористых материалов на открытом воздухе с использованием про-

мышленных порошковых отходов и недефицитных оксидов в качестве основных материалов с незначительным добавлением стандартных металлических порошков. Основным компонентом является окалина горячейковки легированной стали Fe_3O_4 , используется также оксид хрома (IV) CrO_2 (отход производства магнитной ленты) и оксид хрома (III) Cr_2O_3 (отход производства синтетического каучука).

Перед приготовлением смесей для синтеза порошки исходных компонентов сушатся в вакуумном шкафу при температуре 80°C в течение 3–4 часов. Высушенная окалина размалывается на конусной инерционной дробилке и разделяется на ситах на четыре фракции: 1) менее 50; 2) 50–100; 3) 100–200; 4) 200 и более мкм.

Некоторые составы шихт и продуктов синтеза приведены в табл. 2.11.

Как уже отмечалось в п. 2.5, горение алюминотермитной системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Al}$ приводит к жидкофазному разделению продуктов горения и образованию литых продуктов Fe и Al_2O_3 . Введение оксида алюминия Al_2O_3 в состав алюминотермитной шихты уменьшает температуру ее горения и позволяет получать неразделенный пористый продукт, состоящий из оксидной матрицы с включениями частиц железа. Добавление порошков хрома и никеля в исходную смесь увеличивает однородность структуры пористого материала, его механическую прочность и стойкость к окислению. К увеличению механической прочности приводит также использование в составе исходной смеси порошков ферросилиция ФС–70, содержащего 70–75% масс. кремния, или оксида кремния SiO_2 .

Приведем более подробно разработанную в ИСМАН технологию производства методом СВС–спекания керамических *пористых плит* состава $\text{TiB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{VB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. Такие плиты с габаритами 300х200х15 мм или любыми другими предназначены для фильтрации газов в установках турбоабразивной обработки деталей. Пористость плит составляет не менее 58%, размер пор – не более 0,8 мм.

Состав исходных компонентов, % масс.:

– для плит на основе $\text{TiB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$:

TiO_2 –24,6; B_2O_3 –38,6; Al марки ПА–1–36,8;

– для плит на основе $\text{VB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$:

V_2O_5 –20,5; B_2O_3 –16,0; Al марки АСД–1–22,3; Al_2O_3 –41,2.

Компоненты взвешиваются в соответствии с указанным составом и смешиваются в течение 3–х часов в барабанах шаровых мельниц. Затем шихта смешивается вручную со связующим при соотношении: на 1 кг шихты 0,4 л связующего. В качестве связующего для состава на основе TiO_2 используется спирт этиловый, а для состава на основе V_2O_5 возможна замена спирта на бензин. Форма разборная металлическая футеруется графитом и заполняется формовочной смесью в

Таблица 2.11

Состав шихты и фазовый состав пористых материалов,
полученных методом СВС в Алтайском ГТУ

№№	Состав шихты		Фазовый состав продуктов синтеза
	Компоненты	Массовые %	
1	– окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Fe_3O_4 ; – оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (порошок); – алюминий АСД–1 (порошок).	46–50 40–44 8–10	– феррит $\alpha\text{-Fe}$; – оксидная матрица, содержащая оксиды алюминия: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\psi\text{-Al}_2\text{O}_3$; – остаточные оксиды железа.
2	– окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Fe_3O_4 ; – хром Пх–1 (порошок); – оксид хрома (IV) CrO_2 ; – алюминий АСД–1 (порошок).	61–64 15–16 10–12 8–14	– твердый раствор $\alpha\text{-Fe-Cr}$; – интерметаллическое соединение Cr_5Al_8 ; – оксиды алюминия: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\psi\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3	– окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Fe_3O_4 ; – оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (порошок); – ферросилиций ФС–1 (порошок); – алюминий АСД–1 (порошок).	42,5–43,0 40–41 0,5–2 13–17	– остаточные оксиды железа. – оксиды алюминия: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\psi\text{-Al}_2\text{O}_3$; – твердый раствор $\alpha\text{-Fe-Si}$;
4	– окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Fe_3O_4 ; – хром Пх–1 (порошок); – оксид хрома (IV) CrO_2 ; – никель ПНК–1 (порошок); – алюминий АСД–1 (порошок).	45–60 15–20 7–20 10–15 8–10	– твердый раствор $\alpha\text{-Fe-Cr-Ni}$; – интерметаллические соединения: Cr_5Al_8 , NiAl , Ni_3Al , NiAl_3 , Ni_2Al_3 .
5	– окалина стали 18Х2Н4МА (порошок) Fe_3O_4 ; – оксид кремния SiO_2 (порошок); – алюминий АСД–1 (порошок).	42–50 40–50 8–10	– твердый раствор кремния в железе; – остаточные оксиды железа; – оксиды кремния.

количестве 5 кг с помощью совка. Форма с формовочной смесью помещается в сушильный шкаф и сушится: 4 часа при комнатной температуре, 3 часа при 100°C , 3 часа при 200°C , 3 часа при 300°C . После сушки сформованная смесь – заготовка пористой плиты – освобождается от формы и помещается на графитовую подложку, которая, в свою очередь, помещается в металлический ящик с песком, установленный в вытяжном шкафу. К заготовке подводится иницирующая спираль

из нихромовой проволоки и производится инициирование горения. Горение длится 5–7 минут без видимых языков пламени и напоминает тление. Синтезированные плиты охлаждаются в течение 4–5 часов под вытяжным зонтом, проверяются на соответствие линейных размеров и отсутствие дефектов, и укладываются вертикально в деревянные ящики.

В ИСМАН изучены закономерности СВС *керамической и металлокерамической пены*, которые могут стать основой новой технологии высокопористых материалов, связанной с большим увеличением первоначального объема синтезируемого образца.

В волне горения можно выделить два основных процесса, непосредственно приводящих к увеличению объема образца: плавление легкоплавкого реагента и разложение газифицирующейся добавки. Показано, что для СВС пеноматериала необходимо выполнить следующие условия: а) образование в конечном продукте необходимого количества жидкой фазы; б) выделение примесного газа в тех же участках волны горения, где образуется жидкая фаза; в) высокая скорость горения. Этим условиям удовлетворяют СВС–системы, в которых в качестве легкоплавких реагентов используются порошки металлов Ti, Ni, Mo, Al и др., а в качестве газифицирующейся добавки – бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В частности, для СВС–системы $\text{Ti} + x\text{C} \rightarrow \text{TiC}_x$ содержание жидкой фазы в продукте горения, составляет 40–80% об. в зависимости от величины x , а для системы $\text{Ni} + \text{Al} + \text{Ti} + x\text{C} \rightarrow \text{NiAl} + \text{TiC}_x$ содержание расплава составляет 70–90% об. В таких системах горение цилиндрических образцов может сопровождаться увеличением длины l_0 , диаметра d_0 и объема V_0 образца, которое характеризуется соответственно величинами $\Delta l/l_0$, $\Delta d/d_0$ и $\varepsilon = \Delta V/V_0$. Конечная пористость синтезированного образца будет складываться из открытой и закрытой пористости: $\Pi_K = \Pi_{\text{откр}} + \Pi_{\text{закр}}$. Такие характеристики для некоторых СВС–систем представлены в табл. 2.12.

Таблица 2.12

Характеристики керамической и металлокерамической пены

СВС–система	Конечный продукт	Параметры			Пористость, %		
		$\Delta d/d_0$	$\Delta l/l_0$	ε	Π	$\Pi_{\text{откр}}$	$\Pi_{\text{закр}}$
Ti+0,6C	TiC _{0,6}	0	6	6	95	90	5
2Ti+C+2B	TiC+TiB ₂	0	6	6	95	90	5
Ti+C+Ni+Mo	TiC+NiMo	0	4	4	85	80	5
Ni+Al+Ti+0,6C	NiAl+TiC _{0,6}	0,5	5	6,5	90	10	80

При горении системы Ti+xC диаметр образца практически не изменяется, а длина увеличивается в 3–5 раз. Это связано с дискообразной формой образующихся пор. Наибольшее удлинение образца наблюдается в условиях невесомости

(микрогравитации), где конечный объем увеличивается в 10 раз, а пористость достигает 90–96%. Длина сгоревшего образца зависит от содержания в шихте газифицирующего агента. Наибольшее удлинение $\Delta l/l=6$ достигается при содержании буры в количестве 6% масс. При большем содержании образец разрушается из-за выделения большого количества газа. Аналогичные результаты получаются при горении системы Ti–C–B.

При горении системы Ni–Al–Ti–C доля жидкой фазы в продукте горения увеличивается до 80% об. Это приводит к формированию качественно иной структуры пористого материала. Поры принимают форму, близкую к сферической. Средний диаметр пор – 0,5–0,6 мм, а толщина перегородок – 0,2–0,3 мм. В ходе горения образец расширяется как в осевом, так и в радиальном направлениях. Длина увеличивается в 3–4 раза, а диаметр – на 40–50%. В отличие от рассмотренных выше высокопористых керамических материалов (TiC_x и $TiC-TiB_2$), металлокерамические высокопористые материалы NiAl–TiC содержит в основном *закрытые* поры, поэтому и могут называться *пеноматериалами*. При массовом соотношении NiAl и TiC 4:1 объем конечного продукта увеличивается до $\varepsilon=5$, а плотность уменьшается до $\rho_k=580-600$ кг/м³. Общая пористость достигает 90%, причем 80% составляет закрытая пористость, и только 10% – открытая. Низкая пористость и высокое содержание замкнутых пор придают металлокерамической пене свойство плавучести – образец не тонет в воде. Объем конечного продукта зависит от содержания в шихте газифицирующейся добавки. Наибольшее увеличение объема $\varepsilon=5$ достигается при содержании буры в количестве 1% масс. Проведение СВС в условиях невесомости увеличивает пористость и однородность пеноматериалов.

2.3.2. ТЕХНОЛОГИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Огнеупорные материалы и изделия предназначены для сооружения печей и других агрегатов, работающих при высоких температурах. Они должны обладать достаточной огнеупорностью, термостойкостью и механической прочностью. Огнеупорность – это способность огнеупорных материалов и изделий противостоять воздействию высоких температур, не теряя формы и не размягчаясь, т.е. не переходя в пластичное или жидкотекучее состояние. Термостойкость характеризует способность огнеупорного материала выдерживать, не разрушаясь, резкие колебания температур; оценивается числом теплосмен (нагрев до 1300⁰С – резкое охлаждение в воде 18⁰С) до разрушения.

Разработанная в ИСМАН технология СВС–спекания позволяет получать в простейших условиях, без применения специального оборудования, на воздухе огнеупорные материалы на основе оксидов в виде образцов и изделий различных форм, размеров и назначения. Выбор исходных материалов проводится, исходя из требований, предъявляемых как к огнеупорам (огнеупорность, термостойкость, прочность и т.д.), так и к особенностям осуществления процесса СВС (экзотермичность исходных составов, небольшие усадки и потери массы во время горения и т.д.). Получение огнеупорного изделия осуществляется путем приготовления исходной экзотермической смеси, состоящей, например, из хромата щелочноземельного металла (MgCrO_4 , CaCrO_4 , BaCrO_4) металла–восстановителя (Al , Mg) и огнеупорного оксида (MgO , Al_2O_3 , CaO , ZrO_2 , Cr_2O_3 и т.д.), формования смеси и инициирования горения в песчаных или графитовых формах на воздухе. Конечные продукты синтеза, т.е. полученные огнеупорные материалы, представляют собой смесь огнеупорных оксидов со шпинельной связкой (алюминаты, хромиты), образовавшихся во время горения. Таким путем получают огнеупорные кирпичи, плиты и другие виды простых изделий пористостью 30–40% и огнеупорностью до 1900⁰С.

Разработаны также огнеупорные СВС–материалы, состоящие из высокоогнеупорных простых оксидов (например, MgO или стабилизированный ZrO_2 с огнеупорностью выше 2500⁰С), из сложных композиций, включающих огнеупорный оксид и тугоплавкое бескислородное соединение ($\text{TiB}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{–ZrB}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ и др.).

С целью получения подвижной массы для формования изделий сложной формы, а также для варьирования свойствами конечных продуктов применяются технологические связки: вода, спирт, бензин, керосин, растворы полимеров и неорганических солей (фосфаты, сульфаты, хлориды и т.д.). Выбор связки определяет режимы сушки, характеристики формовки и конечных материалов (степень усадки, прочность, пористость), а также количество побочных газообразных продуктов, выделяемых при горении. Например, применение воды или водных растворов фосфатных связок для систем с содержанием оксидов хрома и бора нецелесообразно из–за вспучивания образцов и трудностей при сушке, когда усадка достигает 8–15%. В случае же применения спиртов образцы легко сушатся, сохраняя свои первоначальные объемы и размеры. Нужно отметить, что газовыделение в одних случаях может привести к ухудшению качества продукта или даже к его разрушению из–за большой пористости, а в других случаях обильное газовыделение во время сушки или горения может быть желательным, например, для получения пористых материалов. Последний прием был применен в описанной в предыдущем подразделе технологии СВС–спекания *пористых плит* из ком-

позиционных материалов $\text{TiB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{VB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ с открытой пористостью до 58%. Если наряду с большим количеством жидких связок использовать газифицирующиеся добавки нитратов, карбонатов и хлоридов, то удастся получить изделия пористостью до 85% и со значительной механической прочностью.

Одним из преимуществ СВС-технологии получения огнеупорных материалов является возможность нанесения *покрытий* на поверхность сложного профиля. Технология нанесения защитных огнеупорных СВС-покрытий заключается в приготовлении смеси порошков, ее увлажнения раствором связки, нанесения увлажненной массы на защищаемую поверхность, сушку и инициирование горения. На рис. 2.12. показана схема нанесения такого покрытия на воздушную фурму (медную трубу) доменной печи. Здесь увлажненная жидкоподвижная масса исходной СВС-смеси заполняет зазор между фурмой и кожухом. Размер зазора определяет толщину синтезируемого покрытия. Металлический кожух при горении исходной смеси сваривается с огнеупорным покрытием, образуя гладкую и ровную поверхность. С другой, внутренней, стороны покрытие частично сваривается с медной защищаемой поверхностью. Охлаждаемая вода, подаваемая во время горения внутрь медной трубы, предотвращает ее плавление. Разработано несколько композиционных составов для нанесения защитных огнеупорных покрытий.

Изложенные выше технологии СВС-огнеупоров основаны на использовании чистых реактивов. Они позволяют получать огнеупорные материалы и изделия, которые обладают хорошим качеством, но достаточно дороги. Для удешевления продукции и расширения сырьевой базы технологии СВС в ИСМАН были нача-

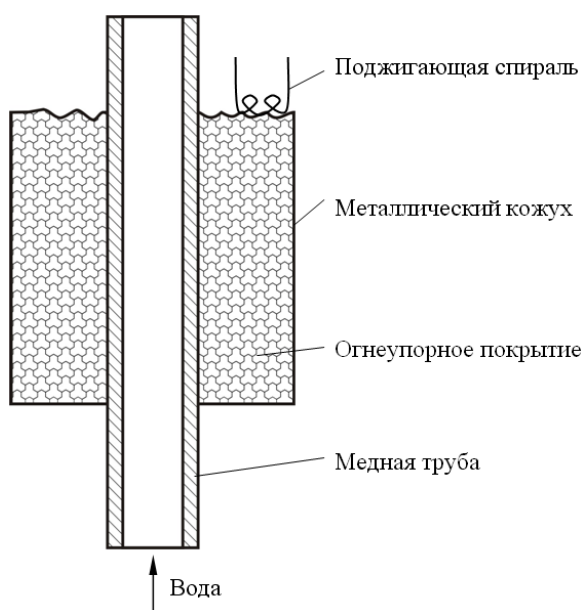


Рис. 2.12. Схема нанесения огнеупорного СВС-покрытия на фурму

(руд и промышленных отходов) в технологии СВС-огнеупоров. Применение природных и вторичных ресурсов (хромитовой руды, доломита, магнезита, отходов доменного и огнеупорного производства, окалины и т.п.) открывает перспективу получения недорогих огнеупорных материалов в больших количествах и их широкого применения в промышленности, где потребление различных огнеупоров составляет несколько миллионов тонн в год.

В Институте проблем горения Казахского национального универси-

тета им. Аль-Фароби разработана целая серия огнеупорных СВС-материалов марки "Фурнон", которые могут применяться как:

1. кладочные растворы (сварочный состав) для высокоогнеупорных и шамотных изделий;
2. огнеупорный бетон (набивная масса);
3. огнеупорная обмазка.

Несколько материалов основано на использовании хромитовой руды, в коммерческом концентрате которой содержится свыше 50% масс. Cr_2O_3 и менее 5% масс. SiO_2 (большое содержание фазы SiO_2 нежелательно, так как ухудшается огнеупорность материала). Такие СВС-огнеупоры по своим показателям превосходят штатные высокоогнеупоры.

В качестве примера приведем состав соответствующего кладочного СВС-раствора (% масс.):

- хромитовый концентрат – 52,0;
- железная окалина – 25,0;
- алюминиевый порошок (ПА-4) – 13,0;
- сернокислый магний ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 10,0.

Хромитовый концентрат является основным окислителем в реакции СВС. Железная окалина выполняет роль энергетической добавки, обеспечивающей надежное прохождение синтеза по всему объему материала. Алюминиевый порошок выполняет роль восстановителя. Сернокислый магний является связующим компонентом, придающим кладочному раствору необходимую пластичность, а в процессе естественной сушки до проведения СВС, обеспечивающим всей конструкции футеровки печи необходимую строительную прочность.

Кладочный СВС-раствор приготавливается по следующей технологии. Компоненты сушат при температуре 400°C в течение 2-х часов. Затем их измельчают в шаровой мельнице в течение 30 минут до фракции ≤ 100 мкм, причем остаток на сите 100 мкм не должен превышать 15%. В смеситель с принудительным перемешиванием в соответствии с рецептурой засыпается сернокислый магний и заливается водой до полного растворения при перемешивании. Затем засыпаются все остальные компоненты также в соответствии с рецептурой и перемешиваются до получения однородной пластичной массы консистенции густой сметаны в течение 40–60 минут. После этого кладочный раствор готов к употреблению в течение 3-х суток. Если он загустевает, то добавлением небольшого количества воды при перемешивании его приводят в работоспособное состояние.

Приготовленный кладочный СВС-раствор используется при кладке кирпичей в футеровке печи. Сложенная футеровка сначала сушится естественным образом. Затем начинается нагрев печи по стандартному режиму. При достижении

температуры 800–950⁰С происходит самовоспламенение и горение высушенного кладочного раствора с синтезом огнеупорного материала, который сваривает кирпичную кладку в монолит. Поскольку линейная скорость синтеза равна 2–3 мм/с, футеровка набирает необходимые параметры в течение 1–5 минут. Полученная футеровка имеет высокую термостойкость, шлакоустойчивость, теплоизоляционные свойства и удлинённый в 1,4–3 раза срок службы.

Подводя общий итог, можно заключить, что СВС–спекания позволяет исключить самую продолжительную и энергоемкую стадию получения огнеупоров – обжиг материала. Роль обжига в данном случае выполняет процесс синтеза – горение, что обеспечивает высокую производительность и эффективность процесса.

2.3.3. ГАЗОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Разработанная в ИСМАН газостатическая СВС–технология совмещает процесс синтеза с высокими (до 500 МПа) газовыми давлениями и проводится в СВС–газостатах оригинальной конструкции. Смесь твердых реагентов и наполнителей, спрессованная в виде конечного изделия или материала (шихтовая заготовка), в том числе и сложной формы, помещается в СВС–газостат, где создается высокое давление газа и инициируется горение шихтовой заготовки. Подбираются оптимальные условия сжигания, обеспечивающие минимальное искажение формы и изменение размеров. После остывания продукт горения готов к непосредственному использованию. Чаще всего в качестве среды газостатирования используется азот, который одновременно является и газообразным реагентом, поэтому продуктом СВС–газостатирования обычно является нитридная керамика, для синтеза которой СВС–газостатирование применяется наиболее эффективно. Реакция СВС протекает в режиме фильтрационного горения, подвод азота в зону реакции осуществляется из пор шихты и при необходимости из объема газостата. При этом синтез нитридной фазы продуктов горения сопровождается их спеканием, что позволяет сразу получать компактный материал. Керамические материалы и изделия получают здесь в *одну стадию*, прямым синтезом в волне горения, минуя стадию предварительного приготовления керамических порошков и стадии их последующего уплотнения и спекания до заданной формы и размеров. Замена многостадийного процесса традиционной керамической технологии на одностадийный процесс прямого синтеза керамических изделий и материалов является преимуществом технологии газостатического СВС–спекания.

Процесс образования химических соединений, а также формирование их структуры при получении керамики происходит при высоких температурах (до 3000⁰С) и давлениях реагирующего или инертного газа (до 500 МПа) с большими скоростями (за секунды, доли минуты). Такие условия синтеза являются экстремальными и определяют особенности процесса СВС–газостатирования, использование которых позволяет управлять формированием химического и фазового состава керамики и ее структурой. Для управления используются такие параметры технологического процесса как состав шихты, размер и форма исходной заготовки, давление газа и другие. Эти параметры определяют, в первую очередь, химический и фазовый состав многокомпонентных СВС–керамических материалов. Характерной особенностью СВС–процессов при высоком давлении азота является высокая глубина превращения в волне горения, слабая роль процессов догорания, подавление диссоциации нитридов. Но в задачи получения СВС–керамики при высоких давлениях газа входит не только синтез соединений, но также и формирование структуры материала или изделия, его геометрической формы. С этой целью используются такие явления, наблюдаемые при СВС–газостатировании, как:

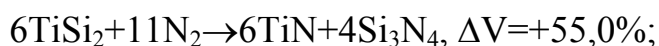
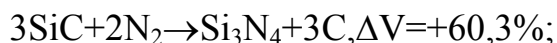
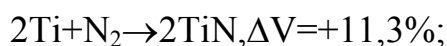
- положительный объемный эффект реакции;
- линейная и объемная усадка материала;
- способность некоторых тугоплавких соединений образовывать каркасные структуры;
- возможность дисперсионного упрочнения керамики и другие.

Основная технологическая проблема при СВС–газостатировании состоит в регулировании остаточной пористости, в уменьшении ее, что приводит к улучшению прочностных характеристик материала. Обычно СВС–керамика обладает достаточно большой остаточной пористостью (не менее 5–10%), что является ее недостатком. Уменьшение пористости возможно, но достаточно сложно. Сложность, например, заключается в том, что к процессу формирования материала или изделия при СВС–газостатировании предъявляются взаимоисключающие требования: необходимость высокой пористости исходных заготовок для обеспечения хорошей фильтрации газа–реагента и низкой пористости конечного материала и изделия при условии сохранения геометрической формы и размеров.

Положительный объемный эффект реакции, т.е. увеличение массы вещества за счет реакционного захвата азота, является одним из наиболее важных приемов формирования структуры и геометрической формы нитридной СВС–керамики. Такой эффект реакции приводит к уменьшению пористости образца. Наиболее полно этот эффект проявляется при синтезе керамики на основе нитрида бора, так как реакция образования BN обладает наибольшим положительным объемным эффектом:



Объемный эффект реакции азотирования образцов, спрессованных из порошкообразного бора, настолько велик, что в некоторых случаях может остановить процесс азотирования и привести к неполноте реагирования в связи со значительным уменьшением пористости образца и прекращением фильтрации реагирующего газа к фронту горения. Некоторые другие реакции азотирования также обладают большим положительным объемным эффектом:



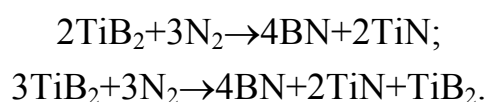
Явление положительного объемного эффекта этих реакций успешно использовано при синтезе компактных керамических материалов и изделий на основе BN, Si₃N₄, AlN и других.

Приведем разработанный в ИСМАН и реализованный в ОАО "Моторостроитель", г. Самара, технологический процесс производства методом СВС-газостатирования керамических втулок-изоляторов на основе нитрида бора. Исходными компонентами здесь являются порошок полиборида магния MgB_x с содержанием бора не менее 85% масс. и магния не более 10% масс., а также измельченный отход собственного производства – нитрид бора – как разбавитель. Полиборид магния и разбавитель с размером частиц не более 0,25 мм сушатся на противне при высоте слоя засыпки 2–3 см в сушильном шкафу 6–8 часов при температуре не выше 90⁰С. В соотношении 60% масс. полиборида магния на 40% масс. разбавителя высушенные компоненты засыпаются в барабан шаровой мельницы и смешиваются в течение 4–5 часов. Шихту после перемешивания гомогенизируют путем протиранья через сито №05 и развешивают по 290 г. Навеску засыпают в цилиндрическую пресс-форму на диаметр изделия 80 мм и прессуют до высоты 55–58 мм, давление прессования 2–6 МПа, время выдержки под давлением 45 сек. Спрессованные заготовки втулок в количестве 6 шт. загружаются в графитовый стакан и помещаются в СВС-реактор высокого давления. Сверху на заготовки подсыпается шихта, 10–20 г порошка титана для поджига, и подсоединяется иницирующая вольфрамовая спираль. Реактор герметизируется, заполня-

ется азотом до 100 МПа, включается подача воды в рубашку охлаждения реактора. Производится инициирование горения, ход горения контролируется по показаниям манометра на пульте. Давление газа в реакторе может подниматься до 150 МПа. Реактор охлаждается в течение 30 мин. После снижения давления газа в реакторе до 20–30 МПа газ сбрасывается, реакционный стакан с втулкой выгружается. Синтезированные заготовки втулок контролируются по внешнему виду (не допускаются трещины и сколы), по пористости (не более 30%) и по содержанию азота (не менее 44% масс.). Не прошедшие контроль заготовки направляются в отходы и утилизируются как нитрид бора: измельчаются в шаровой мельнице 5 часов до размера частиц менее 0,25 мм. Прошедшие контроль заготовки обтачиваются на токарном станке во втулки нужного размера (высота 55 мм, наружный диаметр 78 мм, внутренний диаметр 44 мм). Полученные керамические втулки на основе нитрида бора применяются в качестве электро- и теплоизоляторов в печах направленной кристаллизации лопаток газотурбинных двигателей и в другом термическом оборудовании, работающем в вакууме и в агрессивных газовых средах. Стойкость изоляторов СВС выше в 3 раза по сравнению с прототипом. Но для них не рекомендуются механические нагрузки более 100 МПа.

В приведенном технологическом процессе начальная пористость прессованной шихтовой заготовки составляет 55%. За счет положительного объемного эффекта реакции $2B+N_2 \rightarrow 2BN$ пористость снижается до уровня 30% в конечном изделии. При этом глубина превращения бора в нитрид бора близка к единице. Если же уменьшать конечную пористость за счет уменьшения начальной пористости, то это приводит к появлению в материале бора свободного до 10% масс.

Добавки в шихту из бора или смеси бора с нитридом бора, таких веществ как диборид титана TiB_2 , карбид кремния SiC и диоксид кремния SiO_2 могут привести к снижению пористости конечного материала до 5%. Исследование показало, что и в этих случаях уменьшение пористости происходит в основном за счет положительного объемного эффекта реакции $2B+N_2 \rightarrow 2BN$ в зоне быстрой реакции волны горения. Остаточная пористость после прохождения этой зоны является регулятором процессов, происходящих с добавками в зоне догорания. Например, в случае добавки TiB_2 наличие остаточной пористости приводит к полному или частичному взаимодействию TiB_2 с азотом в зоне догорания по реакциям:



В отсутствие остаточной пористости после прохождения зоны быстрой реакции добавка TiB_2 сохраняется целиком. Таким образом, из одной и той же исходной смеси компонентов, но при разной исходной пористости можно получить при СВС три разных материала:



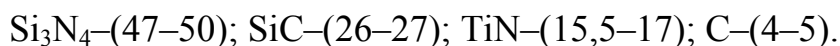
Использование положительного объемного эффекта реакции азотирования сыграло принципиальную роль для решения важной практической задачи – прямого синтеза деталей керамического двигателя сложной формы заданного размера на основе "черной керамики" состава $a\text{Si}_3\text{N}_4+b\text{SiC}+c\text{TiN}=d\text{C}$, где a, b, c, d – некоторые коэффициенты. Исходными компонентами здесь являются TiSi_2 и SiC . Реакция дисилицида титана с азотом обладает не только большим объемным, но и тепловым эффектом.



При повышенной температуре и давлении азота карбид кремния может *частично* переходить в нитрид также со значительным объемным и тепловым эффектом:



Не полностью прореагировавший SiC улучшает свойства керамики. Использование этих особенностей взаимодействия TiSi_2 и SiC с азотом в режиме СВС позволило получить изделия из "черной керамики" точно в размер и достичь следующих свойств: пористость 10–15%, предел прочности на изгиб 280–320 МПа. Уплотнение только за счет объемного эффекта реакции (без усадки) наблюдается при следующем составе "черной керамики" (% масс):



Линейная и объемная усадка реакционной массы в процессе горения – другой, не менее важный фактор в получении высокоплотных керамических изделий прямым синтезом. Усадка наблюдается при горении систем, содержащих легкоплавкие исходные компоненты или промежуточные продукты, и при правильном использовании дает возможность синтезировать материалы и изделия с низкой пористостью. При синтезе рассмотренной выше "черной керамики" усадка, наря-

ду с объемным эффектом реакции, может играть также значительную роль. Это явление особенно ярко выражено при горении смесей с повышенным содержанием TiSi_2 (55% масс.) при высоких давлениях азота (300 МПа). Зависимость линейной усадки образцов от содержания TiSi_2 и давления азота показана на рис. 2.13. Однако при $\text{TiSi}_2 > 55\%$ масс. горение переходит в нестационарный режим и сопровождается появлением дефектов на сгоревших образцах. В результате исследований найдена оптимальная область давления азота и содержания TiSi_2 , позволявшая использовать явление усадки (до 15%) для уменьшения пористости и улучшения свойств "черной керамики" до значений: пористость $\leq 2,5\%$; предел прочности на изгиб 570–640 МПа. Состав такой керамики (% масс.): Si_3N_4 –(33–40); SiC –(28–32); TiN –(28–31); C –(0).

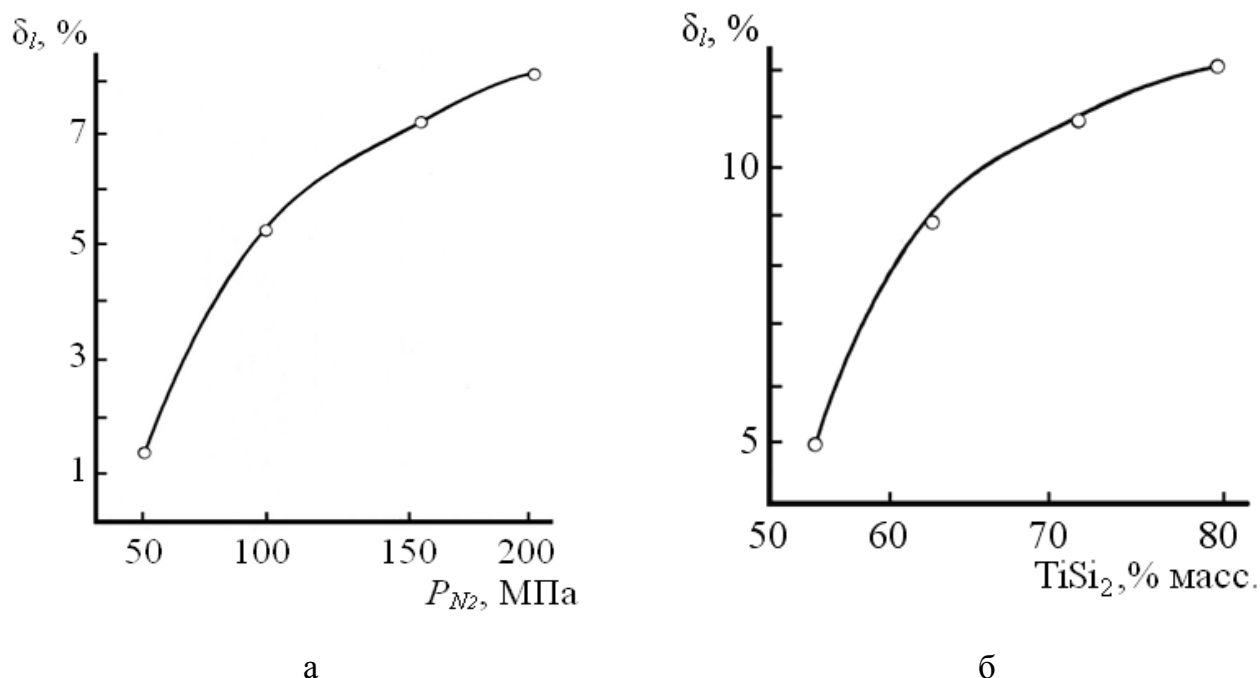
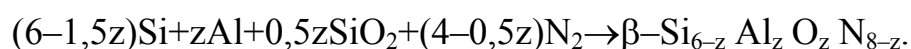


Рис 2.13. Зависимость линейной усадки «борной керамики» от давления азота (а) и содержания TiSi_2 (б)

В особенности полно эффект объемной усадки проявляется при синтезе в режиме СВС *сиалоновой керамики*, исходная смесь для которой содержит значительное количество легкоплавких оксидов:



Эта реакция реализуется при давлении азота 150 МПа. Наличие легкоплавких оксидов приводит к образованию жидких фаз в волне горения, усадке и уменьшению пористости образцов. За энерговыделение в волне горения ответственны две

реакции: 1) экзотермическое взаимодействие с газообразным азотом горючей составляющей (Al+Si), содержание которой в шихте играет определяющую роль; 2) твердофазная экзотермическая реакция $\text{Al} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}$, в связи с которой важно содержание в шихте и смеси (Al+SiO₂). При изменении состава исходной смеси объемная усадка возрастает практически пропорционально содержанию горючей составляющей. К увеличению объемной усадки в процессе фильтрационного горения приводит также увеличение содержания в исходной смеси оксидных соединений. За счет этих факторов при давлениях азота до 300 МПа удастся получить сиалоновый СВС-материал с пористостью $\geq 15\%$.

Дальнейшего уменьшения пористости сиалоновой керамики удастся достичь при введении в состав исходных компонентов разбавителей (β -сиалон, SiC, TiB₂ и др.) и регуляторов спекания – нитрида бора или элементарного бора, который взаимодействует с азотом с образованием нитрида. При этом обеспечивается также формирование более однородной структуры материала. Количественно объемная усадка определяется отношением объема исходной заготовки к объему сгоревшего образца V_0/V_K . Показано, что это отношение увеличивается примерно с 1,00 до 1,15 в интервале давлений азота от 30 до 100 МПа, а затем остается практически неизменным. При давлении 100 МПа для исходного состава, % масс.: Al=11,75; Si=23,5; SiO₂=11,75; B=6,0 и SiC=47,0 получен СВС-материал состава 55% Si₄Al₂O₂N₆–35% SiC–10% BN с пористостью $\leq 10\%$. Суммарное содержание свободных углерода, кремния и алюминия в конечном продукте составляет менее 0,5% масс. Это свидетельствует о том, что азотирование алюминия, кремния исходного и кремния вторичного, полученного по реакции алюминия с диоксидом кремния, происходит до того, как пористость образца в волне горения уменьшается до 20–30% и теряется его газопроницаемость. Отсутствие свободного углерода говорит о том, что взаимодействие карбида кремния с азотом в данном случае не происходит. Однако при изменении условий СВС можно добиться протекания реакции карбида кремния с азотом.

Как известно, одним из способов повышения прочности керамики является *дисперсионное упрочнение* за счет создания напряжений на микроуровне. Введение в керамику на основе нитрида кремния и карбида кремния, имеющих коэффициент термического расширения (КТР) соответственно $\alpha = 2,75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, мелких частиц нитрида титана с более высоким КТР $\alpha = 29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ создает в керамике поле структурных напряжений, приводящих к образованию системы микротрещин, препятствующих развитию магистральной трещины. На рис. 2.14. представлены зависимости механических свойств "черной керамики" состава Si₃N₄–SiC–TiN от содержания нитрида титана.

Видна тенденция к росту прочности на изгиб σ_u , твердости по Виккерсу HV и коэффициента трещиностойкости K_{Ic} с увеличением содержания TiN в керамике. Использование дисперсионного упрочнения частицами TiN позволило достичь следующие максимальные значения свойств "черной керамики": $\rho=3400 \text{ кг/м}^3$; $P<1\%$; $\sigma_u=650 \text{ МПа}$; $E=300 \text{ ГПа}$; $HRA=93,5\%$; $HV=20 \text{ ГПа}$; $K_{Ic}=6,0 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$.

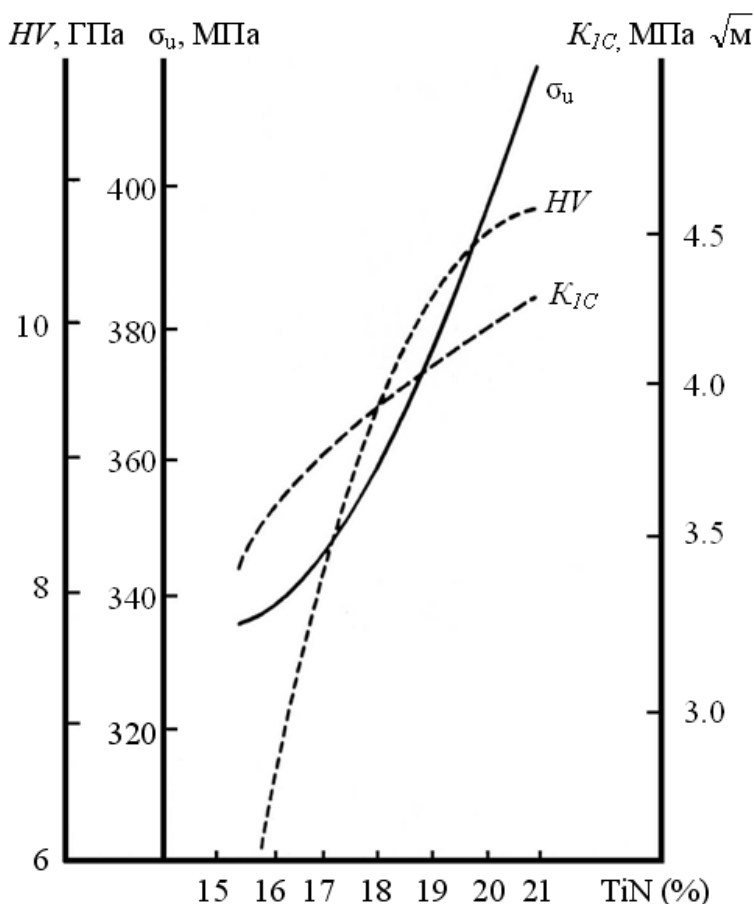


Рис. 2.14. Зависимость механических свойств «черной керамики» от содержания нитрида титана.

Известно, что керамические порошки плохо спекаются, поэтому для них используются добавки – некоторые оксиды (MgO , U_2O_3 и т.п.), способствующие спеканию. Однако при высокой температуре добавки расплавляются, и это приводит к понижению прочности спеченной керамики. "Черная керамика", полученная методом СВС–газостатирования, свободна от этих недостатков и способна сохранять свои характеристики вплоть до 1400°C в атмосфере воздуха, в то время, как прочность реакционноспеченных нитридокремниевых материалов при нагреве выше 1200°C , как правило, начинает снижаться.

Следует отметить, что СВС–керамика одного и того же состава может быть синтезирована из различных исходных смесей, т.е. из различных наборов реагентов. Это создает широкие возможности для регулирования свойств получаемой

СВС–керамики. Ярким примером здесь может служить явление образования *каркасных структур* в процессе горения. Покажем это на системе $\text{TiB}_2\text{--BN}$, синтез которой возможен по двум вариантам:

а) горение бора в газообразном азоте с добавлением диборида титана



б) горение в аргоне титана с бором с добавлением нитрида бора



В обоих случаях конечным продуктом является композиция BN--TiB_2 , но она обладает различной структурой (рис. 2.15).

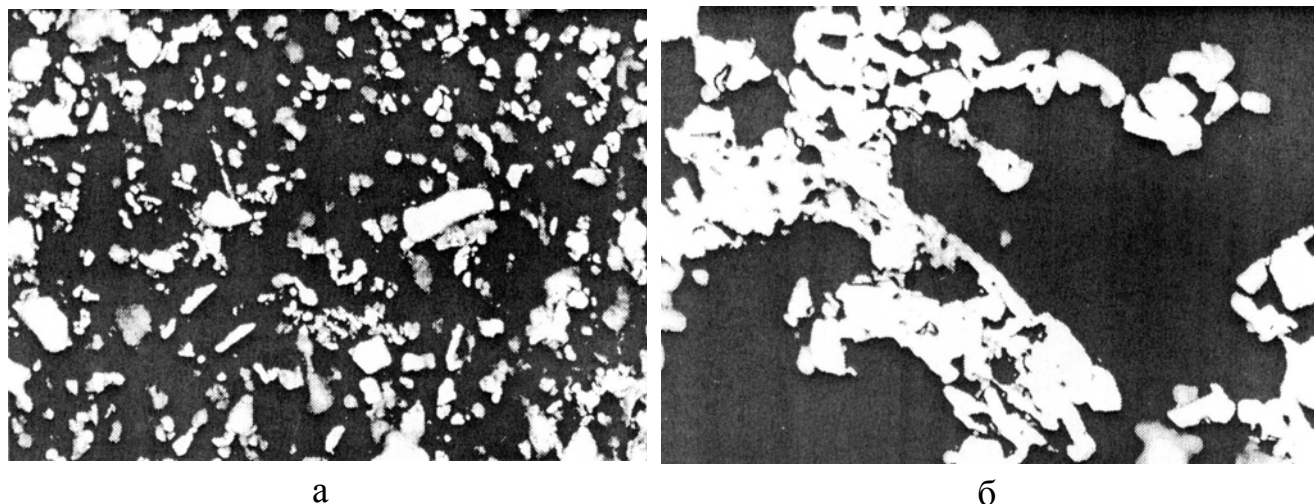


Рис. 2.15. Микроструктура композиции 70% Ti – 30% BN , получаемой при горении в азоте (а) и в аргоне (б)

Из рисунка видно, что в случае проведения реакции в газообразном азоте формируется матрица из BN с отдельными частицами TiB_2 . Материал является хорошим диэлектриком, так как обладает высоким удельным сопротивлением $\rho = 8 \cdot 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ на уровне BN ($\rho = 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). При протекании СВС в инертном аргоне образуется ярко выраженная каркасная структура из мостиков TiB_2 с очень низким удельным сопротивлением $\rho = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ на уровне проводящей фазы TiB_2 ($\rho = 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$).

2.4. СИЛОВОЕ СВС–КОМПАКТИРОВАНИЕ

Силовое СВС–компактирование относится к технологическому типу ТТ–3.

Это тип технологии, в котором не успевшие остыть горячие пористые продукты СВС уплотняются внешними силовыми воздействиями (прессованием, экструзией, прокаткой, обработкой взрывом). Цель – получение беспористых материалов и изделий заданной формы, используя пластические свойства продукта горения при высоких температурах. Силовое СВС–компактирование получило наибольшее развитие для изготовления изделий из твердых сплавов: режущих пластин, фильер, штампов, валков, Электродов для наплавки и электроискрового легирования, мишеней для магнетронного и катодного распыления и т.д. Особенно перспективно силовое СВС–компактирование для заполнения рынка изделий из новых безвольфрамовых твердых сплавов.

Большинство разработок в области силового СВС–компактирования выполнено в ИСМАН.

Для получения твердых сплавов используются порошки металлов (Ti, Cr, Ni, Mo, Si и др.) и неметаллов (C, B и др.). Иногда используются порошки сталей и тугоплавких соединений (TiN, AlN, NbC). Исходная смесь–шихта составляется таким образом, чтобы СВС–процесс осуществлялся за счет сильноэзотермической реакции, например, $Ti+C \rightarrow TiC$ или $Ti+2B \rightarrow TiB_2$, а остальные компоненты играли роль связующих и легирующих добавок. Поскольку образование твердых сплавов при силовом СВС–компактировании протекает в экстремальных условиях синтеза ($T=2000–3000^\circ C$, $t=0,5–15$ с), их фазовый состав и структура практически не имеют аналогов среди известных промышленных твердых сплавов, получаемых при спекании порошков тугоплавких соединений и металлической связки. Поэтому новые безвольфрамовые твердые сплавы, синтезируемые при СВС–компактировании, получили название СТИМ–синтетические твердые инструментальные материалы. Их основу составляют карбиды, бориды, нитриды, карбонитриды и другие соединения тугоплавких металлов (Ti, Zr, Nb, Ta и других). В зависимости от поставленных задач в ИСМАН были разработаны несколько марок сплавов СТИМ, отличающихся друг от друга составом, механическими свойствами и поведением в различных условиях эксплуатации.

Высокотвердые сплавы марок СТИМ–1Б/3 состава $(TiC–TiB_2)+Cu$, СТИМ–3Б состава $(TiC–Cr_3C_2)+Ni$ и СТИМ–5 состава $(TiC–TiN)+(Ni–Mo)$ имеют твердость от 91,5 до 93,5 HRA и применяются для изготовления режущих пластин с высокой режущей способностью. Высокопрочные сплавы марок СТИМ–2 состава $TiC+Ni$ и СТИМ–2А состава $TiC+(Ni–Mo)$ имеют прочность на изгиб от 1000 до 1800

МПа и применяются для изготовления бронепластин и штампового инструмента. Сплав СТИМ–3В состава ($\text{TiC}-\text{CrC}_2$) – сталь обладает высокой окалинотойкостью, а сплав СТИМ–4 состава $\text{TiB}-\text{Ti}$ обладает высокой стойкостью к тепловому удару, поэтому эти сплавы применяются для изготовления инструмента для горячей обработки давлением.

Наряду с однородными твердыми сплавами группы СТИМ в технологии силового СВС–компактирования освоено изготовление функционально–градиентных материалов (ФГМ), т.е. материалов с переменным по объему составом, марки СИГМА. Получены твердосплавные градиентные пластины состава $\text{TiC}-\text{Ni}$ двух типов: с симметричным и асимметричным распределением связующего Ni (СИГМА–1 и СИГМА–2). При сохранении высокой твердости они отличаются значительно большей ударной вязкостью.

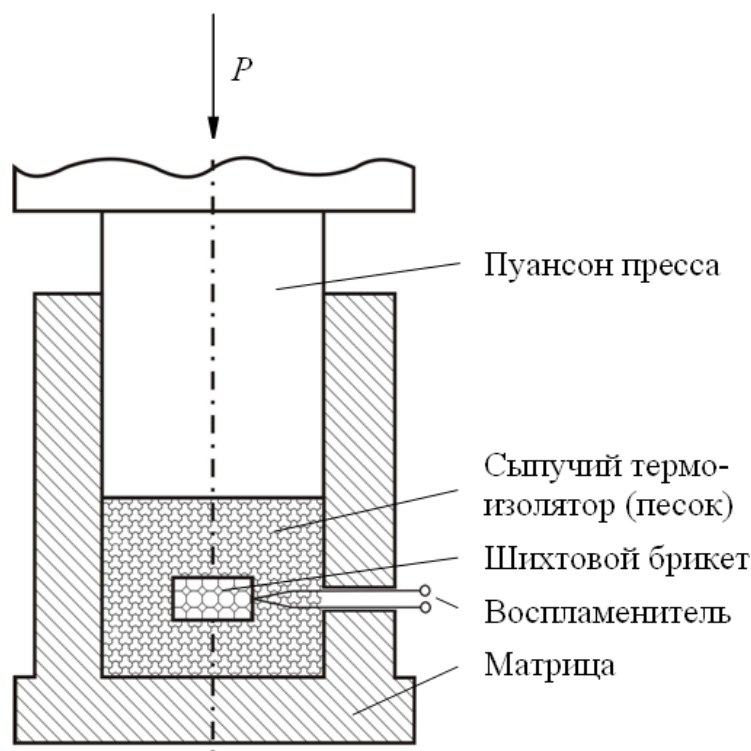
Кроме твердосплавных материалов и изделий технология ТТ–3 успешно используется для производства в одну стадию мишеней для напыления покрытий, для создания и использования жаростойких конструкционных материалов на основе TaC, HfC, высокотемпературных нагревателей из MoSi_2 и т.д.

Если процесс получения твердосплавных изделий методами порошковой металлургии является многостадийным и длительным: синтез тугоплавких соединений, формование, спекание, то в технологии СВС–компактирования он является одностадийным и быстрым, так как здесь синтез тугоплавких компонентов твердых сплавов и уплотнение горячих продуктов синтеза до беспористого состояния совмещены в одной технологической стадии. Это позволяет не только синтезировать новые твердые сплавы, но и значительно увеличить производительность по сравнению с промышленными способами спекания и горячего прессования. Экономический анализ показывает, что СВС–компактирование наиболее эффективно для получения крупногабаритных и уникальных изделий. Причина в том, что габариты и масса получаемых изделий при силовом СВС–компактировании не имеют принципиального значения, так как здесь нет необходимости использования внешних нагревательных устройств, что резко упрощает и удешевляет применяемое оборудование, а высокие скорости и температуры химического взаимодействия обуславливают быстрый и равномерный нагрев даже больших масс материала.

2.4.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СВС–ПРЕССОВАНИЯ

2.4.1.1. СХЕМА СВС–ПРЕССОВАНИЯ

СВС–прессование является наиболее разработанным способом в силовом СВС–компактировании. Схема проведения процесса СВС–прессования представлена на рис. 2.16.



Для осуществления СВС–прессования используются следующие операции. Из порошков металлов и неметаллов приготавливается многокомпонентная реакционная шихта СВС. Предварительно в отдельной пресс–форме прессуется шихтовой брикет (шихтовая заготовка). Брикет помещается в реакционную пресс–форму в инертную порошковую среду сыпучего теплоизолятора, в качестве которого чаще всего используется речной песок. Песок хорошо отводит выделяющиеся при горении газы и равномерно передает давление на прессуемый брикет. Пропусканием электрического тока через воспламенитель инициируется горение шихтового брикета. Время прохождения волны горения по шихтовой заготовке определяет время синтеза (реакции) $t_R = 0,5 - 15 \text{ с}$. По окончании горения через определенное время задержки прессования (1–5 с), необходимое для отвода примесных газов, начинается приложение давления прессования (компактирования)

P_k и выдержка прессуемого образца под этим давлением. Время выдержки определяет время компактирования $t_k=3-120$ с. Спрессованное изделие извлекается из пресс-формы и охлаждается. Весь процесс СВС-прессования, включая сборку и разборку пресс-формы, протекает за 2–3 минуты.

Отметим, что представленная на рис. 2.16 схема СВС-прессования применяется для получения малогабаритных плоских твердосплавных заготовок, масса которых не превышает 1 кг, отношение толщины к диаметру (длине) D меньше $1/4$, а габаритный размер $D < 100$ мм. Наличие теплоизолятора обязательно для малогабаритных заготовок, которые имеют малое время остывания t_0 продуктов СВС после окончания горения. Без теплоизоляции такие заготовки остывают за счет теплоотвода в стальную пресс-форму быстрее, чем происходит процесс уплотнения продуктов СВС за счет компактирования, т.е. $t_0 < t_k$. В результате остаточная пористость продуктов СВС остается высокой, и беспористое состояние твердосплавной заготовки не достигается.

Для достижения компактного беспористого состояния необходимо выполнение условия

$$t_k \leq t_0.$$

Наличие оболочки сыпучего теплоизолятора, в которую помещается шихтовая заготовка, значительно увеличивает время остывания продуктов СВС и приводит к выполнению условия достижения компактного беспористого состояния. Газопроницаемость теплоизолирующей оболочки также важна, она позволяет отводить выделяющиеся при СВС газы и способствует достижению беспористого состояния. Достоинством рассматриваемой схемы является простота проведения процесса СВС-прессования, недостатком – трудность сохранения формы, заданной исходной шихтовой заготовке. Последнее объясняется тем, что в данной схеме теплоизолирующая оболочка из сыпучего материала деформируется при прессовании совместно с целевым продуктом и искажает его первоначальную форму.

В случае крупногабаритных заготовок с массой много больше 1 кг время остывания продуктов СВС является большим. Здесь нет необходимости использовать сыпучий теплоизолятор вокруг шихтовой заготовки, что позволяет получать компактные твердосплавные заготовки заданной формы, требующие меньшей механической обработки в размер.

Обе схемы процесса СВС-прессования (для малогабаритных и крупногабаритных изделий) разработаны в ИСМАН.

2.4.1.2. УПЛОТНЕНИЕ СИНТЕЗИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА

Для определения оптимальных условий получения плотного СВС–продукта рассмотрим более подробно характерные времена основных стадий процесса СВС–прессования: синтеза t_R , компактирования и остывания t_0 . Эти времена зависят от состава и геометрических размеров шихтовой заготовки, а также от свойств и размеров теплоизолирующей сыпучей оболочки.

Стадия подготовки образца для высокотемпературной обработки давлением определяется временем синтеза конечного продукта

$$t_R = \frac{D}{U},$$

где D – размер образца, U – линейная скорость горения.

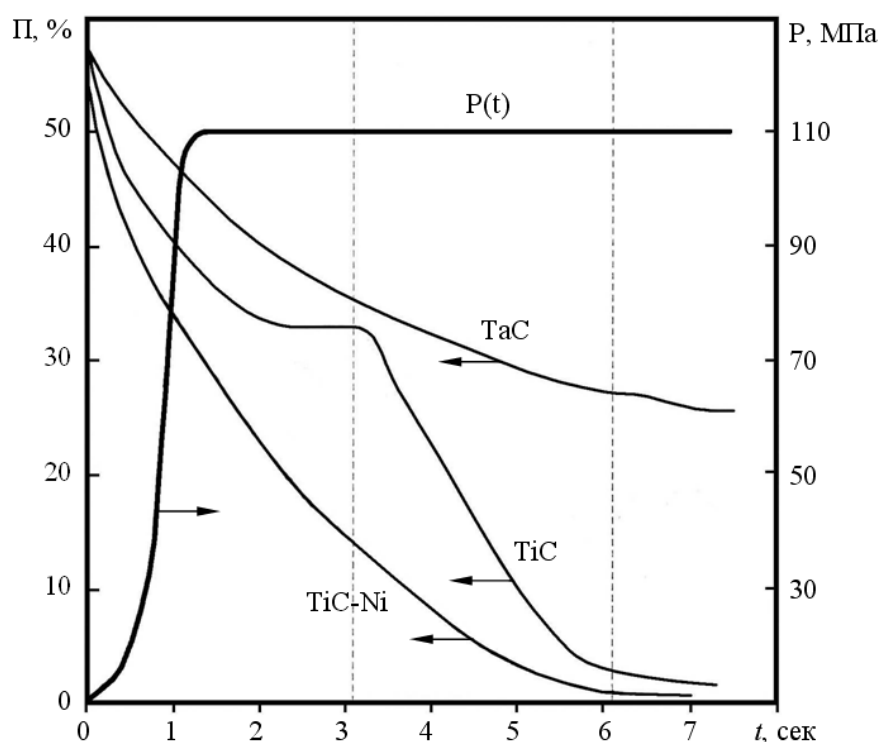


Рис 2.17. Изменение пористости продуктов СВС (указаны у кривых) и давления в процессе СВС.

Стадии уплотнения: I – быстрой усадки; II – медленного немоного уплотнения; III – монотонного уплотнения

Далее следует стадия силового уплотнения горячих пористых продуктов СВС. Развитие процесса уплотнения во времени графически представлено на рис. 2.17 для разных продуктов СВС. Этот процесс, в свою очередь, можно разбить на три стадии: быстрой усадки, медленного немоного уплотнения и монотон-

ного уплотнения. В зависимости от состава и свойств продуктов СВС отдельные стадии уплотнения могут отсутствовать.

У системы Та–С температура горения ниже температуры плавления исходных реагентов и продукта реакции ТаС. Здесь все компоненты смеси в ходе и после СВС являются твердыми. При приложении компактирующего давления плотность материала растет монотонно с увеличением времени выдержки под давлением, этот рост происходит наиболее медленно по сравнению с другими продуктами СВС, остаточная пористость компактируемого материала остается большой.

У системы Zr–С температура горения выше температуры плавления одного из реагентов (Zr), но ниже, чем у продукта реакции ZrС. В волне горения компонент Zr расплавляется, что увеличивает скорость уплотнения материала. Но, после окончания горения продукт представляет собой пористый материал из твердых зерен ZrС, что приводит к появлению, немонотонного участка с малой скоростью уплотнения на кривой уплотнения. Остаточная пористость материала значительно меньше, чем в случае системы Та–С, но еще достаточно велика.

Система Ti–С–Ni содержит легкоплавкий компонент Ni, который хорошо смачивает продукт синтеза TiС. Здесь температура горения выше температуры плавления Ni, но ниже температуры плавления TiС. После завершения СВС продукт представляет собой пористую горячую массу, состоящую из твердых зерен TiС и жидкого никеля. При хорошей смачиваемости уплотнение такого продукта происходит с наибольшей скоростью, участок немонотонного уплотнения с малой скоростью менее выражен, остаточная пористость может отсутствовать.

Такие закономерности уплотнения продуктов горения при СВС–прессовании были изучены в СамГТУ и объяснены следующим образом.

Пористая шихтовая заготовка с пористостью Π_0 имеет определенный объем V_0 , плотность ρ_0 , молярный объем и плотность реагентов V_R и ρ_R соответственно, относительную плотность $\rho_0^{\text{отн.}} = \rho_0/\rho_R$. Можно принять, что при ее горении, которое протекает при незначительном давлении подпрессовки и при заметном внутреннем давлении примесных газов, размеры и объем шихтовой заготовки сохраняются. Тогда относительная плотность и пористость заготовки после окончания СВС будут определяться изменением объема конденсированной фазы вследствие химической реакции СВС:

$$\rho_{\text{СВС}}^{\text{отн.}} = \frac{\rho_{\text{СВС}}}{\rho_P} = \rho_0^{\text{отн.}} \frac{\rho_R}{\rho_P} = \rho_0^{\text{отн.}} \frac{V_P}{V_R};$$

$$\Pi_{\text{СВС}} = \Pi_0 \frac{V_P}{V_R} = \Pi_0 \frac{\rho_R}{\rho_P},$$

где V_P и ρ_P молярный объем и плотность продуктов. Как уже отмечалось, абсолютное большинство реакций СВС имеют отрицательный объемный эффект: $V_R > V_P$, поэтому после СВС относительная плотность образца будет меньше, а его пористость $P_{СВС}$ – больше, чем исходной шихтовой заготовки.

В общем случае после окончания СВС при температуре горения и деформирования синтезированный материал состоит из частиц твердой тугоплавкой фазы, расплава легкоплавких компонентов и пор. Относительная плотность твердой фазы $\rho_{тв}^{отн}$ в пористом твердожидком теле определяется по зависимости

$$\rho_{тв}^{отн} = \rho_{тв}^{отн} (1 - m_L),$$

где m_L – объемная доля жидкой фазы в конденсированном (твердом и жидком) продукте СВС. Твердая фаза в дисперсном состоянии, т.е. в виде частиц, может находиться в пространственно устойчивом состоянии, т.е. в виде пористого каркаса из контактирующих частиц, если ее относительная плотность не меньше насыпной плотности твердой фазы $\rho_n^{отн} = 0,53$.

В табл. 2.13 приведены данные расчета параметров физического состояния продуктов синтеза системы Ti–C–Ni с различным содержанием никеля при температуре горения T_z .

Таблица 2.13.

Параметры физического состояния продуктов синтеза системы Ti–C–Ni			
Система, % масс. Ni	T_z, K	m_L при T_z	$\rho_{тв}^{отн}$ при T_z
TiC–20Ni	2670	0,297	0,351
TiC–28Ni	2510	0,382	0,309
TiC–35Ni	2350	0,443	0,278

Как видно из таблицы, при температуре горения начальная относительная плотность твердой фазы $\rho_{тв}^{отн}$ меньше насыпной плотности $\rho_n^{отн} = 0,53$. Это означает, что сразу после СВС частицы твердой фазы не связаны друг с другом, образуя пористый каркас, а находятся по отдельности во взвешенном состоянии в пористой жидкой среде. В этом состоит принципиальное отличие начальных условий по плотности при СВС–прессовании от начальных условий при прессовании инертных порошков, когда их формирование начинается из состояния насыпной плотности $\rho_n^{отн}$ или плотности утряски $\rho_{утр}^{отн} > \rho_n^{отн}$ и кривая уплотнения получается монотонной.

Соответственно различным будет и, характер уплотнения продуктов СВС и инертных порошков.

Как было показано выше, для процесса уплотнения твердожидких продуктов СВС характерны две особенности:

- высокая начальная скорость уплотнения при малых нагрузках;
- немонотонный характер кривых уплотнения.

При взвешенном начальном состоянии твердых частиц продукта СВС сопротивление деформации горячего пористого твердожидкого продукта пренебрежимо мало, и скорость уплотнения полностью определяется реологическими свойствами теплоизолирующей сыпучей оболочки и давлением фильтрующихся примесных газов. Поэтому происходит быстрое уплотнение материала при незначительном давлении прессования. Такое уплотнение составляет первую стадию уплотнения – стадию быстрой усадки или стадию скольжения и укладки твердых частиц в пористый каркас.

После уплотнения до насыпной плотности твердой фазы и формирования пористого каркаса из связанных твердых частиц наступает вторая стадия уплотнения – стадия вязкого течения частиц твердой фазы в пористом каркасе, деформирования этого пористого каркаса. Деформирование продуктов синтеза происходит при гомологических температурах не менее $0,8 T_{пл}$, при которых пластическое сопротивление мало, и основную роль играет вязкое сопротивление материала твердой фазы. Исследование показывает, что вязкое течение карбида титана описывается нелинейным законом с показателем нелинейности течения $n=3$. Материалы с показателем $n>1$ называются тиксотропными, и для них начальная скорость уплотнения равна или близка к нулю. Поэтому на второй стадии медленного немонотонного уплотнения – отмечается резкое уменьшение темпа уплотнения с появлением горизонтального плато на кривой уплотнения (рис. 2.17), когда, несмотря на увеличение давления прессования, плотность и размеры заготовки остаются практически неизменными. В соответствии с закономерностями течения тиксотропных сред за начальным горизонтальным плато следует участок монотонного уплотнения – третья стадия уплотнения.

В зависимости от состава и свойств продуктов СВС какой-либо вид физического состояния и механизма деформирования может отсутствовать. У системы Та–С с твердофазным горением и незначительным газовыделением жидкая фаза не образуется. Здесь пористый каркас из твердых частиц формируется уже на стадии горения при незначительном уплотнении. В этом случае кривая уплотнения будет монотонной и пологой. Чем больше жидкой фазы образуется при горении, тем меньшую долю составляет твердая фаза, и тем при большем уплотнении образуется пористый каркас из связанных твердых частиц. Поэтому здесь уплотне-

ние происходит намного быстрее уже на стадии быстрой усадки, где кривая уплотнения будет крутой. При большом количестве жидкой фазы полное уплотнение может произойти на стадии быстрой усадки, до образования пористого каркаса твердых частиц. Для этого достаточно, чтобы объемная доля жидкой фазы составляла не менее $m_L = 1 - \rho_n^{omn}$. В этом случае кривая уплотнения будет ступенчатой: за участком быстрой усадки будет сразу следовать горизонтальный участок беспористого состояния.

В итоге исследований закономерностей уплотнения материала при СВС-прессовании был сделан вывод, что компактный беспористый твердый сплав образуется только в присутствии жидкой фазы при условии хорошей смачивающей способности ее конечных продуктов горения.

Рассмотрим согласно выполненному в ИСМАН анализу характерные времена СВС-компактирования.

Если уплотнение пористого материала контролируется процессом вязкого течения твердой фазы, *то время компактирования* t_K материала при прессовании от начальной плотности ρ_0 до конечной плотности ρ_K можно представить в виде

$$t_K = \frac{4\eta}{3P} \int_{\rho_0}^{\rho_K} \frac{\rho^3 d\rho}{1-\rho},$$

где η – вязкость твердой фазы;

P – давление прессования.

Анализ приведенной формулы показывает, что время компактирования тем больше, чем больше вязкость твердой фазы η и толщина пористого образца h , и чем меньше давление прессования P .

За *время остывания* образца t_0 следует принять время, в течение которого в конечном продукте существует жидкая фаза. Это время рассчитывают из решения известной задачи об охлаждении и кристаллизации плоского слоя вещества, помещенного в пористую среду. Время остывания тем больше, чем больше толщина слоя h и чем меньше его теплопроводность и тепловые потоки из него в среду.

Обычно время синтеза твердосплавного материала t_R значительно меньше времени компактирования t_K и остывания t_0 , поэтому деформация образца зависит от давления прессования и скорости охлаждения. На рис. 2.18 представлены рассчитанные зависимости времен компактирования и остывания от толщины шихтовой заготовки при давлении прессования $P=100$ МПа.

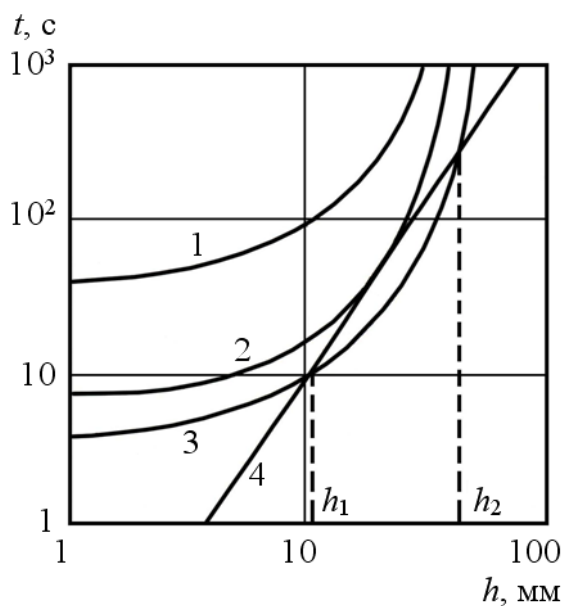


Рис 2.18. Зависимость времени компактирования (кривые 1–3) и остывания (прямая 4) от толщины шихтовой заготовки при различной вязкости синтезированного материала: 1 – $\eta = 10^{10}$ Пз, 2 – 10^9 Пз; 3 – 10^8 Пз

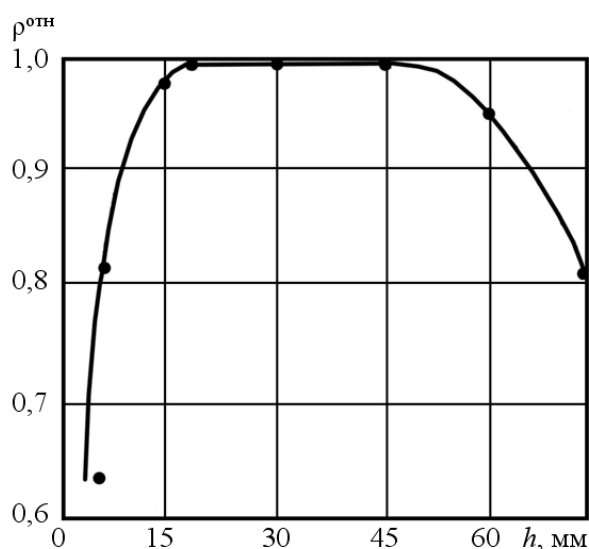


Рис 2.19. Зависимость относительной плотности СВС–прессованной керамики TiC–TiB₂ от толщины шихтовой заготовки

Видно, что при высокой вязкости материала ($\eta=10^{10}$ Пз) кривая прессования не пересекается с прямой остывания. Это указывает на то, что при любом геометрическом размере образца такой СВС–продукт остывает быстрее, чем достигается компактное беспористое состояние. При $\eta=10^9$ Пз кривая прессования и прямая остывания касаются в одной точке. Толщину шихтовой заготовки, при которой выполняется условие $t_k=t_0$ и достигается компактное беспористое состояние, называют критической толщиной. Дальнейшее уменьшение вязкости приводит к появлению целого диапазона геометрических размеров, удовлетворяющих условию получения плотного беспористого твердого сплава. При $\eta=10^8$ Пз критические значения толщины шихтовой заготовки составляют соответственно 10 и 50 мм.

На рис. 2.19 представлена экспериментальная зависимость относительной плотности керамики TiC–TiB₂=80–20% масс, от толщины шихтовой заготовки. Видно, что при $15 < h < 45$ мм остаточная пористость керамики меньше 1%. При $h < 15$ мм и $h > 45$ мм пористость возрастает, т.е. керамический материал остывает быстрее, чем осуществляется компактирование.

Рассмотрим влияние жидкой фазы на характерные времена СВС–компактирования на примере двух типов систем: Ti–C–В и Ti–В. В первом случае в конечном продукте жидкая фаза образуется в результате плавления эвтектики, состоящей из тугоплавких соединений TiC и TiB₂, а во втором случае металличе-

ской связки (титана). Принципиальное различие этих систем заключается в том, что эвтектика состоит из компонентов, участвующих в экзотермической химической реакции. Напротив, металлическая связка в такой реакции не участвует, т.е. является тепловым разбавителем. Поэтому с ростом содержания жидкой фазы время существования расплавленной эвтектики увеличивается, а металлической связки уменьшается. По аналогии "критической" будем называть долю жидкой фазы, при которой выполняется условие $t_K=t_0$.

На рис. 2.20,а представлены зависимости характерных времен: синтеза t_R , компактирования t_K и остывания t_0 от состава конечного продукта (керамики TiC–TiB₂) для системы Ti–C–B. Видно, что условие $t_K=t_0$ выполняется при содержании TiB₂ от $m_1/20$ до $m_2 \approx 80\%$ масс. Это связано с тем, что неостывший продукт СВС содержит наибольшее количество жидкой фазы. Сопоставление расчетных данных (кривая на рис. 2.20, б) с экспериментальными результатами (точки на рисунке) определения относительной плотности конечного продукта показывает их хорошее соответствие. Видно, что при содержании TiB₂ от 20 до 60% масс, остаточная пористость керамики меньше 1%.

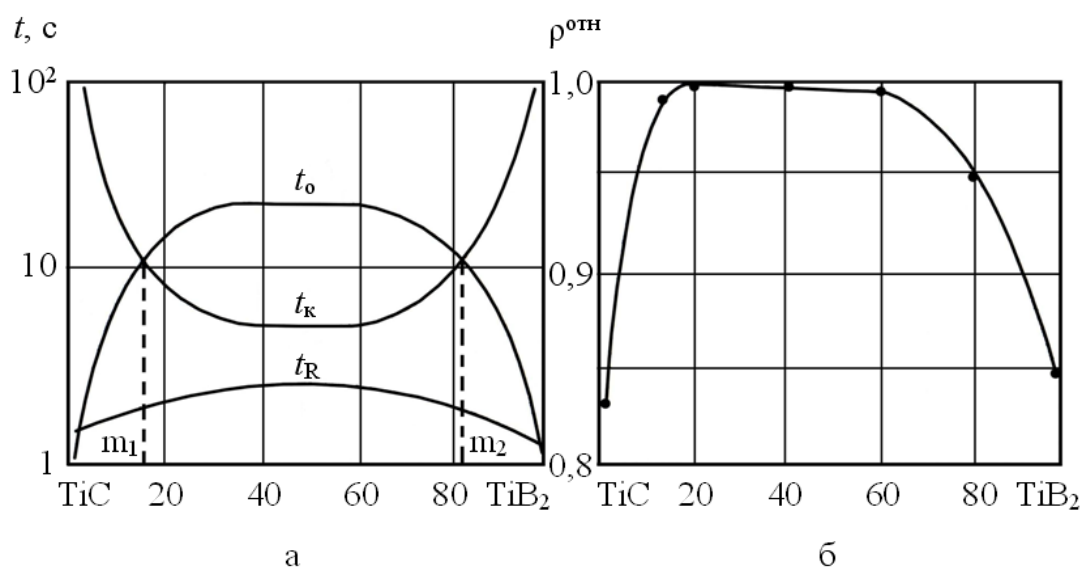


Рис 2.20. Зависимость характерных времен (а) и относительной плотности (б) от состава керамики TiC–TiB₂

На рис. 2.21 приведены аналогичные результаты для системы Ti–B, конечным продуктом СВС для которой является твердый сплав TiB–Ti, т.е. здесь непро–реагировавшая часть титана в количестве $m\%$, масс, служит металлической связкой для зерен тугоплавкого соединения TiB. Видно, что условие $t_K=t_0$ выполняется, как и в рассмотренном выше случае, при определенном соотношении компонентов. С увеличением металлической связки сначала увеличивается доля

жидкой фазы в горячем продукте СВС, затем из-за падения температуры продукта доля расплава уменьшается, а вязкость продуктов горения увеличивается, что приводит к резкому увеличению времени компактирования t_k и уменьшению времени охлаждения t_0 . Критические значения доли жидкой фазы при прессовании твердого сплава m_1 и m_2 составляют около 10 и 45% масс.

Таким образом, для получения беспористого материала при силовом СВС-компактировании необходимо, чтобы в продуктах горения в достаточном количестве присутствовала жидкая фаза, хорошо смачивающая тугоплавкие зерна и обладающая большим временем существования.

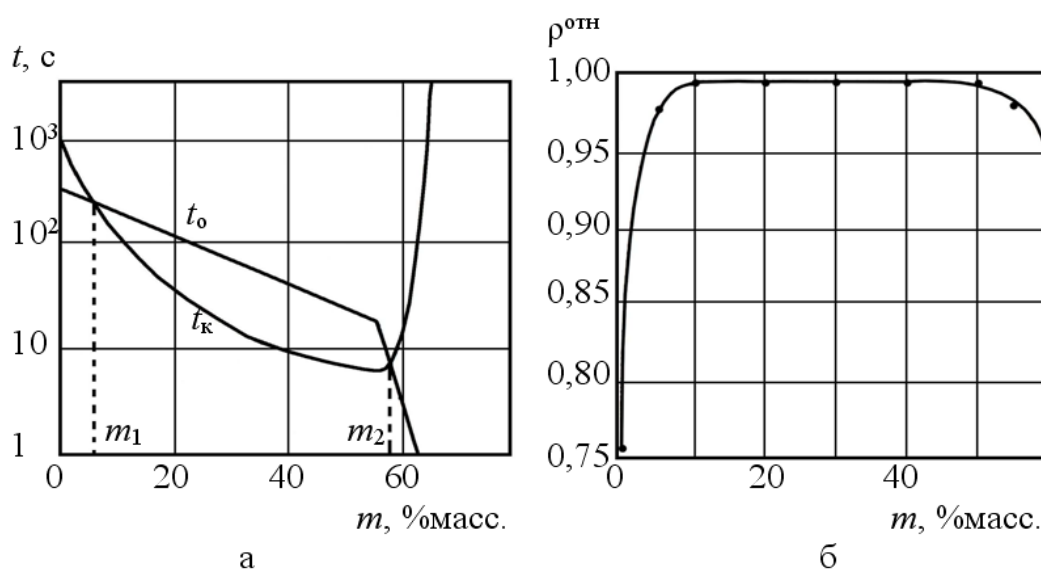


Рис. 2.21. Зависимость характерных времен (а) и относительной плотности (б) от содержания металлической связки в твердом сплаве TiB-Ti

2.4.1.3. ТЕПЛООБМЕН ПРИ СВС-ПРЕССОВАНИИ

В СамГТУ применительно к процессу СВС-прессования исследована нестационарная задача о теплообмене между горячей плоской шихтовой заготовкой, сыпучей оболочкой и пуансоном (матрицей). Для решения тепловой задачи использован численный метод конечных элементов (МКЭ) с использованием ЭВМ. Типичная картина распределения температуры по длине заготовки на момент окончания горения представлена на рис. 2.22. Здесь рассмотрен случай синтеза сплава TiC-20% Ni в виде квадратной заготовки со стороной $l=78$ мм и высотой 14 мм, зажиганием с левой боковой грани $x=0$. Характер изменения температур на горизонтальной поверхности контакта заготовки с сыпучей оболочкой T_k и в центре заготовки по высоте T_y показывает, что в слое заготовки формируется не-

однородное температурное поле. Эта неоднородность обусловлена двумя факторами. Во-первых, наличием поверхностей контактного теплообмена горизонтальных опорных и вертикальных торцевых плоскостей. Эти поверхности являются стыками тепла и вблизи них формируются "холодные" зоны с высоким градиентом температуры, как можно видеть на рис. 2.22 вблизи торцевых поверхностей $x=0$ и $x=l$. Наиболее быстро охлаждаются вершины, ребра и грани заготовки. (Эффективным приемом уменьшения температурной неоднородности является выполнение на ребрах шихтовой заготовки плоских или круглых фасок. В заготовках с фасками снижается скорость охлаждения ребер и неоднородность температурного поля). Во-вторых, при нагреве заготовки движущимся со скоростью U фронтом горения время охлаждения локального объема заготовки с координатой x зависит от его удаления от плоскости зажигания:

$$t_{\text{охл}} = \frac{l-x}{U}, 0 \leq x \leq l.$$

По мере удаления от плоскости зажигания $x=0$ и увеличения координаты x время охлаждения уменьшается, а температура заготовки увеличивается, что можно также видеть на рис. 2.22.

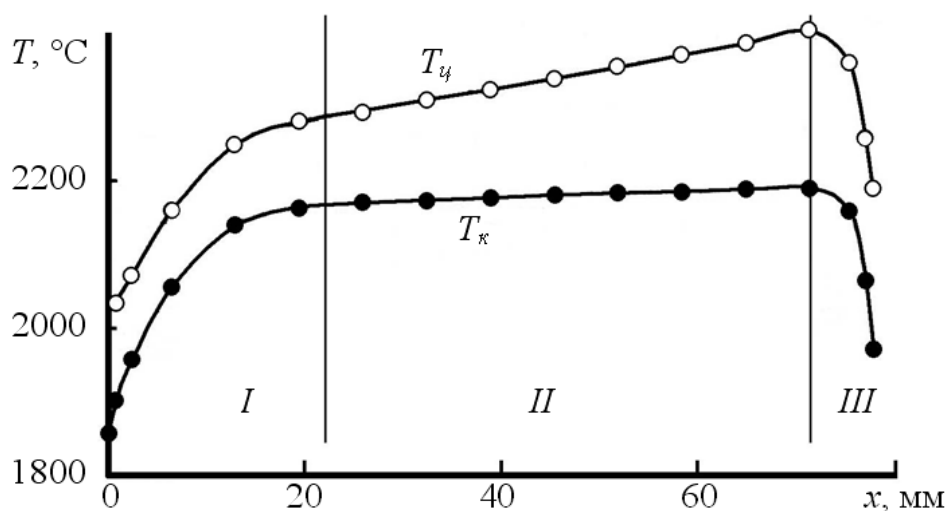


Рис 2.22. Изменение температуры контактной поверхности T_k и центра $T_{ц}$ по длине заготовки

В итоге после полного сгорания слоя заготовки в нем формируются три характерные температурные зоны (I, II и III на рис. 2.22). Вблизи плоскости зажигания находится зона I, для которой характерно наибольшее время охлаждения, и она является самой "холодной". При удалении от плоскости зажигания уменьша-

ется действие этой границы как стока тепла и формируется центральная зона II, для которой характерна стационарность температуры контактной поверхности T_k : в пределах этой зоны $T_k \approx \text{const}$. В этой зоне происходит выравнивание температуры по объему заготовки за счет охлаждения центральных объемов и реализуется режим внутреннего охлаждения. Здесь температурные градиенты малы, распределение температуры в заготовке можно считать однородным, а тепловой режим – изотермическим. Вблизи конечной торцевой поверхности $x=l$ формируется зона III, для которой характерно резкое уменьшение температур T_k и при приближении к торцевой границе контактного теплообмена, на которой закончилось горение.

Из анализа температурного режима продуктов СВС следует важный вывод: в широком интервале варьирования технологических параметров минимальная температура в различных точках заготовки выше эвтектической температуры системы TiC–Ni, и продукты синтеза находятся в твердожидком состоянии. Например, в случае сплава TiC–20%Ni минимальная температура заготовки не опускается ниже 1700°C, что выше 1280°C – эвтектической температуры для этого сплава.

В сыпучей оболочке имеют место высокие температурные градиенты и локализация высокотемпературной области в пределах узкой зоны контакта оболочки с заготовкой. Размеры зоны начала температурного разупрочнения песка не превышают 2–3 мм и можно считать, что весь объем песчаной оболочки сохраняет начальную комнатную температуру.

2.4.1.4. ВЛИЯНИЕ СЫПУЧЕЙ ОБОЛОЧКИ

В СамГТУ на основе решения методом конечных элементов краевой задачи совместного пластического деформирования продуктов синтеза и сыпучей оболочки разработана математическая модель процесса СВС–прессования круглых (в плане) плоских заготовок. Проведено исследование закономерностей деформирования продуктов синтеза системы TiC–C–Ni при СВС–прессовании в песчаной оболочке. Показано, что наличие и деформирование сыпучей оболочки значительно влияет на закономерности уплотнения и формообразования синтезированной заготовки.

При СВС–прессовании происходит скольжение оболочки относительно заготовки и внутренней поверхности пресс–формы. Температура горения, как правило, выше температуры плавления песка, и при контакте с горячими продуктами СВС он расплавляется. Расплав песка служит смазкой, и трение на границе заготовка–оболочка можно не учитывать. Поэтому рассматривается только внешнее

трение сыпучей оболочки о внутреннюю поверхность пресс-формы, где во время прессования сохраняется начальная комнатная температура.

Материалы заготовки и оболочки обладают различными реологическими свойствами: сыпучая оболочка, например, песок, является упрочняющимся жесткопластическим телом, а продукты СВС – пористым нелинейно-вязким телом. Такое различие реологических свойств при совместном деформировании заготовки и оболочки приводит к тому, что даже при изотермическом прессовании, несмотря на допущение об однородности поля температур и реологических свойств, деформирование заготовки является неоднородным и приводит к искажению ее формы. Если сопротивление деформации продуктов синтеза меньше, чем сопротивление деформации материала оболочки, то высота боковой поверхности $h_{\text{бок}}$ больше высоты центра $h_{\text{ц}}$ заготовки, и опорные горизонтальные поверхности заготовки являются вогнутыми. Плотность материала заготовки уменьшается при приближении к боковой поверхности. Именно этот вариант характерен для реального процесса СВС-прессования (рис. 2.23). Если сопротивление деформации продуктов синтеза больше, чем сопротивление деформации материала оболочки, то $h_{\text{ц}} > h_{\text{бок}}$, и опорные поверхности заготовки являются выпуклыми.

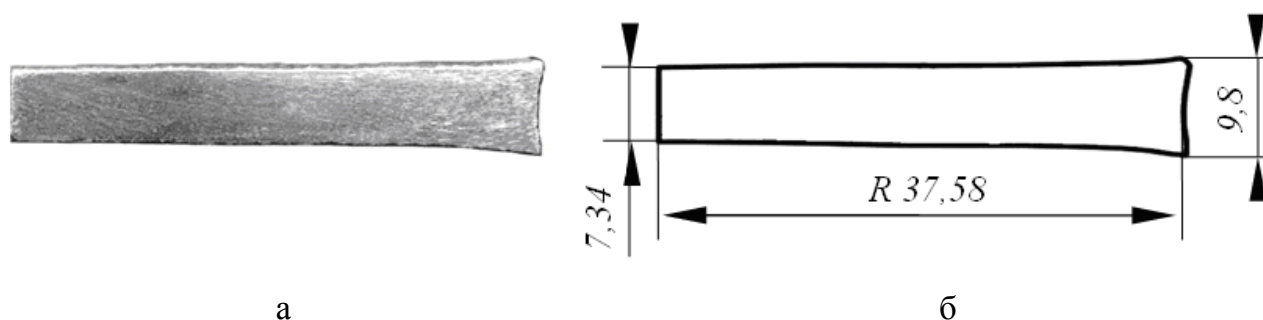


Рис. 2.23. Сечение СВС-прессованной заготовки из сплава TiC–20%Ni.

а – эксперимент, б – расчет

В спрессованной сыпучей оболочки образуются две зоны, отличающихся уровнем плотности и деформирующих напряжений: центральная зона над и под заготовкой, и кольцевая зона, расположенная вокруг заготовки. При прессовании реальных продуктов синтеза, имеющих меньшее сопротивление деформации по сравнению с песком, кольцевая зона уплотняется в большей степени, чем центральная зона. Высокоплотная кольцевая зона препятствует уплотнению центральной зоны оболочки и находящейся в ней заготовки. Соответственно, чем больше радиальные размеры кольцевой зоны, тем меньше степень деформации и уплотнения центральной зоны и находящейся в ней оболочки. Именно в этом, а не

в температурном режиме, как это принято считать, заключается причина низкой плотности малогабаритных заготовок.

На деформирование кольцевой зоны оболочки расходуется до 60% общего усилия пресса. Если учесть, что около 15% составляют затраты на преодоление внешнего трения материала оболочки о стенки пресс-формы, то на уплотнение собственно продуктов синтеза остается всего 25% мощности пресса. Для повышения эффективности использования пресса и увеличения плотности заготовки необходимо снизить жесткость кольцевой зоны оболочки. Это можно сделать, если в качестве материала кольцевой зоны использовать не песок, а, например, шамотную крошку, которая имеет по сравнению с песком более низкую насыпную плотность и меньшее сопротивление деформации. Поэтому продукты синтеза в шамотной оболочке уплотняются в большей степени, чем в песчаной оболочке. Для экономии более дорогого, чем песок, шамотного материала, можно использовать неоднородную оболочку: центральную зону заполнить песком, а кольцевую – шамотной крошкой.

Радиальные размеры оболочки определяют величину давления прессования и естественна ориентация на использование малогабаритных пресс-форм. Однако объемы оболочки вблизи боковых поверхностей с внешним трением о стенки пресс-формы характеризуются сильной неоднородностью напряженно-деформированного состояния. Поэтому при чрезмерном уменьшении радиальных размеров оболочки часть заготовки попадает в зону влияния внешнего трения и происходит сильное искривление горизонтальных опорных поверхностей заготовки.

Рассмотрим теперь влияние высоты оболочки. Начальная высота оболочки h_{06} определяет ресурс ее сжимаемости. С увеличением h_{06} повышается ресурс сжимаемости кольцевой зоны и величина осадки заготовки. В итоге плотность спрессованной заготовки увеличивается. Для получения высокоплотных продуктов СВС ресурс сжимаемости оболочки должен быть больше необходимой осадки заготовки. Обычно пористость СВС составляет примерно 50%, поэтому для полного уплотнения заготовки после синтеза необходима усадка, составляющая примерно 50% от первоначальной толщины заготовки. Оказалось, что в зависимости от величины h_{06} плотность заготовки изменяется экстремально (рис. 2.24). Максимальная плотность заготовки обеспечивается при начальной высоте оболочки $h_{06}=45\text{--}55$ мм. При этом толщина заготовки TiC–20%Ni изменяется от начального значения 14 мм до конечного значения 7 мм, т.е. осадка заготовки составляет 7 мм. При дальнейшем увеличении начальной высоты оболочки из-за внешнего трения порошкового материала оболочки о стенку пресс-формы давление прессо-

вания уменьшается от верхней к донной части пресс-формы, где находится заготовка, и плотность заготовки снижается.

Итак, оптимальная высота сыпучей оболочки должна выбираться из условия обеспечения максимальной плотности синтезируемой заготовки, а оптимальные радиальные размеры – из условия минимального искажения формы заготовки.

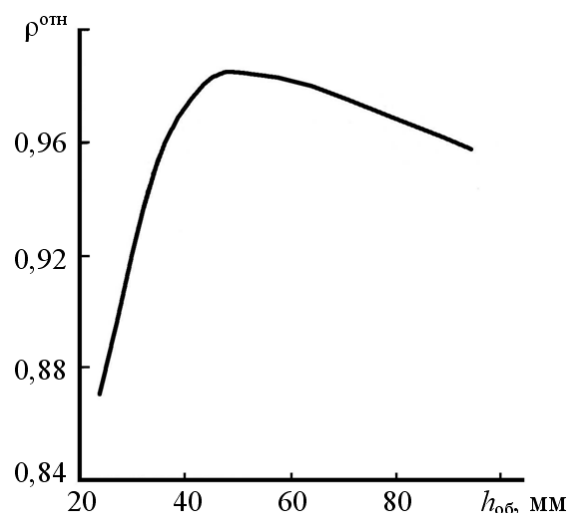


Рис. 2.24. Влияние высоты кольцевой зоны оболочки на относительную плотность заготовки

2.4.2. ТЕХНОЛОГИЯ СВС–ПРЕССОВАНИЯ

Технология начинается с выбора и подготовки исходного сырья, его характеристик, которые оказывают важное влияние на качество конечного материала, получаемого при СВС–прессовании. К основным показателям, характеризующим исходные материалы, относятся: дисперсность, содержание примесей (в особенности примесей, склонных к газификации в процессе горения), форма частиц, загрязнение примесями адсорбированными, механическими и растворенными.

Изучение влияния дисперсности исходного порошка титана на размер карбидных зерен в компактированных продуктах синтеза системы $TiC+C$ показало, что с увеличением дисперсности титана от 2–20 мкм до 100–160 мкм средний размер карбидных зерен увеличивается от 2–3 до 20 мкм. Таким образом, исходные порошки компонентов СВС–смеси должны быть достаточно мелкими.

Смешивание является одним из важных этапов приготовления шихты для синтеза. Оно должно обеспечить необходимую степень гомогенности (однородности) смеси исходных порошков и не должно сопровождаться загрязнением смеси примесями. Сухое и мокрое смешивание шихты для синтеза сплава СТИМ–3Б/3 проводилось в шаровой мельнице с соотношением массы шихты к массе шаров 1:3. Однородность шихты контролировалась химическим анализом проб, которые постоянно брались из разных участков смеси во время смешивания. Сухое смешивание проводилось в воздушной среде или в вакууме, мокрое в среде спирта. Исследование показало, что мокрое смешивание имеет как преимущество – получение высокой однородности шихты за короткое время смешивания, так и

недостаток – трудность удаления остатков жидкости и вступление ее в реакции гидролиза. В результате мокрое смешивание приводит к существенному повышению содержания примесей, которые газифицируются в процессе горения и приводят к наибольшей пористости компактированного материала (1,0–1,3%) по сравнению с сухим смешиванием в воздухе (0,4–0,6%) и в вакууме (0,3–0,4%). Чем выше пористость, тем хуже механические свойства твердого сплава. Поэтому в технологии СВС–прессования рекомендуется смешивание проводить сухим способом в вакууме или на воздухе.

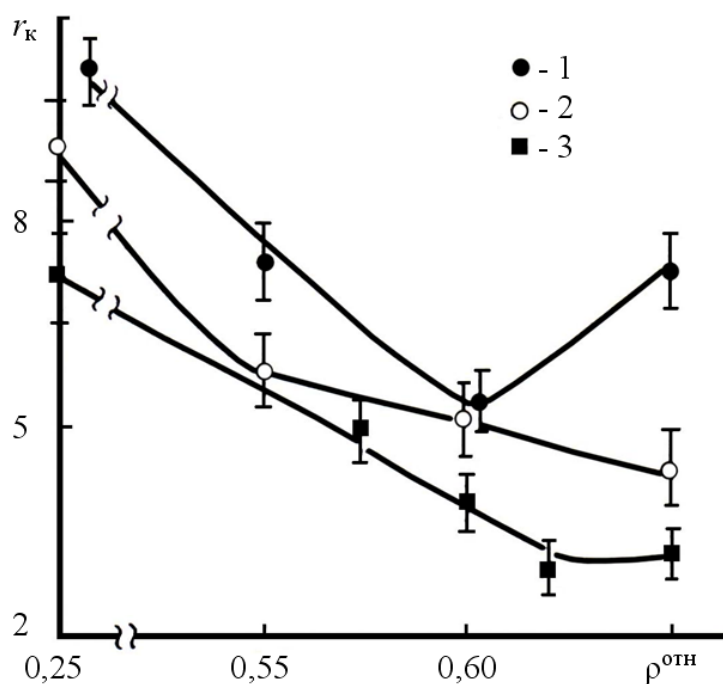


Рис. 2.25. Зависимость среднего размера зерна карбидной фазы r_k в компактированном материале в зависимости от относительной плотности материала $\rho^{\text{отн}}$:
1 – Ti+C; 2 – Ti+C+20%Ni; 3 – Ti+C+Cr+10%Ni

Из приготовленной смеси исходных порошков прессуется шихтовый брикет или шихтовая заготовка. Ее относительная плотность оказывает заметное влияние на размер зерна карбидной фазы компактированного материала (см. рис. 2.25). Как видно из рисунка, эта зависимость носит экстремальный характер, и размер зерна становится минимальным при определенном (оптимальном) значении относительной плотности находящемся в интервале от 0,60 до 0,65. В соответствии с этим подбирается и давление прессования шихтовой заготовки, чтобы обеспечить оптимальное значение её относительной плотности.

Далее последовательность операций в технологии СВС–прессования строится в соответствии с временной диаграммой СВС–прессования (рис. 2.26).

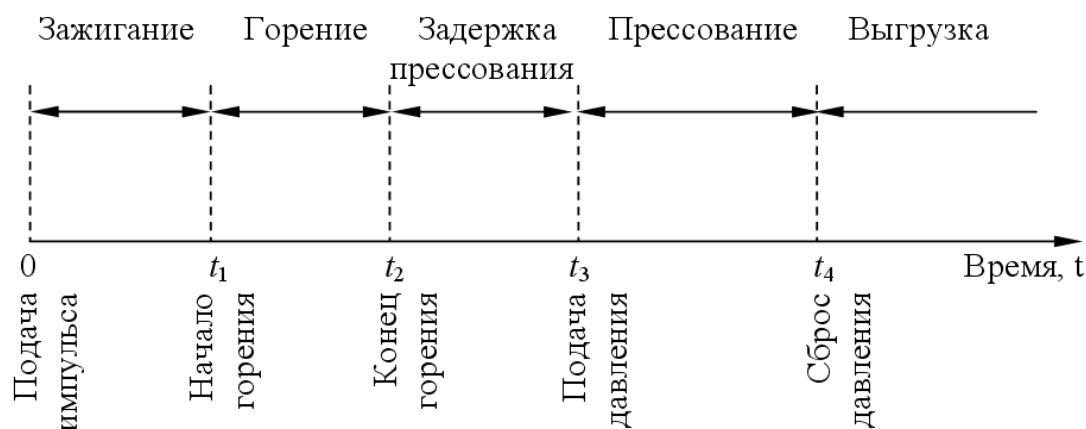


Рис. 2.26. Временная диаграмма процесса СВС-прессования

Время зажигания t_1 варьируется в пределах 0,3–0,7 с и зависит от мощности электрического импульса на зажигающую спираль и от экзотермичности шихты.

Время прохождения по шихтовой заготовке волны горения $t_2 - t_1$ составляет 0,5–15,0 с и определяется теплофизическими и химико-кинетическими характеристиками шихты.

Время задержки прессования $t_3 - t_2$ составляет 1–5 с и связано с временами протекания процессов дегазации и остывания прессуемой массы шихты. Задержка прессования необходима, в первую очередь, для прохождения процессов дегазации продуктов СВС перед их уплотнением. Раннее начало деформирования пористой горячей заготовки приводит к закупориванию газов, выделяющихся из абсорбированного и растворенного состояния, а также из газифицирующихся примесей. Такое закупоривание препятствует эффективному уплотнению материала, увеличивает его остаточную пористость и изменяет его химический состав. При слишком больших значениях времени задержки температура пористых продуктов СВС может снизиться так значительно, что частично или полностью затвердеет жидкая фаза в них и станет невозможным их полное уплотнение.

Время выдержки горячего синтезированного образца под давлением $t_4 - t_3$ зависит от состава шихты, скорости охлаждения образца и составляет 3–120 с. Увеличение времени выдержки под давлением улучшает физико-механические свойства компактированного СВС-материала. Однако, в отличие от методов традиционной порошковой металлургии, при СВС-компактировании для каждого материала существует вполне определенное значение времени выдержки, превышение которого приводит к разрушению образца. Это объясняется тем, что синтезированная заготовка в процессе прессования находится в существенно неизотермических условиях. Коэффициенты термического расширения отдельных фаз синтезированного композиционного материала различны, вследствие чего при быстром и

неоднородном понижении температуры происходит переход материала в область хрупкого разрушения и растрескивание заготовки.

Давление подпрессовки $P_{\text{под}}$ или предварительное давление, создаваемое на шихтовую заготовку перед ее зажиганием, также должно быть оптимальным. Использование сыпучего теплоизолятора, выполняющего роль среды, передающей давление, и позволяющего отводить выделяющиеся газы, приводит к существованию критического значения давления подпрессовки. Это связано с тем обстоятельством, что частицы песка имеют крайне низкую прочность на раздавливание. При превышении критического значения $P_{\text{под}}$ происходит измельчение песчаной среды, что приводит к резкому ухудшению условий дегазации образца вследствие уменьшения фильтрационных каналов между частицами песка.

После таких общих замечаний по различным параметрам процесса СВС–компактирования приведем разработанную в ИСМАН конкретную технологию СВС–прессования безвольфрамового твердого сплава СТИМ–3Б/3, используемого для изготовления неперетачиваемых режущих пластин. Состав исходных компонентов для приготовления этого сплава, % масс: титан – 57,7; хром – 13,3; сажа – 16,6; нихром – 12,4. Порошок титановый марки ПТС, размер частиц менее 0,1 мм; порошок хрома марки ПХ–1С дисперсностью менее 0,05 мм; углерод технической (сажа) марок ПМ15ТС или П–804Т; порошок хромоникелевого сплава ПХ20 М80 с размером частиц не более 0,5 мм.

Сначала проводится сушка исходных компонентов в вакуумном сушильном шкафу. Порошки металлов сушатся слоем 2–3 см в вакууме при остаточном давлении 10 мм рт.ст., температуре 60–90°C в течение 6–8 часов. Сажа сушится слоем 4–5 см при температуре 100±20°C не менее 48 часов.

Отдельно сушится песок кварцевый, который используется в качестве сыпучего теплоизолятора при СВС–прессованиях. Сушка ведется в обычном сушильном шкафу в течение не менее 48 часов при температуре 90°C. Затем высушенный песок рассеивается на механическом сите с сеткой №20, при этом отсеивается рабочая фракция с размером частиц 2 мм.

Высушенные исходные компоненты взвешиваются в соответствии с приведенным выше составом для сплава СТИМ–3Б/3 на загрузку в шаровую мельницу в количестве 6 кг шихты. Смешивание ведется в барабанах шаровой мельницы. Используются шары диаметром 8–30 мм в соотношении шихта /шары = 1/3,5. Смешивание ведется в течение 40 часов в воздухе или вакууме 50 мм рт. ст.

Затем проводится прессование брикетов из реакционной шихты. Размер брикета 70х70х50 мм. Для этого используется пресс–форма квадратная на размер 70х70 мм. В неё помещается 170 граммов шихты, которая прессуется под давле-

нием 16 МПа на гидравлическом прессе с временем выдержки 16 с под давлением.

Начинается подготовка к синтезу. Реакционная пресс-форма заполняется слоем песка. На него устанавливаются 4 отпрессованных брикета из реакционной шихты. К ним подводится вольфрамовая спираль для поджига. Пресс-форма устанавливается на рабочий стол пресса и заполняется песком до конца.

На блоке автоматического управления прессом устанавливаются параметры синтеза: предварительное давление – 3 МПа; время инициирования – 0,5 с; время задержки начала прессования 3,2 с; давление при синтезе 30 МПа; время прессования – 60 с. При этих параметрах осуществляется синтез прессованных СВС-заготовок.

После синтеза пресс-форма разбирается. Синтезированные заготовки щипцами выгружаются и горячими помещаются в муфельную печь для отжига. Здесь они выдерживаются 2 часа при 500°C, а затем охлаждаются с печью в течение 15 часов.

Изготовленные пластины проходят контроль на пористость, микроструктуру и твердость. Для сплава СТИМ-3Б/3 пористость должна быть не более 0,4%, размер зерна – не более 3,5 мкм, твердость – не менее 92 HRA.

В заключение отметим, что в МИСИС разработана технология СВС-прессования с наложением ультразвукового поля. Ультразвуковые колебания интенсифицируют процесс СВС-компактирования, уменьшают размер карбидных зерен, увеличивают однородность свойств по объему твердосплавной заготовки и ее предел прочности на изгиб.

2.4.3. ТЕХНОЛОГИЯ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Метод СВС-экструзии, разработанный в ИСМАН, используются для получения длинномерных изделий из хрупких и труднодеформируемых тугоплавких материалов: твердосплавных и керамических. СВС-экструзия основана на придании синтезированным продуктам горения определенной формы и размера путем продавливания их через формующую матрицу. Метод сочетает процесс горения экзотермической смеси исходных порошков и сдвиговое деформирование горячих продуктов синтеза, что обеспечивает и синтез материала, и получение изделия в одной установке. Он соединяет в себе как достоинства экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой, малоотходность), так и других СВС-технологий (отсутствие энергозатрат на внешний нагрев заготовки, простота технологического оборудования, непродол-

жительное время процесса). В отличие от традиционного метода горячей экструзии, в котором применяется внешний нагрев заготовки различными способами, СВС-экструзия использует тепло от химической реакции, что позволяет достигать высоких температур за счет внутреннего саморазогрева и получать изделия из плохо спекаемых и плохо прессуемых порошковых композиций на основе тугоплавких соединений. Особенность метода СВС-экструзии заключается в использовании способности продуктов СВС к пластическому деформированию в области высоких температур при сравнительно невысоких давлениях ($P < 500$ МПа), т.е. здесь отсутствует необходимость создания сверхвысоких усилий для деформирования тугоплавких материалов.

Схема установки для осуществления процесса СВС-экструзии представлена на рис. 2.27.

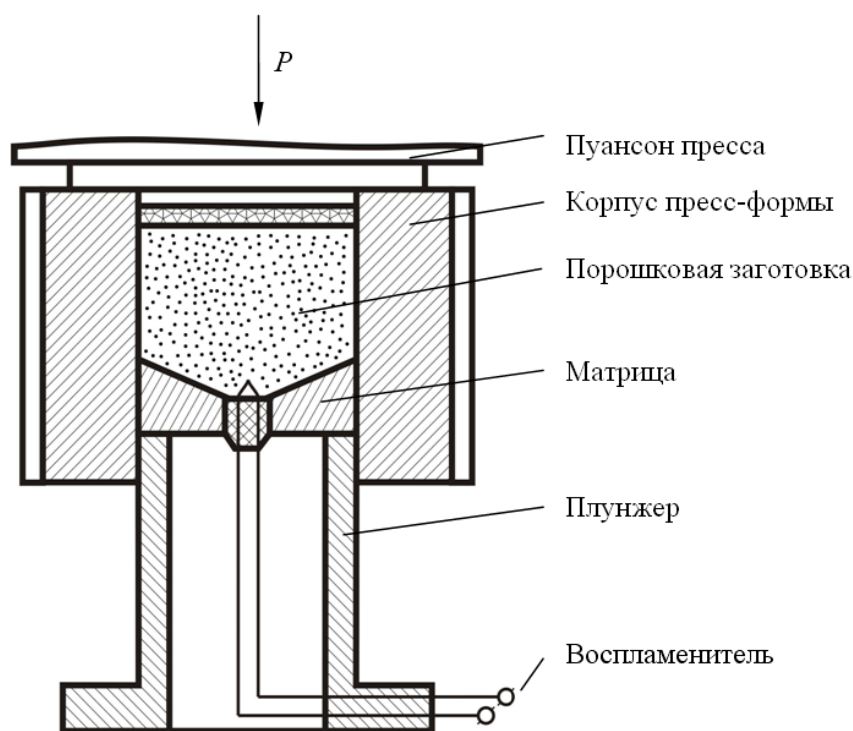


Рис. 2.27. Установка для СВС-экструзии

Предварительно спрессованная порошковая заготовка помещается внутрь корпуса пресс-формы. Зажигание осуществляется воспламенителем, представляющим собой вольфрамовую спираль с подсыпкой того же состава, что и сама порошковая заготовка. После сгорания и подачи давления заготовка уплотняется и выдавливается (экструдировается) через отверстие матрицы с конической заходной частью во внутренний канал плунжера, причем форма и размеры отверстия (очка) матрицы определяют конфигурацию получаемого при экструзии изделия.

Установка работает по принципу обратного прессования: плунжер неподвижен, а корпус пресс-формы под действием пуансона пресса перемещается по плунжеру.

При СВС-экструзии остывшая ниже температуры живучести часть материала не выдавливается через очко матрицы и образует пресс-остаток. Полнота выдавливания характеризуется критерием

$$K_{\delta} = \frac{m}{m_0},$$

где m – масса выдавленного сформированного материала, m_0 – масса шихтовой заготовки.

У экструдированных изделий из труднодеформируемых материалов может наблюдаться дефектность типа "елочки". За величину дефектного слоя изделия δ принимается двойная глубина поверхностных трещин. Тогда критерий качества будет определяться следующим отношением:

$$K_{\delta} = \frac{(d - \delta)^2}{d^2},$$

где d – диаметр изделия. Этот критерий характеризует соотношение между дефектной и бездефектной частями поперечного сечения образца.

Основное условие, определяющее способность материала к экструдированию, заключается в том, что при температуре экструзии материал должен содержать достаточное количество фазы, обеспечивающей возможность пластического деформирования всего объема материала. Необходимое количество такой фазы может быть различным для разных материалов. Наиболее распространенными объектами СВС-экструзии являются синтетические твердые инструментальные материалы (СТИМ), содержащие тугоплавкую составляющую (TiC, Cr₃C₂, TaC, TiB) и связующий металл или сплав (Ni, Co, Ti, сталь). Пластичность таких материалов обусловлена именно наличием связки, которая при высоких температурах СВС играет роль смазки, облегчающей скольжение тугоплавких частиц твердой основы. При этом возможно деформирование этого материала как вязкопластического тела в целом и, как следствие, формирование из него изделия. Способность к пластическому деформированию твердых сплавов проявляется при температурах до $(0,7-0,9)T_{пл}$ металлической составляющей, а не твердой основы.

Чтобы материал после синтеза находился в пластическом состоянии, температура горения должна быть достаточно высока.

Сказанное выше можно проиллюстрировать экспериментальными результатами по экструзии материалов системы TiC–Ni. На рис. 2.28 представлена зависимость полноты выдавливания (которая может служить мерой пластичности материала) от содержания никелевой связки. При низком содержании связки (20%) пластичность материала мала, несмотря на высокую температуру горения; полнота выдавливания не превышает 10%. Содержание 20% связки можно считать некоторой условной границей, обеспечивающей возможность экструзии материала. (Но следует оговориться, что при изменении условий выдавливания: при повышении начальной температуры заготовки или при нагреве пресс-оснастки, удастся экструдировать составы с содержанием 10% связки).

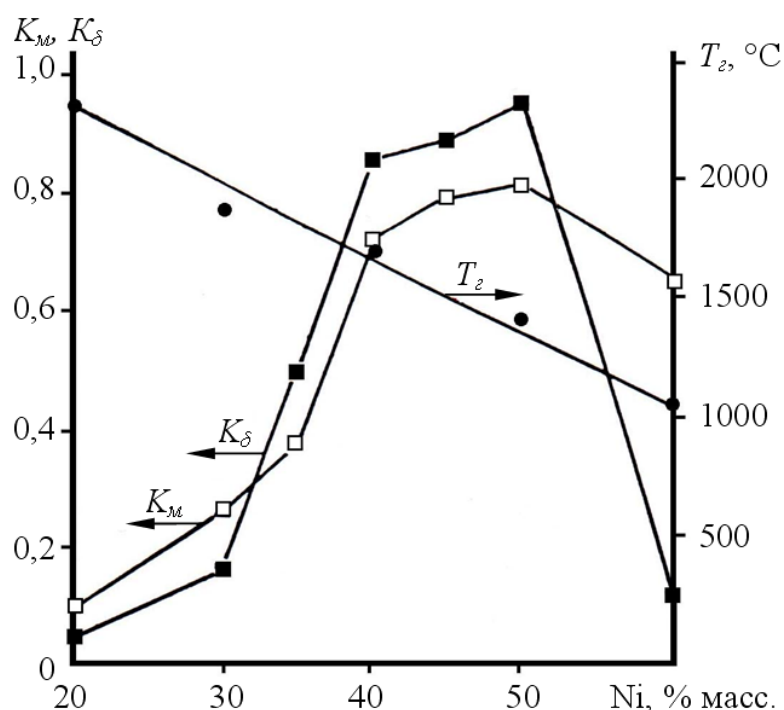


Рис. 2.28. Зависимость плотности выдавливания K_M , критерия качества поверхности K_δ и температуры горения T_z от содержания никеля.

При увеличении количества связки от 20 до 50% пластичность композиции повышается, о чем говорит непрерывный рост полноты выдавливания. Температура горения здесь еще высока и вся связка находится в жидком состоянии. Чем больше связки, тем больше жидкости, тем легче идет выдавливание. Вывод о том, что пластичность твердосплавных композиционных материалов определяется наличием связки, подтверждается сохранением в процессе экструзии карбидных зерен, т.е. отсутствием их деформирования. Но при дальнейшем повышении содержания связки (до 60%) температура горения падает настолько, что количество жидкой фазы уменьшается и выдавливание затрудняется. Особенно сильно это сказывается на критерии качества поверхности K_δ который в целом ведет себя

аналогично критерию полноты выдавливания K_m и также отражает уровень пластичности материала.

Время выдержки t_3 – интервал между инициированием горения и началом приложения давления – важнейший технологический параметр в СВС–экструзии. Величина t_3 выбирается в зависимости от следующих характерных времен: реагирования t_p , формирования структуры материала t_ϕ , потери материалом пластических свойств – время живучести $t_{жс}$. Соотношение этих времен определяет характер кривой зависимости массы выдавленного материала от времени задержки (рис. 2.29).

При малых временах задержки (пунктирная часть кривой) твердосплавный материал выдавливается в виде порошка твердой основы и непрореагировавших исходных компонентов. При этом происходит выжимание под нагрузкой капель металлической связки. Это связано с тем, что реакция синтеза конечного продукта во всем объеме не завершена, структура сплава не сформирована, а связка находится в жидком состоянии. Этот случай имеет место при $t_3 < t_p$.

При увеличении времени задержки t_3 (восходящая ветвь кривой) начинают появляться фрагменты сформированного твердого сплава, однако часть материала выдавливается в виде порошка твердой основы. Эта область характеризуется наличием неравномерного поля температур в заготовке, сосуществованием объемных зон со сформированной структурой и зон с жидкой связкой. По мере приближения доля сформированного материала увеличивается (соответственно растет полнота выдавливания) и достигает максимума при $t_3 = t_\phi$. Таким образом, по экстремуму кривой $m(t_3)$ можно условно определить значение t_ϕ .

При дальнейшем увеличении времени задержки постепенно уменьшается полнота выдавливания (нисходящая ветвь кривой), поскольку остывание сформированного материала приводит к увеличению доли объемных зон заготовки, потерявших способность к деформированию. И, наконец, при $t_3 > t_{жс}$ вследствие потери живучести приматричных областей полностью закупоривается выходное отверстие матрицы и прекращается выдавливание. Это обстоятельство позволяет экспериментально определить $t_{жс}$ в реальных условиях.

Геометрия матрицы характеризуется углом конусной части γ , который

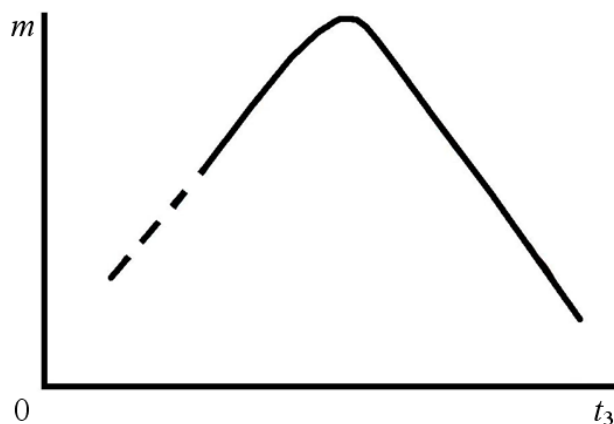


Рис 2.29. Типичная зависимость массы выдавленного твердосплавного материала от времени задержки при СВС–экструзии

обеспечивает более плавное изменение профиля скоростей течения и меньшее сопротивление выдавливанию. Но с точки зрения теплофизики малый угол не выгоден; так как при острых углах у происходит быстрое остывание материала, приводящее к закупорке матрицы и прекращению выдавливания. Поэтому на кривой зависимостей $K_m(\gamma)$ и $K_\delta(\gamma)$ существуют максимумы, определяющие оптимальный угол $\gamma \approx 120-150^\circ$.

Длина формирующего пояска L выходного отверстия матрицы оказывает сильное влияние на механическую устойчивость течения материала при выдавливании и формообразовании изделия. При $L=0-2$ мм течение материала носит крайне неустойчивый характер, изделие не формуется. Наблюдается явление упругого "разбухания" стержней, когда их диаметр становится больше диаметра выходного отверстия матрицы. При увеличении L неустойчивость выдавливания уменьшается, улучшается качество поверхности и прямолинейность стержней, повышается воспроизводимость. По достижении некоторого оптимального значения (различного для каждого материала) дальнейшее увеличение L перерастает оказывать заметное влияние.

В диапазоне $L=0-35$ мм полнота выдавливания материала практически не меняется, не наблюдается также тепловой закупорки матрицы, что объясняется достаточно высокой скоростью прохождения материала через формирующее отверстие, при которой теплоотвод не успевает оказать заметного влияния.

К наиболее важным параметрам экструзии относится также степень деформации материала, определяемая по формуле

$$\varphi = \frac{S_0 - S}{S_0},$$

где S_0 – площадь сечения исходной заготовки; S – площадь сечения изделия. Увеличение степени деформации благоприятно сказывается на качестве получаемых изделий: исчезают глубокие трещины, улучшается чистота поверхности. Критерий качества поверхности K_δ достигает максимального значения при степени деформации $\varphi=0,96$, которая является оптимальной и приводит к наименьшему относительному дефектному слою. Кроме того, при увеличении степени деформации значительно уменьшается пористость изделий и, как следствие, растет их прочность.

Скорость выдавливания сильно влияет на процесс СВС–экструзии. С увеличением скорости растет полнота выдавливания, но при превышении некоторой критической скорости нарушается нормальный режим экструзии, и продукт выдавливается в виде отдельных, плохо скомпактированных кусков или порошка.

Величина критической скорости зависит от других параметров процесса и находится обычно в диапазоне 40–60 мм/с.

С увеличением прилагаемого давления увеличивается длина выдавливаемого образца l . Процесс экструзии идет при росте давления из-за непрерывного остывания материала. Ограничивая давление сверху, мы перерываем процесс на разных стадиях. Но зависимость $l(P)$ выходит на насыщение при потере живучести материала в пресс-остатке, когда увеличение давления уже не приводит к увеличению длины выдавливаемого образца. Величина давления, соответствующая насыщению и являющаяся оптимальной, составляет 500 МПа.

Изложенные общие закономерности процесса СВС-экструзии воплощены в конкретные технологические процессы изготовления ряда длинномерных изделий, которые другими методами силового компактирования получить невозможно. Во-первых, это электроды из широкой гаммы твердых сплавов марки СТИМ для электроискрового легирования. Во-вторых, электроды для наплавки из безвольфрамовых твердых сплавов. В-третьих высокотемпературные нагревательные элементы из керамики на основе дисилицида молибдена. Более подробно эти изделия, получаемые методом СВС-экструзии, описываются далее в главах 4 и 5.

2.5. СВС–МЕТАЛЛУРГИЯ

СВС-металлургия или СВС-технология высокотемпературных расплавов относится к технологическому типу ТТ-4.

Она основана на реализации жидкофазного СВС (см. п. 1.4.5), при котором образуются жидкие при температуре горения продукты (высокотемпературные расплавы), позволяющие получать при охлаждении *литые* тугоплавкие соединения, твердые сплавы, оксидные и композиционные материалы, а также *наплавки* из них.

Жидкофазный СВС основан на горении высококалорийных смесей порошков оксидов металлов с металлом-восстановителем и неметаллами, у которых температура горения превышает температуру плавления исходных, конечных и промежуточных компонентов и достигает 3000–4500°C. Это единственная реальная возможность получать расплавы самых высокотемпературных материалов, чтобы сформировать из них литые изделия заданной формы без затрат электроэнергии, только за счет внутреннего тепла реагирующих компонентов. Известные металлургические операции (кристаллизация слитка, литье в формы, центробежное литье, наплавка) применяются к таким супервысокотемпературным расплавам.

2.5.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО СВС

Жидкофазный СВС охарактеризован вкратце в п. 1.4.5. Дадим более подробное описание закономерностей этого процесса, найденных в ИСМАН.

Схематично процесс получения литого тугоплавкого соединения какого-нибудь конкретного металла из его оксида на основе реакции жидкофазного СВС можно представить в следующем виде (см. рис. 2.30). По этой схеме кроме литых индивидуальных тугоплавких соединений получают литые твердые сплавы, оксидно-металлические и оксидные композиционные материалы. Наиболее часто в СВС-металлургии в качестве металла-восстановителя используется алюминий, а в качестве неметалла-углерод.

СВС литых тугоплавких материалов – сложный многостадийный процесс. В нем можно выделить три основные стадии: горение, фазоразделение и охлаждение продуктов горения. Рассмотрим механизмы процесса для каждой из стадий на примере трехкомпонентной системы: оксид металла–алюминий–углерод.

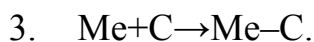


Рис. 2.30. Схема жидкофазного СВС.

Химическое превращение. В волне горения смесь исходных реагентов претерпевает ряд физических и химических превращений. При этом в зоне прогрева после плавления исходного оксида MeO_x образуется сплошная жидкая среда, в которой распределены капли Al и частицы C. Химическое взаимодействие осуществляется в два этапа. На первом этапе в начале зоны химического превращения, капли и частицы взаимодействуют с исходным оксидом независимо по двум конкурирующим параллельным реакциям:

1. $\text{MeO}_x + \text{Al} \rightarrow \text{Me} + \text{Al}_2\text{O}_3$,
2. $\text{MeO}_x + \text{C} \rightarrow \text{Me}-\text{C} + \text{CO}$.

На втором этапе, после образования между ними "мостика" из Al_2O_3 протекает третья реакция карбидизации металла, восстановленного по первой реакции:



В итоге образуются два конденсированных продукта: $\text{Me}-\text{C}$ и Al_2O_3 , а также газ CO . Реально, согласно термодинамическим данным, образуются и другие газы: пары металлов и субоксиды.

Диспергирование расплава газом. Газ CO , образующийся по второй реакции, а также пары и субоксиды, выделяющиеся в расплаве при горении, приводят к разбросу (диспергированию) расплава. Характер разброса зависит от соотношения объемов газа V_g и конденсированной фазы V_k . При $V_g \gg V_k$ происходит бурное газовыделение со вспениванием, образованием газовзвеси расплава и полным разбросом вещества при горении. При $V_g < V_k$ газ выходит из расплава в виде отдельных пузырьков, слабо диспергируя его поверхность. Условие перехода одного режима в другой можно условно написать в виде

$$\frac{V_g}{V_k} \sim 1.$$

Из массового баланса находится связь V_g с параметрами процесса:

$$V_g = \frac{A}{P} \frac{U_o}{U_o + V_p},$$

где A – константа, P – давление, U_o – скорость горения, V_p – скорость движения пузырька в расплаве по закону Стокса

$$V_p = \frac{1}{18} \frac{d_n^2}{\eta} a,$$

где d_n – диаметр пузырька, η – динамическая вязкость расплава, a – величина ускорения в поле массовых сил (свободного падения ($a=g$) или центробежного ($a>g$)).

Из этих формул видно, что уменьшение объема газа в расплаве продуктов горения и тем самым подавление разброса–расплава возможно как за счет повышения давления газа P , так и за счет перегрузки $a > g$. Графически это показано на рис. 2.31, где представлена обобщенная зависимость величины разброса расплава при горении $\eta_g = (m_0 - m_k)/m_0$, где m_0 и m_k – соответственно масса образца до и после горения, от параметров P и a/g .

Горение. Связь линейной скорости горения U с размерами частиц алюминия d_{Al} и углерода d_c показана графически на рис. 2.32. Объясняется она следующим образом. Выше были написаны три реакции химического превращения. Первая реакция – высокоэкзотермичная, вторая – эндотермичная, третья слабоэкзотермичная. Поэтому лишь первая реакция может быть ведущей и ее кинетика определяет скорость горения. Для кинетического режима справедливо выражение

$$U^2 \sim \frac{1}{d_{Al}} e^{-E/RT_c},$$

где T_c – температура горения. Видно, что с ростом диаметра частиц Al скорость горения падает.

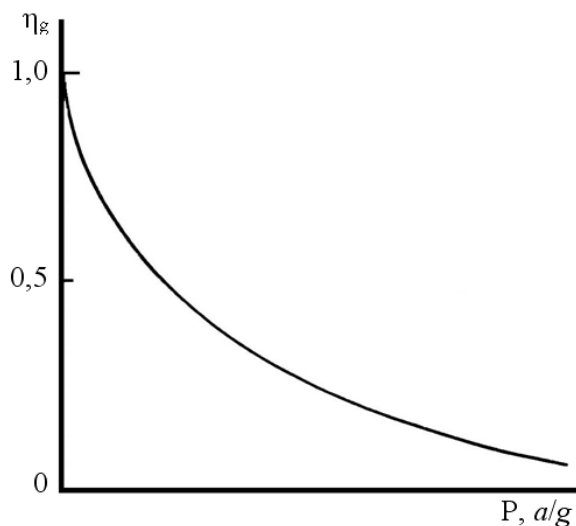


Рис. 2.31. Зависимость величины разброса расплава при горении от параметров P и a/g

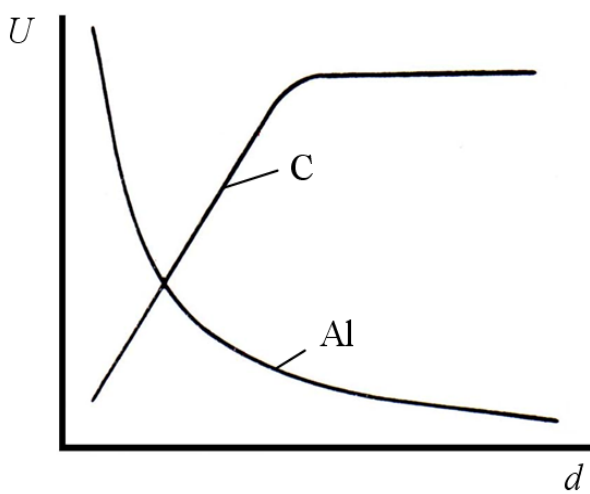


Рис. 2.32. Влияние диаметра частиц алюминия и углерода на линейную скорость горения

Для частиц углерода, наоборот, скорость горения растет с ростом диаметра d_c . Мелкие частицы C в зоне распространения частично участвуют в восстановлении металла по второй реакции, как и Al по первой, но вторая реакция эндотермична, что понижает температуру горения T_c , а вместе с ней и скорость горения. При

этом не полностью реализуются восстановительные функции Al , возникают побочные продукты, в частности, газ CO . Крупные же частицы C ведут себя в зоне распространения как инертные вещества и вступают в реакцию лишь после того, как экзотермическое взаимодействие оксида металла с Al завершилось, т.е. C вступает лишь в третью слабоэкзотермическую реакцию (карбидизации). С ростом размера частиц углерода масса газа уменьшается. Поэтому зависимость $U(d_c)$ возрастающая. Крупные частицы C более полно участвуют в экзотермическом взаимодействии с восстановленным металлом.

Фазоразделение. После прохождения фронта горения формируется двухфазный расплав, в котором оксид металла–восстановителя (оксидная фаза) образует сплошную среду, а капли тугоплавкого соединения восстановленного металла ("металлическая" фаза) распределены в ней. Вследствие разницы в плотностях фаз под действием поля тяжести земли или центробежного воздействия происходит взаимное движение фаз. Движение происходит в остывающем расплаве в условиях возрастающей вязкости оксидной фазы. Прекращение фазоразделения наступает либо в момент полного выхода капель в "металлический" слиток из расплава (полное фазоразделение), либо в момент кристаллизации оксидной фазы (неполное фазоразделение). Застывший продукт СВС состоит в первом случае из двух разделенных твердых фаз: верхней, шлаковой, из Al_2O_3 и нижней, "металлической", из слитка тугоплавкого соединения восстановленного металла. Во втором случае застывший продукт представляет собой композиционный материал: керамическую матрицу из Al_2O_3 с распределенными в ней частицами "металлической" фазы.

Из системы уравнений, описывающей накопление "металлической" фазы в слитке получается следующее выражение для зависимости полноты фазоразделения от основных параметров:

$$\eta_F = A \frac{d_k a}{\alpha \mu_o} \frac{r}{r + L_o} \exp\left(-\frac{E_B}{RT_c}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{E_B(T_c - T_F)}{RT_c^2}\right)\right],$$

где $\eta_F = M/M_F$ – полнота фазоразделения (M – масса всех капель в слитке, M_F – масса всех капель в исходном расплаве);

a – ускорение свободного падения или центробежное ускорение;

T_F – температура, при которой завершается фазоразделение ($T_F =$ при $\eta_F < 1$);

T_c – температура горения;

d_k – диаметр капель;

μ_o – предэкспонент вязкости оксидной фазы;

E_B – энергия активации вязкого течения;

r – радиус образца;

L_o – высота образца;

α – коэффициент теплоотдачи из образца.

Из этой формулы следует, что наиболее сильным параметром, позволяющим регулировать полноту фазоразделения η_F , является температура горения T_c . В условиях интенсивного остывания для полного фазоразделения необходим существенный перегрев расплава выше температуры плавления оксидной фазы. Расчет для типичных систем MeO_x-Al-C и параметров $r=L_o=1\text{ см}$, $E_B=168\text{ кДж/моль}$ дает величину $T_c(min)=2660\text{ К}$ при $T_{пл}(Al_2O_3)=2323\text{ К}$. Полноту фазоразделения можно также увеличить за счет увеличения центробежного ускорения a , размеров образца r и L_o , а также за счет уменьшения коэффициента теплоотдачи α и предэкспонента вязкости μ_0 (за счет применения флюсов).

Литые тугоплавкие материалы. Полнотой выхода "металлической" фазы (карбидов, боридов, твердых сплавов и т.д.) в слиток можно управлять, изменяя ее от 1 до 0 за счет разбавления смеси исходных реагентов инертными добавками (например, Al_2O_3) или "холодными", слабозкотермичными составами. Это позволяет получать три класса материалов: разделенные, градиентные (частично разделенные) и керметные (неразделенные или однородно перемешанные).

В общем случае при синтезе образуются три фазы: литой слой, диспергат (частицы) конденсированных продуктов и газообразные продукты. В случае полного фазоразделения каждая из фаз содержит весь набор исходных элементов, но массовые доли их различны. "Металлическая" фаза содержит главным образом элементы целевого тугоплавкого соединения и в качестве основной примеси – Al. Шлаковый слой и диспергат состоят в основном из Al_2O_3 . В шлаковом слое содержатся примеси целевых элементов как в виде раствора исходного оксида в Al_2O_3 так и в виде мелких корочек целевого тугоплавкого соединения. Газовая фаза продуктов горения в атмосфере аргона содержит после охлаждения CO и C_2H_2 .

Результаты химического анализа литых продуктов горения свидетельствуют о том, что "металлическая" фаза, как правило, содержит дефицит неметалла (C, B и др.) и примесь металла-восстановителя (Al, Ti и др.). Для устранения этих недостатков были разработаны следующие приемы: использование в качестве углерода крупнодисперсного графита (40–500 мкм), создание дефицита алюминия в исходной смеси (5–10%), использование комплексного восстановителя (Al+Mg) и введение в исходную смесь окислителя ($KClO_4$). Так были получены литые карбиды: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , MO_2C , MO_3C_2 , WC, W_2C , TiC– Cr_3C_2 , VC, WC–Co, Cr_3C_2 –TiC– Cr_3C_2 –Ni и другие с содержанием примесного алюминия от 0,5 до 1% масс.

Еще одним приемом, позволяющим понизить содержание Al до 0,1% масс, является химическая обработка слитка соляной кислотой, в процессе которого происходит распад литого материала на зерна и очистка их поверхности от примесного алюминия.

Полностью алюминий выводится из слитка при замене его в исходной шихте на Ti. Так были получены карбиды хрома и титано–хромовый карбид.

Подходы, позволяющие получить чистые, практически однофазные, литые бориды (CrB_2 , $\text{CrB}_2\text{--TiB}_2$, CoB , NiB , MoB_2 и т.д.) и силициды (V_3Si , MoSi_2 , $\text{CrSi}_2\text{--TiSi}_2$ и т.д.) аналогичны рассмотренным выше.

Массовые, электромагнитные и ультразвуковые поля заметно влияют на горение и состав продуктов СВС–металлургии: интенсифицируют горение и химическое превращение, расширяют пределы горения, позволяют использовать "холодные" смеси для получения литых материалов и защитных покрытий.

Наиболее сильное влияние оказывают массовые силы (перегрузка). Эксперименты в центробежной установке при атмосферном давлении показывают, что с ростом перегрузки сильно уменьшается разброс смеси при горении, а скорость горения может изменяться более чем на порядок. Калорийность исходных составов и дисперсность неметалла оказывают большое влияние на возможность горения в поле массовых сил и на характер зависимости скорости горения от перегрузки.

Воздействие центробежной силой позволяет в широких пределах изменять полноту фазоразделения, а также осуществлять его для "холодных" составов. Центробежное ускорение оказывает заметное влияние на микроструктуру литых твердых сплавов, измельчая зерно карбидной фазы более чем в 3–5 раз.

2.5.2. ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТЫХ СВС–МАТЕРИАЛОВ

Приведем разработанный в ИСМАН типовой технологический процесс производства методом СВС литого карбида хрома (основной продукт) и розового корунда (побочный продукт). (Такая продукция имеет марку СВС–Л).

Теоретически эти продукты можно получать по следующим двум реакциям:

1. $3\text{CrO}_3 + 6\text{Al} + 2\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$ $T_{\text{ад}} = 6500\text{K}$;
2. $3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Al} + 4\text{C} \rightarrow 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{ад}} = 2860\text{K}$.

Первая реакция с использованием оксида хрома (VI), является "горячей", а вторая, с использованием оксида хрома (III), "холодной".

Эксперименты со сжиганием "горячего" и "холодного" составов показали следующее.

Вместо карбида Cr_3C_2 с расчетным содержанием связанного углерода 13,34% по первой реакции был получен слиток, представляющий собой смесь карбида Cr_3C_3 и свободного хрома с содержанием связанного углерода не более 9% и алюминия в количестве 1,6–9,5%. Такие результаты показывают на большой дефицит углерода в слитке, что связано с уносом углерода из реакционной смеси из-за очень высокой температуры горения ($T_{\text{ад}}=6500\text{K}$), намного превышающей температуры кипения всех компонентов исходной смеси и вызывающей интенсивное газообразование.

При горении "холодной" смеси (2) продукт горения получается не в литом, а в порошкообразном виде. Это свидетельствует о том, что истинная температура горения этой смеси значительно ниже расчетной $T_{\text{ад}}=2860\text{K}$ и не превышает температуры плавления оксида алюминия $T_{\text{ад}}=2323\text{K}$. Такое большое снижение температуры горения связано с большими затратами тепла на испарение исходных компонентов и значительные теплотери из зоны горения в среду, окружающую образец.

Чтобы снизить слишком высокую температуру горения "горячей" смеси (1), ее стали разбавлять "холодной" смесью (2). При этом содержание связанного углерода в карбиде хрома стало увеличиваться и было доведено до 11,25% (при большем разбавлении конечный продукт переставал плавиться).

Для дальнейшего увеличения связанного углерода в карбиде хрома и уменьшения содержания алюминия в слитке стали отходить от стехиометрии реакций (1) и (2) и создавать большой избыток углерода и малый недостаток алюминия в исходной смеси. Так содержание связанного углерода было доведено до 12,9 – 13,1%, что очень близко к расчетному значению 13,34%, а содержание алюминия – до 1,5% максимум.

Исходная смесь порошков для производства карбида хрома Cr_3C_2 и розового корунда Al_2O_3 марки СВС–Л имеет следующий состав (% масс): оксид хрома (VI) – 37,0; оксид хрома (III) – 27,0; алюминий – 27,5; графит – 8,5.

Алюминий используется в виде алюминиевой крупки первичной (АКП). Графит используется марок МПГ и ГМЗ в виде крупки или отходов графитового производства. Графит рассеивается на механическом вибросите и отбирается фракция 0,16–0,63 мм. Оксиды хрома сушатся в сушильном шкафу на противнях слоем 25–30 мм при 60–80°C, 1–2 часа. Затем оксиды хрома размалываются в шаровых мельницах при соотношении массы шаров к массе оксидов 1/1 не менее 0,3 часа до размеров частиц не более 2 мм.

На весах проводится дозирование компонентов исходной смеси в соответствии с приведенным выше составом и загрузка в шаровую мельницу, где шихта смешивается в течение 1–2 часов.

На вибростол устанавливается графитовая реакционная форма, в которую засыпается 5 кг шихты. Шихта уплотняется на вибростоле или вручную трамбовкой.

Графитовая реакционная форма с уплотненной шихтой помещается в универсальный реактор СВС–20. Включается подача воды в рубашку охлаждения, реактор герметизируется и заполняется газом (азотом или аргоном) до начального давления 4 МПа. На иницирующую вольфрамовую спираль подается импульс тока и по манометру начинают следить за давлением. Когда давление поднимается до 20 МПа, его сбрасывают до 15–18 МПа. По окончании горения продукты синтеза охлаждаются в реакторе 0,5–0,7 часа, после чего они извлекаются из реактора.

Продукты синтеза располагаются двумя слоями: верхний – слой оксида алюминия, окрашенный остатками оксида хрома в розовый цвет; нижний – карбид хрома серого цвета. Слои не имеют сцепления друг с другом и легко разделяются.

Вручную слиток карбида хрома отделяется от розового корунда. В случае необходимости на заточном станке отделяется тонкая пленка розового корунда со слитка карбида хрома. Слитки дробят в щековой дробилке (зазор между щеками 5 мм), затем измельчают в шаровых мельницах. Соотношение массы шаров к продукту 1/2, диаметр шаров 20–40 мм, время измельчения 1,5–2 часа для карбида хрома и 3 часа для розового корунда.

Измельченные конечные продукты (основной – карбид хрома и побочный – розовый корунд) рассеиваются на механическом вибростите по фракциям. Загрузка на сито 1 кг, время отсева 20 минут.

Готовые основной и побочный продукты контролируются на химический, рентгенофазовый и гранулометрический состав согласно требованиям, и упаковываются в полиэтиленовые мешки и металлические или полимерные банки.

В заключение приведем несколько общих замечаний. Технологические эксперименты показали, что нарастание давления в реакторе в процессе синтеза накладывает ограничения на массу шихты. С ростом массы шихты полнота фазоразделения и содержание неметалла в слитке возрастают, что требует корректировка исходного состава. Как правило, в реакторе СВС–30 без отвода газа в процессе синтеза можно сжигать до 5–10 кг, а в режиме дозированного отвода газа регулируемым спросом давления – до 20 кг шихты. В настоящее время разработаны опытные технологии и технологические регламенты на литые материалы и порошки из них: Cr_3C_2 , $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{--Ni}$, $\text{TiC--Cr}_3\text{C}_2$, Mo_2C , CrB_2 , $\text{CrB}_2\text{--TiB}_2$, $\text{TiSi}_2\text{--CrSi}_2$,

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3$, а также проведены наработки и изучены свойства Nb_3Al , V_3Si , LaCrO_3 и др.

Наиболее широко литые СВС–материалы прошли испытания в качестве основы для защитных покрытий. Покрытия получают методами плазменного и детонационного напыления, плазменной и электродуговой наплавки.

2.5.3. ТЕХНОЛОГИЯ СВС–НАПЛАВКИ

При сжигании наиболее "горячих" смесей оксидов с алюминием и неметаллами под давлением газа на поверхности стального образца, после горения и охлаждения расплава продуктов горения, формируется литое покрытие из тугоплавких материалов, равномерно распределенное и прочно сцепленное с основой. Главное отличие химического состава такого СВС–покрытия от состава литых СВС–материалов, рассмотренных выше, заключается в наличии железа в составе СВС–покрытия. Источником железа является стальная подложка. Измерения показывают, что толщина подложки после СВС–наплавки заметно уменьшается, т.е. часть подложки плавится и участвует в формировании покрытия. Присутствие железа в покрытии свидетельствует о значительном массообмене в расплаве в процессе горения.

Таким образом, после сгорания шихты высокотемпературные продукты СВС образуют расплав, который разогревает и расплавляет поверхностный слой стальной пластины. Одновременно происходит фазоразделение продуктов горения и формирование жидкого слоя тугоплавкого материала, перемешивание его с жидким слоем металла основы, обеспечивающее после кристаллизации прочное сцепление покрытия с основой. Оксидный слой не имеет прочного сцепления с наплавкой и легко удаляется скалыванием.

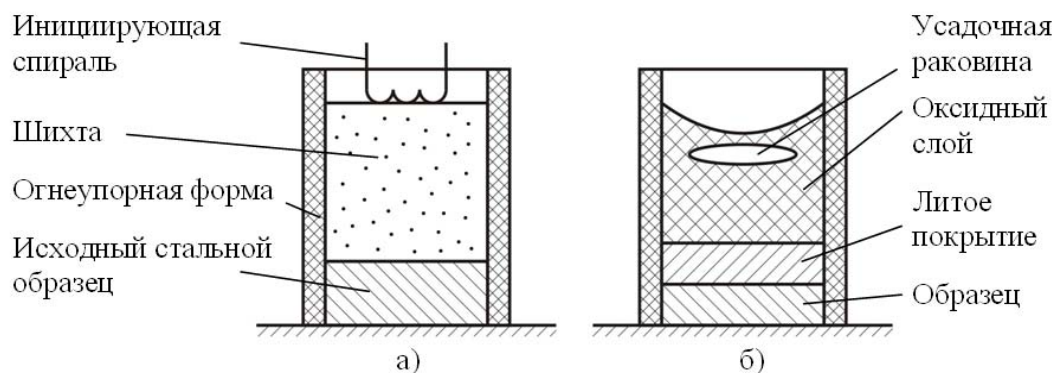


Рис 2.33. Схема СВС–наплавки.

а – сборка до наплавки; б – сборка после наплавки

Схема СВС–наплавка представлена на рис. 2.33. Такая сборка устанавливается в СВС–реактор. Здесь толщина исходного образца L больше толщины образца после наплавки на величину l_2 – глубину проплавления или, другими словами, толщину расплавленного слоя основы, переходящего в состав покрытия. Для осуществления СВС–наплавки величина l_2 должна быть достаточно большой (до нескольких мм). Величина l_2 зависит от толщины образца l и условий теплоотвода из него, от экзотермичности шихты (ее температуры горения) и массы шихты, которая определяет высоту слоя расплава h над образцом. Для полубесконечного образца ($L \rightarrow \infty$) возможность наплавки в зависимости от начальной температуры расплава, которую можно принять равной температуре горения, и от высоты слоя расплава показана на рис. 2.34. Область реализации СВС–наплавки заштрихована. Видно, что все составы с температурой горения ниже 3000К невозможно использовать для СВС–наплавки на полубесконечную стальную основу. Уменьшение толщины стальной пластины и ее теплоизоляция снизу сначала приводит к увеличению глубины проплавления l_2 , а затем и к ее полному расплавлению ($l_2=L$). Для металлической пластины конечной толщины СВС–наплавка становится возможной и при меньших температурах горения ($T_g < 3000\text{K}$).

На равномерность растекания расплава по основе оказывают влияние масса исходной смеси, температура ее горения, давление газа и т.д. Минимальная толщина СВС–покрытий составляет 2–3 мм, а максимальная толщина ограничена расплавлением образца.

Методом СВС–наплавки в реакторе СВС–30 получен широкий круг покрытий: Cr, Cr–C–Ni, Cr–Ti–C–Ni, Cr–Ti–C–B–Ni–Mo, Cr–B, Cr–Ti–B и др. Химический и локальный рентгеноспектральный анализы "тонких" (2–5 мм) "толстых" (8–30 мм) покрытий показывают, что элементы, входящие в состав литого покрытия, равномерно распределены по его толщине (рис. 2.35). В толстых покрытиях содержание Fe, попадающего в них из основы, достигает ~ 10%, в тонких – существенно больше (до 20–30%).

Металлографический и локальный рентгеновский анализы выявляют в наплавке 2 зоны: собственно покрытие из тугоплавких материалов (2–30 мм) и переходная зона (0,3–0,5 мм). Собственно покрытие состоит из карбидных и боридных

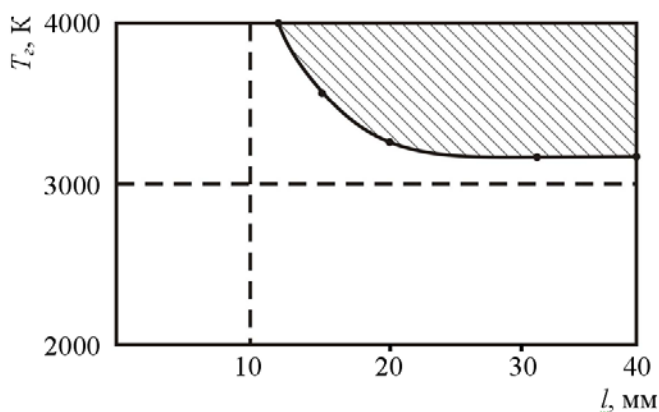


Рис. 2.34. Влияние температуры горения на полубесконечный стальной образец (заштрихована область СВС–наплавки)

Металлографический и локальный рентгеновский анализы выявляют в наплавке 2 зоны: собственно покрытие из тугоплавких материалов (2–30 мм) и переходная зона (0,3–0,5 мм). Собственно покрытие состоит из карбидных и боридных

ных фаз, и матрицы на основе Ni и Fe. Зерна карбидной и боридной фаз являются носителями высокой твердости. Матрица представляет собой растворы на основе Ni и Fe.

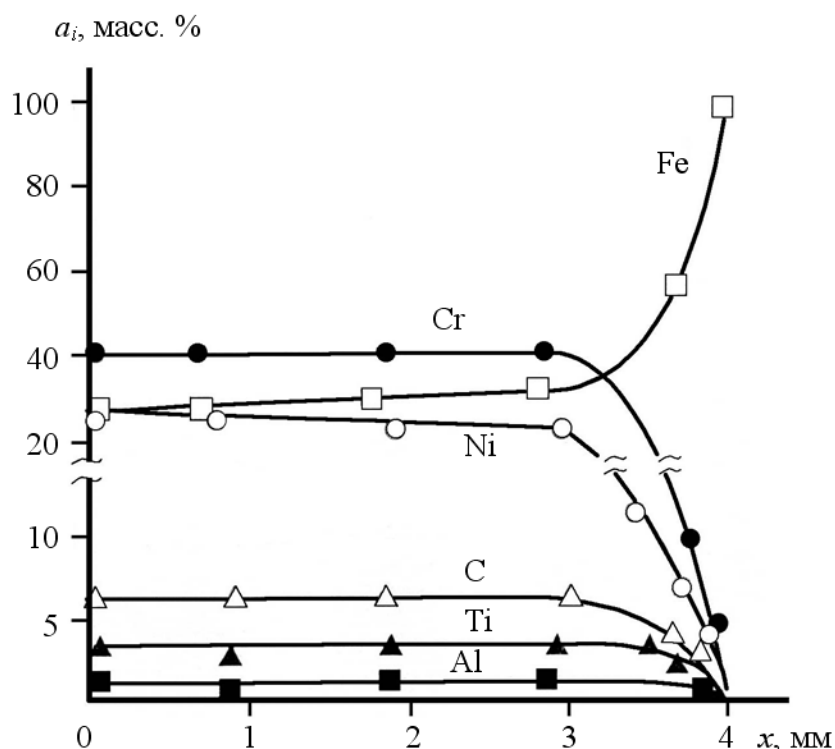


Рис 2.35. Распределение элементов по толщине «тонкого» литого СВС-покрытия.
 x — расстояние от поверхности

Если проводить СВС-наплавку в центрифуге, то центробежная сила оказывает сильное воздействие на все стадии наплавки: фазоразделение, растекание по поверхности, формирование химического и фазового составов, а также микроструктуры литых покрытий. В первую очередь следует отметить, что под воздействием перегрузки (до 1000g), были получены тонкие покрытия (до 1 мм), равномерно распределенные по основе. Кроме того, с ростом перегрузки содержание Fe в литом покрытии уменьшается от ~ 30 до 1% масс. Вследствие этого в составе карбидных фаз содержание Fe уменьшается практически до нуля, а микротвердость их возрастает.

2.5.4. ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-ТЕХНОЛОГИЯ

Схема центробежной СВС-технологии получения трубчатых и сплошных литых изделий из тугоплавких материалов представлены на рис. 2.36. По способу центробежного воздействия различают осевую и радиальную технологии. Осевая

технология обычно используется для получения трубчатых изделий, а радиальная – сплошных.

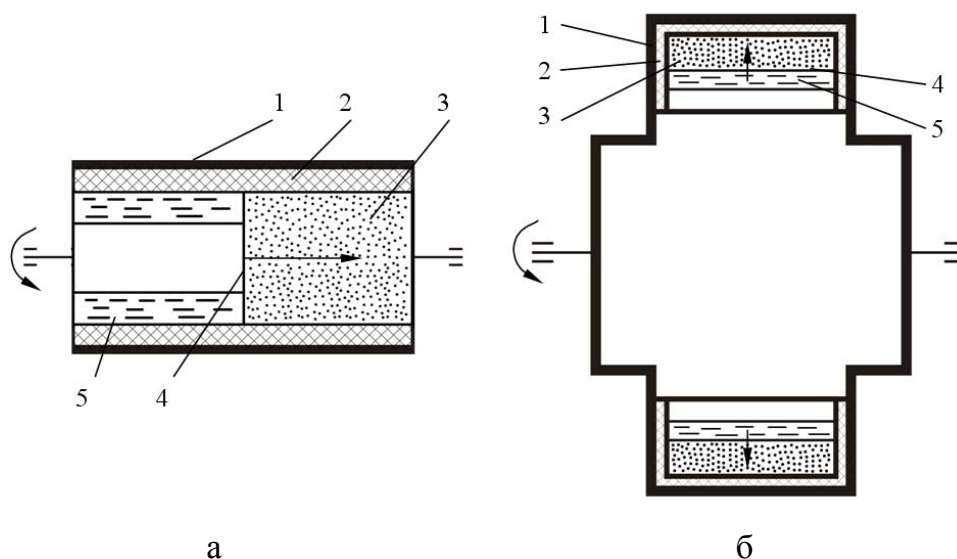


Рис 2.36 Схемы центробежной СВС-технологии.

а – осевой; б – радиальной.

1 – корпус реактора; 2 – огнеупорная форма; 3 – шихта;

4 – фронт горения; 5 – расплав продуктов горения

В обоих вариантах сжигание шихты, формирование изделий и кристаллизация расплавов проводится в режиме установившегося вращения со скоростью до 3000 об/мин. Варьируя состав исходной шихты, величины давления и центробежного ускорения во вращающемся реакторе (до 16 МПа и 1000g соответственно), можно менять степень разделения оксидной и "металлической" фаз и получать как однослойные (градиентные и однородные) оксидные и керметные трубы, так и двухслойные трубы с внутренним слоем из оксида металла-восстановителя (Al_2O_3) и внешним слоем из твердых сплавов, стали, никеля и т.д., а также осуществлять наплавку на внутреннюю часть труб.

2.6. СВС–СВАРКА

СВС–сварка относится к технологическому типу ТТ–5.

С помощью СВС можно осуществлять неразъемное соединение деталей (сварку), проводя этот процесс в зазоре между свариваемыми деталями. Здесь процесс СВС используется в качестве мощного источника тепла, источника высокой температуры, необходимой для сварки, а продукт СВС – в качестве сварочного материала. Условие сварки – образование в зазоре высокотемпературного рас-

плава, который вступает во взаимодействие со свариваемыми материалами, образуя шов. По достижении расплавленного состояния СВС–продукт может быть удален из зазора (выдавлен при сжатии свариваемых деталей). Подбор шихты для сварки, обеспечивающей достаточно высокую прочность шва, является тонкой задачей, решаемой для каждого конкретного случая самостоятельно.

Однако сразу следует отметить, что, используя только химический источник тепловыделения реакции СВС, трудно получить качественное сварное соединение. Например, в Японии был проведен эксперимент по использованию процесса СВС для сварки молибденовых дисков. Смесь порошков титана, углерода или бора помещали между дисками и сжимали высоким давлением 3 ГПа. В ходе реакции был синтезирован тугоплавкий продукт СВС в виде карбида или диборида титана. Но, несмотря на высокое давление сжатия продукта СВС, прочность составила всего 10 МПа. Низкая прочность соединения связана с формированием пористого шва.

Сочетание процесса СВС с дополнительным нагревом от внешнего источника тепла позволяет повысить прочность соединения. СВС–сварка различается способами подвода дополнительной энергии (печной, джоулевый, индукционный нагревы). Чаще всего используется дополнительное джоулево тепло электрического нагрева (СВС–электросварка). Закономерности процесса и технология СВС–электросварки исследованы и разработаны в ИСМАН.

СВС–сварку осуществляют следующим образом. Из приготовленной смеси порошков металлов и неметаллов прессуют шихтовую заготовку и помещают в зазор между свариваемыми деталями, которые сжимают определенным усилием. Пропуская электрический ток от сварочного агрегата через эту сборку, нагревают шихту до температуры воспламенения, при которой начинается экзотермическое взаимодействие реагентов в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ). Дальнейшее увеличение температуры в зоне сварки обусловлено выделением тепла в ходе экзотермической реакции. Состав реакционной смеси и режим нагрева подбирают таким образом, чтобы максимальная температура синтеза превышала температуру плавления конечного продукта. Образовавшийся расплавленный продукт СВС растекается по поверхности соединяемых материалов и выдавливается из зоны сварного шва под действием сжимающего усилия. После кристаллизации расплава образуется неразъемное соединение.

Сочетание электрического и химического нагрева имеет следующие преимущества. Во–первых, комбинированный способ нагрева (СВС+ЭТВ) позволяет получить очень большие удельные мощности тепловыделения в объеме сварного шва и достичь очень высоких температур в нем. Это делает возможной сварку самых тугоплавких материалов. Кроме того, локализация выделения тепла в зоне

сварного шва уменьшает влияние термического воздействия на свариваемые материалы. Во-вторых, процесс СВС позволяет получить в зоне шва самые разнообразные материалы (твердые растворы, карбиды, бориды, интерметаллиды и т.п.) и подобрать материалы с характеристиками, близкими или плавно изменяющимися при переходе от одного свариваемого материала к другому. Это позволяет уменьшить влияние термических напряжений, что особенно важно при сварке разнородных материалов. Необходимо подчеркнуть, что для соединения тугоплавких материалов должен быть сформирован соответствующий шов также из тугоплавкого материала. В-третьих, СВС-электросварку можно осуществить, используя оборудование для контактной электросварки.

Способом СВС-электросварки получены неразъемные соединения таких тугоплавких и разнородных материалов как графит, вольфрам, молибден, твердый сплав и т.п. При этом прочность сварных соединений соответствует прочности соединяемых материалов.

2.6.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СВС-СВАРКИ

Типичные кривые изменения электрических параметров (напряжения U , тока I , сопротивления R) в ходе СВС-электросварки представлены на рис. 2.37. Электрическое напряжение U в процессе сварки поддерживается постоянным. Видно, что процесс СВС-сварки можно разделить на две стадии: нагрева и реагирования.

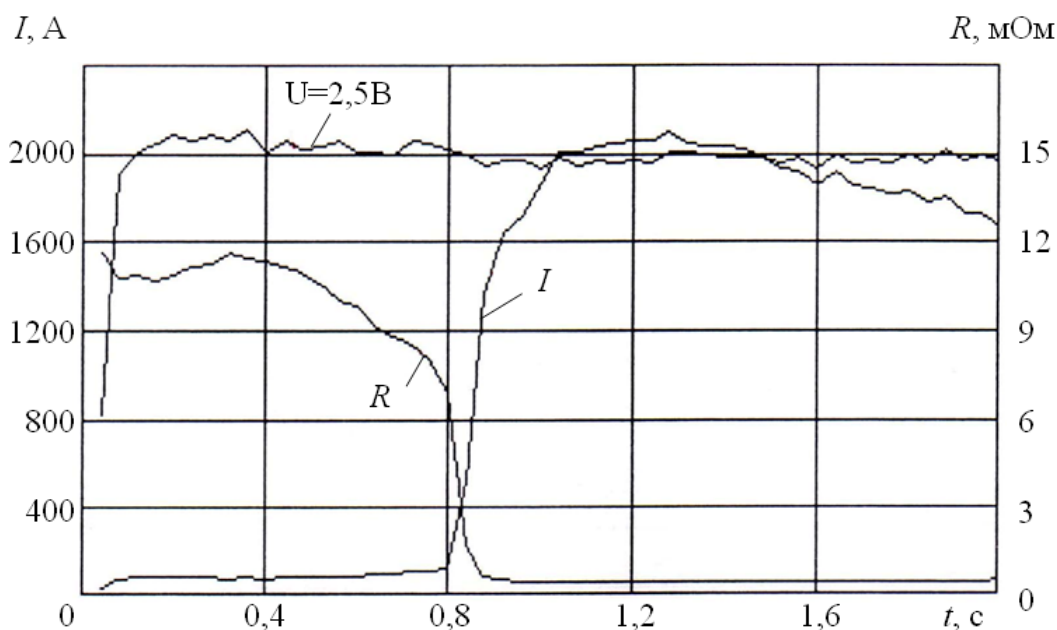


Рис 2.37. Изменение электрических параметров в ходе СВС-электросварки стали 40Х с использованием реакционной смеси Zr-Ni. Толщина шихтовой заготовки $\delta = 5$ мм

Первая стадия – нагрев шихтовой заготовки как инертного тела за счет тепловыделения электрического тока. В начальный момент наблюдается некоторое увеличение электрического сопротивления R , обусловленное ростом температуры реакционного слоя. Затем электрическое сопротивление шихтовой заготовки начинает уменьшаться за счет увеличения поверхности контакта между частицами реакционной смеси. Средняя величина электрического тока на этой стадии не превышает 200А. Продолжительность первой стадии – 0,8 с.

При 0,8 с начинается резкое уменьшение электрического сопротивления, что приводит к соответствующему росту электрического тока I . Резкий перелом на кривых электрического сопротивления и тока указывает на завершение первой стадии процесса и начала второй – стадии экзотермического взаимодействия реагентов в режиме ЭТВ. Эти изменения обусловлены плавлением более легкоплавкого реагента (никеля). Растекание расплава Ni по поверхности более тугоплавкого реагента Zr приводит к быстрому увеличению поверхности контакта между частицами и началу реакции СВС. В ходе реакции образуется расплавленный продукт СВС, который под действием сжимающего усилия, приложенного к деталям, выдавливается из зоны сварного шва. Это приводит к уменьшению электрического сопротивления до 1 мОм, соответствующего электрическому сопротивлению стальных деталей. Наблюдаемое в конце процесса уменьшение электрического тока связано с нагревом стальных деталей и увеличением их электрического сопротивления. (Следует отметить, что в условиях рассматриваемого конкретного случая рис. 2.37 стальные детали в зоне контакта не оплавляются, поэтому, если быть более точными, то следует сказать, что в этом случае реализуется на СВС–сварка, а СВС–пайка).

Формирование неразъемного соединения зависит от теплового режима процесса СВС–сварки, который определяется соотношением характерных времен основных стадий процесса. Рассмотрим эти времена.

Время реакции

$$t_p = \frac{Q}{q},$$

где Q – тепловой эффект реакции,

q – удельная мощность тепловыделения реакции взаимодействия компонентов.

Исследования ЭТВ показали, что скорость взаимодействия в металлосодержащих СВС–шихтах достигает максимума при появлении в смеси расплавленного металла и остается неизменной до достижения значительных глубин превраще-

ния. Поэтому удельную мощность тепловыделения реакции взаимодействия компонентов можно принять постоянной для всего времени развития ЭТВ, начиная с появления первых капель расплава до сгорания основной части шихты.

После того как процесс СВС (или ЭТВ) закончился, осуществляются два параллельных процесса:

– выдавливание расплавленного продукта СВС из зазора с образованием так называемого грата;

– остывание и кристаллизация продукта СВС в зазоре – образование шва.

Время выдавливания:

$$t_{\text{выд}} = \frac{3\eta d^2}{16P\delta^2},$$

где η – вязкость продукта СВС,

d – диаметр деталей в зоне шва,

P – давление сжатия деталей,

δ – толщина зазора.

Время остывания:

$$t_{\text{ост}} = \frac{\delta^2}{a},$$

где a – коэффициент температуропроводности продукта СВС.

Из анализа приведенных формул следует, что характерные времена основных стадий процесса зависят, главным образом, от состава и толщины слоя реакционной смеси. Варьируя эти параметры, можно изменять удельную мощность химического источника тепловыделения, температуру в области шва, вязкость промежуточных и конечных продуктов и, соответственно, характерные времена синтеза тугоплавкого продукта и формирования сварного шва.

Зависимости характерных времен основных стадий процесса от толщины исходного слоя шихты представлены на рис. 2,38,а. СВС–сварку можно осуществить в двух режимах:

1. $t_p < t_{\text{ост}} < t_{\text{выд}}$;
2. $t_p < t_{\text{выд}} < t_{\text{ост}}$.

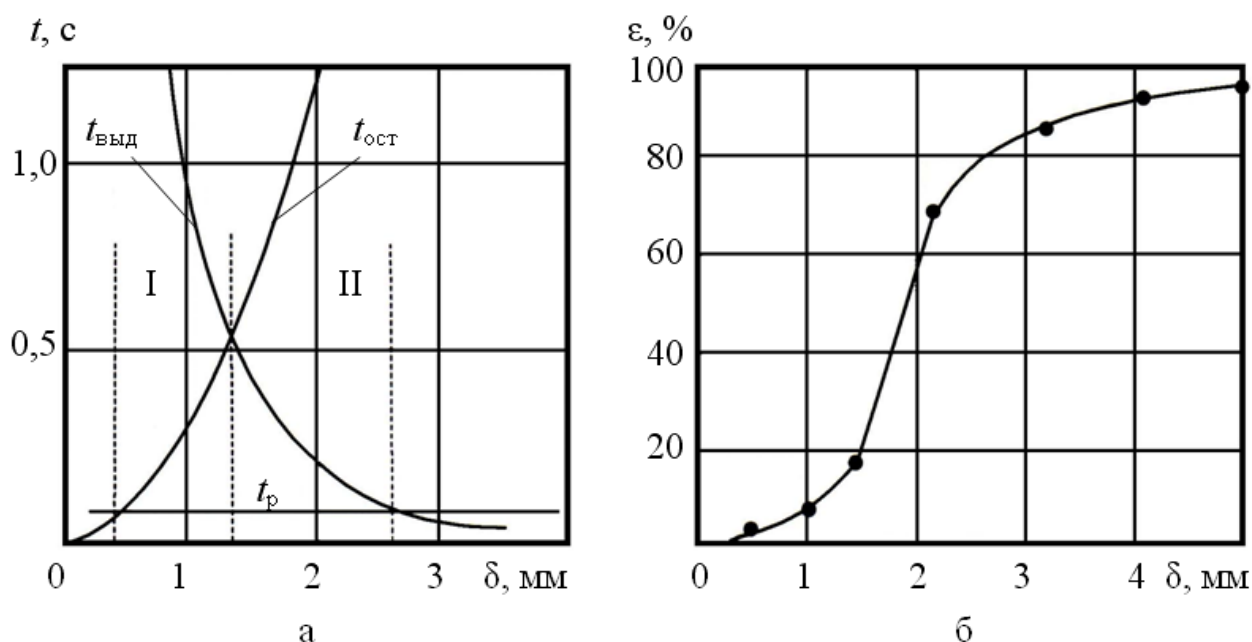


Рис 2.38. Зависимость характерных времен процессов СВС–сварки (а) и степени деформации сварного шва (б) от толщины исходного слоя шихты Ti–C

В первом режиме (тонкий слой) продукт СВС не успевает выдавливаться, так как быстро остывает, поэтому продукт СВС остается пористым, недеформированным. Во втором режиме – при увеличении толщины слоя – время остывания возрастает, а время выдавливания уменьшается, что приводит к деформированию продукта СВС и к его усадке, сопровождающейся возрастанием плотности материала сварного шва. На рис. 2.38,б представлена зависимость степени деформации шва из карбида титана $\varepsilon = \delta / \delta_k$ от толщины исходного слоя шихты δ , где δ_k – конечная толщина сварного шва. Видно, что при $\delta < 1,5$ мм степень деформации составляет менее 20%. С увеличением толщины слоя шихты деформация возрастает до 90%. Компактное состояние материала шва достигается при $\delta > 5$ мм, что указывает на уменьшение влияния потерь тепла.

Таким образом, для формирования качественного сварного соединения необходимо использовать оптимальную толщину реакционного слоя, когда материал шва синтезируется быстрее, чем происходит выдавливание и кристаллизация расплава.

2.6.2. ТЕХНОЛОГИЯ СВС–СВАРКИ

Технология СВС–сварки отрабатывалась на экспериментальной установке, общий вид которой показан на рис. 2.39. На установке можно производить стыко-

вую сварку образцов диаметром до 30 мм как на воздухе, так и в инертной среде. Установка состоит из сварочного трансформатора мощностью 60 кВт, двух охлаждаемых токоподводящих медных электродов с цанговыми зажимами для образцов, двух направляющих штанг, обеспечивающих соосность свариваемых образцов, пневмоцилиндра, осуществляющего сжатие образцов, тиристорного регулятора электрической мощности и командно-измерительного комплекса. Командно-измерительный комплекс состоит из компьютера и функциональной платы. Компьютерная программа обеспечивает заданный режим нагрева шихтовой заготовки и регистрацию рабочих параметров СВС-сварки. Управляющий сигнал подается на тиристорный регулятор, задавая время нагрева и уровень электрической мощности. Во время сварки регистрируются действующие значения электрического тока и напряжения, а также электрического сопротивления и температуры образца. Температура образца измеряется оптическим методом.

Для приготовления реакционных смесей использовались порошки металлов и неметаллов, характеристики которых представлены в табл. 2.14. Состав исходной смеси рассчитывался на различный конечный продукт, в частности, смеси Ni–Al и Zr–Ni рассчитывались на образование соединений Ni_3Al и ZrNi . Шихтовые заготовки прессовали диаметром 6 мм, высотой 1,0–5,0 мм и относительной плотностью 0,70.

Стыковую сварку осуществляли на цилиндрических образцах диаметром 6 и длиной 30 мм. Торцевые поверхности образцов зачищали абразивной пастой и обезжиривали ацетоном. Образцы закрепляли в токоподводящие электроды, между ними помещали шихтовую заготовку и сжимали с усилием 1 кН, которое сохранялось постоянным в процессе сварки. Приготовленную сборку нагревали электрическим током в атмосфере аргона до температуры воспламенения реакционной смеси.

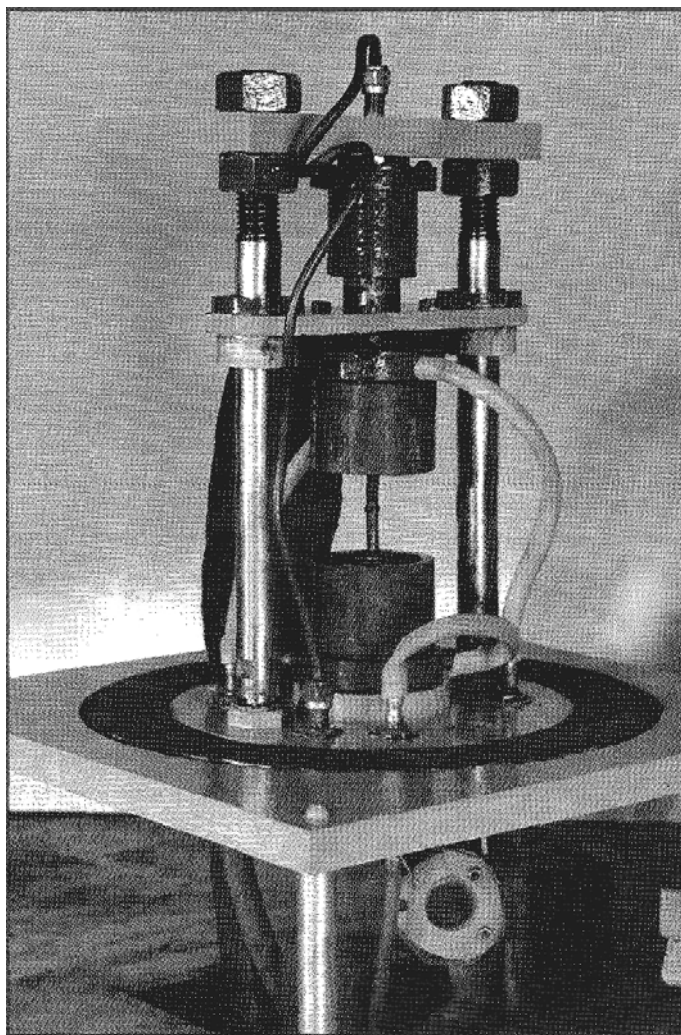


Рис. 2.39. Установка СВС-сварки

Таблица 2.14

Характеристики компонентов реакционной смеси

Компонент	Марка порошка	Размер частиц, мкм	Содержание основного вещества, %
Никель	ПН-1	<50	99
Алюминий	АСД-41	<10	99
Сажа	T804	<1,0	99,5
Титан	ПТМ	<45	99,8
Цирконий	ПЦрК	<40	98

В табл. 2.15 представлены данные по составам реакционных смесей, режимам сварки и прочности полученных сварных соединений. Из этих данных следует, что прочность сварки графитовых образцов превышает прочность основного материала. В других случаях прочность сварки ниже прочности соединяемых материалов.

Таблица 2.15

Параметры СВС-сварки и прочность сварного соединения на разрыв

Свариваемые материалы	Состав шихты, % масс.	Относительная плотность	Плотность тока, А/см ²	Материал шва	Прочность на разрыв, МПа	Место разрушения
Графит-графит	Ti-86, C-14	0,60	900	TiC _{0,7}	70	Графит
W-графит	Ti-86, C-14	0,70	1000	TiC _{0,7}	60	Графит
Mo-графит	Ti-86, C-14	0,75	1100	TiC _{0,7}	70	Графит
W-Mo	Mo-80, B-20	0,77	600	Mo ₂ B ₅	180-200	Шов
W-Mo	Mo-64, B-16, Cu-20	0,85	850	Mo ₂ B ₅ -Cu	270-320	Шов

Результаты испытаний сварных соединений сталь 40X – сталь 40X на разрушение при растяжении представлены в табл. 2.16. Видно, что в зависимости от состава реакционной смеси предел прочности на растяжение изменяется от 480 до 950 МПа. Наблюдаются два вида разрушения: хрупкое и пластичное. Первый вид разрушения происходит при низких, а второй – при высоких значениях предела прочности. Хрупкое разрушение происходит в зоне сварного шва, пластичное – в образце с образованием шейки.

Таблица 2.16

Характеристики разрушения сварного соединения
сталь 40Х – сталь 40Х при растяжении

Номер опыта	Шихта	Прочность на разрыв, МПа	Место Разрушения	Характер разрушения
1	Zr–Ni	707	Сварной шов	Хрупкое
2		863	Сварной шов	Хрупкое
3		672	Сварной шов	Хрупкое
1	Ni–Al	955	Сталь	Шейка
2		522	Сварной шов	Хрупкое
3		481	Сварной шов	Хрупкое
1	Zr–Ni–C	835	Сварной шов	Хрупкое
2		905	Сталь	Шейка
3		651	Сварной шов	Хрупкое
1	–	948	Сталь	Шейка
2		920	Сталь	Шейка
3		950	Сталь	Шейка

Предел прочности при растяжении стали 40Х составляет 920–950 МПа. Эта величина совпадает с наибольшими значениями полученного предела прочности сварного соединения. Таким образом, максимальная прочность неразъемного соединения, полученного при СВС–сварке, достигает прочности исходного материала. Это связано с образованием непосредственного соединения деталей в случае плавления поверхностных слоев стальных деталей, когда продукты СВС практически полностью выдавливаются из зоны сварного шва. Поэтому наибольшая прочность сварного соединения со сталью достигается в случае плавления поверхностного слоя стальной детали.

Таблица 2.17

Прочность на изгиб сварного соединения ВК8–40Х

Свариваемые материалы	Состав шихты, %	Толщина слоя, мм	Прочность на изгиб, МПа	Место разрушения
Твердый сплав ВК8–сталь 40Х	Ti–29 Ni–71	1,0	490	Твердый сплав
		1,6	600	Твердый сплав
		1,8	210	Твердый сплав
		2,0	420	Твердый сплав
		2,5	180	Сварной шов
		2,8	130	Сварной шов

Для осуществления СВС–сварки твердого сплава ВК8 со сталью 40Х использовали реакцию смесь порошков титана и никеля. В табл. 2.17 показано влияние толщины слоя шихты на предел прочности сварного соединения при изгибе. Видно, что при толщине слоя шихты $1\text{ мм} < \delta < 2\text{ мм}$ прочность сварки достигает наибольшей величины. С увеличением толщины слоя более 2 мм прочность

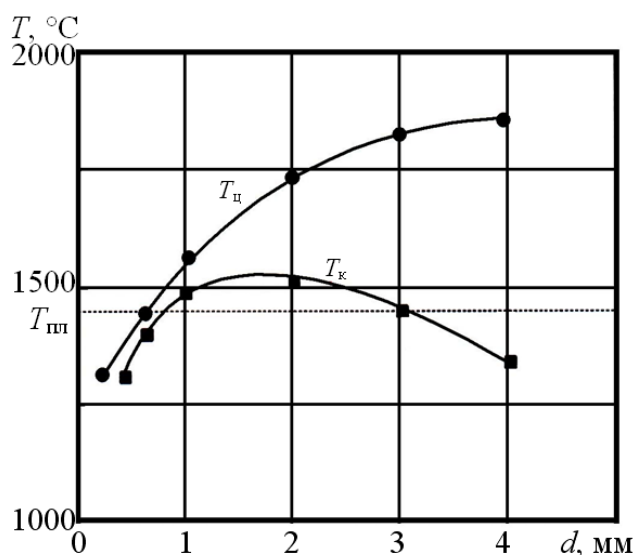


Рис. 2.40. Зависимость максимальных значений температуры в центре слоя продукта СВС $T_{\text{ц}}$ и на границе контакта со стальным образцом $T_{\text{к}}$ от толщины слоя реакционной смеси

сварки уменьшается. Такой результат можно объяснить тепловым режимом проведения СВС–сварки. На рис. 2.40 представлена зависимость температуры в слое продукта СВС от толщины слоя. С увеличением толщины максимальная температура в центральной части $T_{\text{ц}}$ монотонно возрастает. Напротив, зависимость температуры на границе контакта $T_{\text{к}}$ имеет максимум. Следует отметить, что при $1 \text{ мм} < \delta < 3 \text{ мм}$ температура на границе контакта $T_{\text{к}}$ выше температуры плавления стали, поэтому поверхностный слой стального образца расплавляется.

Максимум температурной кривой $T_{\text{к}}$ (δ) объясняется изменением

режима нагрева. С увеличением толщины слоя электрическое сопротивление шихты становится больше электрического сопротивления соединяемых деталей. Это приводит к тому, что детали нагреваются меньше, т.к. выделение джоулева тепла сосредоточено в слое шихты. В результате уменьшается температура на границе контакта сварного шва со сталью и прочность сварного соединения.

В заключение отметим, что СВС–сваркой могут быть соединены многие материалы. Вместе с тем представляется нецелесообразным применение СВС–сварки там, где классические методы сварки оправдали себя и обеспечивают прочность шва выше прочности свариваемых материалов, например, в случае соединения пар типа сталь 3 – сталь 3 или алюминий – алюминий. СВС–сварку следует применять там, где известные приемы сварки и пайки малоэффективны. Наиболее перспективно ее использование для получения неразъемных соединений тугоплавких материалов (однородных и особенно разнородных пар). СВС–сварка позволяет с использованием простых приемов сваривать металлы с графитом, кремнием, а также с карбидами, боридами, силицидами и материалами на их основе. В качестве шихты в последнем случае могут непосредственно использоваться смеси, дающие при горении швы, идентичные по составу соединяемым материалам.

При подборе шихт для СВС–сварки следует исходить из того, что СВС–шихта в результате горения должна с максимальной скоростью (но без разбрызгивания в результате газовыделения!) превращаться в жидкий продукт с малой вяз-

костью, хорошо смачивающий соединяемые поверхности и, следовательно, быстро растекающийся по ним. Подбор шихт и разделительных металлических прослоек должен давать в итоге СВС–сварки шов, обладающий возможно большей близостью по своим теплофизическим свойствам (особенно по коэффициенту термического расширения) к соответствующим характеристикам соединяемых материалов. При СВС–сварке с участием металлов необходимо учитывать рекомендации классической теории сварки и пайки – целесообразность получения в зоне соединения непрерывного ряда твердых растворов, нежелательность образования чрезмерных количеств хрупких фаз и т.д.

2.7. ГАЗОТРАНСПОРТНАЯ СВС–ТЕХНОЛОГИЯ

Газотранспортная СВС–технология относится к технологическому типу ТТ–6.

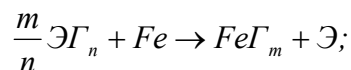
Данный технологический тип предназначен для нанесения тонких (5–150 мкм) покрытий на детали, помещенные в СВС–шихту. Для этого в последнюю вводят газотранспортные добавки в виде галогенов (например, иода) или галогенидов (например, NH_4Cl). В волне горения эти добавки образуют летучие (газообразные) соединения с исходными реагентами. Соединения переносятся на поверхность деталей, распадаются и покрывают детали пленкой целевого продукта. В данной технологии СВС–процесс совмещается с химическими транспортными реакциями. Газотранспортная СВС–технология является эффективным методом нанесения износостойких покрытий из металлов и их тугоплавких соединений (нитридов, боридов, силицидов и интерметаллидов) на самые разные материалы, в том числе стали, твердые сплавы, керамику и графит.

Закономерности процесса газотранспортного СВС исследованы в ИСМАН, на основе чего там же разработаны технологии нанесения газотранспортных СВС–покрытий.

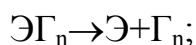
2.7.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ГАЗОТРАНСПОРТНОГО СВС

Использование химических транспортных реакций основано на реализации обратимых реакций, по которым при низких температурах T_1 образуются газообразные соединения наносимого элемента Э с галогеном ЭГ_н, а при высоких температурах $T_2 > T_1$ эти газообразные соединения распадаются с выделением наносимого элемента Э по реакциям следующего вида:

1) реакция *обмена*



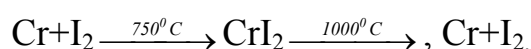
2) реакция *диссоциации*



3) реакция *диспропорционирования*



Примером реакции *диссоциации* является обратимая реакция образования и распада диоксида хрома:



благодаря которой газообразный галогенид хрома доставляется к поверхности детали и разлагается на ней, образуя хромовое покрытие.

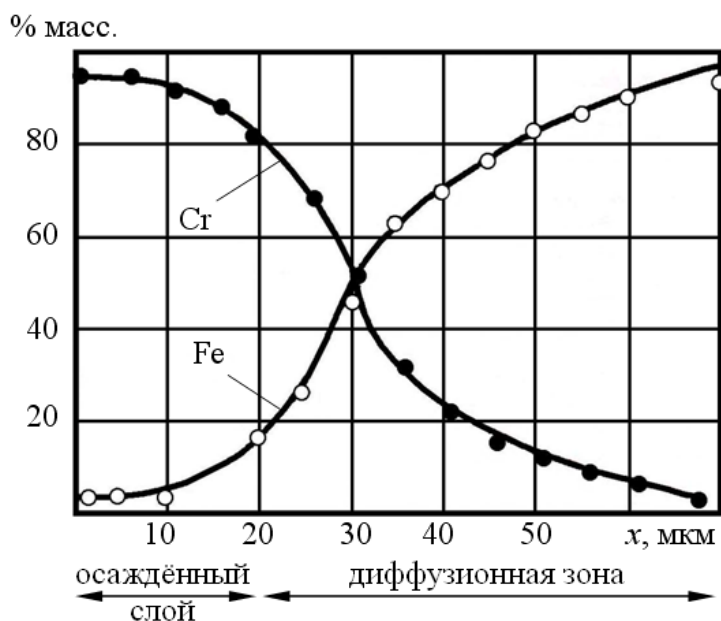


Рис 2.41. Распределение элементов по хромовому газотранспортному СВС-покрытию.

x – расстояние от поверхности;

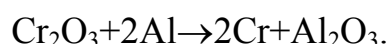
Образующийся в результате реакций наносимый элемент \mathcal{E} в атомарном виде, будучи в активной форме, адсорбируется поверхностью детали и диффундирует в глубь ее. В результате газотранспортные СВС-покрытия получаются весьма своеобразными. Они состоят из пленки наносимого продукта как при газофазном осаждении (ГО) и широкой переходной диффузионной (градиентной) зоны как при диффузионном насыщении (ДН). Как следствие этого, газотранспортные СВС-покрытия обладают лучшими чертами своих аналогов (ГО и ДН) – они име-

ют свойства наносимого материала (т.е. могут быть намного более износостойкими или жаростойкими, чем основа) и высокую адгезионную прочность.

Сказанное подтверждается также примером хромового покрытия, для которого на рис. 2.41 приведены кривые распределения содержания хрома и железа. На рисунке показаны и слой покрытия, и диффузионная зона.

Закономерности процесса нанесения покрытия в режиме горения покажем на примере покрытия из хрома.

Для нанесения такого покрытия используется алюминотермическая реакция восстановления оксида хрома:



В шихту кроме оксида хрома и алюминия вводится также некоторое количество транспортного агента – кристаллического йода. Для регулирования температуры процесса используется разбавление инертной добавкой – оксидом алюминия.

Нанесение покрытий проводится в цилиндрическом вертикальном реакторе с насыпной плотностью шихты. После размещения деталей в реакторе и засыпки шихты включается продув инертным газом – аргоном, чтобы избежать окисления реагентов и деталей, и зажиганием сверху инициируется горение, которое распространяется вниз.

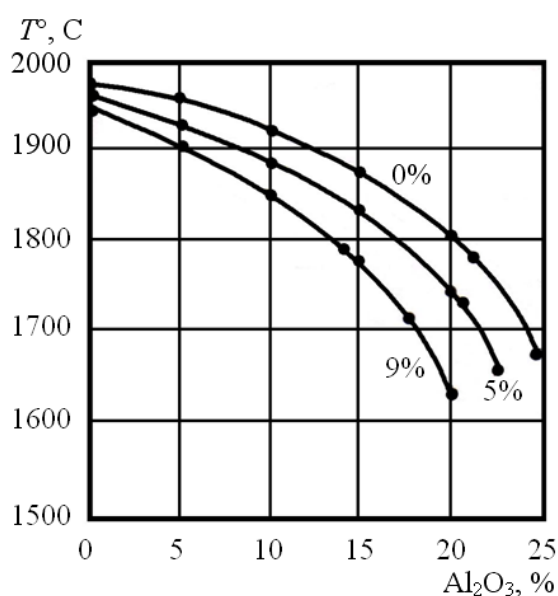


Рис. 2.42. Зависимость температуры горения от количества инертного разбавителя при различных количествах йода в шихте (цифры у кривых)

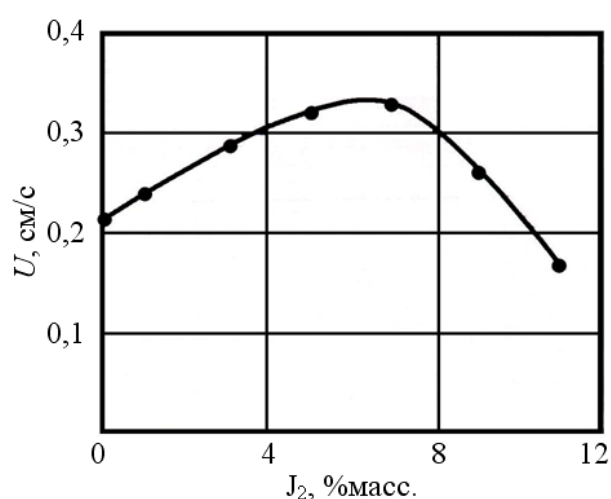


Рис 2.43. Зависимость скорости горения от количества йода в шихте

Температура и скорость горения сильно зависят от степени разбавления шихты инертной добавкой и от количества транспортирующего агента (рис. 2.42 и 2.43). В зависимости от степени разбавления температура горения может либо превышать температуру плавления хрома (1830°C), либо не достигать ее. Из рис. 2.42 видно, что температуры горения смесей на пределе погасания близки и находятся в диапазоне $1620\text{--}1670^{\circ}\text{C}$. От количества транспортирующего агента температура горения зависит значительно слабее, но сильно зависит скорость горения (рис. 2.43).

В технологии нанесения газотранспортных СВС-покрытий хрома используется разбавление шихты оксидом алюминия до 33% масс., а транспортирующий агент I_2 берется в количестве до 3% масс.

Схема нанесения хромового покрытия в режиме горения на стальную подложку показана на рис. 2.44. Фронт горения со скоростью U распространяется по порошковой смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$. При этом в зоне прогрева происходит образование паров носителя I_2 , которые реагируют при температуре около 750°C с хромом, восстановленным из оксида, образуя летучий галогенид CrI_2 . Диодид хрома осаждается на поверхность детали и при последующем подъеме температуры выше 1000°C образует хромовое покрытие.

Необходимо отметить, что длина диффузионного пути летучего галогенида порядка ширины зоны прогрева $\delta = a_{\text{ш}}/U$ в волне горения, где $a_{\text{ш}}$ – коэффициент температуропроводности шихты. Обычно величина δ не превышает долей миллиметра, что обеспечивает малые времена транспорта и достаточно большие скорости осаждения.

Покрытие может быть образовано только за счет разложения на поверхности диодида хрома, который либо образуется вблизи поверхности детали при низкой

температуре, либо поставляется диффузией из других областей реактора с соответствующими температурными условиями. Процесс можно разбить на две стадии. Первая стадия включает в себя временной промежуток от момента прохождения волны горения до момента прогрева детали. Вторая стадия – от момента прогрева детали до охлаждения шихты.

В тепловом отношении процесс определяется тремя характерными време-

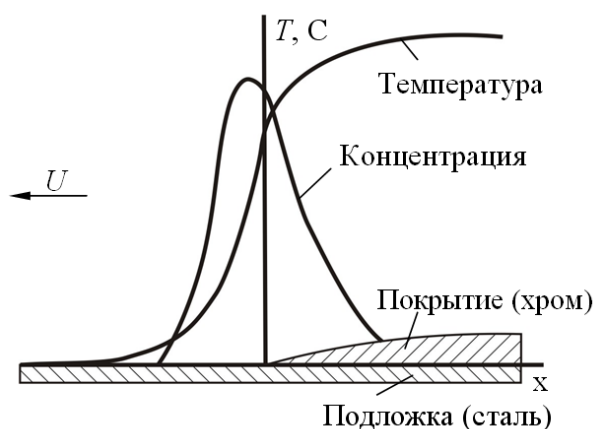


Рис. 2.44. Качественная картина распределения температуры и концентрации летучего галогенида CrI_2 в зоне горения

нами:

1. характерное время горения

$$t_z = \frac{a_{ш}}{U^2};$$

2. характерное время прогрева детали

$$t_{np} = \frac{r^2}{a_d},$$

где r – радиус детали, a_d – коэффициент температуропроводности материала детали;

3. время охлаждения сгоревшей порошковой смеси

$$t_{охл} = \frac{(R-r)^2}{a_{ш}},$$

где R – радиус реактора.

При $t_z = t_{np}$ деталь успевает полностью прогреться за характерное время горения. Для стальных деталей это происходит если диаметр детали $2r \leq 3$ мм. В этом случае деталь действует как разбавитель шихты. Если же $t_z \ll t_{np}$, что выполняется для стальных деталей с диаметром $2r \geq 10$ мм, то деталь не успевает прогреться в волне горения и на ее поверхности устанавливается температура $T_n \approx 450-500^\circ\text{C}$, которая намного ниже температуры горения $T_z \approx 1700^\circ\text{C}$. В этом случае около детали есть некоторая область с размером порядка зоны прогрева фронта горения, где температура меняется от T_n до T_z .

По мере прогрева детали, при $t > t_{np}$, температура поверхности T_n начинает повышаться и приближаться к среднему значению температуры T_{cp} , которая устанавливается в реакторе после полного прогрева деталей и завершения теплообмена между сгоревшей шихтой и находящимися в ней деталями: $T_0 < T_{cp} < T_z$, где T_0 – начальная температура деталей. Процесс прогрева деталей протекает намного быстрее, чем сгоревшая шихта охлаждается через поверхность реактора:

$$\frac{t_{np}}{t_{охл}} = \frac{r^2}{(R-r)^2} \frac{a_{ш}}{a_d} \ll 1,$$

так как $r \leq (R-r)$, $a_{ш}/a_d \approx 0,1$. В связи с этим деталь успевает полностью прогреться и принять среднее значение температуры T_{cp} , после чего сгоревшая шихта начнет заметно охлаждаться за счет теплоотвода в стенку реактора.

Таким образом, на первой стадии процесса, до момента прогрева деталей, температура сгоревшей шихты значительно превышает температуру поверхности

деталей, а на второй стадии – охлаждения шихты, наоборот, температура деталей превышает температуру сгоревшей шихты около стенки реактора.

На первой стадии из-за перепада температур деталь–шихта на толщине зоны прогрева δ происходит диффузия паров носителя из шихты в слой. Сравнивая характерное времена диффузии в слое $t_D = \delta^2/D$, где D – коэффициент диффузии иода, с временем прогрева детали $t_{пр}$, получим:

$$\frac{t_D}{t_{пр}} = \frac{\delta^2}{r^2} \frac{a_o}{D} \ll 1,$$

т.е. диффузия в слое толщиной δ успевает перенести достаточное количество иода.

Оценим толщину покрытия на первой стадии h_1 , считая, что масса покрытия определяется количеством образовавшегося диоксида в слое δ , а скорость образования и разложения CrI_2 не лимитируют процесс (диффузионная область). Масса хрома, осевшего на единицу поверхности за время $t_{пр}$:

$$m_1 = \frac{\mu_1}{\mu_2} j t_{пр},$$

где $j = \rho_2 D / \delta$ – диффузионный поток паров иода,

ρ_2 – плотность газообразного азота,

μ_1 и μ_2 – молекулярные массы хрома и иода соответственно. Отсюда

$$h_1 \approx \frac{\mu_1}{\mu_2} \frac{\rho_2}{\rho_n} \frac{D}{a_{ш}} \frac{r^2}{a_o} U,$$

где ρ_n – плотность хрома.

Как следует из этой формулы, толщина покрытия на первой стадии растет с ростом скорости горения (уменьшается длина диффузионного пути) и диаметром детали. Подстановка в формулу соответствующих величин дает значение $h_1 \approx 10$ мкм.

Осаждение на второй стадии связано с наличием градиента температуры в радиальном направлении за счет охлаждения сгоревшей шихты через стенки реактора. Аналогичным образом получается оценка толщины покрытия h_2 , образовавшегося на второй стадии за время $t_{охл}$:

$$h_2 \approx \frac{\mu_1}{\mu_2} \frac{\rho_2}{\rho_n} \frac{D}{a_{us}} (R - r).$$

Подстановка конкретных величин показывает, что отношение

$$U \frac{r^2}{a_0} (R - r) < 1$$

и реально меняется в пределах 0,1–0,2, в связи с чем получается значение $h_2 \approx 100$ мкм.

Таким образом, основная толщина покрытия осаждается на второй стадии – стадии охлаждения всего реактора. Отсюда очевидна важность закономерностей охлаждения всего реактора.

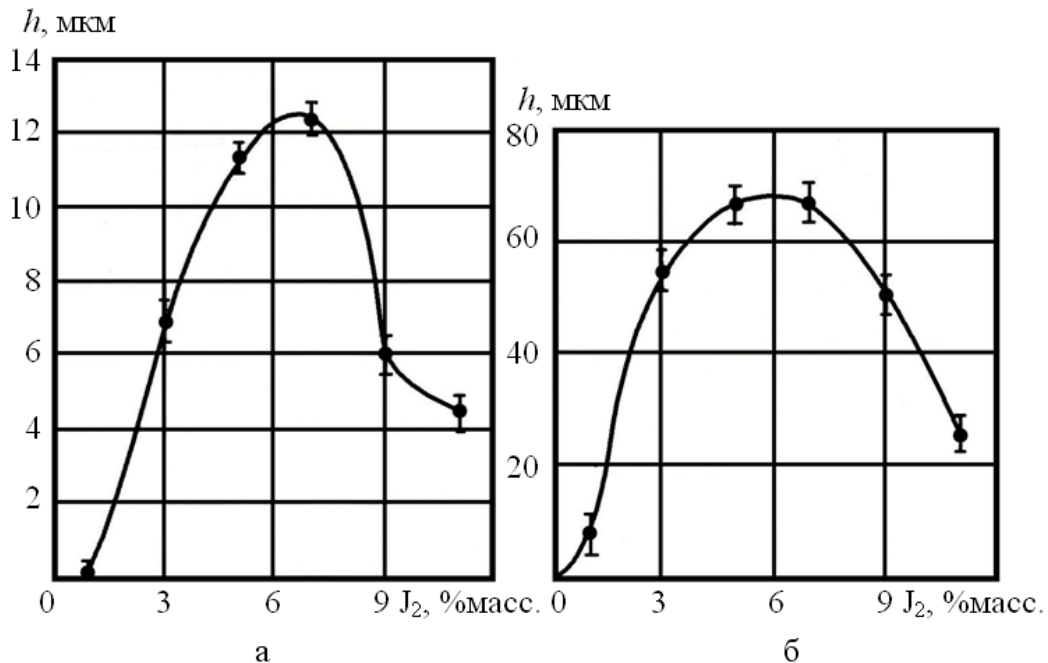


Рис. 2.45. Зависимость толщины покрытия от количества носителя:
а – теплоизолированный, б – реактор с теплообменом.

Экспериментальное исследование зависимости толщины наносимых покрытий от условий теплообмена реактора с окружающей средой подтверждает это (рис. 2.45). Толщина покрытия, полученного в теплоизолированном реакторе (рис. 2.45,а), значительно меньше толщины покрытия, полученного в реакторе, имеющего теплообмен с окружающей средой (рис. 2.45,б), при прочих равных условиях.

Рассмотренные выше закономерности справедливы и для процесса нанесения газотранспортного СВС–покрытия из нескольких элементов, которые участвуют в СВС–реакции, приводящей к распространению фронта горения по исходной порошковой смеси. Тогда в зоне прогрева могут протекать несколько обратимых реакций образования и распада летучих галогенидов наносимых элементов. При низких температурах будут образовываться соответствующие газообразные соединения и осаждаться на поверхности детали. Затем при высоких температурах наносимые элементы будут вступать в реакцию между собой, образуя покрытие из тугоплавкого соединения этих элементов.

Меняя газотранспортный агент, либо применяя одновременно их комбинацию, можно добиться соответствующей последовательной осадки и требуемого химического состава покрытий.

2.2.2. ТЕХНОЛОГИЯ ГАЗОТРАСПОРТНЫХ СВС–ПОКРЫТИЙ

В настоящее время реализованы два способа нанесения покрытий в режиме горения: реакторный и открытый. Каждый из них имеет свои достоинства и области применения.

В реакторном способе детали укладываются в реактор, засыпаются шихтой и шихта поджигается. После прохождения фронта горения и остывания реактора покрытые детали извлекаются. Реактор обычно представляет собой цилиндрическую вертикальную трубу с отверстием внизу для подачи инертного газа. Инертная среда необходима для предотвращения окисления нанесенного покрытия.

В открытом способе реактора не нужен и процесс может быть реализован даже в полевых условиях. Существуют такие системы, которые не требуют инертной среды и могут быть использованы на воздухе без продува инертной средой. К ним, в первую очередь, относятся алюмо– и магниетермические системы.

Процесс нанесения покрытий можно проводить не только в режиме горения, а также и в режиме самовоспламенения (теплового взрыва). Этот процесс реализуется в реакторах, продуваемых инертным газом, нагреванием их внешним источником до температуры самовоспламенения T_v . При достижении этой температуры порошковая смесь дальше саморазогревается до необходимой температуры, происходит прогрев деталей и нанесение покрытия. Обычно температуры самовоспламенения для всех смесей укладываются в диапазон 300–700⁰С; максимальная температура деталей при этом не превышает 1100⁰С.

Описанный выше газотранспортный СВС–способ получения покрытий *хрома* на стальные детали реализуется в режиме горения.

Технология получения *хромборидных* покрытий на стали базируется на проведении процесса в режиме теплового самовоспламенения смесей на основе оксида хрома, оксида бора и алюминия.

Технология получения *титановых* покрытий основана на использовании химической транспортной реакции в системе Ti–J₂:



Согласно этой реакции, в области от 400 до 550⁰С образуется низший иодид титана TiJ₂ в твердом состоянии, который при дальнейшем повышении температуры сублимирует в газовую фазу, переносится к покрываемой поверхности и *диспропорционирует* с выделением активного атомарного титана и газообразного высшего тетраиодида TiJ₄.

Процесс нанесения титановых покрытий организуется следующим образом. Трубчатый вертикальный реактор заполняется порошком титана и продувается снизу смесью аргона с иодом при внешнем нагреве до заданной температуры, при которой он выдерживается определенное время.

Было проведено исследование зависимости толщины титанового покрытия от температуры нагрева (500–800⁰С), времени, концентрации иода и расхода газа, и определены оптимальные условия проведения процесса.

В зависимости от расхода газа осуществлялся или режим фильтрации газа через слой порошка (небольшие расходы), или режим псевдоожижения (кипящего слоя) при больших расходах. Зависимость толщины покрытия от времени для этих разных режимов показана на рис. 2.46. В пределах режима фильтрации толщина покрытия слабо возрастает с увеличением расхода газа. При переходе к псевдоожижению толщина покрытия резко увеличивается. Но при слишком больших расходах газа наблюдается падение толщины.

Влияние концентрации иода при подаче его в смеси с аргоном имеет максимум для всех случаев при 2–3% масс.

Оптимальный режим для получения титановых покрытий толщиной более 10 мкм соответствует режиму псевдоожижения с активированным порошком титана при нагреве до температуры 750⁰С.

Разработана также технология нанесения газотранспортных СВС–покрытий на основе *нитрида титана* в проточном порошковом реакторе при внешнем нагреве. Процесс в системе Ti–N₂–TiN–J₂ может проводиться как в режиме самовоспламенения, так и в режиме фильтрационного горения.

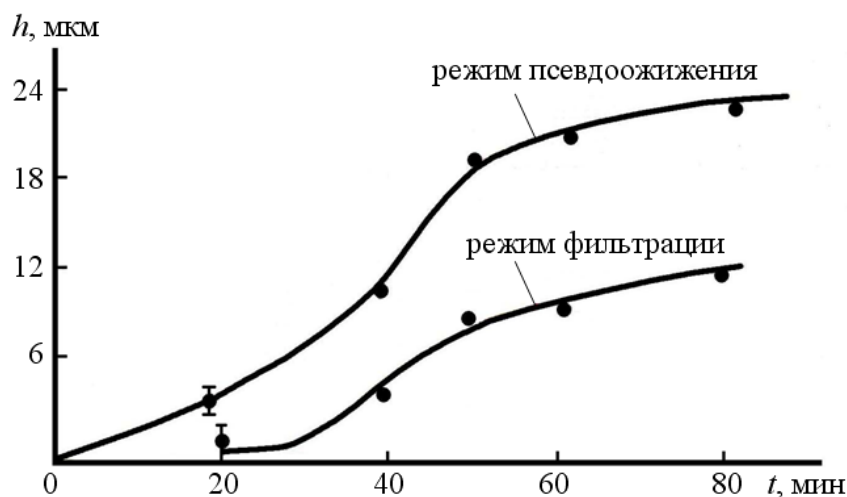


Рис. 2.46. Зависимость толщины титанового покрытия от времени при разных режимах фильтрации газа аргона

Порошковая смесь состава – титан, нитрид титана, кристаллический иод – продувается снизу азотом. В порошковую смесь погружаются детали для нанесения покрытий. При включении внешнего нагрева происходит испарение иода и взаимодействие его с титаном: в области температуры до 550°C образование летучего TiI_2 , перенос его к поверхности деталей, осаждение и в дальнейшем диспропорционирование с выделением Ti и газообразного TiI_4 . При дальнейшем нагреве до температуры воспламенения $T_{\text{в}}$ в системе начинается интенсивное тепловыделение вследствие экзотермического взаимодействия титана с азотом, сопровождающееся скачком температуры, т.е. происходит самовоспламенение или тепловой взрыв. Величина скачка, т.е. максимальная температура $T_{\text{макс}}$, определяется теплосодержанием смеси, а также условиями теплоотвода. После достижения максимального значения температура в реакторе падает и охлаждение проводится в токе азота при отключенном нагреве.

Данный режим протекания процесса – режим (само)воспламенения при внешнем нагреве. Его основные характеристики: температура воспламенения $T_{\text{в}}$ и максимальная температура $T_{\text{макс}}$ определяются составом смеси, темпом нагрева и условиями теплоотвода. При увеличении содержания титана в смеси от 10 до 30% масс. возрастает и величина $T_{\text{макс}}$ от 980 до 1200°C . Оптимальным является содержание титана 10% масс., когда реализуется режим вырожденного теплового взрыва и достигается $T_{\text{макс}}=980^{\circ}\text{C}$. Аналогичное влияние на тепловую картину процесса оказывает и количество транспортного агента – иода – в смеси от 1 до 15% масс, относительно титана.

Процесс может быть реализован и в режиме фильтрационного горения. Способ его проведения состоит в том, что начальный прогрев проводится в токе

инертного газа – аргона. Затем при определенной температуре включается азот. Температура включения азота должна быть не ниже значения T_v при данном темпе нагрева для режима воспламенения (оптимально включение азота при 870°C). При подаче азота экзотермическое взаимодействие титана с азотом начинается снизу. Создается фронт реакции, который медленно движется по реактору со скоростью, определяемой подачей азота и поглощением его порошком титана. Максимальная температура, достигаемая во фронте, существенно зависит от содержания иода. При содержании иода 5% масс. происходит переход от вырожденного режима горения к нормальному.

Основное применение данной технологии нанесения покрытий на основе нитрида титана заключается в повышении режущих свойств твердосплавных и керамических режущих пластин, которые допускают нагрев до температуры не выше 1150°C , что и определяет верхний предел температуры для данного процесса (оптимально – не выше 1070°C).

Таблица 2.18

Сопоставление способов нанесения покрытий

Способ нанесения покрытия	Среда насыщения	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Скорость роста покрытия, мкм/мин
1. Гальванический	Ионный раствор	25–250	0,1–3
2. Физическое осаждение	Пар материала в вакууме	Испаритель 250–2000	0,5–4
3. Диффузионное насыщение	Порошковая среда	800–1500	0,02–0,2
4. Химическое осаждение из газовой фазы	Газ (галогениды, карбонилы и т.п.)	150–2000 (подложка)	10^{-3} –20
5. Газотранспортные СВС–покрытия	Реагирующая порошковая среда	800–3500 (порошок) 600–1600 (деталь)	0,1–30

В заключение отметим, что скорости образования газотранспортных СВС–покрытий достаточно велики и находятся на уровне химического осаждения из газовой фазы и значительно выше скоростей диффузионного и гальванического способов (см. табл. 2.18). В этом нет ничего удивительного, так как, несмотря на наличие порошковой смеси, суть процесса – в химическом осаждении из газовой фазы.

Еще сильнее преимущество газотранспортной СВС–технологии проявляется, если сравнивать ее технологические показатели со способом диффузионного насыщения (ДН) (см. табл. 2.19).

Таблица 2.19

Сопоставление способов нанесения покрытий

Характеристики	ДН	СВС
1. Длительность технологического цикла, час	2–20	1,5–2
2. Стоимость основного оборудования, отн. ед	1	0,3
3. Производственные площади, занятые оборудованием, отн. ед.	1	0,2
4. Затраты электроэнергии, отн. ед.	20–25	1
5. Использование оборотного продукта в последующем синтезе, %	80	80
6. Утилизация отходов	Нет	Да

Глава 3. ОБОРУДОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СВС

Технология СВС материалов реализуется с использованием определенного оборудования. Это оборудование можно разбить на три группы:

- специализированное СВС–оборудование;
- вспомогательное оборудование для СВС–технологии;
- технологические линии для производства СВС–продуктов.

Специализированное СВС–оборудование – это самое важное и специфическое звено в технологии СВС, так как именно в этом оборудовании осуществляется процесс СВС с экстремальными характеристиками: высокими температурами и скоростями горения, повышенным давлением. Такое оборудование представлено рядом специализированных устройств.

Первым таким устройством была так называемая "бомба постоянного давления" – герметичный сосуд с рабочим давлением до 15 МПа, взятый из практики исследования процессов горения порохов, взрывчатых веществ и твердых ракетных топлив. Это устройство вполне удовлетворяло первых исследователей процесса СВС и позволяло получать за один синтез целевой продукт в граммах. Затем, когда возникла необходимость получать за один синтез продукт СВС в килограммах, в 1972 году в Черноголовке В.И. Ратниковым был создан универсальный СВС–реактор. Это был первый образец специализированного СВС–оборудования. На первом реакторе за год было наработано около 10 тонн карбида титана. Технологические реакторы такого типа объемом от 1 до 30 литров, в которых проводился синтез продуктов в вакууме или под повышенным давлением в контролируемой газовой среде (инертной или реакционноспособной), нашли применение в технологии порошков.

В 1975 году были впервые поставлены эксперименты по прямому получению методом СВС материалов и изделий. Стали развиваться: синтез спеченных изделий, СВС–компактирование и наплавка, получение литых материалов, СВС–сварка и т.д. Для таких процессов потребовалось новое специализированное СВС–оборудование: газостаты высокого давления, пресс–формы, экструдеры, центробежные установки, сварочные устройства т.д. Специализированное СВС–оборудование было создано в основном в ИСМАН и позволило решать разнообразные и сложные технологические задачи по непосредственному применению процессов СВС для синтеза и обработки материалов.

Вспомогательное оборудование в СВС–технологии предназначено для сушки реагентов, дозирования, смешивания, таблетирования и формования экзотермической шихты, а также для обработки конечного продукта: обогащения, дробления,

размола, классификации и других необходимых операциях. Здесь специфика СВС не проявляется так сильно. Главное – правильно оценить возможность использования на этих операциях традиционного оборудования для порошковой металлургии с учетом специфики СВС–систем и, в первую очередь, их пожаровзрывоопасности.

Технологические линии для производства СВС–продуктов имеют своей целью придать СВС–технологии современные технологические формы для обеспечения высокой производительности, высокого уровня механизации и автоматизации, а также безопасности массового производства.

3.1. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СВС–РЕАКТОР

Универсальные СВС–реакторы разработаны в ИСМАН и предназначены для синтеза различных классов тугоплавких соединений: карбидов, карбонитридов, нитридов, халькогенидов, гидридов и других в режиме сжигания порошков. Горение порошков внутри реактора проходит при высокой температуре, более 2000°C , и часто при давлении газа более 10 МПа.

Для того, чтобы выдержать высокие давления, для изготовления универсальных СВС–реакторов используются толстостенные трубы из легированной стали. Из-за высоких температур при синтезе сталь должна быть коррозионностойкой и жаростойкой, с большим запасом прочности на разрыв. Этим требованиям отвечают стали аустенитного класса типа 08X18H10T или 12X18H10T. При пределе текучести не менее 200 МПа эти стали обладают пределом прочности на разрыв в 2,5 раза больше, т.е. не менее 500 МПа, их отличает коррозионностойкость и жаростойкость. При синтезе карбидов они не науглераживаются, а при синтезе нитридов – не азотируются. Из-за высокой вязкости они хорошо выдерживают циклические нагрузки давлением, а в случае разрыва эти стали не образуют осколков. Могут применяться и другие марки сталей, но их свойства должны быть близкими к рассмотренным; к таким сталям можно отнести, например, 08X13, 12X13 и другие.

Универсальные СВС–реакторы отличаются внутренним объемом (от 1 до 30 литров) и максимальным рабочим давлением. Обозначаются они аббревиатурой СВС и цифрой, показывающей объем реактора в литрах, например: СВС–20 или СВС–2,5. Для изготовления реактора СВС–20 используется труба 219x20 (первая цифра обозначает наружный диаметр трубы в мм, вторая – толщину стенки трубы в мм); реактора СВС–8 – труба 168x20; реактора СВС–2,5 – труба 127x20. Реактор СВС–20 рассчитан на рабочее давление 20 МПа, давление испытания 30 МПа; ре-

актор СВС–8 – на рабочее давление 30 МПа, давление испытания 45 МПа; реактор СВС–2,5 – на рабочее давление 40 МПа, давление испытания 60 МПа. Реактор СВС–30 для небольших рабочих давлений (до 2 МПа) изготавливается из трубы 245х20, а для больших (до 30 МПа) – из поковки 260х30. Если реакторы СВС–30 и СВС–20 предназначены для проведения наработок порошковых материалов, то реактор СВС–2,5 используется для экспериментальных работ, т.е. отработки технологии синтеза различных соединений.

Общая схема универсального СВС–реактора представлена на рис. 3.1.

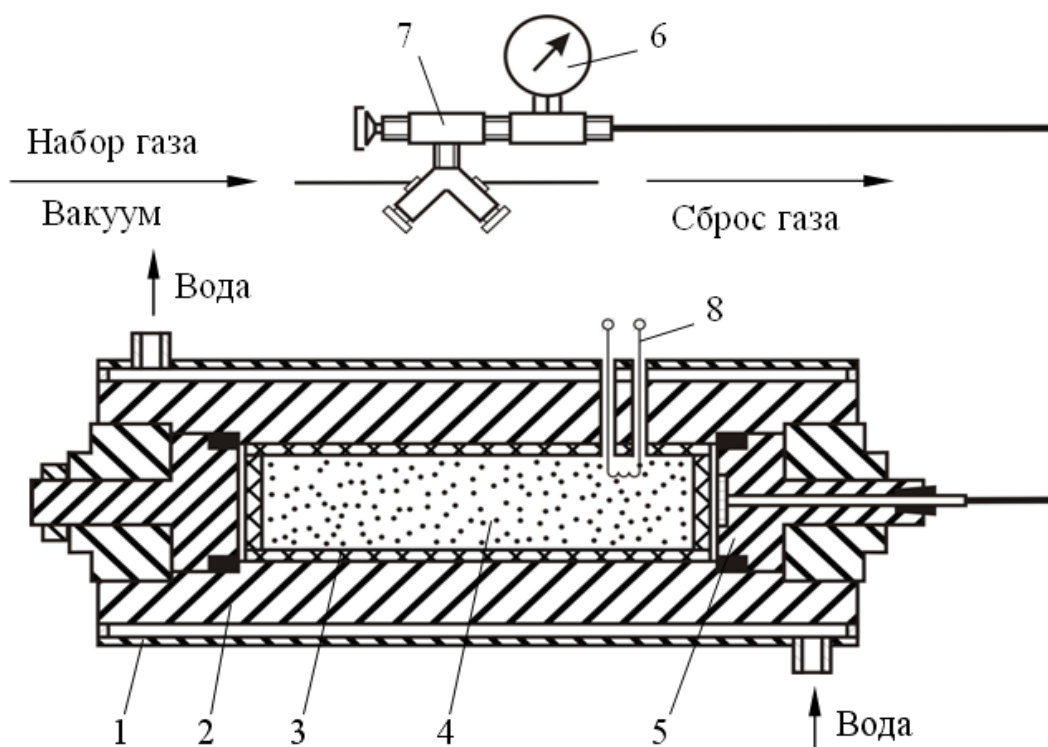


Рис. 3.1. Схема универсального СВС – реактора для синтеза карбидов:

- 1 – рубашка охлаждения; 2 – корпус; 3 – графитовая футеровка;
- 4 – реакция шихта; 5 – грибовый затвор; 6 – манометр;
- 7 – газораспределительный узел; 8 – иницирующая спираль

Это толстостенный цилиндрический сосуд с водоохлаждаемой рубашкой, который с двух сторон закрывается грибовыми затворами, уплотняющимися специальной системой колец и гаек.

Внутреннее устройство реактора зависит от вида синтезируемого продукта. На рис. 3.1 показан реактор для синтеза карбидов, боридов и силицидов. Здесь внутренняя поверхность реактора футеруется пористым (не менее 20%) – графитом марки МПГ–6. Графитовая футеровка предназначена для защиты стального корпуса реактора от действия высоких температур, возникающих при горении, для теплоизоляции поверхностных слоев реакционной массы от соприкосновения

с холодными стенками реактора, для отвода образующихся при горении газов и, наконец, для обеспечения свободной выгрузки спека прореагировавшей массы из реактора. Последнее обусловлено слоистой структурой графита и связанными с этим скользящими свойствами, а также с использованием футеровки конусной формы. На наружной поверхности графитового цилиндра делаются продольные канавки, предназначенные для отвода и охлаждения газов, выделяющихся при горении. Канавки также препятствуют проникновению порошков в систему отвода газов.

После загрузки шихты реактор закрывают и в зависимости от целевой задачи вакуумируют или заполняют инертным или реакционным газом. Локально инициирование процесса синтеза осуществляют с пульта управления подачей кратковременного (1–5 с) электрического тока (напряжение 20–80 В, ток до 100 А) на иницирующую спираль в реакторе, касающуюся исходной шихты. Иницирующая спираль выполняется из вольфрамовой, молибденовой или нихромовой проволоки диаметром 0,1–1,0 мм. Протекание СВС–процесса контролируется по изменению давления газа в реакторе и по температуре охлаждающей воды. Остывание продуктов синтеза до температуры 30–50⁰С осуществляется непосредственно в реакторе в течение 0,5–2 часов, после чего реактор открывают и синтезированный продукт выгружают.

Схемы универсального СВС–реактора для синтеза нитридов и халькогенидов представлены на рис. 3.2.

При получении нитридов, карбонитридов и гидридов (синтез проводится в реагирующей газовой среде), для увеличения поверхности контактирования реакционной порошковой шихты с азотом или водородом, реактор фиксируется в горизонтальном положении. Для обеспечения фильтрации реагирующих газов в зону реакции шихта загружается на газопроницаемую тонкостенную лодочку с ребристой поверхностью. В зависимости от температуры, развиваемой при синтезе, лодочка может изготавливаться из графита, огнеупорного материала, тугоплавкого металла или стали. При невысоких температурах (не выше 1500⁰С) наиболее экономичны стальные лодочки.

Для синтеза халькогенидов (сульфидов и селенидов) и фосфидов предложена технологическая оснастка в виде тонкостенного стакана из молибденовой фольги, который коаксиально вставляется в корпус реактора. Это теплоизолирует реагирующую массу от холодной стенки реактора, позволяет локализовать испарение летучих реагентов (серы, селена или фосфора) и исключить их конденсацию на внутренней поверхности реактора. Подвижные вкладыши, между которыми помещается таблетированная реакционная шихта, обеспечивают увеличение объема при горении шихты, предотвращая спекание полученного продукта.

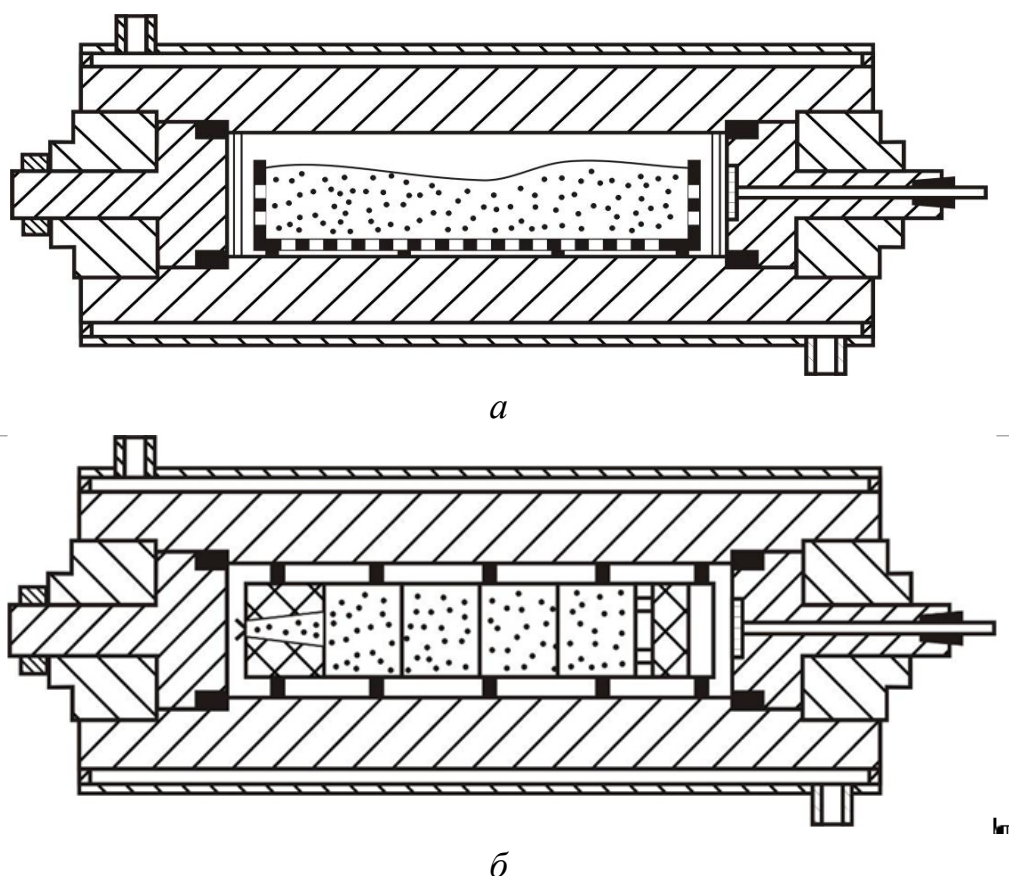


Рис. 3.2. Схема универсального СВС – реактора для синтеза:
а – нитридов; *б* – халькогенидов

СВС–реактор, независимо от размера, монтируется на универсальной стойке (рис. 3.3).

Шарнирная стойка 1 специальным хомутом 2 удерживает реактор 3 в любом положении (горизонтальном или вертикальном). Фиксация положения реактора проводится стопорным винтом 4. Охлаждающая вода подается по резино-тканевым шлангам 5, которые хомутами 6 закрепляются на штуцерах корпуса. Газовый трубопровод 7 соединяет реактор с системой управления и контроля за давлением газа.

К недостаткам универсальной установки СВС следует отнести трудоемкость ручных операций закрывания и открывания резьбовых затворов, низкую

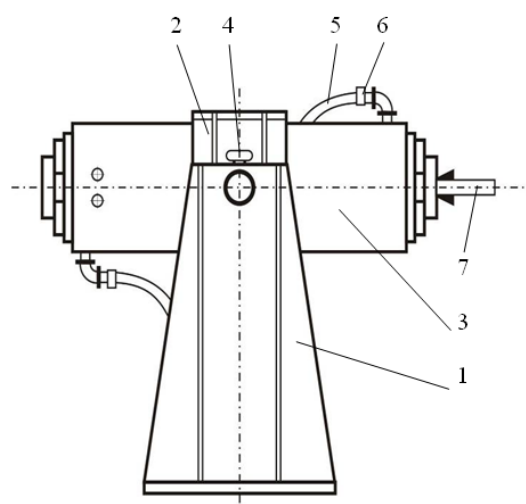


Рис. 3.3. СВС – реактор на универсальной стойке: 1 – шарнирная стойка; 2 – хомут реактора; 3 – реактор; 4 – стопорный винт; 5 – резино – тканевый шланг; 6 – хомуты шлангов; 7 – газовый трубопровод

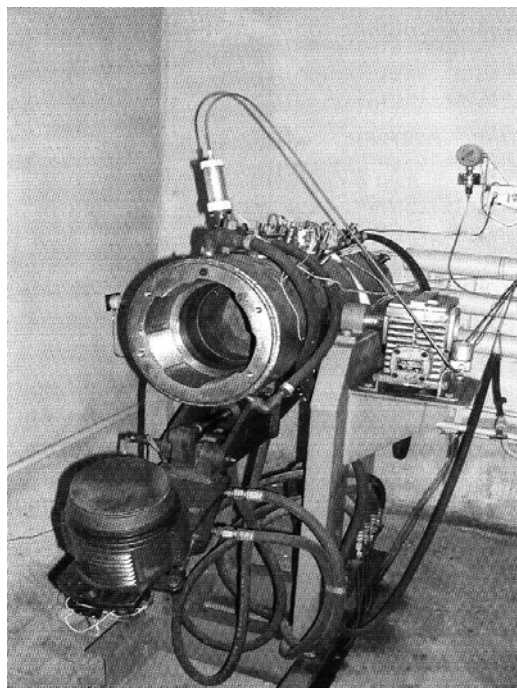


Рис. 3.4. Универсальный реактор
CVC – 30

технологичность операций загрузки исходной шихты, одноразовость действия иницирующего устройства (зажигающей спирали).

Несмотря на недостатки, создание универсальной установки CVC явилось важным этапом в развитии CVC–технологии, так как позволило на простом, надежном оборудовании не только синтезировать большую гамму тугоплавких соединений, но и продемонстрировать высокую производительность CVC–метода.

В последующие годы были проведены работы по усовершенствованию универсального CVC–реактора. В первую очередь, для повышения производительности и улучшения условий труда были разработаны конструкции быстродействующих затворов, позволяющих

практически полностью механизировать и автоматизировать их открывание и закрывание как в горизонтальном, так и вертикальном положениях реактора.

Наиболее удачным оказался, разработанной в ИркутскНИИхиммаше байонетный затвор, показанный на фотографии реактора CVC–30 (рис. 3.4).

Он представляет собой поршень с выступающими секторами резьбы, который вставляется в очко корпуса с такими же секторами резьбы, поворачивается и создает резьбовым соединением усилие затяжки уплотнительного соединения, обеспечивает герметизацию корпуса и воспринимает усилие от действия рабочего давления. Затвор снабжен гидроприводами, которые осуществляют его движения. В итоге такой байонетный затвор оказывается быстродействующим и автоматическим, позволяет дистанционно управлять им и создавать давление газа в реакторе.

3.2. ТЕМПЕРАТУРЫ И НАПРЯЖЕНИЯ В РЕАКТОРЕ CVC

Анализ напряженно–деформированного состояния универсального CVC–реактора и поля температур в нем выполнен в ИСМАН и ИркутскНИИхиммаше. Анализ показал, что при давлении газа в реакторе менее 50 МПа корпус реактора можно считать тонкостенным цилиндром, толщина стенки которого мала по сравнению с его радиусом. В этом случае полагают, что тангенциальные напряжения σ_t по толщине стенки постоянны, а радиальные напряжения σ_r пренебрежимо малы. Тангенциальные напряжения определяются простым выражением:

$$\sigma_{\tau} = \frac{Pr_{\text{в}}}{\delta},$$

где P – внутреннее давление,

$r_{\text{в}}$ – внутренний радиус корпуса,

δ – толщина стенки корпуса.

Используя отношение наружного и внутреннего радиусов или диаметров цилиндра

$$K = \frac{r_{\text{н}}}{r_{\text{в}}} = \frac{D_{\text{н}}}{D_{\text{в}}}$$

можно записать

$$\frac{P}{\sigma_{\tau}} = K - 1.$$

Для закрытого крышками цилиндра продольные напряжения в стенке определяются уравнением

$$\sigma_z = \frac{Pr_{\text{в}}}{2\delta} \quad \text{или} \quad \frac{P}{\sigma_z} = 2K - 2.$$

Переходя от тангенциального и продольного напряжений к эквивалентному напряжению σ , получим следующую формулу для расчета тонкостенного сосуда, находящегося под давлением:

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{2K - 2}{K + 1}.$$

Эта формула по значению допустимого напряжения в стали $\sigma_{\text{доп}}$ позволяет находить допустимое давление при заданной толщине стенки δ , и, наоборот, необходимую толщину стенки при заданном давлении P . За допустимое напряжение в стали $\sigma_{\text{доп}}$ принимается обычно предел текучести $\sigma_{\text{т}}$, а в случае хрупких материалов (чугун, бетон и т.п.) – предел прочности на растяжение $\sigma_{\text{в}}$.

Цилиндр можно считать тонкостенным при отношении диаметров $D_{\text{н}}/D_{\text{в}} < 1,3$.

При этом расхождение в расчете с более точным расчетом для толстостенного цилиндра составляет менее 20%.

При $D_n/D_b > 1,3$ цилиндр считается толстостенным. Напряжения в нем описываются формулами Ламе

$$\sigma_\tau = \frac{P}{K^2 - 1} \left(1 + \frac{r_n^2}{r^2} \right)$$

$$\sigma_r = \frac{P}{K^2 - 1} \left(1 - \frac{r_n^2}{r^2} \right)$$

$$\sigma_z = \frac{P}{K^2 - 1},$$

где r_n и r – наружный и текущий радиус в стенке. Из формул следует, что тангенциальные напряжения σ_τ всегда растягивающие и уменьшаются по направлению к наружной поверхности стенки, при всех значениях r они больше радиальных σ_r . Радиальные напряжения в стенке сосуда, находящегося под внутренним давлением P , всегда сжимающиеся; по абсолютному значению они уменьшаются от P на внутренней стенке до нуля на внешней. Осевые напряжения σ_z постоянны во всех точках стенки, они всегда растягивающие.

Таким образом, стенки сосуда нагружены неравномерно, наибольшие напряжения действуют во внутренних слоях. Вопрос о появлении недопустимых пластических деформаций решается с помощью теорий прочности, которые заменяют значения напряжений σ_τ , σ_r , σ_z на эквивалентное напряжение σ и приравнивают его пределу текучести материала стенки σ_T .

По первой теории прочности – наибольших нормальных напряжений – рассчитываются толстостенные трубы или цилиндры из хрупких материалов (чугун, бетон и т.п.):

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{K^2 - 1}{K + 1}.$$

(Здесь за допустимое напряжение принимается не предел текучести материала σ_T , а предел прочности на разрыв σ_B).

По второй теории прочности – наибольших нормальных деформаций – рассчитываются цилиндры гидравлических прессов:

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{3}{2} \frac{K^2 - 1}{2K^2 + 1}.$$

По третьей теории прочности – максимальных касательных напряжений – производится расчет аппаратуры, работающей при высоких внутренних давлениях:

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{K^2 - 1}{2K^2}.$$

Для расчета аппаратуры высокого давления используется также четвертая теория прочности – упругой энергии формоизменения:

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{K^2 - 1}{\sqrt{3}K^2},$$

которая дает результаты, близкие к третьей теории прочности.

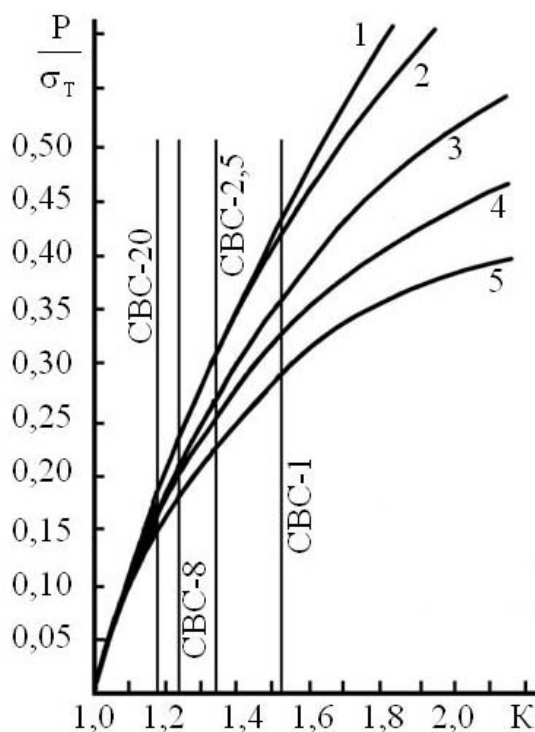


Рис. 3.5. Зависимость допустимого давления в цилиндрическом сосуде от отношения диаметров при расчете по разным методикам:
1 – для тонкостенного сосуда; 2 – по 1-ой теории прочности; 3 – по 2-ой теории прочности; 4 – по 4-й теории прочности; 5 – по 3-й теории прочности

Результаты расчета сосудов под внутренним давлением по разным методам могут быть представлены в виде ряда зависимостей допустимого давления P , выраженного через отношение величины давления к пределу текучести σ_T или прочности σ_B , от отношения диаметров K (рис. 3.5).

Из рисунка видно, что с увеличением отношения диаметров K , т.е. с увеличением толстостенности сосуда, увеличивается расхождение результатов расчетного допустимого давления. Расхождение результатов расчета для тонкостенного сосуда (зависимость 1) с результатами расчета для толстостенного сосуда по третьей теории прочности (зависимость 5) составляет 8% при $K=1,1$, а при $K=1,4$ это расхождение достигает 27%. Как уже отмечалось, тонкостенным можно считать цилиндр при $K < 1,3$, когда расхождение результатов расчета по давлению не превышает 20%. В этом случае расчет сосудов для рабочего давления можно производить по третьей теории прочности, которая дает минимальное значение допустимого давления (зависимость 5). Давление испытания не должно превышать максимальные значения допустимого давления, полученные для тонкостенного сосуда (зависимость 1). Давление испытания на прочность обычно превышает рабочее давление не менее, чем в 1,5 раза.

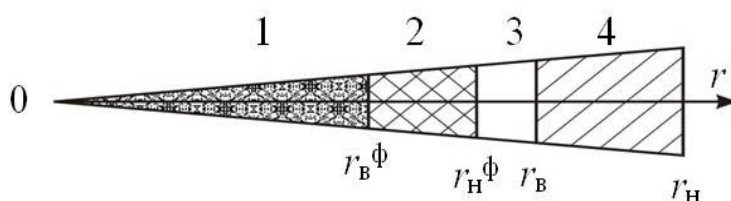


Рис. 3.6. Модель реактора СВС для расчета температурного поля:

1 – шихта; 2 – графитовая футеровка; 3 – воздушный зазор; 4 – стальной корпус

Рассмотрим теперь нестационарное температурное поле, возникающее в реакторе во время процесса СВС. Как уж неоднократно отмечалось, реактор СВС – цилиндрический сосуд высокого давления, закрытый с торцов двумя плоскими крышками. Для защиты стального корпуса от высокотемпературного воздействия внутри сосуда предусмотрена графитовая футеровка, а между футеровкой и корпусом имеется воздушный зазор. В соответствии с этим для расчета температуры выбирается модель трехслойного цилиндра (рис. 3.6), в котором температурное поле зависит только от радиальной координаты: $T=T(r)$.

Теплофизические характеристики материалов, используемые в расчете, представлены в табл. 3.1.

Теплофизические характеристики материалов

Материал	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Теплоемкость, кДж/(кг·К)	Плотность, кг/м ³
Шихта	62,8	0,419	4500
Графит	116,3	0,839	2000
Воздух	0,0518	1,152	146,7
Сталь	17,58	0,515	7900

При проведении расчета использовались также экспериментальные зависимости температуры от времени $T(t)$ полученные по измерениям температуры в опытном реакторе СВС–8и, представленные на рис. 3.7.

Расчет выполнялся применительно к опытному реактору СВС–8и при следующих исходных данных: $r_e^\phi = 74$ мм – внутренний радиус футеровки; $r_n^\phi = 92$ мм – наружный радиус футеровки; $r_n = 109,5$ мм – наружный радиус корпуса. Начальная температура T_0 корпуса принималась равной 20°C . Для температуры охлаждающей воды T_n рассматривалось 2 случая: эта температура считалась либо постоянной ($T_n = 20^\circ\text{C}$), либо изменялась линейно за 2 минуты от 20°C до 80°C и оставалась далее равной 80°C . Для постоянной температуры $T_n = 20^\circ\text{C}$ коэффициент теплоотдачи из корпуса в охлаждающую воду принимался равным $\alpha_n = 465$ Вт/(м²·К), а для изменяющейся температуры $T_n = 20 \div 80^\circ\text{C}$ коэффициент $\alpha_n = 372$ Вт/(м²·К). При расчете принимали различные значения ширины воздушного зазора между графитовой футеровкой и корпусом $\Delta = r_b - r_n^\phi$: от нуля до 2 мм. Температура на границе шихта – графит принималась изменяющейся по экспериментальной зависимости (кривая 2 на рис. 3.7).

На рис. 3.8 представлены полученные в результате расчета кривые зависимости температуры внутренней поверхности стенки корпуса опытного реактора ($r = r_b = 99,5$ мм) от времени $T_{cm}(t)$ при различных значениях ширины воздушного зазора Δ .

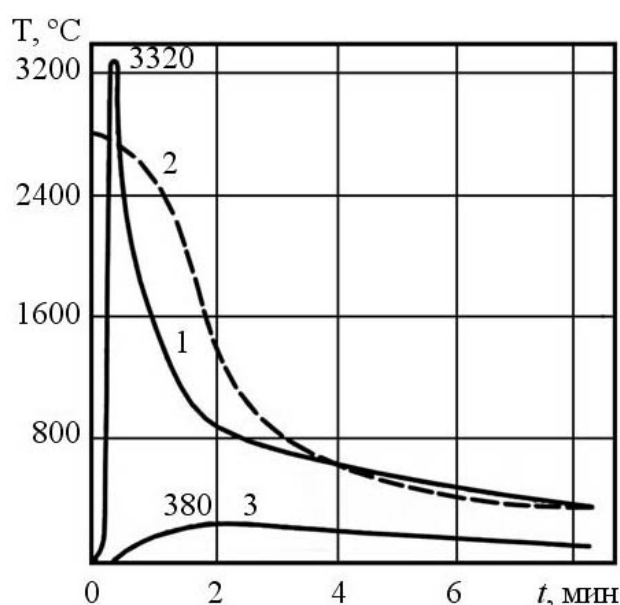


Рис. 3.7 Изменение температуры во времени в различных местах опытного реактора СВС – 8и (эксперимент): 1 – в центре шихты; 2 – на границе шихты – графит; 3 – на внутренней поверхности корпуса

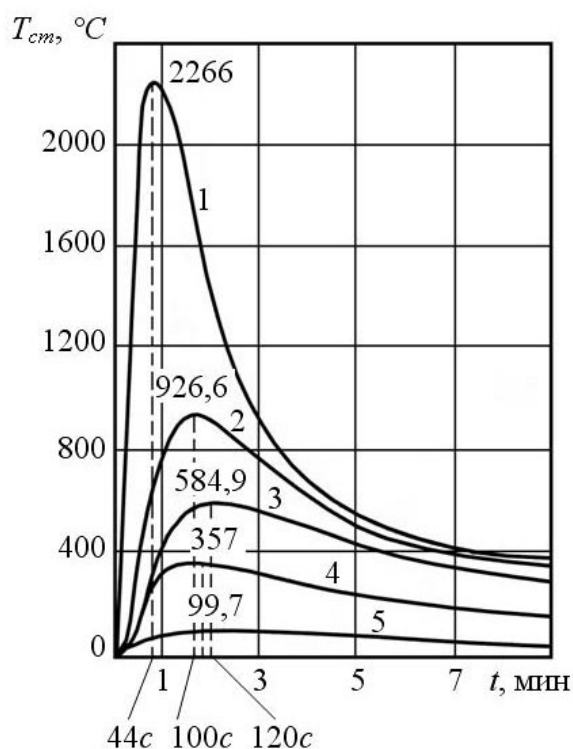


Рис. 3.8. Изменение во времени температуры стенки корпуса опытного реактора СВС – 8и при различных значениях ширины воздушного зазора (расчет):

1 – для $\Delta=0$, $T_H=20^\circ\text{C}$; 2 – для $\Delta=0,1$ мм, $T_H=20\div 80^\circ\text{C}$; 3 – для $\Delta=0,2$ мм, $T_H=20\div 80^\circ\text{C}$; 4 – для $\Delta=2$ мм, $T_H=20^\circ\text{C}$

Дальнейшее увеличение зазора ведет к еще большему уменьшению температуры стенки реактора. Так, $T_{cm}^{max}=99,7^\circ\text{C}$ при $\Delta=2$ мм. Но такой большой зазор может существенно увеличивать время остывания продукта, увеличивая общее время производственного цикла.

Такое существенное влияние воздушного зазора на температуру стенки объясняется тем, что, как видно из табл. 3.1, воздух имеет очень маленькую теплопроводность, в связи с чем воздушный зазор создает большое термическое сопротивление.

Сравнение расчетных значений температуры стенки реактора (кривая 4, рис. 3.8) и экспериментальных значений (кривая 3, рис. 3.7) при одинаковом зазоре показывает их хорошее соответствие.

Аналогичные результаты расчета получены для реактора СВС–30 с параметрами: $r_\phi=80$ мм, $r_B=100$ мм, $r_H=125$ мм. Здесь также температура стенки корпуса становится допустимой ($T_{cm}^{max}=399,6^\circ\text{C}$), лишь начиная с ширины воздушного зазора $\Delta=0,4$ мм. Для этого зазора построен график зависимости температурного пе-

Как видно из рисунка, на температуру внутренней поверхности стенки реактора T_{cm} определяющим образом влияет ширина воздушного зазора Δ . Действительно, при отсутствии такого зазора ($\Delta=0$), когда графитовая футеровка находится в идеальном прямом контакте со стальной стенкой, температура стенки реактора поднимается выше температуры плавления стали (кривая 1, $T_{cm}^{max}=2266^\circ\text{C}$).

Но уже при зазоре $\Delta=0,1$ мм температура стенки снижается более, чем в 2 раза и ее максимальное значение равно $926,6^\circ\text{C}$ (кривая 2). При зазоре $\Delta=0,2$ мм (кривая 3)

$T_{cm}^{max}=584,9^\circ\text{C}$, но такая температура все еще недопустима, так как превышает значение температуры 525°C – температуры проявления ползучести аустенитной стали. И только при зазоре $\Delta=0,4$ мм температура стенки ($T_{cm}^{max}=357^\circ\text{C}$) соответствует допустимому диапазону температур (менее 525°C).

репада по толщине стенки корпуса от времени, из которого следует, что температурный перепад ΔT достигает максимального значения через 52 с после начала реакции СВС и составляет 239°C (рис. 3.9).

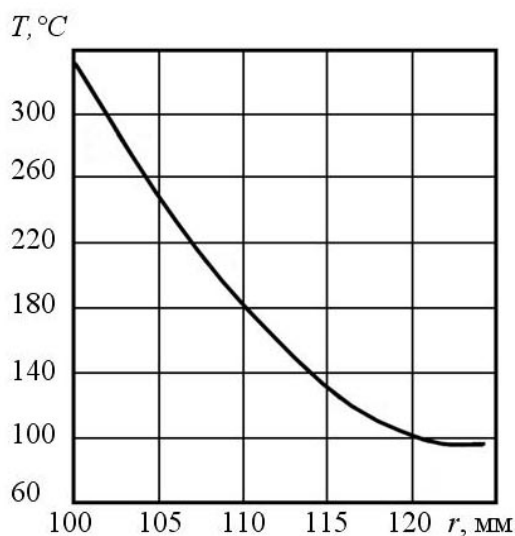


Рис. 3.9. Распределение температуры по стенке корпуса реактора СВС – 30 в момент максимального температурного периода

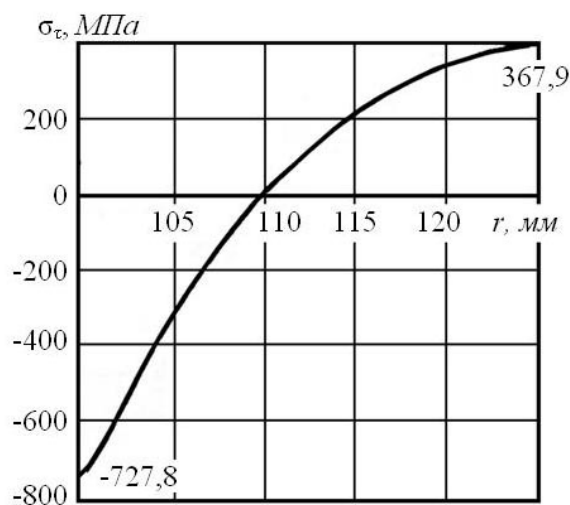


Рис. 3.10. Тангенциальные напряжения в корпусе реактора СВС–30 при зазоре 0,4 мм: 1 – от нестационарного температурного поля; 2 – от внутреннего давления $P=20\text{ МПа}$

Для данного максимального температурного перепада рассчитано напряженное состояние стенки реактора СВС–30, в котором учтены как температурные напряжения, так и напряжения от действия максимального внутреннего давления $P=20\text{ МПа}$. Эпюры соответствующих тангенциальных напряжений приведены на рис. 3.10.

Видно, что термоупругие напряжения (зависимость 1) на внутренней поверхности цилиндрической стенки – сжимающие, на наружной – растягивающие. Наибольшие напряжения наблюдаются на внутренней поверхности: $\sigma_{\tau}=-727,8\text{ МПа}$, на наружной поверхности $\sigma_{\tau}=367,9\text{ МПа}$. Напряжения σ_{τ} от внутреннего давления определяли по формулам Ламе для толстостенного цилиндра. Здесь наибольшие напряжения имеют место на внутренней поверхности: $\sigma_{\tau}=91,1\text{ МПа}$. Эти на-

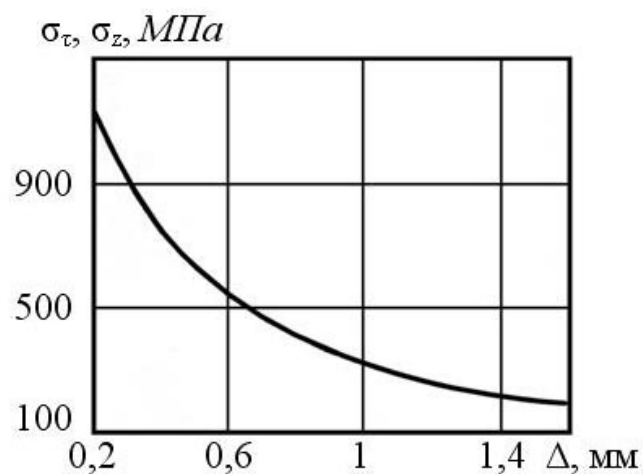


Рис. 3.11. Зависимость абсолютных значений сжимающих напряжений (σ_{τ}) и (σ_z) на внутренней поверхности стенки реактора СВС –30 от зазора Δ

пряжения значительно меньше напряжений от действия температурного поля.

Такой расчет при других зазорах позволил построить зависимость максимальных напряжений сжатия σ_r и σ_z , которые практически совпадают между собой, от ширины зазора (рис. 3.11).

3.3. ПОЛУПРОМЫШЛЕННАЯ СВС–УСТАНОВКА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА ТИТАНА

Такая установка была создана в Черноголовке на начальном этапе развития технологии СВС порошков и имела производительность 20 кг карбида титана в смену. Схема установки приведена на рис. 3.12. Синтез осуществлялся в герметичных реакторах 2, в которые помещались реакционные стаканы, наполненные смесью из порошка титана и сажи. Смесью порошков предварительно тщательно перемешивалась и таблетировалась. Воспламенение смеси порошков осуществлялось с помощью системы поджига 5, состоящей из вольфрамовой спирали и источника тока. Перед воспламенением смеси реактор либо вакуумировался через

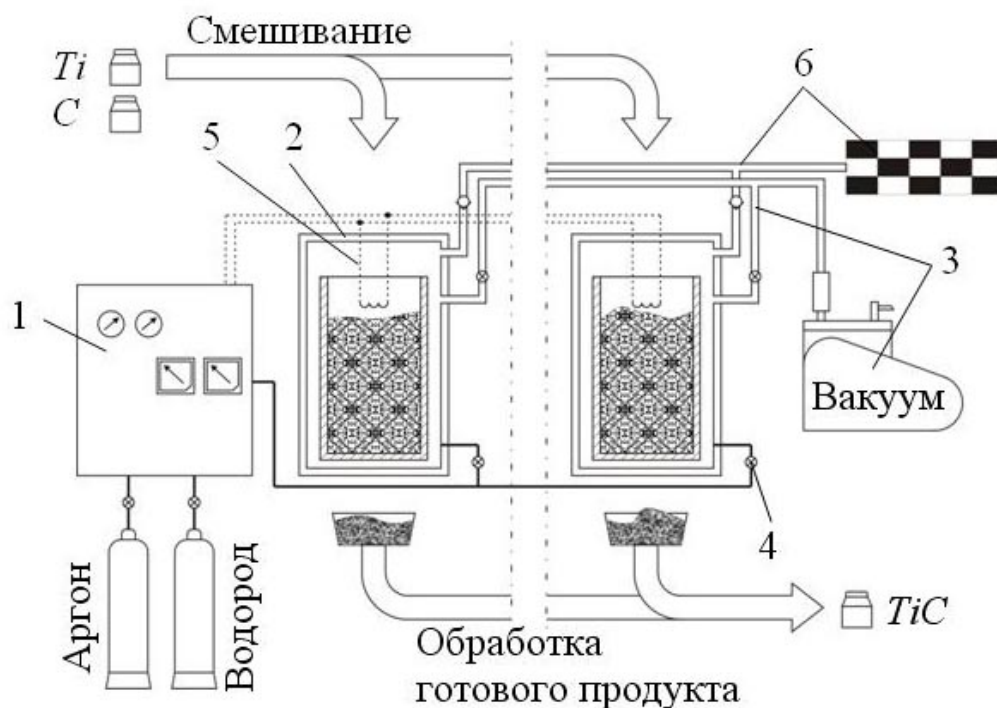


Рис. 3.12. Схема полупромышленной
СВС-установки для получения карбида титана:

- 1 – пульт управления; 2 – четыре реактора емкостью 10 л каждый;
3 – вакуумная система; 4 – газопровод; 5 – система поджига; 6 – система сброса

вакуумную систему 3, либо заполнялся инертным (аргон) или восстановительным (водород) газом через газопровод 4. Горение происходило в течение нескольких секунд. Для сброса выделяющихся при горении газов в реакторе был предусмотрен клапан, открывающийся автоматически при давлениях выше 0,15 МПа. Сгоревшую реакционную массу охлаждали в течение 1,5–2 часов в реакторе, после чего выгружали и подвергали измельчению и рассеvu по фракциям.

Синтез можно было проводить одновременно в четырех реакторах при загрузке по 2,5 кг в каждый реактор. В течение смены реактора загружался дважды.

Более подробно устройство реактора в полупромышленной СВС–установке для синтеза карбида титана представлено на рис. 3.13. Здесь вместо графитовой футеровки, которая применяется в универсальном СВС–реакторе, использовалась оболочка из графитизированной ткани.

Однако в дальнейшем от таких реакторов и изложенного варианта полупромышленной СВС–установки отказались по следующим причинам.

Таблетирование проводилось для улучшения контакта между частицами реагентов, обеспечения полноты и стабильности горения, и, в конечном счете, качества карбида титана. Но сама операция таблетирования оказалась трудоемкой и достаточно опасной, поэтому от нее отказались.

Влияние газовой атмосферы в реакторе сказывалось на качестве синтезируемого карбида титана только при неполной загрузке реактора, когда в реакторе оставался достаточно большой свободный объем. При полной загрузке реактора уплотненной порошковой засыпкой оказалось возможным отказаться как от вакуумирования, так и от заполнения реактора инертным или восстановительным газом. Оказалось достаточным оставлять открытым вентиль сброса газа при проведении СВС, и закрывать этот вентиль после окончания горения.

Применение клапана автоматического сброса давления газа из реактора во время горения приводило к прожигам

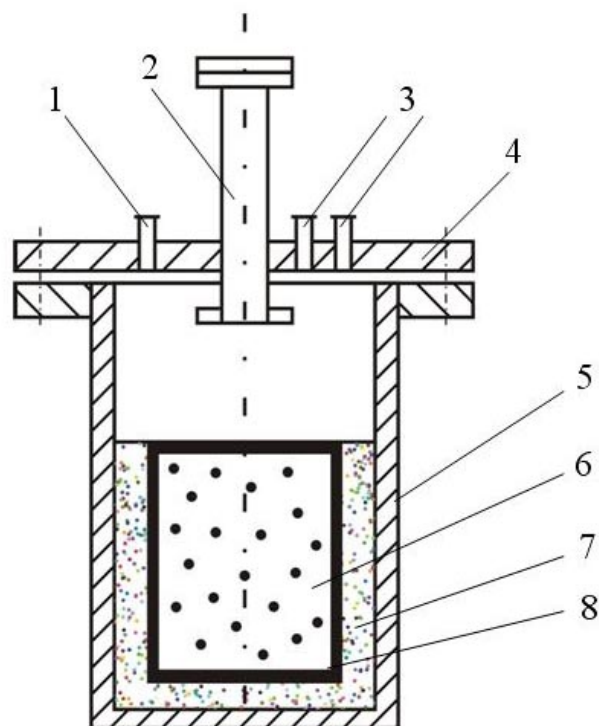


Рис. 3.13. Реактор в полупромышленной СВС – установке для синтеза карбида титана: 1 – инициирующее устройство; 2 – сброс газа; 3 – подвод газа; 4 – крышка; 5 – корпус из стали; 6 – реакционная шихта; 7 – теплоизолятор; 8 – оболочка из графитизированной ткани

нию и срыву затвора реактора, поэтому от него тоже пришлось отказаться.

Использование графитовой футеровки в универсальном СВС–реакторе оказалось более удобным и практичным, чем оболочки из графитизированной ткани или стальных или графитовых стаканов в реакторах полупромышленной СВС–установки.

В итоге, изложенный вариант полупромышленной СВС–установки для синтеза карбида титана использовался лишь на начальном этапе развития технологии СВС порошков, а затем он был заменен на применение универсальных СВС–реакторов.

3.4. РЕАКТОРЫ ФИЛЬТРАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

При фильтрационной технологии СВС реактор СВС не закрыт герметически и имеет место направленное течение газа, т.е. организована вынужденная фильтрация реагирующих, либо примесных газов. Поэтому данная технология называется технологией СВС–ФГ, т.е. СВС с фильтрацией газов.

Приведем лабораторные и технологические установки, использованные в СамГТУ для изучения и реализации процесса СВС–ФГ.

Экспериментальные исследования процесса СВС–ФГ проводились на лабораторной установке, схема которой показана на рис. 3.14 и 3.15.

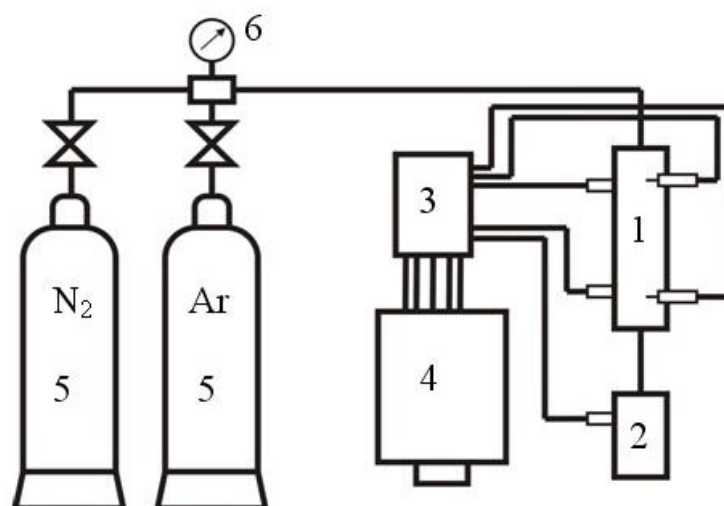


Рис. 3.14. Лабораторная установка для
экспериментального исследования процесса СВС – ФГ:

1 – реактор СВС – ФГ; 2 – газоприемник; 3 – усилитель;
4 – многоканальный осциллограф; 5 – газовый баллон; 6 – манометр

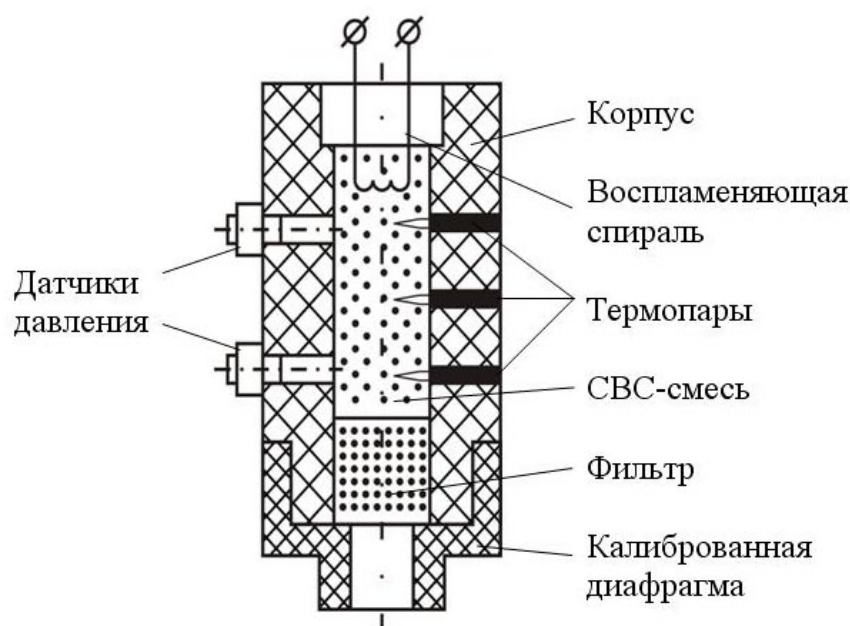


Рис. 3.15. Исследовательский реактор СВС - ФГ

Сжатый газ из баллонов подводится по трубопроводу к реактору. Последний представляет собой толстостенную трубу с внутренним диаметром от 20 до 50 мм. В верхней части реактора размещается узел воспламенения с вольфрамовой спиралью диаметром 200 мкм, в боковой части размещаются тензометрические датчики давления и термопары. В низу реактора навинчивается диафрагма с калиброванным отверстием, позволяющая устанавливать расход газа по перепаду давления. Выше диафрагмы устанавливается пористый фильтр. Реактор нижней частью ввинчивается в газоприемник, представляющий собой толстостенный металлический сосуд. На боковой поверхности газоприемника есть гнезда для размещения тензометрического датчика давления, термопарного датчика и клапана сброса давления газа. Газоприемник жестко скрепляется своим основанием с лабораторным столом.

Газ подается в верхнюю часть реактора, фильтруется через порошковую засыпку, которая может быть подпрессована до определенной пористости, и через фильтр и калиброванную диафрагму выходит в газоприемник. Расход фильтрующего газа зависит от входного давления газа, диаметра калиброванной диафрагмы и пористости порошковой засыпки, которая определяет проницаемость порошкового образца.

Сигналы тензометрических датчиков, а также вольфрам-рениевых термопар усиливаются и регистрируются многоканальным осциллографом. Они позволяют определять давление газа и температуру в различных зонах реактора и в газоприемнике, рассчитывать скорость горения в реакторе и объем газов в газоприемнике.

На опытно–промышленном участке Инженерного центра СВС СамГТУ для наработки керамических и композиционных порошков марки СВС–ФГ в качестве технологического реактора используется универсальный реактор СВС–20. В нем с помощью входного и выходного вентиля организуется проток фильтрующего газа. Реактор устанавливается в вертикальном положении. На дно реактора устанавливается опорная решетка с фильтрующей сеткой. На сетку насыпается слой фильтра высотой не менее 30–50 мм из порошка или кусков конечного продукта (в зависимости от вида продукта). Этот слой позволяет выходить газу из реактора, но улавливает горячие диспергированные частицы, образующиеся во время синтеза, предотвращая засорение выходного вентиля и предохраняя решетку, сетку, запорную арматуру и трубопроводы от воздействия разогретых твердых частиц в потоке газа и от выхода их из строя.

В необходимых случаях, например, при сжигании в потоке азота титановой стружки загрязненной смазочно–охлаждающей жидкостью, на выходе из реактора СВС–ФГ устанавливается газоприемник (металлическая емкость с водой) для конденсации и сбора паров смазочно–охлаждающей жидкости.

3.5. РЕАКТОРЫ АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

Азидная технология СВС нитридов основана на сжигании порошковых смесей "элемент – азид натрия – галоидная соль", в котором азид натрия NaN_3 является твердым азотирующим реагентом (вместо газообразного азота в классической технологии СВС нитридов). Горение таких многокомпонентных смесей сопровождается выделением большого количества газообразных побочных продуктов. Поэтому отличительной особенностью реакторов СВС–Аз является применение фильтрующей сборки, в которую помещается исходная порошковая смесь. При горении фильтрующая сборка удерживает компоненты этой смеси вместе, не давая им разлетаться, при этом газообразные побочные продукты горения фильтруются и покидают сборку, а конденсированные продукты горения остаются в ней.

Другой отличительной особенностью является использование газопроводов и запорной арматуры значительно большего диаметра, чем для традиционного универсального реактора СВС: 24 мм вместо 6 мм.

В СамГТУ разработаны и используются три конструкции реакторов СВС–Аз. Два реактора постоянного давления с рабочим объемом 5,5 и 6,5 литров являются лабораторными, опытно–промышленный реактор на 19,4 литра используется для

наработки опытных партий керамических порошков нитридов и карбонитридов марки СВС–Аз.

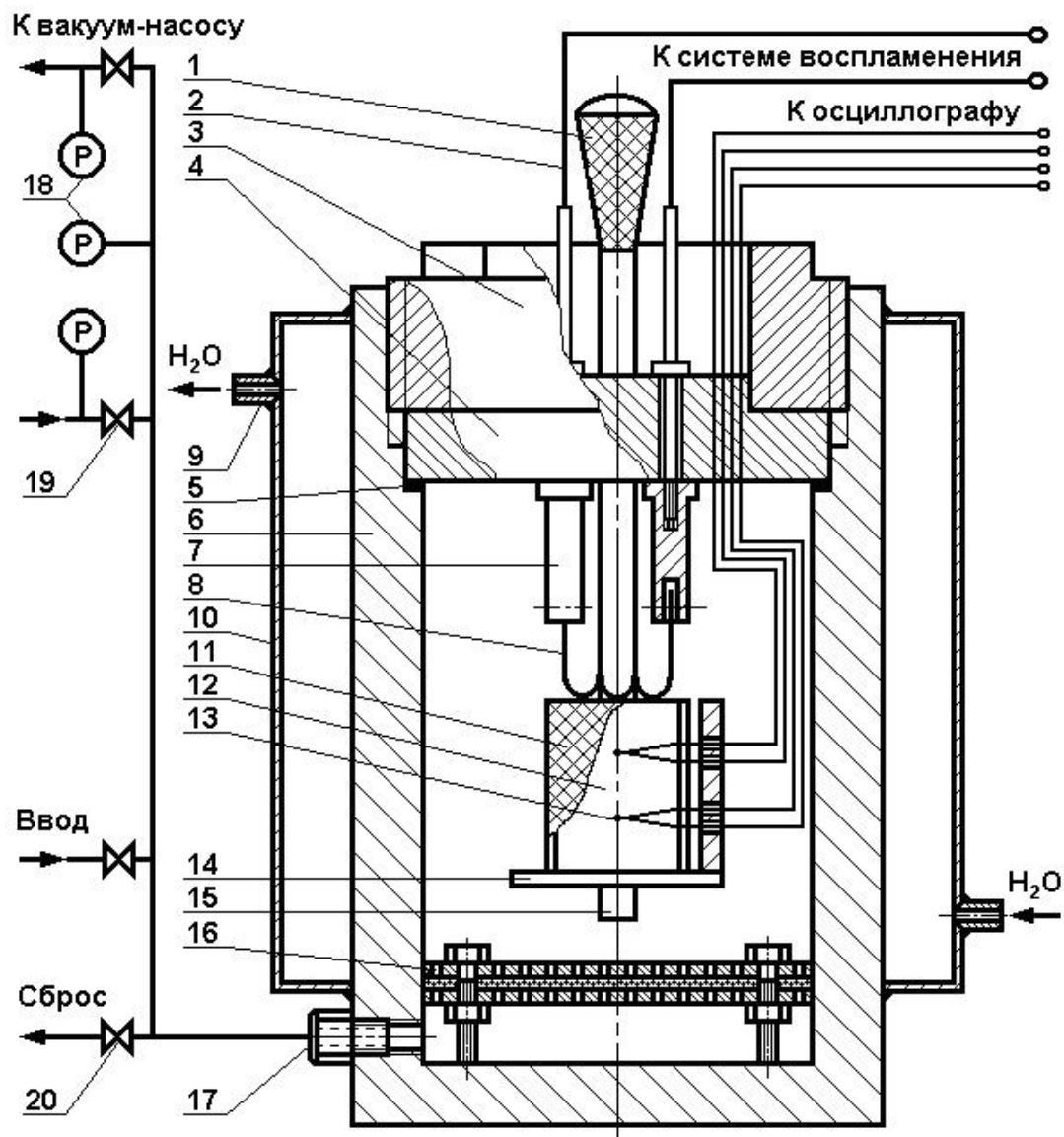


Рис. 3.16. Лабораторный реактор СВС – Аз-4,5:

- 1 – ручка; 2 – электроконтакт; 3 – опорная гайка; 4 – грибовый затвор; 5 – уплотнительное резиновое кольцо; 6 – корпус; 7 – держатель спирали; 8 – иницирующая вольфрамовая спираль; 9 – уплотнительное кольцо из вакуумной резины; 10 – смотровое окно; 11 – фильтрующая сборка; 12 – образец исходной смеси; 13 – термопара W-Re; 14 – подвижная предметная полочка; 15 – направляющая стойка; 16 – фильтрующая сборка; 17 – штуцер М24 (для ввода и сброса газа); 18 – приборы контроля (манометр, вакуумметр); 19 – вентиль М14; 20 – вентиль М24

Лабораторный реактор СВС–Аз–4,5 представлен на рис. 3.16 и предназначен для изучения закономерностей процесса СВС–Аз, измерения линейных скоростей и температур горения. Он имеет смотровые окна, но не снабжен рубашкой водяного охлаждения. Плотность загрузки реактора, определяемая отношением

объема порошкового образца к объему внутреннего рабочего пространства реактора, не превышает 0,015, что позволяет проводить процесс синтеза при сжигании порошков в безопасном режиме.

Лабораторный реактор постоянного давления на 6,5 литров (СВС–Аз–6,5) не имеет смотровых окон, но снабжен рубашкой водяного охлаждения. Этот реактор предназначен как для исследования процесса СВС–Аз, так и для наработки в лабораторных условиях небольших партий порошков нитридов и карбонитридов.

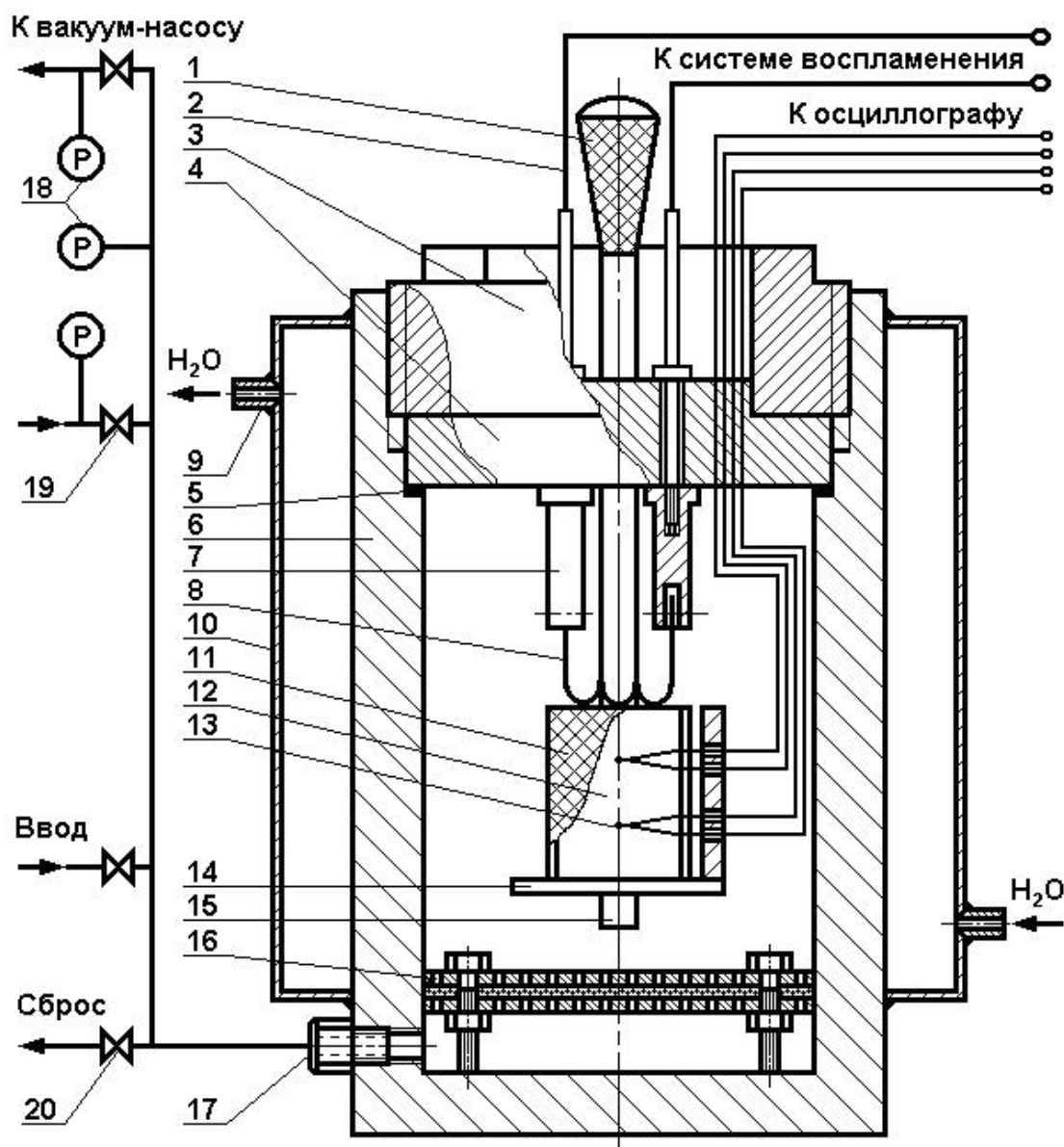


Рис. 3.17. Лабораторный реактор СВС – Аз-6,5:

1 – ручка; 2 – электроконтакт; 3 – опорная гайка; 4 – грибовый затвор; 5 – уплотнительное резиновое кольцо; 6 – корпус; 7 – держатель спирали; 8 – инициирующая вольфрамовая спираль; 9 – штуцер для присоединения шланга; 10 – рубашка для охлаждения; 11 – фильтрующий стакан; 12 – образец исходной смеси; 13 – термопара W-Re; 14 – подвижный предметный столик; 15 – направляющая стойка; 16 – фильтр; 17 – штуцер M24 (для ввода и сброса газа); 18 – приборы контроля (манометр, вакуумметр); 19 – вентиль M14; 20 – вентиль M24

В остальном устройство лабораторных реакторов на 4,5 и 6,5 литров аналогично.

Приготовленная смесь исходных порошков (шихта) ссыпается в предварительно изготовленный стакан из кальки, который помещается в фильтрующую сборку 11, представляющую собой сетчатый стакан с размером ячейки 2х2 мм и графитизированной тканью внутри. Для реактора СВС–Аз–4,5 порошковый образец имеет диаметр не более 60 мм. Высота образца составляет 1,5 диаметра. Фильтрующая сборка помещается на подвижную полочку 14. В образец 12 вводятся термодатчики 13 для измерения температуры и скорости горения. К смеси подводится вольфрамовая спираль 8 для инициирования горения, соединенная посредством электроконтактов 2 с системой воспламенения. Приготовленная таким образом вне реактора и закрепленная на грибковом затворе сборка показана отдельно на рис. 3.18 слева от реактора на монтажной стойке.

На дно реактора устанавливается многослойный сетчатый фильтр 16 для улавливания диспергированных частиц, вылетающих из горящего образца. Это предотвращает засорение вентиля сброса 20 диспергированными частицами, предохраняет трубопроводы и запорную арматуру от воздействия разогретых твердых частиц и преждевременного выхода их из строя.

Вентиль сброса 20 или предохранительный клапан позволяет проводить синтез при постоянном давлении газа в реакторе, стабилизируя и повышая степень чистоты конечных продуктов синтеза.

Собранная на монтажной стойке под грибковым затвором 4 сборка поднимается за ручку 1 и вставляется сверху в корпус реактора 6. Реактор герметизируется с помощью кольца из вакуумной резины 5 и грибкового затвора 4 при закручивании опорной гайки 3.



Рис. 3.18. Внешний вид реактора СВС – Аз-4,5 в разобранном виде

Затем реактор вакуумируется при помощи вакуум-насоса, промывается используемым рабочим газом (аргоном, азотом), повторно вакуумируется и заполняется газом до необходимого значения рабочего давления. Для инициирования химической реакции в форме горения на электроконтакты кратковременно подается напряжение постоянного тока 28–30 В при силе тока 50–80 А.

Электрические сигналы от двух вольфрам-рениевых термопар 13 регистрируются с помощью светолучевого осциллографа и позволяют определять температуру и линейную скорость горения.

Соединение реактора с газовыми баллонами выполняется из трубопроводов 8х1 мм. Вентиль на линии сброса газа из реактора СВС-Аз-4,5 имеет внутренний диаметр проходного сечения 12 мм, из реактора СВС-Аз-6,5 – диаметр 18 мм, а из реактора СВС-Аз-19,4 – диаметр 24 мм. Все элементы, узлы, детали и корпус реакторов СВС-Аз изготавливаются из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

Схема опытно-промышленного реактора СВС-Аз-19,4 представлена на рис. 3.19. Корпус 1 выполняется из толстостенной трубы 219х20 длиной 1 метр. К корпусу приваривается рубашка водяного охлаждения 5. Для удобства обслуживания предусмотрено наличие двух грибковых затворов: в верхнем 3 размещаются массивные штепсельные электроконтакты 4, в нижнем 25 имеется штуцер 26 для ввода рабочего и выброса отработанных газов. Герметичность реактора обеспечивается посредством латунного 24, резинового 23 и стального 22 колец. Для защиты уплотнительных колец и резьбового соединения корпуса реактора с гайкой 2 от теплового воздействия, на грибковых затворах устанавливаются теплозащитные экраны 7 из плотного асбоцемента или графита. Защита поверхности экранов может осуществляться с помощью молибденовых пластин 9 и 21. Предметный столик отсутствует: фильтрующий стакан 14 изготовлен почти в размер с внутренней рабочей поверхностью реактора. Во избежание засорения вентиля сброса газов и соединительных трубопроводов в нижней части реактора имеются основной шаровой 17 и дополнительный сетчатый 19 фильтры.

Фильтрующая сборка 14 предназначена для размещения и сохранения в процессе горения исходного порошкового образца и для фильтрации реагирующего и выделяющихся при синтезе газов. Порошковые исходные образцы имеют диаметр на 130–90 мм меньше, чем внутренний диаметр реактора (179 мм), что значительно уменьшает скачок давления и теплоотвод с поверхностью слоя реагирующей смеси порошков. Фильтрующая сборка состоит из двух фланцев, четырех стоек, двух полуцилиндров с отверстиями диаметром 6 мм по всей поверхности и крепежных элементов. Изнутри цилиндрическая поверхность с отверстиями выстилается углетканью, в которую вставляется кальковый стакан с исходной порошковой смесью (образец).

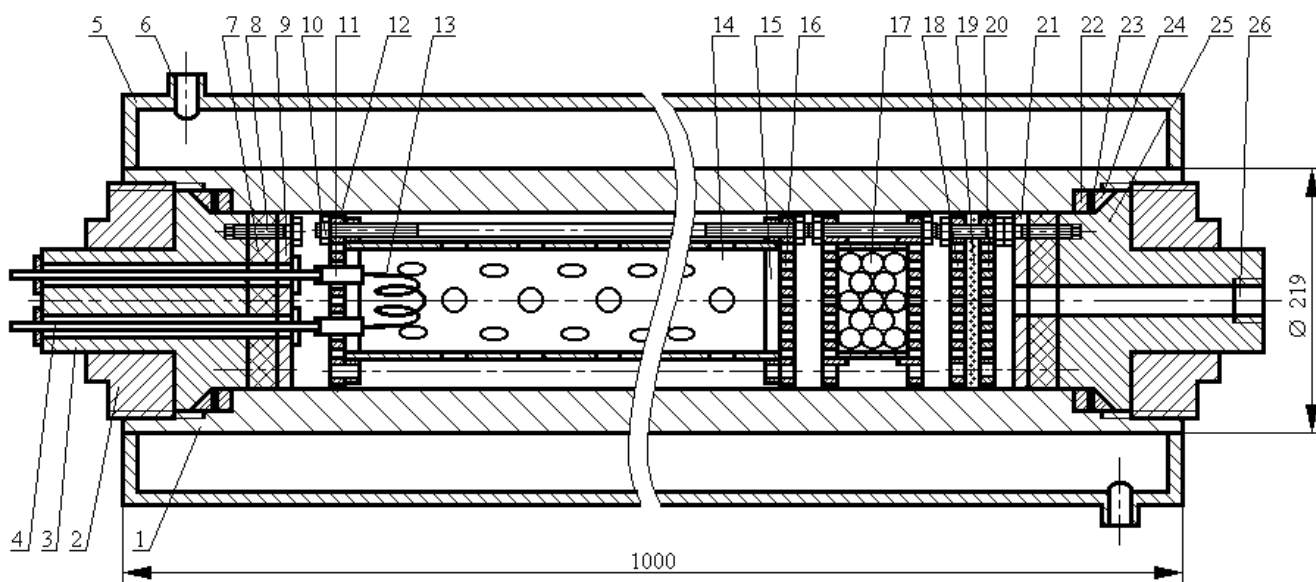


Рис. 3.19. Опытно – промышленный реактор СВС – Аз-19,4:

1 – корпус; 2 – уплотнительная гайка; 3 – верхний грибовый затвор; 4 – электроконтакты; 5 – водоохлаждающая рубашка; 6 – штуцер; 7 – графитовая защита; 8 – крепление; 9 – верхняя стальная пластина; 10 – крепление; 11 – штепсельный разъем; 12 – верхний фильтр сборки; 13 – воспламенительная спираль; 14 – фильтрующая сборка; 15 – кольцо; 16 – нижний фильтр сборки; 17 – шаровой фильтр; 18 – верхний фланец дополнительного фильтра; 19 – сетка; 20 – нижний фланец дополнительного фильтра; 21 – нижняя молибденовая пластина; 22 – стальное кольцо; 24 – латунное кольцо; 25 – нижний грибовый затвор; 26 – штуцер

Основной шаровой фильтр 17 предназначен для охлаждения и фильтрации отработанных газов и газообразных побочных продуктов реакций от крупных твердых частиц. Он изготавливается в один размер с диаметром внутренней поверхности стенок реактора. Состоит из двух дисков с отверстиями 6 мм по их поверхности и полого цилиндра, заполненного шарами диаметром 30 мм из стали ШХ15 или 12Х18Н10Т. Диаметр отверстий в корпусе шарового фильтра и диаметр шаров подбираются так, чтобы при свободной засыпке шаров они не могли закупоривать отверстия. Вся конструкция основного шарового фильтра крепится к стойкам фильтрующей сборки.

Дополнительный сетчатый фильтр 18–20 предназначен для тонкой фильтрации отходящих газов от мелких твердых частиц. Он состоит из двух фланцев с отверстиями диаметром 6 мм и набора сеток внутри из стали 12Х18Н10Т с размером ячейки 2х2 мм и высотой 20–30 мм. Он устанавливается после основного шарового фильтра и также крепится к стойкам фильтрующей сборки.

В первой конструкции реактора СВС–Аз–19,4 представленной на рис. 3.19, закрепление и герметизация грибовых затворов 3 и 25 в корпусе реактора производилась с помощью опорных уплотнительных гаек (2 – для верхнего затвора). Однако операция завинчивания и развинчивания этих гаек оказалась достаточно

трудоемкой и неудобной. Поэтому в дальнейшем такая конструкция крепления грибковых затворов была заменена на крепление захватами, представляющими собой два массивных полукольца, скрепленных осевым шарниром и захватывающими при смыкании своими внутренним выступом внешний кольцевой паз на реакторе (рис.3.20). После смыкания полуколец на них надевается кольцо, предохраняющее их от размыкания. В каждом полукольце содержится по шесть осевых болтов М16–М22. Они заворачиваются, прижимают грибковый затвор к набору металлических и резиновых колец 22–24, создавая более надежную герметизацию реактора СВС–Аз, чем в случае использования уплотнительных гаек.

Реактор СВС–Аз–19,4 устанавливается на шарнирной стойке (см. рис. 3.20), предназначенной для перевода реактора в удобное для работы положение от горизонтального до вертикального.

Воспламенительная система предназначена для инициирования химической реакции в верхнем торце образца исходной смеси. Воспламенительная спираль 13 из отожженной вольфрамовой проволоки диаметром 1 мм закрепляется в электроконтактах штепсельного разъема 11 над образцом в фильтрующей сборке. С другой стороны к штепсельному разъему подходят через грибковый затвор два электроконтакта 4 из медных пластин толщиной не менее 2 мм. Токоподвод к ним осуществляется через алюминиевый или медный многожильный провод сечением не менее 4 мм в изолирующей оплетке. На пульте управления он соединяется с источником электросети напряжением 220 В через регулятор напряжения и силовой трансформатор, позволяющий увеличивать силу тока с 6 до 50 А. При напряжении на регуляторе 28–30 В это позволяет достичь в вольфрамовой проволоке длиной 200–250 мм температуру, близкую к 300⁰С, и воспламенить образец.

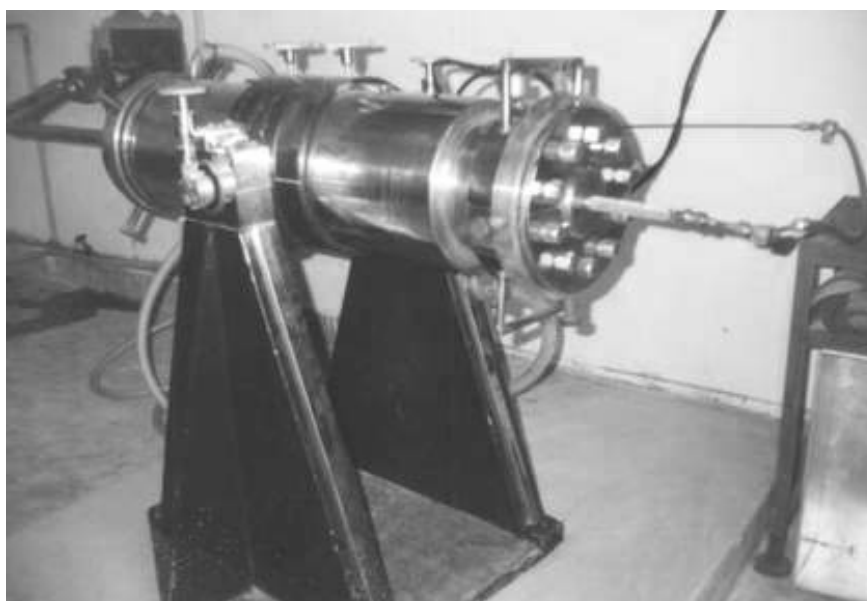


Рис. 3.20. Внешний вид опытно-промышленного реактора СВС-Аз объемом 19,4 л

3.6. РЕАКТОР СВС СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Как уже отмечалось в п. 2.2.6, технология СВС порошков сложных оксидов очень проста. В большинстве случаев она основана на сжигании смеси порошков металла и оксидного наполнителя в атмосфере газообразного кислорода.

На рис. 3.21 представлена схема реактора для СВС ферритов на 5 кг шихты, разработанного в ИСМАН.

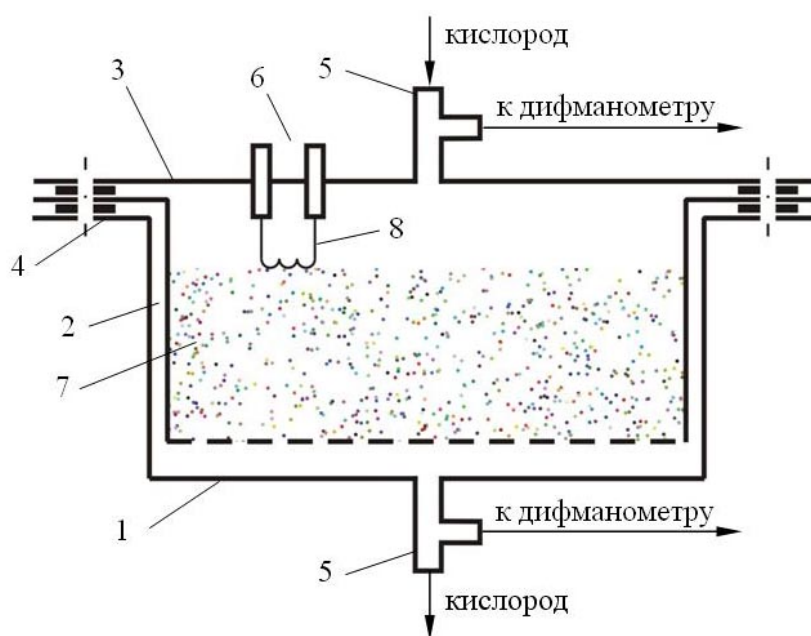


Рис. 3.21. Схема реактора для СВС ферритов:

1 – корпус реактора; 2 – стакан для шихты; 3 – крышка; 4 – уплотнение;
5 – патрубки для ввода-вывода газа; 6 – тоководы; 7 – шихта; 8 – поджигающая спираль

Реактор представляет собой короб 1 с крышкой 3 из жаропрочной стали толщиной 2–3 мм. К крышке и дну реактора приварены патрубки 5 для подачи кислорода. Шихта 7 в насыпном виде загружается в стакан 2 с сетчатым дном из нержавеющей стали. Крыша реактора закрывается и в него подается кислород из баллонов. Поток кислорода регулируется по показаниям дифманометров на входе и выходе из реактора. После установления рабочего режима потока кислорода осуществляется поджиг шихты сверху нихромовой спиралью 8. Фронт горения распространяется от места поджига по всему объему шихты, и продолжительность горения составляет 20–30 мин. После сгорания перепад давления резко падает. Кран на выходе из реактора перекрывается, а на входе остается открытым, обеспечивая слабый поток кислорода для полного дореагирования. Реактор охлаждается естественным образом до заданной температуры продукта, контроль температуры осуществляется с помощью хромель–алюмелевой термопары. После

этого подача кислорода прекращается, крышка реактора снимается, и спек продукта выгружается на противень из нержавеющей стали.

3.7. ФОРМЫ ДЛЯ ОТКРЫТОГО СВС–СПЕКАНИЯ

Рассмотрим разработанную в АлтГТУ оснастку для СВС–спекания пористых проницаемых материалов на открытом воздухе. Составы исходных смесей порошков для такого спекания на основе окалины легированной стали были представлены в табл. 2.11. Приготовленные смеси порошков формуются в составных металлических формах в соответствии с конфигурацией синтезируемого фильтрующего элемента. На рис. 3.22 показана такая форма для цилиндрического фильтрующего элемента. Формообразующая поверхность не должна иметь следов коррозии, налипания спекаемой смеси, неровностей, трещин, сколов.

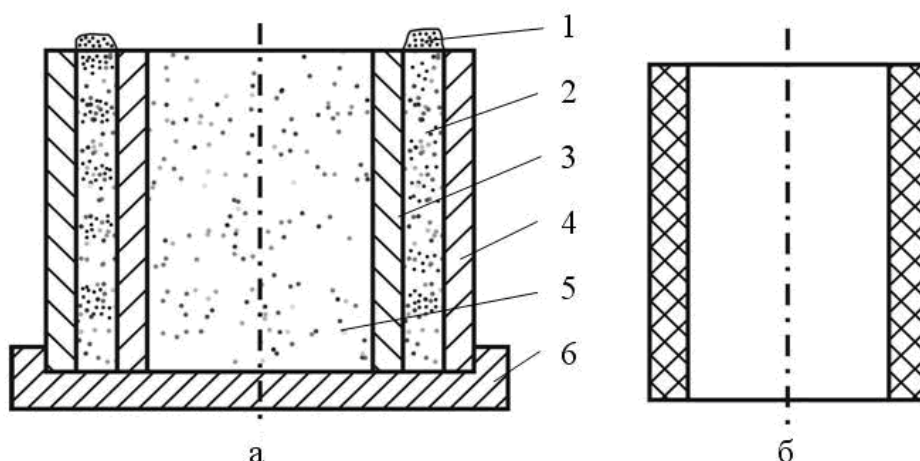


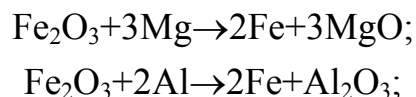
Рис. 3.22. Цилиндрическая форма для СВС – спекания:

а – форма в сборе; б – фильтрующий элемент;

1 – иницирующая термитная насыпка; 2 – порошкообразная шихта; 3 – внутренняя вставка; 4 – металлическая форма; 5 – засыпка внутренней полости; 6 – дно

Подготовленные порошковые смеси загружаются свободной засыпкой в форму. Для исключения образования полых арок производится послойное уплотнение смеси и прокалывание шихты металлической спицей в нескольких местах (ручное уплотнение), либо на вибростоле с амплитудой горизонтальных колебаний 3–8 мм, частотой 2–4 Гц и временем колебаний 3–5 мин.

Для обеспечения надежного зажигания основной шихты в форме сверху делается присыпка тонкого слоя железо–магниевого или железо–алюминиевого термита в стехиометрических соотношениях согласно уравнениям термитных реакций



Инициирование горения осуществляется электрической спиралью.

После охлаждения формы на воздухе ее раскрывают и удаляют готовое изделие – фильтрующий элемент. Внутреннюю поверхность формы и наружную поверхность вкладыша очищают от загрязнений и налипших частиц металлической или волосяной щеткой. Очищенная оснастка готова к следующему заполнению и спеканию.

Приведем также конструкцию оснастки и последовательность технологических операций для СВС–спекания на открытом воздухе металлокерамического фильтросного элемента, используемого в канализационных очистных сооружениях. Конструкция фильтросного элемента и оснастка для его спекания показаны на рис. 3.23.

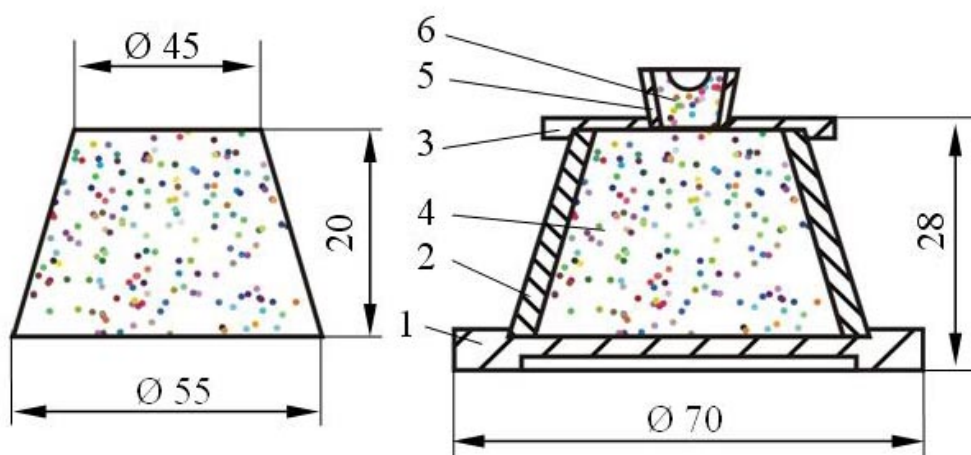


Рис. 3.23. Фильтросный элемент и собранная форма:

1 – основание; 2- втулка; 3 – крышка; 4- основная шихта; 5 – воронка; 6 – смесь термитная

Оптимальная толщина стенки технологической оснастки равна 2–4 мм. При малой толщине стенки, менее 1 мм, элементы технологической оснастки склонны к короблению. Увеличение толщины стенки до 4–5 мм, приводит к образованию непрореагировавшего пограничного слоя исходного состава, что искажает геометрические размеры фильтросного элемента.

Конструкция формы имеет основание 1, на которое установлена втулка 2 с крышкой 3. Поджог основного состава осуществляется непосредственно через отверстие в крышке 3. Для того, чтобы исключить повреждение рабочей поверхности фильтросного элемента дополнительно вводится воронка 5, в которой размещается иницирующий термитный состав. В воронке начинается движение теп-

лового фронта горения, формирование структуры и выравнивание фронта горения. Конусность воронки обеспечивает простоту отделения этой части формы без повреждения фильтрующего элемента.

Сборка формы происходит в последовательности, представленной на рис. 3.24.

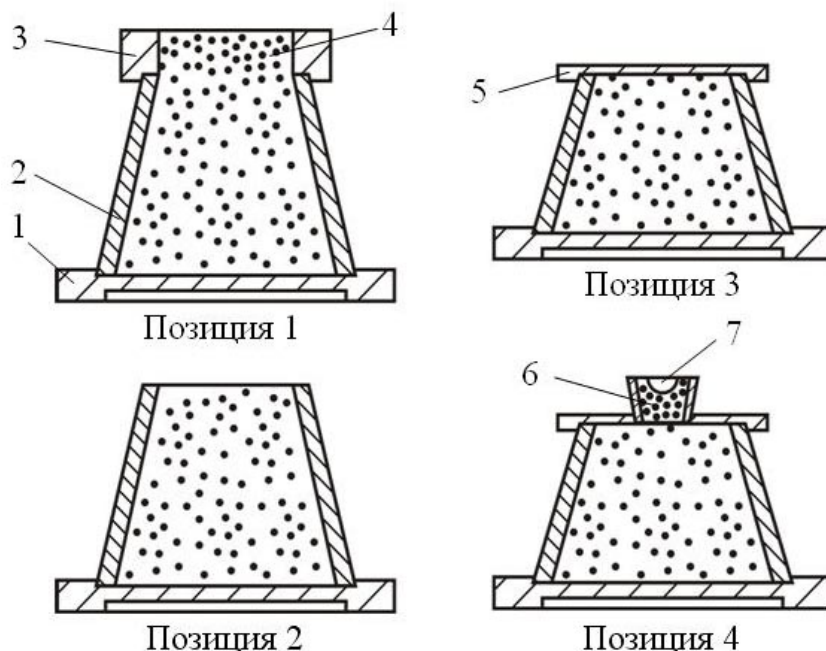


Рис. 3.24. Последовательность технологических операций СВС – спекания фильтросного элемента

На основание 1 (позиция 1) устанавливается втулка 2 и наполнительная рамка 3. Назначение наполнительной рамки – обеспечить дозирование исходного основного состава по объему, идентичному для всех изготавливаемых изделий. Объем полости наполнительной рамки определяется опытным путем. Собранная форма устанавливается под бункер с шиберным затвором и наполняется исходным составом до краев (позиция 1). Излишек смеси срезается линейкой. Наполненная форма помещается на вибростол и уплотняется. Уплотнение производится в течение 8–10 сек с периодичностью колебаний 50 ударов в минуту. После удаления наполнительной рамки, смесь срезается линейкой до уровня верхней поверхности втулки 2 (позиция 2). На форму устанавливается верхняя крышка (позиция 3). В отверстие крышки 5 вставляется воронка 6, в которую засыпается порция основного состава 4, на поверхность которого в углубление насыпается термитный состав 7. После инициирования реакции электрической спиралью или открытым огнем происходит реакция СВС.

После остывания изделие удаляется из формы. Производится зачистка поверхности элемента металлической щеткой и зачистка мест удаления прибыльной части.

3.8. СВС–ГАЗОСТАТ

Технология СВС–газостатирования совмещает процесс синтеза нитридной керамики с высокими (до 500 МПа) давлениями газа–азота, который чаще всего используется в качестве газообразного реагента и среды газостатирования.

Специальная установка для осуществления этой технологии (СВС–газостат) разработана в ИСМАН. Внешний вид ее показан на рис. 3.25.

Газостатная установка состоит из СВС–реактора высокого давления, компрессора с гидравлическим приводом, масляной станции, газовых баллонов с азотом, соединительных трубопроводов.

СВС–реактор представляет собой толстостенный цилиндрический сосуд высокого давления с внутренним объемом 4 литра. Он позволяет получать керамические изделия диаметром до 90 мм и высотой до 600 мм.

Для создания высокого давления газа в реакторе создана оригинальная высокопроизводительная компрессорная установка с гидравлическим приводом, действующим от маслостанции. Схема компрессорной установки представлена на рис. 3.26. Установка содержит двухступенчатый поршневой компрессор, цилиндры которого (разного диаметра) размещены по обе стороны гидродвигателя двойного действия. Газовая магистраль соединяет первую ступень компрессора со второй и с реакционной камерой через обратные клапаны. Каждая ступень компрессора и реакционная камера снабжены запорными клапанами с гидравлическим управлением. Цилиндры компрессора через клапаны соединены с линией низкого давления из реактора после проведения процесса синтеза. Клапан

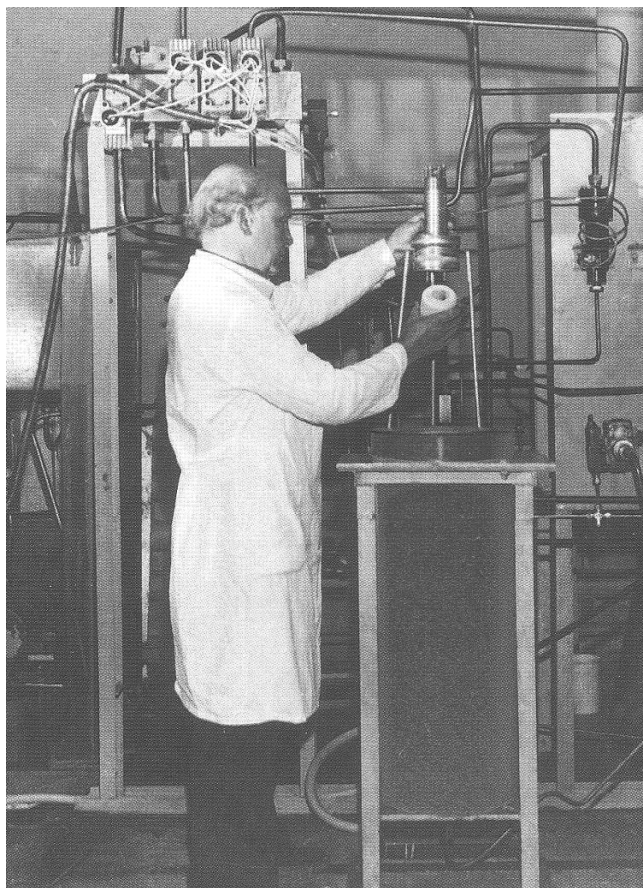


Рис. 3.25. СВС - газостат

сброса давления из первой ступени открыт в течение всего периода сжатия во второй ступени (производится заполнение газом низкого давления цилиндра первой ступени), а клапан на второй ступени открыт только на период сброса давления и при реверсировании (обратном ходе) опять закрывается.

Автоматическая работа установки обеспечивается с помощью несложной электросхемы, основными элементами которой являются датчики давления и реле времени. Датчики давления, установленные на магистралях гидродвигателя, срабатывают при достижении штоком крайнего положения, так как давление при этом возрастает до максимального. Датчики давления включают реле времени, а последние с временной задержкой производят реверсирование гидродвигателя. Временная задержка необходима для сброса давления газа из мертвого пространства цилиндров компрессора и подводящих трубопроводов.

На этой компрессорной установке при начальном давлении газа 5 МПа была достигнута степень сжатия 160 и получены давления газа и аргона до 800 МПа. Производительность компрессора, приведенная к нормальному давлению, при начальном давлении 10 МПа составляет 12 м³/час.

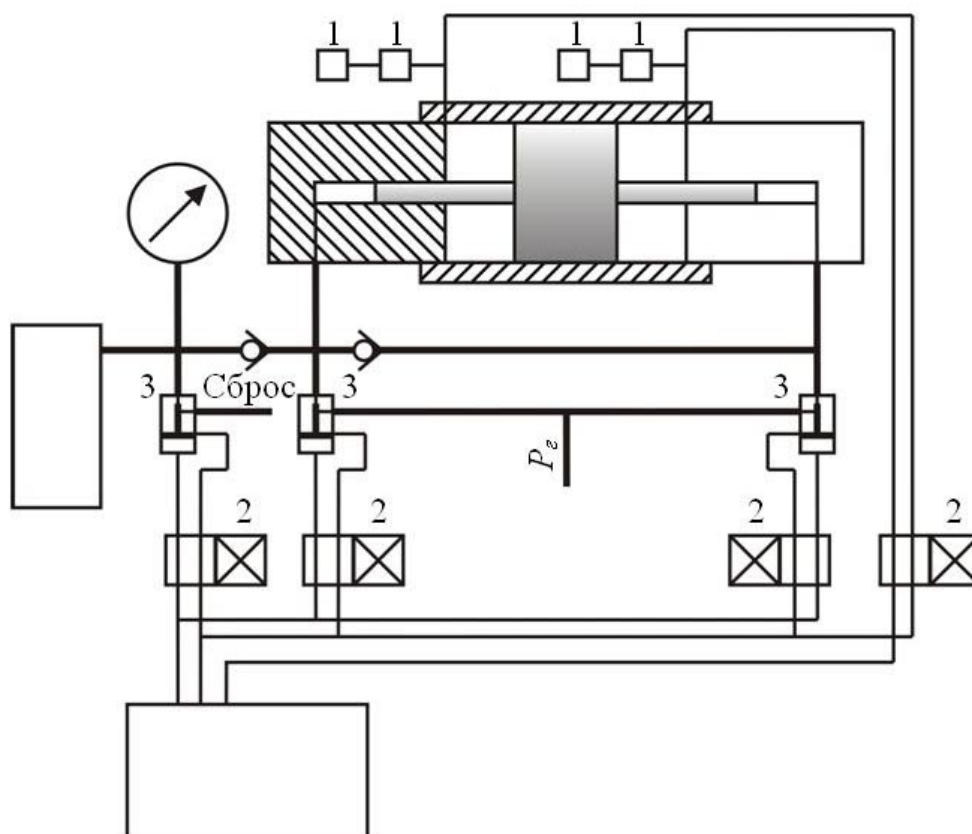


Рис. 3.26. Схема компрессорной установки с гидравлическим приводом:
1 – реле времени; 2 – клапаны; 3 – датчики давления

3.9. УСТАНОВКИ ДЛЯ СВС–ПРЕССОВАНИЯ

Для осуществления процессов СВС–прессования в ИСМАН разработаны и в настоящее время используются оригинальные установки, включающие три основных элемента:

- гидравлический пресс;
- реакционную пресс–форму;
- систему автоматического управления процессом.

Для компактирования горячих продуктов синтеза применяются гидравлические прессы, способные обеспечить удельные давления более 100 МПа и скорость прессования до 50 мм/с. В случае малогабаритных заготовок массой до 1 кг наиболее широко применяются прессы модели Д–1932 усилием 1600 кН оренбургского завода "Гидропресс", специально предназначенные для СВС–прессования (см. рис. 3.27). Такой пресс снабжен устройством для автоматического управления циклом прессования. По сравнению с базовой комплектацией специализированный пресс содержит:

- механизм перемещения пресс–формы в рабочую зону и возврата из нее;
- источник питания для инициирования реакции СВС;
- реле времени инициирования;
- реле времени выдержки после инициирования;
- реле времени выдержки после прессования.

Ввиду работы с реакционными пресс–формами, штамповое пространство прессы спереди и сзади закрыто ограждениями, обеспечивающими безопасность работы и вытяжку газов из штампового пространства с помощью вентиляционной системы. Передняя подвижная заслонка ограждения обеспечивает проход пресс–формы в рабочую зону и имеет электрическую блокировку, разрешающую прессование только при опущенной заслонке.

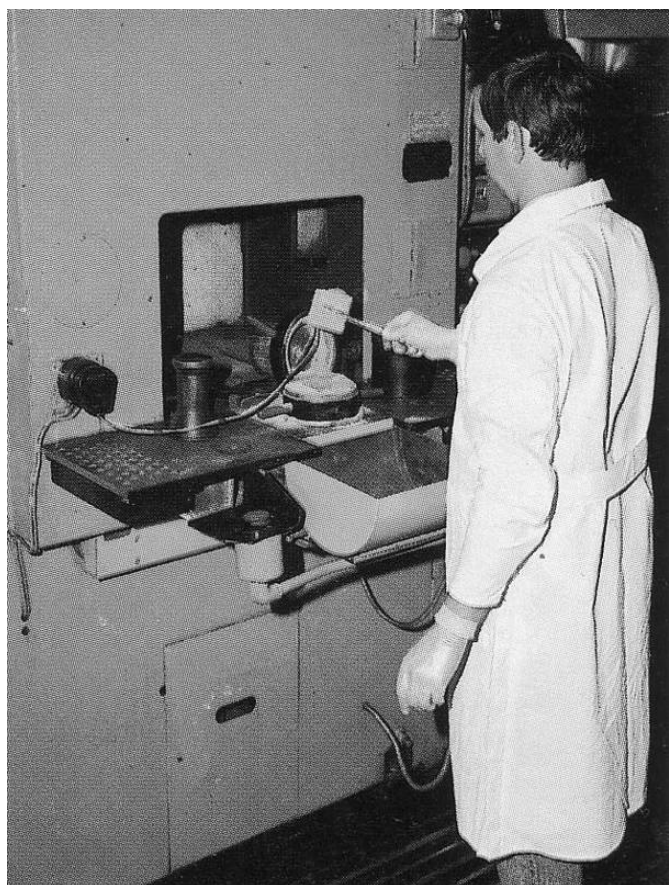
С целью исключения травмирования рук оператора движущимися механизмами, пресс снабжен двухкнопочным включением обеими руками механизма перемещения пресс–формы. Эти кнопки отпускаются и руки освобождаются только после полного закрытия ограждения, иначе движение прекратится.

Для компактирования крупногабаритных заготовок массой много больше 1 кг в ИСМАН применяется гидравлический пресс Новокраматорского машиностроительного завода усилием 20 МН (см. рис. 3.27,б).

Наиболее ответственным элементом установок для СВС–прессования является реакционная пресс–форма, в которой происходит синтез, а затем уплотнение продуктов синтеза до беспористого состояния. К настоящему времени разработан и эксплуатируется ряд пресс–форм, однако конструктивно они сводятся к двум

основным схемам (для малогабаритных и крупногабаритных твердосплавных заготовок), которые были показаны на рис. 2.16 в п. 2.4.1.

Более детально схема реакционной пресс-формы для малогабаритных заготовок представлена на рис. 3.28. Пресс-форма содержит закрытую матрицу, которая состоит из основания 1, кольца 2 и корпуса 3. Полость матрицы заполнена сыпучим теплоизолятором 4, внутри которого помещена шихтовая заготовка 5. В матрице установлены пуансон 6 и пресс-шайба 7.



а



б

Рис. 3.27. Гидравлические прессы для СВС – прессования:

а – усилием 1600кН для малогабаритных установок

б – усилием 20МН для крупногабаритных установок

Сборка пресс-формы осуществляется следующим образом. Полость основания 1 заполняется до сечения А–А сыпучим теплоизолятором, чаще всего речным песком. На него в центр основания 1 помещают заготовку 6, представляющую собой спрессованный брикет из экзотермической смеси порошков. На основание 1 устанавливается кольцо 2. Полость кольца 2 заполняется песком и сверху устанавливается пресс-шайба 7. Сборка пресс-формы завершается установкой корпуса 3 и пуансона 6.

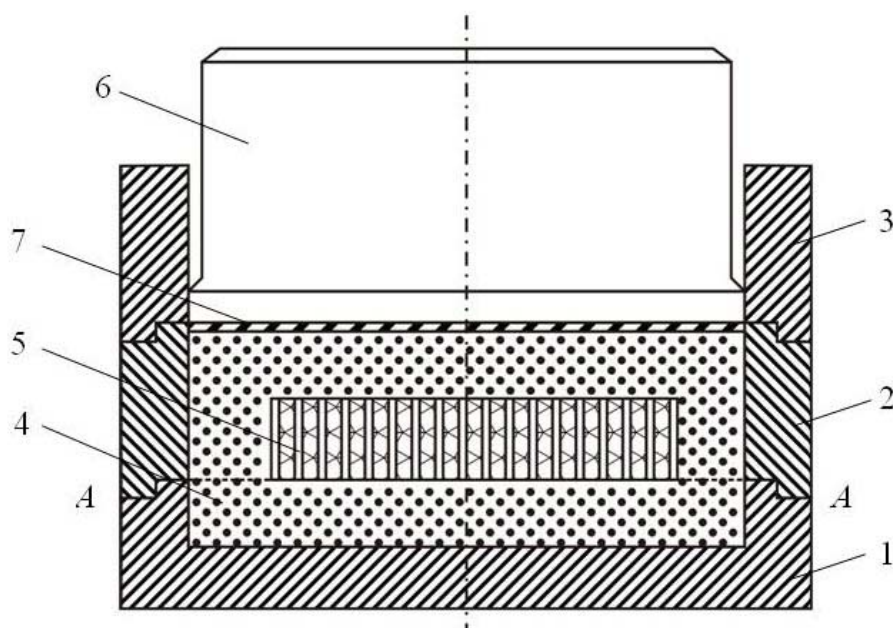


Рис. 3.28. Схема реакционной цилиндрической пресс-формы диаметром 125 мм:

1 – основание; 2 – кольцо; 3 – корпус; 4 – сыпучий теплоизолятор;
5 – шихтовая заготовка; 6 – пуансон; 7 – пресс-шайба

Представленная на рис. 3.28 конструкция реакционной пресс-формы разработана в ИСМАН и усовершенствована в СамГТУ добавлением пресс-шайбы. Применение пресс-шайбы обусловлено следующим. Тепло, выделяющееся при экзотермической реакции, приводит к нагреву теплоизолирующей оболочки, матрицы и пуансона. При длительной работе пуансон нагревается до более высоких температур и возможно его заклинивание в матрице, что затрудняет разборку пресс-формы. Избежать заклинивания можно за счет увеличения радиального зазора между пуансоном и матрицей. Но в этом случае при прессовании будет происходить обратное выдавливание материала теплоизолятора через зазор, приводящее к искажению формы и неоднородности плотности синтезируемой твердосплавной заготовки.

С целью исключения заклинивания пуансона в матрице и обратного выдавливания материала оболочки между пуансоном и теплоизолирующей оболочкой устанавливается пресс-шайба толщиной 1–1,5 мм. Вводится радиальный зазор между пуансоном и матрицей, величина которого превышает радиальное расширение пуансона при нагреве, поэтому при разборке пресс-формы пуансон легко извлекается из матрицы. Холодная пресс-шайба вставляется в матрицу с нулевым зазором. Это исключает обратное выдавливание материала теплоизолирующей оболочки на стадии прессования. Уплотнение оболочки и продуктов синтеза происходит равномерно по всему сечению матрицы, и форма заготовки не искажается. Пресс-шайба при нагреве на стадии выдержки расширяется и заклинивается в

матрице. Однако вследствие малой радиальной жесткости извлечение пресс-шайбы из матрицы не требует больших усилий. Кроме того, в связи с малой массой и теплосодержанием пресс-шайба быстро остывает и уменьшается в размерах, что также облегчает процесс разборки пресс-формы.

Инициирование реакции СВС в шихтовой заготовке производится локальным образом от вольфрамовой спирали зажигания. Спираль устанавливается либо на боковой поверхности, либо в центре торца заготовки. Момент окончания синтеза во всем объеме шихтовой заготовки и начала отсчета времени задержки прессования фиксируется термопарой, спай которой устанавливается на боковой поверхности заготовки. Так как в технологическом процессе необходимо регистрировать не величину температуры горения, а момент окончания горения, то используется хромель-копелевая термопара диаметром 0,15 мм. В момент поступления сигнала с термопары с пульта управления подается команда на начало рабочего хода плунжера пресса или начинается отчет времени задержки прессования. Управление ведется либо в автоматическом, либо в ручном режиме. В последнем случае время задержки прессования, а также время выдержки при постоянном давлении контролируется по секундомеру.

Как уже отмечалось в п. 2.4.1, в случае крупногабаритных заготовок с массой много больше 1 кг время остывания синтезированной заготовки является большим, поэтому нет необходимости в использовании оболочки сыпучего теплоизолятора вокруг заготовки. Здесь применяются "жесткие" пресс-формы, которые позволяют получать твердосплавные заготовки заданной формы, требующие меньшей механической обработки в размер. Однако работами ИСМАН было показано, что СВС-прессование крупногабаритных заготовок требует также своих особых технологических решений в связи с выделением при горении большого количества энергии и горячих примесных газов, а также возникновением существенных температурных градиентов в заготовке после синтеза.

Шихтовая заготовка может обмазываться смесью речного песка и жидкого стекла и просушиваться, образуя теплозащитное покрытие на заготовке. Это покрытие предупреждает непосредственный контакт горячей синтезированной заготовки с холодной металлической поверхностью пресс-формы, уменьшает недогорание в поверхностном слое шихтовой заготовки, а также температурные градиенты в синтезированной заготовке, предохраняет поверхности пресс-формы от пригорания.

Другой особенностью "жестких" пресс-форм может быть наличие промежуточных пуансонов-коллекторов (см. рис. 3.29,а), которые выполняют тройную функцию: с их помощью задается требуемая форма поверхности заготовки, они хорошо отводят выделяющиеся при реакции примесные газы и предохраняют по-

верхности основных пуансонов от пригораний и повреждений. Быстрое извлечение синтезированных заготовок осуществляется с помощью специальных приспособлений.

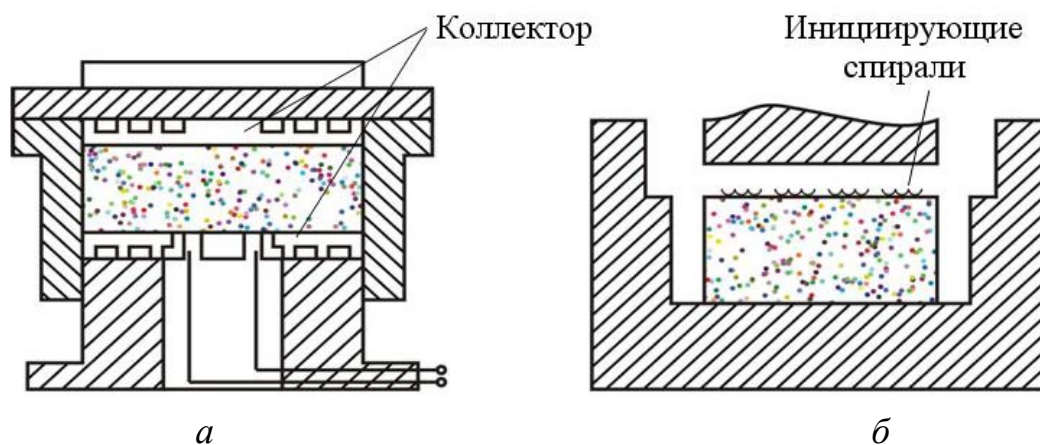


Рис. 3.29. Схемы реакционных пресс-форм для крупногабаритных заготовок:

- а – с промежуточными пуансонами – коллекторами;
- б – с кольцевым зазором и многоточечным зажиганием

Есть вариант пресс-формы с многоточечным зажиганием и кольцевым зазором между стенками матрицы пресс-формы и поверхностью шихтового брикета (см. рис. 3.29,б). Многоточечное зажигание с торцевой поверхности шихтового брикета уменьшает время сгорания экзотермической шихты в матрице и температурные градиенты в синтезированной заготовке, а кольцевой зазор улучшает условия выхода газа из пресс-формы. По такому варианту в ИСМАН были получены различные крупногабаритные твердосплавные заготовки диаметром до 600 мм и массой до 80 кг.

Однако и последний вариант не всегда обеспечивает высокое качество твердосплавных крупногабаритных заготовок. В ряде случаев наблюдается анизотропия механических свойств вдоль и поперек заготовки. При прессовании массивных сплошных дисков из материалов с большим содержанием металлической связки происходит их вспучивание после снятия давления. В полученных заготовках могут возникать высокие остаточные термические напряжения.

В ИСМАН были исследованы причины возникновения этих негативных явлений и разработан прием для их устранения. Анизотропия свойств возникает из-за расслоения брикета в процессе горения. Вспучивание происходит из-за неполного выхода газа из центральных областей заготовки, несмотря на наличие кольцевого зазора вокруг нее. Это особенно характерно для материалов с большим содержанием жидкой металлической фазы, препятствующей выходу газа. Возникновение термических напряжений объясняется температурными градиентами в

горячей заготовке до начала прессования. Эти градиенты тем больше, чем медленнее сгорает брикет, вследствие чего сгоревшие части заготовки к началу прессования успевают остыть до неприемлемых температур. Многоточечное зажигание лишь частично решает проблему уменьшения температурных градиентов.

Авторами исследования предложен прием для устранения этих недостатков, согласно которому в шихтовом брикете необходимо создавать сквозные продольные каналы диаметром несколько миллиметров. Наличие этих каналов позволяет практически устранить расслоение шихтовой заготовки при ее горении, увеличить скорость горения и улучшить выход газа из центральных зон заготовки. При последующем компактировании горячей заготовки каналы захлопываются и исчезают. В итоге получается однородная крупногабаритная твердосплавная заготовка с повышенными физико–механическими свойствами.

3.10. ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ СВС–УСТАНОВКИ

Эти установки позволяют проводить СВС литых тугоплавких материалов с использованием центробежной силы. Они представляют собой вращающиеся реакторы открытого, закрытого типа и с дозированным отводом газа. При сжигании исходной смеси для получения литых тугоплавких материалов температура продуктов синтеза достигает $2500\text{--}4500^{\circ}\text{C}$, а из 1 кг смеси выделяется от 10 до 100 литров газа. В реакторе открытого типа газообразные продукты свободно уходят из реакционной камеры, и горение протекает при атмосферном давлении. При закрытом сжигании газообразные продукты накапливаются в объеме камеры, и давление растет в процессе синтеза от заданного начального P_0 до конечного P_k . При сжигании с дросселированным отводом газа через канал заданного сечения давление в камере определяется балансом между газоприходом и газоотводом и превышает атмосферное.

Схемы осевой и радиальной центробежной СВС–технологии получения трубчатых и сплошных литых изделий из тугоплавких материалов были показаны на рис. 2.36 в п. 2.5.4.

В радиальных центрифугах ось вращения и ось симметрии реакционной формы взаимно перпендикулярны, а в осевой совпадают. Наиболее часто радиальные центрифуги используются для получения монолитных изделий, а осевые – для трубчатых. Центробежные СВС–установки разработаны в ИСМАН.

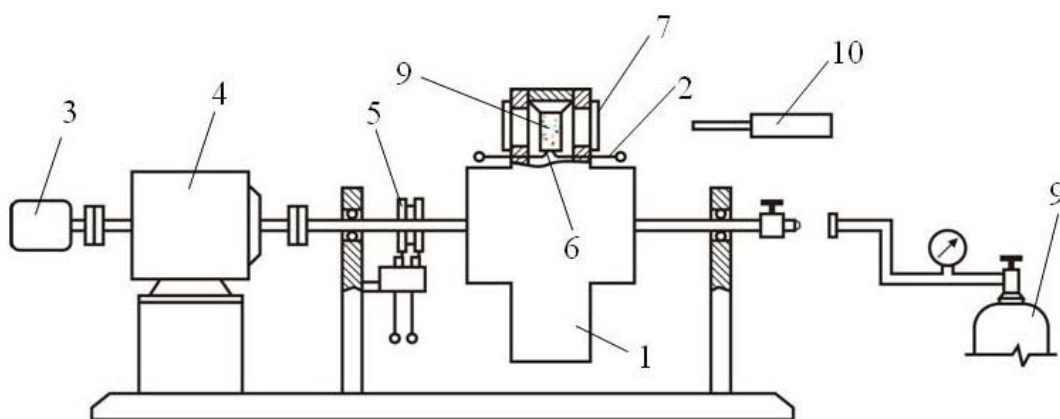


Рис. 3.30. Лабораторная радиальная центробежная установка:

1 – ротор; 2 – тоководы; 3 – тахометр; 4 – электродвигатель; 7 – прозрачные стекла из оргстекла; 8 – стаканчик со смесью; 9 – устройство набора и сброса газа; 10 – фоторегистр

По назначению центробежные машины можно разделить на лабораторные и опытно–технологические. Лабораторные центрифуги предназначены для изучения закономерностей и механизма влияния центробежной силы на процессы горения и формирования химического и фазового составов, на структуру и свойства кристаллических материалов; опытно–промышленные используются для решения конкретных практических задач.

Лабораторная радиальная установка (рис. 3.30) представляет собой вращающийся реактор (ротор) с двумя реакционными камерами, оси симметрии которых перпендикулярны оси вращения. Ротор имеет две герметичные крышки, системы набора и сброса газа, зажигания и оборудован прозрачными окнами, позволяющими производить фоторегистрацию процесса горения. Во вращение ротор приводится с помощью электродвигателя постоянного тока. Скорость вращения ротора регистрируется тахометром и определяется подаваемым напряжением; предельная скорость вращения 3000 об/мин. Полая центральная часть ротора объемом 5 л является балластным объемом, компенсирующим нарастание давления в процессе горения. Предельное допустимое давление в установке ~ 16 МПа, что позволяет сжигать до 50 г смеси без отвода газа. Смеси сжигают в кварцевых оболочках.

На базе вышеописанного ротора разработан новый, который позволяет сжигать до 200 г смеси без отвода газа. В новой конструкции отсутствуют окна, увеличена прочность крышек, а смеси сжигают в графитовых формах.

Радиальная технологическая центробежная установка аналогична предыдущей и отличается от нее в основном размерами: объем каждой реакционной камеры 1 л, объем балластной камеры 50 л. Предельная скорость вращения 2000 об/мин, предельное допустимое давление 10 МПа, что позволяет сжигать до 1 кг смеси. Внешний вид ее показан на рис. 3.31.

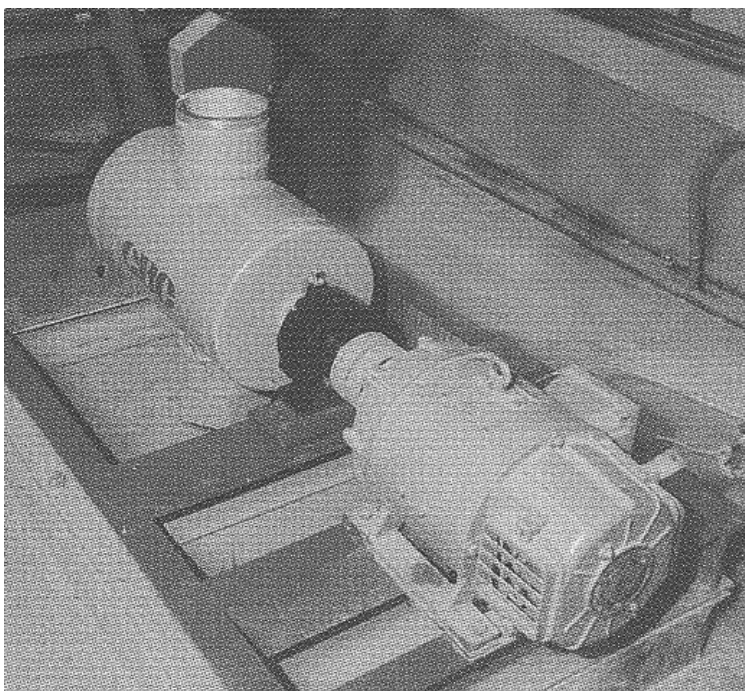


Рис. 3.31. Внешний вид технологической радиальной центробежной СВС – установки

Радиальная опытно–технологическая центробежная машина "Бабочка" (рис. 3.32), в отличие от выше рассмотренных центрифуг, имеет вертикальную ось вращения и разводящиеся при вращении камеры. Снабжена системой воспламенения, а система набора и сброса газа отсутствует. Установка может работать в режимах открытого сжигания и дозированного отвода газа. Центрифуга приводится в движение с помощью электромотора переменного тока. Скорость вращения регулируется с помощью шкивов. Объем каждой реакционной камеры 0,5 л, предельная загрузка шихты 200–300 г, предельная скорость вращения 1500 об/мин.

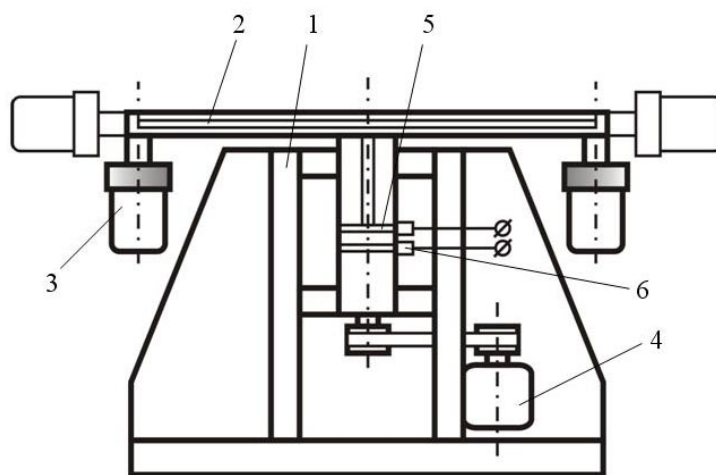


Рис. 3.32. Радиальная опытно – технологическая установка «Бабочка»:

1 – станина; 2 – рама; 3 – реакционная камера;

4 – электродвигатель; 5,6 – устройство воспламенения

Осевая опытно–технологическая центробежная машина (рис. 3.33) представляет собой вращающийся реактор (ротор), ось симметрии которого совпадает с осью вращения. На ротор центрифуги надеты два подшипника, жестко соединенные с опорами. Ротор имеет системы воспламенения, набора и сброса газа и приводится во вращение электродвигателем постоянного тока. В ротор вводится реакционная форма из графита, которая центрируется с помощью цилиндрических опор. Центробежная машина может работать в режимах закрытого сжигания, дозированного отвода и открытого сжигания. Существуют различные варианты роторов, различающиеся главным образом размерами: диаметр от 100 до 300 мм, длина от 100 до 1000 мм. Осевая центрифуга используется главным образом для получения труб.

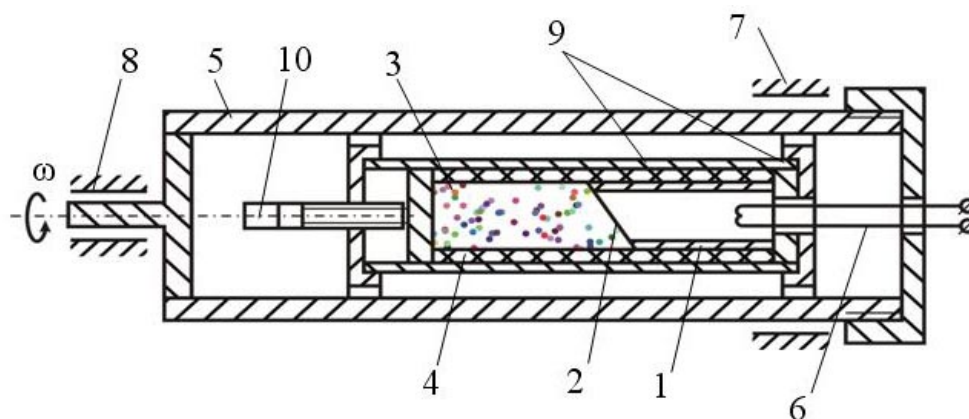


Рис. 3.33. Схема получения труб в осевой опытно – технологической центробежной машине: 1 – труба; 2 – фронт горения; 3 – реакционная шихта; 4 – графитовая форма; 5 – корпус; 6 – устройство воспламенения; 7 – опоры с подшипниковым узлом (8); 9 – технологическая оснастка; 10 – иницирующее устройство

3.11. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Для проведения вспомогательных операций в СВС–технологии (сушки, дозирования, смешивания и формования реагентов, а также измельчения и классификации продуктов синтеза) обычно используется традиционное для порошковой металлургии оборудование. Но при этом необходимо учитывать специфику порошковых СВС–систем, в первую очередь, их пожаровзрывоопасность, которая обусловлена использованием пожаро– и взрывоопасных порошков в качестве исходных компонентов: циркония, титана, магния, алюминия, железа карбонильного, кремния, бора, хрома, тантала и других.

3.11.1. СУШИЛКИ

В СВС–технологии используются стандартные вакуумные сушилки периодического действия: полочные вакуумные сушилки типа ПВ и вакуум–сушильные шкафы типа СВШ.

Температура сушки металлических порошков не должна превышать 100°C . При такой невысокой температуре применение вакуума значительно увеличивает скорость сушки.

По способу подвода тепла к высушиваемому материалу эти сушилки относятся к контактным сушилкам. В них обогрев высушиваемого материала производится горячей водой или водяным паром через стенку, т.е. отсутствует непосредственный контакт высушиваемого материала с нагретым теплоносителем.

К другим преимуществам вакуумных сушилок следует отнести: возможность отгонки растворителя, возможность одновременной сушки нескольких компонентов, небольшой унос высушиваемого материала, сравнительная легкость чистки, сравнительно высокий к.п.д.

Недостатки вакуумных сушилок: низкая производительность, необходимость применения ручного труда, продолжительность процесса сушки (достигает суток).

Полочная вакуумная сушилка (рис. 3.34) представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат с одной или двумя торцевыми дверцами. Внутри корпуса смонтированы полки – плиты с внутренним обогревом паром или горячей водой.

Продукт загружается в противни и устанавливается на плиты. Аппарат герметизируется и подключается к вакуумной линии. В плиты подается теплоноситель (пар или горячая вода), и продукт высыхает в слое до необходимой конечной влажности. Определение температуры сушки и ее конца проводится методом замеры температуры высушиваемого материала. Для этого в высушиваемый материал вводят термopару. Приближение температуры высушиваемого материала к температуре теплоносителя и окончание ее повышения определяют конец процесса сушки.

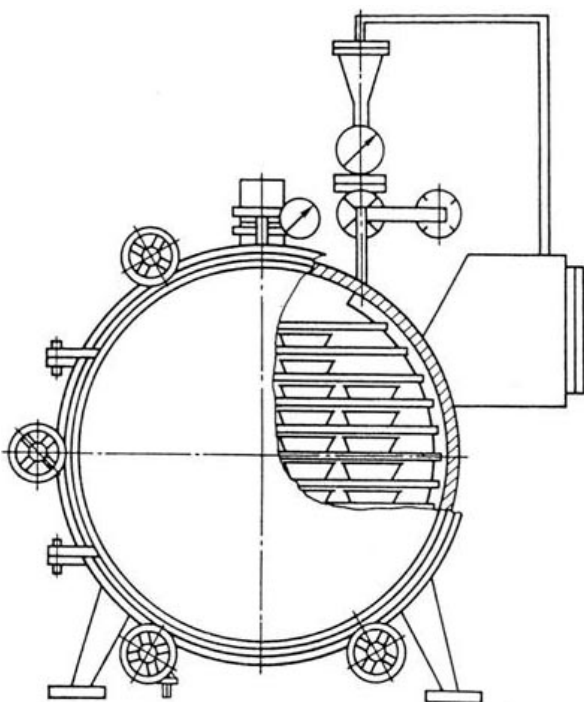


Рис.3.34. Полочная вакуумная сушилка

Для изготовления противней используются алюминий или медь, допускается применение малоуглеродистой стали (аустенитного класса). Наиболее предпочтительна сталь типа 12X18Н10Т или 08Х18Н10Т. Высокая агрессивная стойкость этих сталей не создает условий для загрязнений высушиваемых порошков.

3.11.2. СМЕСИТЕЛИ

Смешивание компонентов реакционной шихты для синтеза производится в основном в шаровых мельницах. Их применение определяется не только простотой аппаратного оформления при высоком качестве смешивания, но также и возможностью получения максимальной безопасности в процессе смешивания.

Обеспечение максимальной безопасности при смешивании в барабанах шаровых мельниц обуславливается: возможностью создания в герметичном барабане заданной газовой атмосферы (вакуумной, инертной или окислительной); отсутствием в камере смешивания вращающихся валов, подшипников и других деталей и узлов, требующих специального уплотнения; возможностью применения в качестве смешивающих тел и внутренней футеровки барабанов искробезопасных материалов.

В отличие от измельчения барабаны шаровых мельниц для смешивания имеют меньшее число оборотов: 0,5–0,6 от критической скорости (для измельчения скорость 0,75–0,8 от критической). При такой скорости смешивающие тела сочетают режим скольжения и перекатывания. Такой режим наименее безопасный и наиболее эффективный для смешивания. Безопасность состоит в том, что исключается режим свободного падения мелющих тел. Повышение эффективности при смешивании обеспечивает режим перекатывания размольных тел, растирание слипшихся частичек (особенно неметалла: сажи, бора). Более крупные частички металла обволакиваются более мелкими, заполняются поры. Смешивание в барабанах шаровых мельниц обеспечивает равномерное

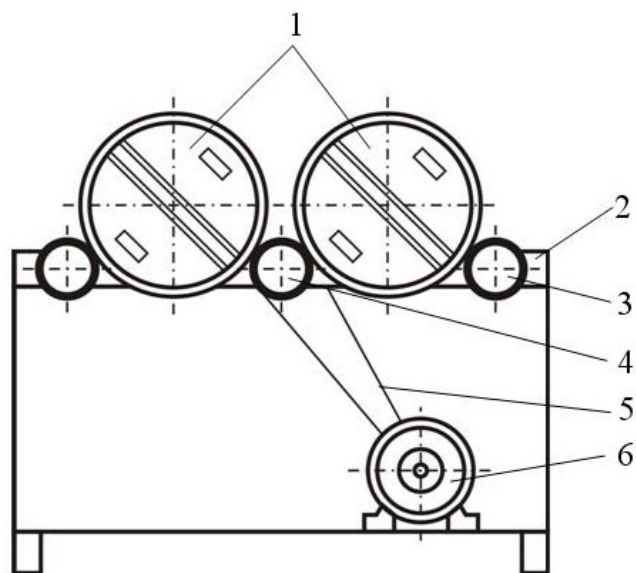


Рис.3.35. Установка шаровых мельниц:
1 – барабаны шаровых мельниц; 2 – станина установки;
3 – валы поддерживающие;
4 – приводной вал; 5 – клиноременная передача;
6 – электродвигатель

распределение всех компонентов реакционной шихты в любом малом микрообъеме.

На рис. 3.35 показана установка шаровых мельниц, разработанная в ИСМАН для смешивания реакционной шихты. Барабаны шаровых мельниц устанавливаются на три валка, из которых центральный 4 является приводным, а два крайних 3 – поддерживающими.

Конструкция установки определяет технологию смешивания, при которой барабаны загружают и разгружают на специализированных участках производства. Герметично загружаемые барабаны, в зависимости от масштаба производства, перемещаются и устанавливаются на валки с применением малой механизации (электрокары, тельферы, тележки и т.д.) или вручную.

Создание в барабане шаровой мельницы заданной атмосферы (вакуума, инертной или окислительной) обеспечивается клапаном (рис. 3.36), который устанавливается на крышке барабана. Корпус клапана 1 ввернут в крышку мельницы 5 и стопорится от отворачивания колпачковой гайкой 4. Клапан 2 перемещается в корпусе (открывая и закрывая) резьбовой втулкой 9; от проворота клапан фиксируется штифтом 7. Резьбовая втулка 9 вставлена в проточку корпуса 1, где свободно вращается и удерживается колпачковой гайкой 8. Уплотнения клапана выполнены резиновыми прокладками 6. От засорения клапан предохраняет фильтр 3, который вставлен в проточку колпачковой гайки 4. Простейший фильтр состоит из марлевого тампона, который помещается между дисками, вырезанными из фильтровальной сетки 025–010.

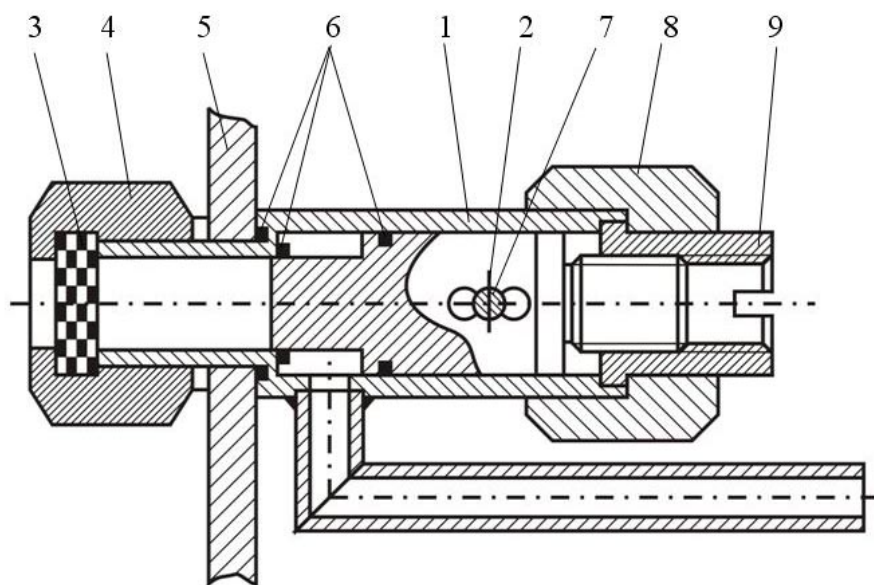


Рис. 3.36. Клапан: 1 – корпус; 2 – клапан; 3 – пылевой фильтр; 4 – колпачковая гайка; 5 – крышка барабана шаровой мельницы; 6 – уплотнительные кольца; 7 – штифт цилиндрический; 8 – гайка колпачковая; 9 – резьбовая втулка

Конструкция клапана позволяет проводить вакуумирование барабана со степенью разряжения до 100 Па и создание в барабане избыточного давления до 0,1 МПа.

Еще большая безопасность обеспечивается при смешивании реакционных компонентов в жидкой среде, например, в спирте. Исключается возможность пылеобразования при смешивании, и воспламенение жидкой шихты менее вероятно, чем сухой. При воспламенении вначале происходит выгорание растворителя (спирта, гексана), если жидкость негорючая (вода, четыреххлористый углерод), то шихта даже непожароопасна. Горение мокрой шихты, так же как и горение металлических порошков, может быть прервано устранением подвода воздуха к очагу воспламенения.

Смешивание реакционной шихты в жидкой среде может проводиться в лопастном смесителе, конструкция которого представлена на рис. 3.37.

Смеситель состоит из цилиндрического корпуса 1, электродвигателя 2, редуктора 3. На верхней части корпуса по центру предусмотрено отверстие для загрузки шихты, оно герметично закрывается крышкой 4. Коллектор 5, снабженный манометром и вентилем, проводит запуск и контроль за давлением газа внутри корпуса. Штуцер 6 с пробковым краном, расположенный в нижней части корпуса, предназначен для выпуска шихты из смесителя. Смешивание проводится винтовыми лопастями 7, которые закреплены на валу. Концы лопастей снабжены пазми, в которые вставлены ролики 8. При вращении вала ролики, прокатываясь по нижней части корпуса барабана, своим весом раздавливают конгломераты (слипшиеся частички).

Выгрузка пульпы проводится при работающем смесителе подачей давления инертного газа (0,1–0,2) МПа. Сочетание лопастного смесителя с шаровой мельницей (ролики выполняют роль шаров) позволяет при высоком качестве перемешивания с максимальной безопасностью механизировать процесс разгрузки смесителя.

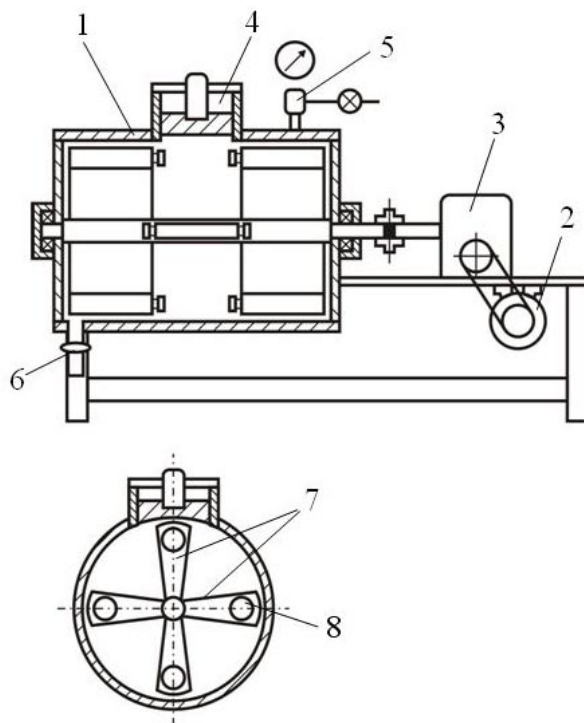


Рис. 3.37. Лопастной смеситель:

1 – корпус; 2 – двигатель; 3 – редуктор; 4 – загрузочный штуцер; 5 – газовый распределитель; 6 – штуцер выгрузки; 7 – лопасти; 8 – ролики

3.11.3. ПРЕСС-ФОРМА ДЛЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ ШИХТЫ

Формование или прессование реакционной шихты во многих СВС-процессах является необходимым технологическим этапом. Давление прессования реакционной шихты может достигать 100 МПа.

Разборные пресс-формы, применяемые в экспериментальных работах при исследовании СВС-процессов, не пригодны. Они сложны в изготовлении, при работе с реакционными составами имеется опасность возгорания и даже взрыва. Поэтому на этих пресс-формах прессуют образцы обычно небольшие, весом до 20 г. Процесс прессования проводят за специальной защитой. Существуют также ограничения размеров этих пресс-форм, например, при диаметре 25–30 мм пресс-форма громоздка и с трудом поддается разборке.

Применение неразборных пресс-форм обычной конструкции сопряжено с возможностью заклинивания пуансона, так как в любой шихте присутствуют порошки, дисперсность которых позволяет попадать в зазор между пуансоном и корпусом пресс-формы. Это создает условия для заклинивания, а также возгорания шихты и взрыва.

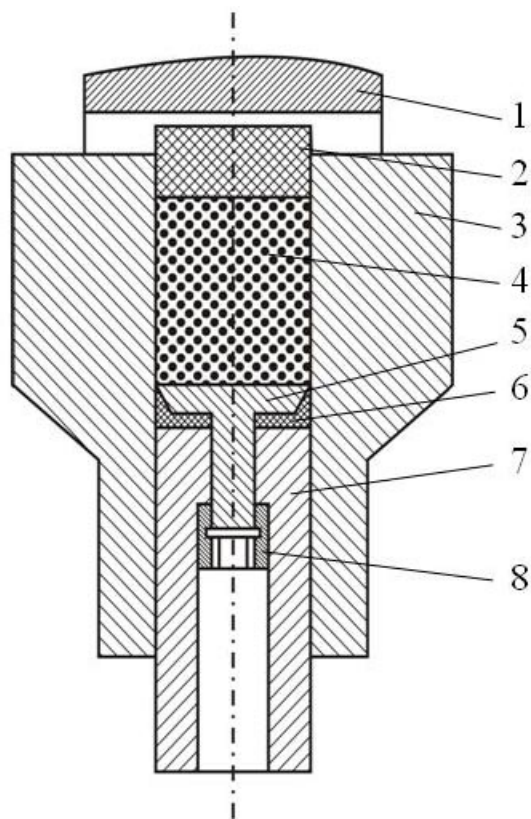


Рис. 3.38. Прессформа для брикетирования исходной шихты: 1 – опорная крышка; 2 – пористый вкладыш; 3 – корпус; 4 – брикет исходной шихты; 5 – поршень; 6 – манжета; 7 – шток; 8 – гайка

Для прессования реакционной шихты в ИСМАН была разработана конструкция специальной пресс-формы, которая представлена на рис. 3.38. Реакционная шихта 4 прессуется поршнем 5, который уплотняется манжетой 6. Манжета закрепляется между поршнем и штоком 7 посредством гайки 8, которая в процессе выработки манжеты подтягивается торцевым ключом. Сверху в корпус 3 пресс-формы плотно вставлен пористый вкладыш 2, который опирается на опорную крышку 1. Конструкция пресс-формы исключает возможность попадания шихты между корпусом и пуансоном, так как уплотняется манжетой. Отвод газов из шихты при прессовании проводится через пористый вкладыш, который может быть изготовлен из графита.

Предлагаемая конструкция пресс-формы была испытана при прессовании

брикетов диаметром от 30 до 150 мм, максимальное давление прессования достигало 100 МПа.

Конструкция пресс-формы позволяет прессовать как сухую шихту, так и шихту с жидким наполнителем (спиртом, циклогексаном и другими жидкостями). Жидкий компонент, так же как и газ, при прессовании удаляется через пористый вкладыш. Вкладыш должен более плотно вставляться в корпус пресс-формы или иметь специальное уплотнение. Прессование мокрой шихты имеет ряд преимуществ. При одном и том же давлении прессования брикет, спрессованный из мокрой шихты, имеет более высокую плотность и более равномерную пористость по длине образца. С точки зрения техники безопасности прессование мокрой шихты предпочтительнее, так как уменьшает запыленность.

3.11.4. ДРОБИЛЬНО-РАЗМОЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Дробильно-размольное оборудование в технологии СВС используется главным образом для измельчения продуктов СВС. Иногда оно используется также для измельчения пожаровзрывобезопасных компонентов реакционных шихт: солей, ферросплавов, отходов (окалины, шламов, стружки). Но металлические порошковые компоненты в технологии СВС как правило не измельчаются из-за пожаровзрывоопасности.

В качестве дробильного оборудования используются щековые, молотковые и конусно-инерционные дробилки.

Наиболее распространены в технологии СВС *щековые дробилки*. Рабочими элементами щековых дробилок являются неподвижная и подвижная щеки, образующие пасть. Куски дробимого материала, поступающие в пасть сверху, разрушаются при сближении щек, при их расхождении измельченный материал высыпается через нижнюю разгрузочную щель пасти. Крупность получаемого материала регулируют, изменяя ширину выходной щели. Щековые дробилки предназначены для дробления материалов с пределом прочности при сжатии до 300 МПа. Прочность обрабатываемого материала определяется по ГОСТ 7084–71.

Молотковые дробилки предназначены для измельчения сухих и хрупких материалов, имеющих прочность ниже средней. Основными рабочими элементами конструкции молотковых измельчителей являются вращающийся ротор с молотками и неподвижный статор – корпус. Поступающий сверху через загрузочную воронку материал попадает под удар быстро вращающихся молотков, разрушается от столкновения с ними и отбрасывается к броневым плитам, закрепленным на корпусе. Ударившись об эти плиты, частицы отлетают от них и попадают опять

под молотки. Такое движение и разрушение материала происходит до тех пор пока частицы не попадут вниз на колосниковую решетку и не выйдут из зоны измельчения через ее отверстия.

В *конусно–инерционных дробилках* дробление осуществляется в кольцевой полости между внутренней поверхностью неподвижного корпуса и наружной поверхностью дробящего конуса, вращающегося внутри корпуса так, что ось конуса вращается вокруг оси корпуса с угловой скоростью, равной угловой скорости вращения вала дебаланса внутри конуса. При этом конус перекатывается по слою продукта, разрушая его в результате совместного действия на частицы продукта всестороннего сжатия и сдвига. Конусно–инерционные дробилки (КИД) способны перерабатывать материалы практически любой прочности и твердости. Эти дробилки обеспечивают получение степеней дробления, превышающих в несколько раз достижимые в щелевых и молотковых дробилках. По сравнению с последними, дробилки КИД имеют значительно более высокую производительность, меньшее энергопотребление, меньший уровень шума и запыленности.

В технологии СВС наибольшее распространение получила конусно–инерционная дробилка модели КИД–300, имеющая следующие технические характеристики:

- диаметр дробящего конуса 300 мм;
- максимальная крупность загружаемого материала 200 мм;
- крупность дробленого материала: не менее 90% кусков мельче 2 мм;
- производительность 1 м³/час.

На меньших дробилках КИД–100 и КИД–60 с производительностью от 1 кг/час можно получить крупность продукта до 100 мкм в открытом цикле до нескольких мкм в замкнутом цикле.

Для тонкого помола в технологии СВС используются *мельницы*. Наиболее распространены *барабанные шаровые мельницы*. Такая мельница представляет собой вращающийся вокруг горизонтальной оси барабан, внутри которого находится измельчаемый материал и мелющие тела (шары). Мелющие тела в барабане при вращении поднимаются вверх, отрываются от поверхности барабана и падают вниз, раздавливая измельчаемый материал. Среда, в которой производится измельчение, оказывает большое влияние. Измельчение в жидких средах позволяет уменьшить или устранить окисление измельчаемого материала и агрегирование частиц, интенсифицировать процесс измельчения и снизить его энергоемкость, устранить пыление. С другой стороны, применение жидких сред требует отделения измельчаемого продукта от среды (например, фильтрации) и его сушки, что может удлинить и удорожить технологический процесс. Достоинства барабанных мельниц: простота и надежность конструкции, высокая степень измельчения. Их

недостатки: большая продолжительность измельчения (от нескольких часов до нескольких суток), высокая энергоемкость и малая производительность, загрязнение измельчаемого материала продуктами износа мелющих тел и стенок барабана.

В *вибрационных мельницах* корпус мельницы совершает колебательные движения за счет центробежных или эксцентриковых вибровозбудителей. Это увеличивает скорость движения мелющих тел и на 1–2 порядка число соударений. В результате значительно интенсифицируется процесс измельчения, сокращается его длительность, уменьшается окисление и загрязнение измельчаемого материала.

Наиболее тонкое измельчение достигается в *аттриторах*, где измельчение материала осуществляется шарами, приводимыми во вращение мешалкой. Мешалка приводит в движение всю массу шаров, но скорость движения шаров в массе распределены крайне неравномерно. И именно это является основой высокой эффективности измельчения в аттриторах, поскольку механическое истирающее, ударное воздействие на частицы порошка, заключенные между двумя шарами, возможно только тогда, когда они движутся с различной скоростью. Аттриторы относятся к наиболее энергонапряженным и производительным размольным агрегатам.

Для сверхтонкого измельчения используются и *струйные мельницы*. В них энергия, необходимая для измельчения частиц, сообщается струей перегретого пара или сжатого воздуха, вытекающей из сопла со звуковой и сверхзвуковой скоростью. Мельницы бывают с горизонтальной или вертикальной размольной (трубной) камерой.

В мельнице с вертикальной трубной камерой (рис. 3.39) измельчаемый материал подается инжектором 1 в размольную камеру 2, находящуюся в нижней части овального замкнутого контура (трубы). В камеру 2 через сопла 3 подают сжатый воздух или перегретый пар; сопла расположены в два ряда так, что струи воздуха (пара) перекрывают друг друга.

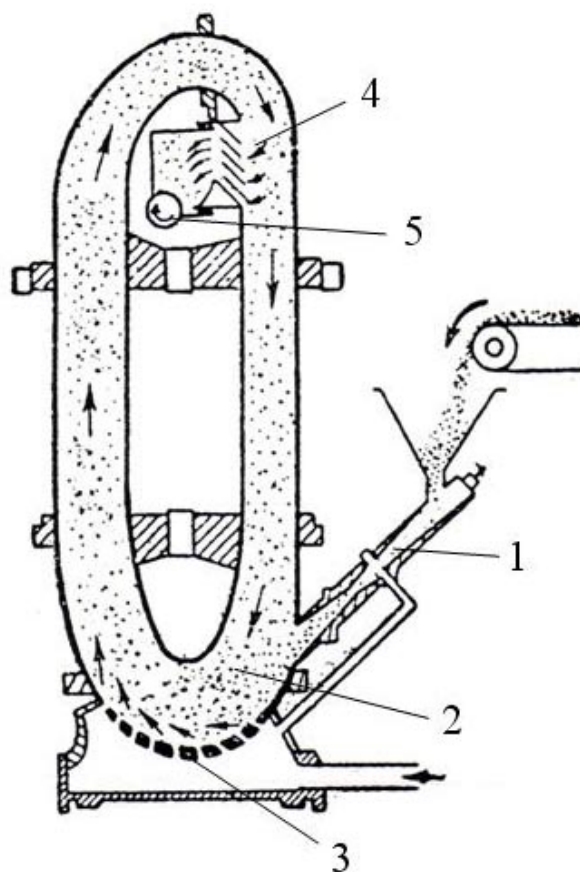


Рис. 3.39. Струйно – вибрационная мельница с вертикальной трубной камерой: 1 – инжектор; 2 – размольная камера; 3 – сопла; 4 – пылеуловитель; 5 – труба для отвода измельченного материала

Увлекаемые струями частицы материала многократно сталкиваются и по мере измельчения поднимаются по левой ветви овального контура, при этом скорость частиц достигает 150 м/сек. Проходя верхние изгибы контура, частицы классифицируются по размерам.

В верхней части правой (нисходящей) ветви контура расположен инерционный пылеуловитель 4 в виде жалюзи из пластин с переменным углом наклона. Измельченные до требуемого размера частицы проходят между пластинами и удаляются по трубе 5, более крупные частицы задерживаются и отражаются от пластин и по нисходящей ветви контура возвращаются на доизмельчение. Кратность циркуляции частиц измельчаемого материала в мельнице 1500–2500. Здесь устранена возможность уноса недоизмельченных частиц с воздухом или паром. Данная мельница пригодна для сверхтонкого измельчения (вплоть до 0,5 мк при размере исходных частиц 150 мк).

Достоинства струйных мельниц: 1) высокоэффективное измельчение в сочетании с классификацией частиц измельченного материала; 2) незначительный износ, так как измельчаемый материал вводится в струи воздуха (пара) уже после истечения их из сопел.

Недостатки струйных мельниц: 1) большой расход сжатого воздуха (или перегретого пара), температура и давление которого должны быть постоянны; 2) необходимость весьма равномерного питания исходным измельчаемым материалом.

Положительные результаты показало использование разработанных в Томском государственном университете (ТомГТУ) пневматических аппаратов для тонкого помола СВС–продуктов, отличающихся высокой твердостью и абразивностью. Во–первых, это *установки пневмоимпульсного измельчения (УИИП)*. Образование порошка в них происходит в результате самоизмельчения частиц в импульсном потоке газа. Дисперсность готового порошка регулируется изменением скорости газового потока. При организации автономного возвращения на доизмельчение крупных фракций продукта помола возможно получение товарного порошка с максимальной крупностью частиц не более 25–30 мкм. Во–вторых, это *пневмоциркуляционные аппараты*, основанные на эффекте взаимодействия скоростных недорасширенных газовых струй с плотным слоем порошковых материалов при одновременной организации их замкнутого циркуляционного движения в поле силы тяжести и с созданием многоконтурной внешней рециркуляции сепарируемого материала через вихревые камеры и специальные классифицирующие устройства. На пневмоциркуляционных аппаратах возможно получение порошков субмикронного размера, как исходных компонентов, так и продуктов СВС. Названные методы обеспечивают также повышенную чистоту измельчаемого материала из–за отсутствия мелющих тел и их износа. К недостатку пневматических

аппаратов измельчения следует отнести сложность регулировки режимов их работы, а также большой расход сжатого газа.

3.11.5. КЛАССИФИЦИРУЮЩЕЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Классифицирующее оборудование предназначено для разделения порошков на фракции (классы) по размеру частиц.

В технологии СВС порошки ситовых фракций (с размером более 40 мкм) классифицируются чаще всего на *вибрационных ситах*. Схемы вибрационных сит представлены на рис. 3.40.

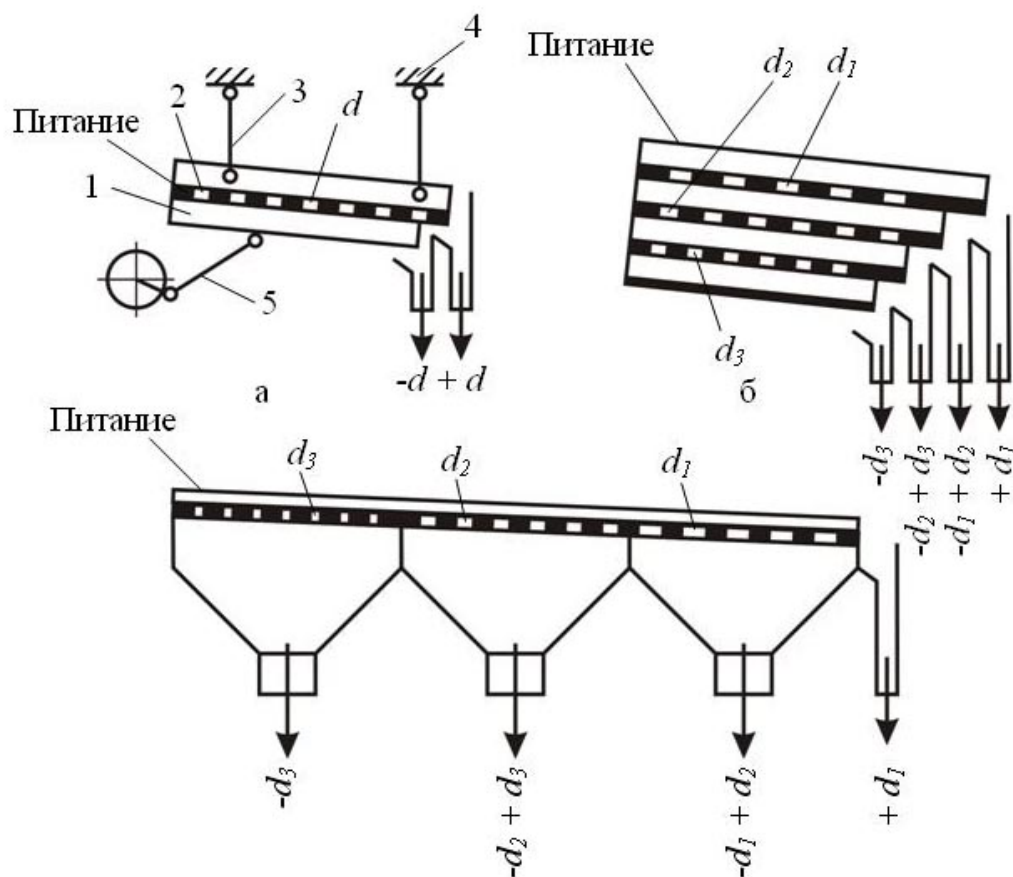


Рис. 3.40. Схемы вибрационных сит:

а – односеточного; б – многосеточного с вертикальным расположением коробов;
в – то же, с горизонтальным расположением

Вибрационное сито содержит короб 1, ситовое полотно 2, подвеску 3, опорную раму 4, привод – вибровозбудитель 5. Существуют сита непрерывного и периодического действия. Рабочим органом сита является колеблющийся ситовой

канал (камера в ситах периодического действия), образованный ситовым полотном и двумя продольными и одной поперечной (передней) стенками.

На ситах непрерывного действия осуществляются:

- 1) транспортирование смеси вдоль канала, необходимое для непрерывности процесса и характеризующееся средней скоростью центра массы смеси;
- 2) самосортирование – погружение к поверхности сита частиц меньших размеров и большей плотности и всплытие в верхние слои частиц больших размеров и меньшей плотности;
- 3) просеивание – прохождение через отверстия сита частиц с размерами меньшими, чем размеры отверстия.

Вибрационные сита позволяют осуществить следующие режимы перемещения – просеивания:

- 1) прямолинейные гармонические колебания без подбрасывания с двусторонним движением и мгновенными остановками; непрерывный контакт с ситом и отсутствие интервалов относительного покоя увеличивают вероятность просеивания частиц из нижнего слоя и уменьшают динамические нагрузки на сито;
- 2) равномерные круговые колебания в вертикальной плоскости с непрерывным подбрасыванием; этот режим применяют для разделения связных (агломерированных) порошков и одновременной сепарации по размерам и плотности; подбрасывание и удары способствуют разрыхлению и самосортированию смесей, но требуют применения прочных и жестких сит;
- 3) равномерные круговые колебания в горизонтальной плоскости применяют для разделения смесей на большое число фракций с высокой разрешающей способностью.

При движении частицы с подбрасыванием вероятность просеивания уменьшается вследствие уменьшения продолжительности контакта с ситом из-за увеличения нормальной составляющей ускорения сита и нарушения условий безотрывного движения и вследствие отражения частицы вверх при ударе о кромку отверстия при движении тонкого слоя. Увеличение толщины слоя порошка до некоторого оптимального значения увеличивает вероятность просеивания.

Порошки субситовой дисперсности (с размером менее 40 мкм) классифицируются в *пневматических сепараторах* на основе центробежно-гравитационного разделения (сепарации) на фракции по крупности частиц и извлечения твердой фазы-порошка – из двухфазного потока газ-твердое. Центробежно-гравитационное разделение основано на том, что при вращении массы порошка вместе с несущей средой или без нее более крупные частицы, на которые действует относительно большая центробежная сила, перемещаются в радиальном на-

правлении к периферии сепаратора, а более мелкие остаются в его центральной части.

На рис. 3.41 представлена схема замкнутого сепаратора или воздушно-центробежного классификатора (ВЦК). Сепарируемый материал подается через воронку 6 и попадает на разбрасыватель 11, сидящий на оси 9. Под действием центробежных сил и восходящего потока газа, создаваемого вентилятором 10, порошок начинает циркулировать внутри конуса 2. Мелкие частицы потоком газа выносятся в кольцевое пространство между внутренним 2 и наружным 1 конусами, выпадают из потока и выводятся через патрубок 13, крупные частицы выпадают внутри конуса 2 и выводятся через патрубок 12. Размер частиц, выводимых через патрубок 13, определяется скоростью газового потока, а она, в свою очередь – характеристиками вентилятора и положением направляющих створок 3. В конструкцию сепаратора входят также подвеска 4 внутреннего конуса, опорная конструкция 5, редуктор 7 с приводным валом 8.

В ТомГУ разработан ряд конструкций ВЦК различных характеристик и назначений, в том числе высокоточных ВЦК для приборов анализа гранулометрического состава порошков, многосекционных ВЦК для одновременного получения нескольких фракций порошков, ВЦК промышленного и лабораторного назначения с производительностью от 20 до 3000 кг/час.

Многолетний опыт применения ВЦК с профилированной вращающейся зоной сепарации в производстве СВС-материалов показал, что аппараты данного типа наиболее пригодны для классификации СВС-порошков как по диапазону границ разделения, так и по качеству конечной продукции, а в сочетании с другим технологическим оборудованием пневматического типа (смесители,

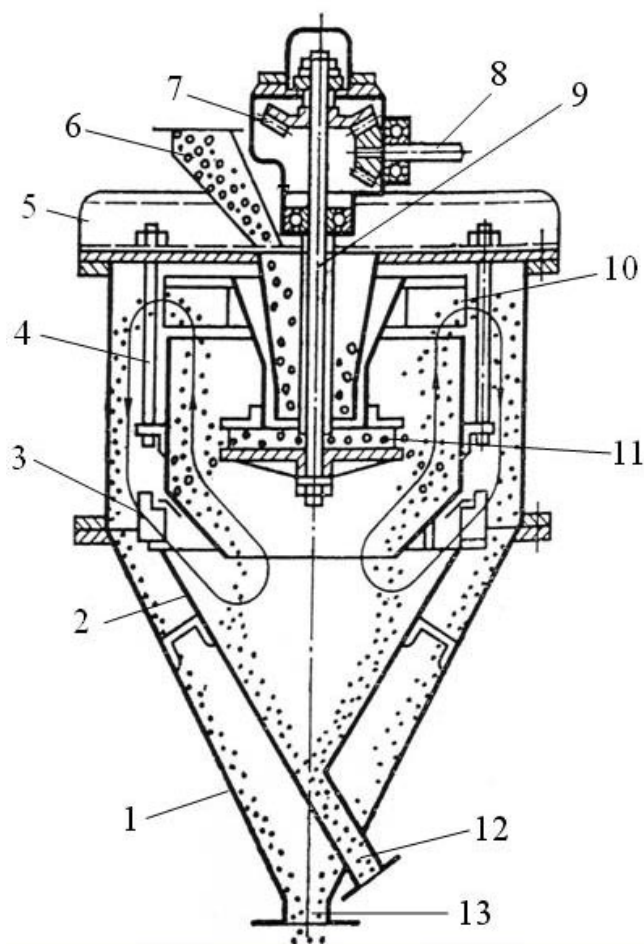


Рис. 3.41. Схема замкнутого сепаратора:
1 – наружный конус; 2 – внутренний конус;
3 – направляющие створки; 4 – подвеска внутреннего конуса; 5 – опорная конструкция;
6 – воронка; 7 – редуктор; 8 – приводной вал;
9 – ось; 10 – вентилятор; 11 – разбрасыватель;
12, 13 – патрубок

измельчители, пневмотранспорт) обеспечивают создание замкнутых по газу–носителю автоматизированных технологических линий производства порошков СВС–материалов с заданными физико–механическими свойствами.

Сепараторы проходного и замкнутого типа применяют, в основном, для разделения порошка на несколько фракций. Для выделения порошка из двухфазного потока без сепарации выделяемой массы используют циклоны. Наиболее широко циклоны применяют в системах пылеочистки цехов по производству порошков и порошковых изделий.

3.12. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЛИНИИ И УЧАСТКИ СВС

Размещение оборудования при реализации порошковой технологии СВС для производства материалов и изделий организуется таким образом, чтобы, в первую очередь, обеспечить пожаровзрывобезопасность СВС–производства.

Основным специализированным оборудованием в рассматриваемой технологии являются СВС–реакторы. Монтаж реакторов проводится в изолированном помещении. На рис. 3.42 представлен план размещения трех реакторов СВС на площади 20 м² на одном из опытно–производственных участков СВС в Черногловке.

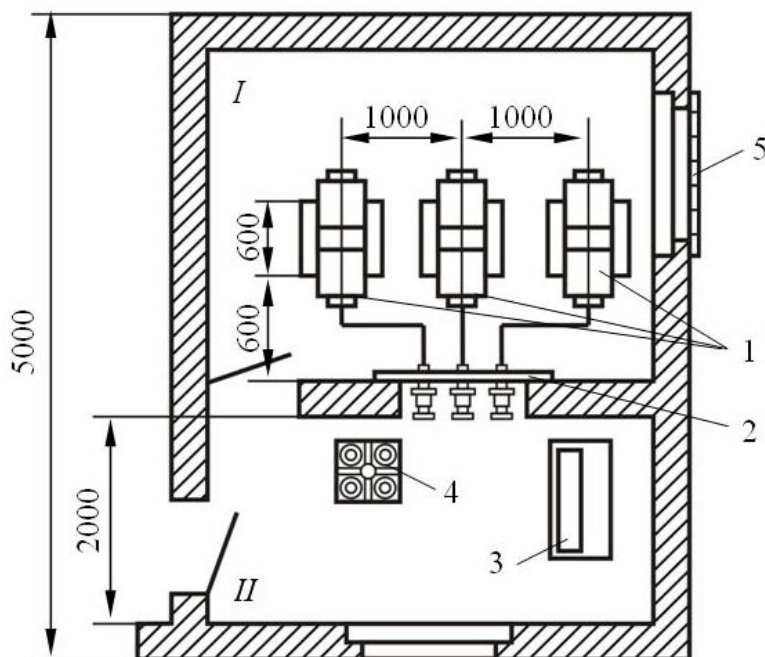


Рис. 3.42. План участка СВС в Черногловке:

I – участок синтеза; II – пульт; 1 – реакторы СВС; 2 – стальной лист; 3 – пульт управления;

4 – распределительная плита; 5 – сетчатое ограждение

Для обеспечения техники безопасности при работе с сосудами, находящимися под давлением, помещение перегораживается капитальной стеной: на участок синтеза – I и пультую II. В стене, толщина которой не менее 38 мм, предусматривается проем 800х800 мм, который со стороны участка синтеза закрывается стальным листом 2, размер 1000х1000 мм, толщиной не менее 8 мм. Дверь между пультуей и участком синтеза деревянная с обшивкой жестью по асбестовому волокну, открывается внутрь участка синтеза. Помещение, где установлены реакторы, должно иметь оконный проем площадью не менее 1,5 м². С наружной стороны окно закрывается сетчатым ограждением 5.

В пультуе размещается оборудование контроля и управления синтезом в реакторах. Пульт управления 3 предназначен для инициирования реакции горения подачей электрического тока на инициирующую спираль в реакторе (напряжение 20–80 В, ток до 100 А). С пульта также осуществляется управление и контроль за системой охлаждения. Слив воды должен проводиться открытой струей.

При проведении СВС-процессов с большим выделением тепла (синтез карбидов, боридов в больших количествах) необходимо предусматривать аварийную систему охлаждения, подвод охлаждающей воды из аварийной системы или специальной емкости.

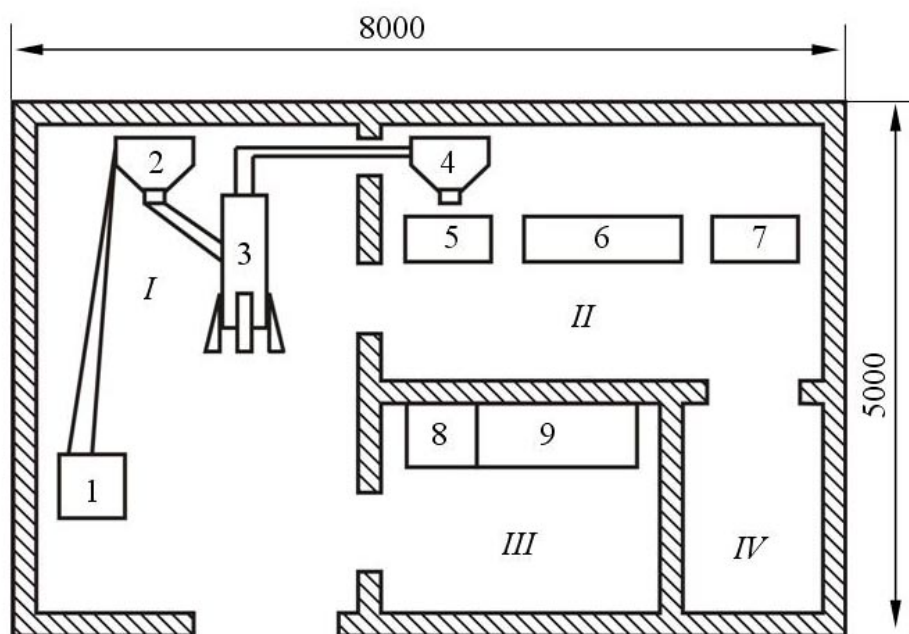


Рис. 3.43. Схема технологического участка азотирования ферросплавов СВС – методом в Томске:

I – участок приготовления порошка; II – участок синтеза;

III – пультуя; IV – склад готовой продукции;

1 – щековая дробилка; 2 – бункер; 3 – измельчитель; 4 – бункер – накопитель; 5 – загрузочный стол; 6 – реактор; 7 – разгрузочный стол; 8 – пульт управления измельчением; 9 – пульт управления реактором

На распределительной плите 4 для каждого реактора устанавливается распределитель, который посредством манометра контролирует давление газа в реакторе, а посредством вентилей проводится запуск и стравливание давления газа из реактора.

Для удобства работы каждый реактор, распределитель этого реактора и вентиль охлаждения маркируются одним порядковым номером.

На рис. 3.43 приведена схема опытно-технологического участка в ТомГУ для азотирования ферросплавов методом СВС.

Участок производительностью 100 тонн сплава в год включает четыре помещения. В первом находится оборудование для приготовления порошка, во втором осуществляется азотирование порошка в режиме горения, третье служит для управления процессом, в четвертом складировается готовая продукция.

На рис. 3.44 представлена технологическая схема получения азотированных ферросплавов методом СВС применительно к феррованадию. Процесс азотирования феррованадия состоит из двух последовательных стадий: приготовления порошка и синтеза азотированного феррованадия. Приготовление порошка включает измельчение исходного сырья, классификацию полученного порошка, дозировку и загрузку его в тигли для синтеза. Вторая стадия начинается с установки тигля в реакторе и герметизации рабочего объема реактора. Далее реактор заполняется азотом, проводится зажигание порошка, азотирование в режиме горения и завершается процесс выгрузкой готового продукта.

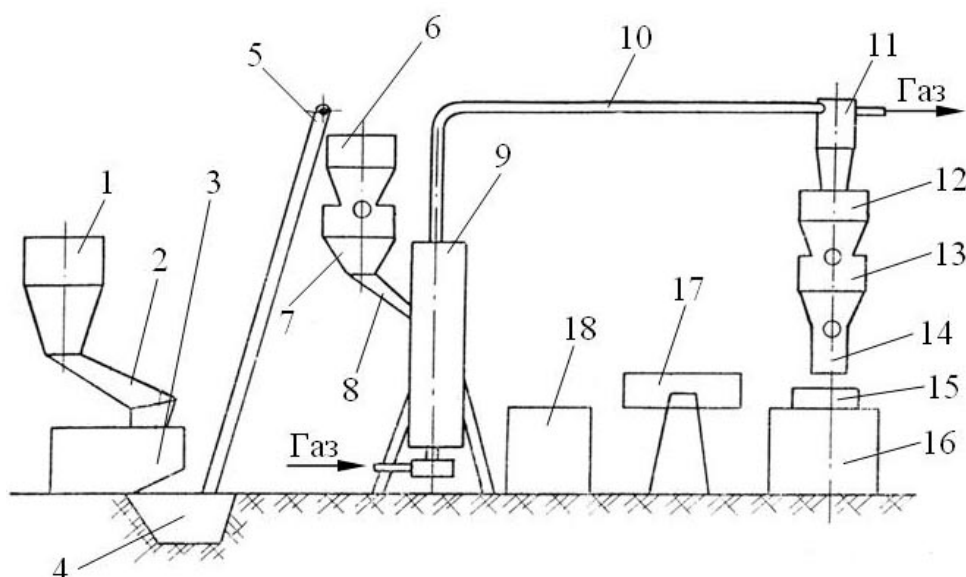


Рис. 3.44. Принципиальная схема технологической линии азотирования ферросплавов методом СВС:

- 1, 4, 6, 7, 12, 13 – бункеры; 2 – лоток; 3 – щековая дробилка; 5 – ковшовый транспортер; 8, 10 – трубы; 9 – импульсный пневматический измельчитель; 11 – ротационный пылеотделитель; 14 – дозатор; 15 – тигли; 16 – загрузочный стол

Крупные куски феррованадия в состоянии поставки загружаются в бункер 1, из которого сплав по лотку 2 поступает в щековую дробилку 3. Из щековой дробилки измельченный феррованадий ссыпается в бункер 4 и далее ковшевым транспортером 5 доставляется в бункер 6, из которого через шаровой затвор сплав пересыпается в бункер 7. Затем феррованадий по трубе 8 засыпается в импульсный пневматический измельчитель 9. Молотый материал потоком газа подается по трубе 10 в ротационный пылеотделитель 11. Из пылеотделителя порошок ссыпается в бункер 12 и далее через шаровой затвор пересыпается в бункер 13. В бункерах 12 и 13 происходит накопление порошка феррованадия, пригодного для азотирования в режиме горения. Из бункера 13 при помощи дозатора 14 порошок засыпается в тигли 15 на загрузочном столе 16.

Так как промышленный феррованадий марки ФВд35А – исключительно хрупкий материал, измельчение его не представляет трудностей. Сплав поставляется в кусках весом не более 5 кг, которые сравнительно легко дробятся в щековых дробилках небольшой мощности (например, на дробилке ДЩС–4 мощностью 7 кВт). После щековой дробилки феррованадий, измельченный до крупности – 10 мм, поступает на тонкий помол в установку импульсного помола (УИП), разработанную и сконструированную в ТомГУ для измельчения твердых материалов. Образование порошка в аппарате происходит в результате самоизмельчения частиц в импульсном потоке газа. Производительность импульсного измельчителя по феррованадию при исходном размере частиц – 10 мм составляет 100 кг/ч. Дисперсность готового порошка регулируется изменением скорости газового потока. Такая классификация исключает применение специальных аппаратов для разделения частиц по крупности. После тонкого измельчения порошок феррованадия имеет плотность около 3,5 г/см³.

Феррованадий загружается на 5 мм ниже верхней кромки тигля для исключения потерь порошка при последующих операциях. Затем производится подсыпка воспламеняющего состава у одного из торцов тигля. Далее загруженный тигель по рольгангу подается в реактор и устанавливается там в горизонтальном положении.

Для азотирования ферросплавов используется универсальный реактор СВС, конструкция которого описана в п. 3.1, но с некоторыми особенностями, обусловленными рассматриваемым процессом. Схема СВС–реактора для азотирования ферросплавов приведена на рис. 3.45.

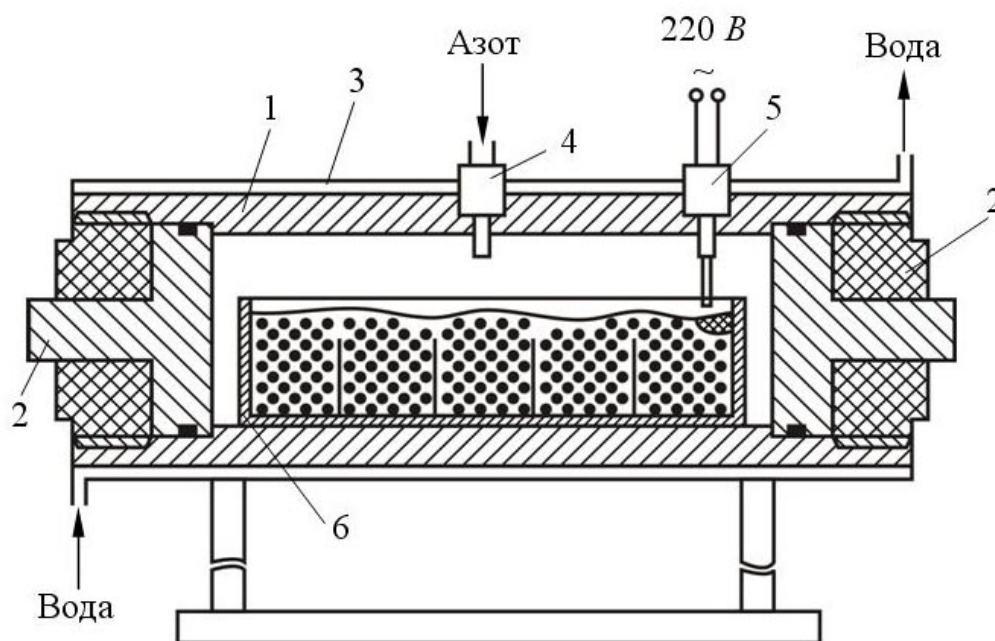


Рис. 3.45. Схема реактора СВС для азотирования ферросплавов:

- 1 – корпус реактора; 2 – герметичные крышки; 3 – рубашка охлаждения реактора;
4 – ввод азота в реактор; 5 – запальное устройство; 6 – стальная лодочка

Реактор снабжен системами охлаждения, ввода и сброса азота, и зажигания. После установки тигля к электродам реактора укрепляется спираль, для изготовления которой может быть использована молибденовая либо вольфрамовая проволока диаметром 0,1–1,0 мм. Тигли можно изготавливать из графита, огнеупорного материала, тугоплавких металлов и т.д. Однако наиболее экономично применение стальных тиглей. Вследствие того, что максимальная температура горения феррованадия составляет около 1500°C , а стенки реактора интенсивно охлаждаются, готовый материал не приваривается к стенкам тигля. Срок службы тигля ограничен его механическим износом. Как показал опыт наработки опытных партий сплавов на технологической линии ТомГУ, тигли целесообразно снабжать щелями с целью улучшения доступа азота в нижние слои порошка.

В качестве воспламеняющего состава можно использовать порошки титана, алюминия, железоалюминиевого термита. Для исключения загрязнения сплава продуктами горения воспламеняющей смеси зажигание целесообразно осуществлять при помощи порошков ванадия или тонких порошков феррованадия. Навеска воспламеняющей смеси 50–100 г. После укрепления спирали и засыпки воспламенителя реактор герметизируется. Для очистки рабочего объема от воздуха осуществляют продувку реактора азотом путем заполнения его до давления 1,0–1,5 МПа и последующего сброса давления. По окончании продувки реактор заполняется азотом до 10,0–13,0 МПа (предпочтительно до 12,0 МПа). Для заполнения реактора азотом можно использовать стандартные баллоны с газом под давлением

15,0 МПа. В промышленных условиях при многотоннажном производстве целесообразно использовать стандартные установки для получения азота и подавать газ в реактор по газопроводу, повышая давление до необходимого уровня при помощи компрессора.

Далее после проверки и включения системы охлаждения осуществляется зажигание путем подачи электроимпульса на спираль, от которой загорается сначала воспламеняющая смесь, а затем феррованадий. Электроимпульс подается от сети переменного тока через понижающий трансформатор. Рабочий ток 10–20 А, продолжительность нагрева 5–10 с. После зажигания формируется фронт горения, распространяющийся по порошку со скоростью 0,3–0,5 см/с. По окончании горения продукт остывает в реакторе до 300⁰С. Далее давление сбрасывается, реактор открывается и извлекается готовый продукт. Полная циклограмма одного цикла азотирования феррованадия приведена в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Полная циклограмма одного цикла азотирования феррованадия СВС–методом

№ п.п.	Наименование операции	<i>t</i> , мин	<i>P</i> , МПа
1	Загрузка тигля и установка его в реакторе	5	–
2	Установка спирали и подсыпка воспламеняющей смеси	3	–
3	Герметизация реактора	2	–
4	Продувка реактора азотом	2	1,0
5	Заполнение реактора азотом	3	10,0–13,0
6	Проверка исправности системы охлаждения	2	10,0–13,0
7	Зажигание смеси	0,5	15,0–18,0
8	Азотирование в режиме горения	5–7	10,0–13,0
9	Охлаждение	15–30	5,0–10,0
10	Сброс давления	2	–
11	Разгерметизация реактора	2	–
12	Выгрузка тигля	3	–
	Полное время цикла, мин	55–60	–

Управление процессом азотирования измельчения и контроль за ним осуществляется с пульта управления. Измельчение на импульсном пневмоизмельчителе осуществляется в автоматическом режиме. Давление воздуха (или азота) на входе в аппарат составляет 0,6–0,8 МПа. Начало процесса горения фиксируется по кратковременному повышению давления в реакторе. Окончание горения фиксируется по расходомеру.

В последние годы также в ТомГУ разработана замкнутая по газу–носителю автоматизированная пневматическая технологическая линия производства СВС–порошков с использованием пневмоциркуляционного метода, схематически представленная на рис. 3.46.

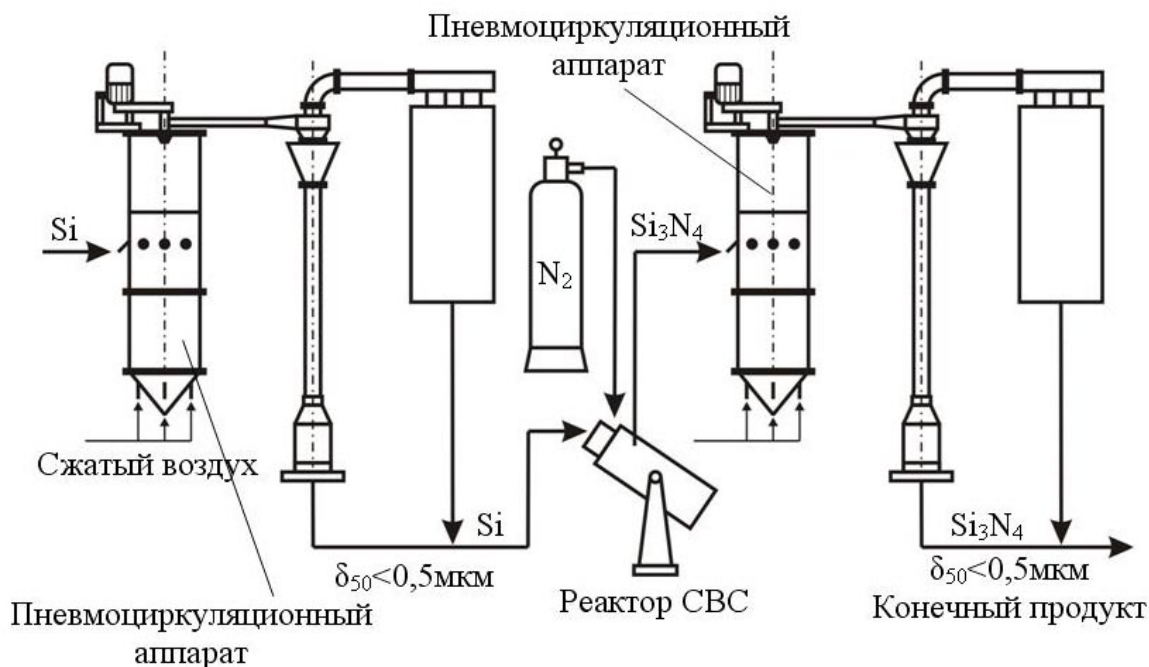


Рис. 3.46. Технологическая схема производства тугоплавких соединений с использованием СВС и пневмоциркуляционного метода

Эта комплексная технология обладает возможностью получения чистых субмикронных порошков ряда неорганических соединений (нитрид кремния, нитрид алюминия и др.). Использование на первом этапе пневматического циркуляционного метода позволяет получать химически чистые исходные компоненты (кремний, алюминий, титан др.) с нано– и субмикронными размерами частиц. На втором этапе производится СВС материалов (карбидов, нитридов, оксидов). На третьем – синтезированные материалы измельчаются и фракционируются в пневматических аппаратах с сохранением исходной чистоты.

Переход на субмикронные порошки, полученные пневмоциркуляционным методом, качественно расширяет возможности технологического синтеза тугоплавких соединений.

Уменьшение размера частиц влияет на состав исходной смеси, что связано с существующими у тонкодисперсных частиц большими адгезионными силами. Поэтому получение исходных смесей из высокодисперсных порошков с помощью пневмоциркуляционного агрегата является очень перспективным, так как агломераты эффективно разрушаются газовой струей, и в течение нескольких цик-

лов смеси легко усредняются до нужной концентрации, при этом образцы сохраняют структуру исходной шихты.

Результаты проведенных исследований показали, что особые свойства шихты (величина удельной поверхности, активности) из таких порошков позволяют проводить реакцию синтеза нитрида кремния в диапазоне низких давлений (4–6 МПа) и температур, обеспечивающих получение готового продукта в виде α -фазы. В результате наряду с существенным увеличением глубины превращения кремния более 90% синтезированного Si_3N_4 представляет собой α -фазу. При этом продукт состоит из неагломерированных частиц субмикронных размеров.

Одно из последних достижений в создании СВС–производств осуществлено в Испании, где испанская компания ENUSA совместно с ИСМАН организовали совместное предприятие "SHS Ceramicas" и промышленное СВС–производство керамических порошков α - Si_3N_4 , BN и $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (последний производится путем вторичной переработки продукта горения системы BN–MgO). Порошки по качеству отвечают мировым стандартам. ИСМАН разработал опытную технологию, обеспечивающую высокое качество продукции. Компания ENUSA создала автоматизированную технологическую линию с роботизированной подачей шихты в СВС–реакторе и выгрузкой продукта из них. На рис. 3.47 представлено фото цеха синтеза с центральным роботом, осуществляющим операции загрузки и выгрузки из СВС–реакторов.



Рис. 3.47. Роботизированное производство СВС – порошков в Испании

Глава 4. МАТЕРИАЛЫ СВС, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Комплекс СВС-технологий: более 30 разновидностей, объединенных в 6 технологических типов (от ТТ-1 до ТТ-6), позволил к настоящему времени синтезировать свыше 1000 различных неорганических соединений, материалов и изделий.

Первоначально СВС рассматривался как новый метод получения тугоплавких соединений, характерной особенностью которого является использование тепловыделения быстрой экзотермической реакции вместо длительного и сложного нагрева реагентов в высокотемпературных печах. Однако в процессе исследований стало ясно, что синтез химических соединений является простейшей из задач, решаемых методом СВС, и обнаружилось, что метод позволяет решать и более сложные задачи по получению продуктов горения в виде конечных материалов с определенной структурой и даже конечных изделий с заданной формой и размерами. Очень важно, что структурные характеристики продуктов горения (фазовый состав, размер кристаллических зерен, распределение примесей, пористость и т.п.) могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий СВС-процесса и, следовательно, поддаются управлению. Виды материалов, образующихся в ходе СВС, весьма разнообразны. Это порошки (совокупность частиц одинаковых или разных размеров), спеченные материалы (пористые или сплошные), поликристаллические литые материалы, пленки, волокна, композиты и пр. Так, например, проводя процесс при температуре горения, равной или немного меньшей температуры плавления продукта, получают прочный спеченный (часто пористый) продукт. Если температура горения в той же системе выше температуры плавления продукта, образуется высокотемпературный расплав, который при остывании и кристаллизации образует плавленый поликристаллический беспористый материал (изделие). Если же нужно получить материал в виде порошков, то СВС стараются проводить при температурах, заметно меньших температуры плавления продукта. В этом случае продукт горения представляет собой слабо спеченный спек, легко рассыпающийся на частицы. Важно, что все это можно получать в одной системе, регулируя температуру горения либо разбавлением исходной шихты конечным продуктом, либо предварительным нагревом шихты до нужной температуры. Связь состояния продуктов горения с условиями проведения процесса проиллюстрирована на рис. 4.1.

В настоящее время в лабораторных и производственных условиях методом СВС получают многие классы передовых материалов – абразивы и твердые сплавы, техническую керамику, азотированные ферросплавы и лигатуры, материалы с памятью формы, огнеупоры, катализаторы, высокотемпературные нагреватели,

твердые смазки и многое другое. Было бы неверно думать, что СВС представляет собой лишь новый метод получения известных материалов. Благодаря экстремальным условиям протекания процесса СВС: высоким температурам и скоростям синтеза, эффектам самоочистки от примесей и явлениям автоотжига (медленное охлаждение продуктов горения) и автозакалки (быстрое охлаждение), СВС сильно отличается от других методов синтеза и позволяет реализовать принципиально новые возможности. СВС-материалы (даже имеющие одинаковый химический состав с известными) могут отличаться от последних по структуре и свойствам, и к ним следует относиться как к новым материалам.

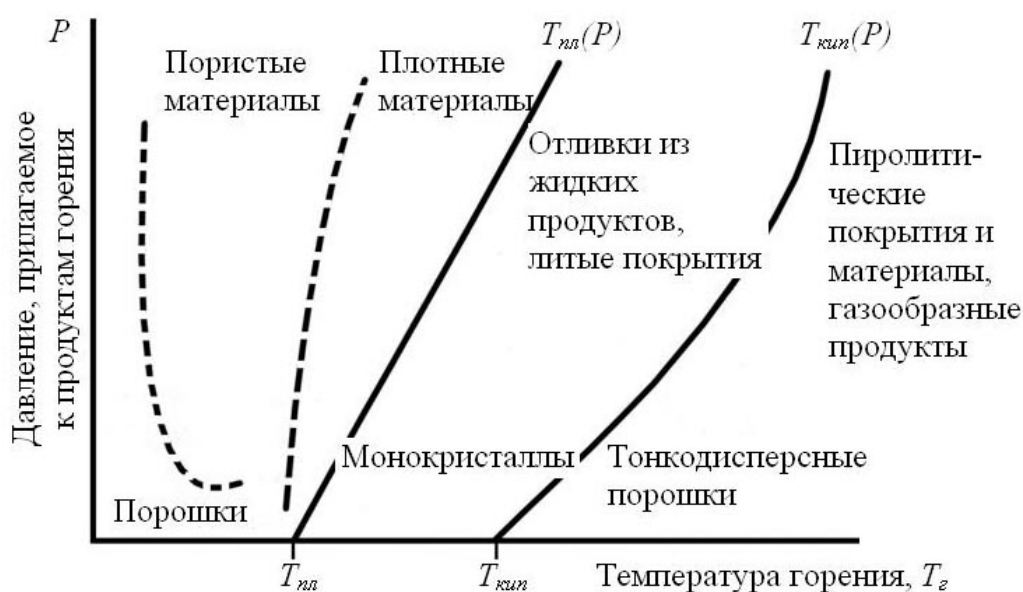


Рис. 4.1. Диаграмма физического состояния продуктов горения

Подтверждение этому дают многие конкретные примеры СВС-материалов, представленные ниже.

4.1. СВС-ПОРОШКИ

Благодаря специфическим условиям получения, СВС-порошки отличаются от своих аналогов, изготавливаемых печным или плазмохимическим методом как по чистоте, так и по структуре.

Высокая чистота является важной особенностью СВС-порошков и обусловлена высокой степенью превращения реагентов (при оптимальных условиях СВС-процесса), эффектом самоочистки от примесей, а также отсутствием загрязнений продуктов горения контейнерными материалами. Содержание основного вещества в СВС-порошках обычно составляет от 99,0 до 99,5% масс., что значительно

выше, чем у отечественных аналогов и даже превышает уровень лучших зарубежных образцов. Покажем это на примере *нитридов*, полученных в ИСМАН по СВС-технологии ТТ-1, описанной в п. 2.2.

В табл. 4.1 представлены для сравнения характеристики *нитрида кремния* Si_3N_4 , полученного сжиганием элемента Si в азоте N_2 в реакторе СВС-30 и традиционными печными способами.

Таблица 4.1

Сравнительная характеристика порошков нитрида кремния, полученных методом СВС и традиционными способами

Способ получения	Химический состав, % масс.				α -фаза, % масс.	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	d_{50} , Мкм
	N	O	Fe	C			
*СВС (1)	39,0	0,8-1,0	0,04	<0,12	>95	7-10	0,6-0,8
**СВС(2)	>37,5	1,5-1,7	0,07	<0,12	>95	10-12	0,45-0,55
Карботермический	37,5	0,8-2,5	0,007-0,01	0,8-0,9	>95	6-12	0,9
Азотирование кремния	38,3	0,5-2,4	0,005-0,2	0,2-0,5	>94	6-18	0,7-1,0
Диимидный	38,6	0,8-2,0	0,005-0,01	0,1-0,2	>95	5-11	0,55-0,7
*Расщепление конгломератов Si_3N_4 на струйной мельнице. Удлиненная форма частиц.							
**Измельчение в жидкой среде. Равноосная форма частиц.							

В зависимости от способа измельчения исходных спеков Si_3N_4 конечные СВС-порошки отличаются как по химическому составу, так и по морфологии (форме и размеру частиц, d_{50} – размер частиц, соответствующих 50% на кривой распределения частиц порошка по размеру).

Измельчение продукта синтеза осуществлялось поэтапно. Первоначальное измельчение спека проводилось в щековой дробилке марки ДЛЩ 80х150, затем в барабанной шаровой мельнице с барабаном объемом 15 л, футерованном пластинами из твердого сплава ТН-20 с применением мелющих тел в виде шаров диаметром 12 мм из твердого сплава на основе карбида вольфрама. Как один из вариантов измельчения для получения тонких или классифицированных порошков, использовался струйный измельчитель немецкой фирмы Alpine модели 100AFG с комплектом перехода 50АТР. Измельчение в жидкой среде осуществлялось в атриторе LME4 фирмы NETZSCH (Германия), или в футерованном барабане объемом 15 л.

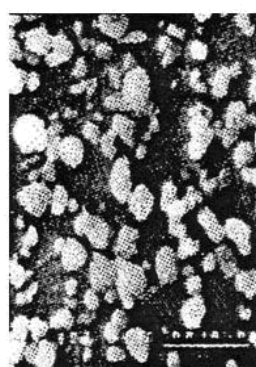
Как видно из табл. 4.1, порошки Si_3N_4 марки СВС не уступают по своим характеристикам порошкам нитрида кремния, полученным печными способами.

Аналогичным образом в ИСМАН получен элементный нитрид алюминия AlN, характеристики которого приведены в табл. 4.2 в сравнении с зарубежными аналогами печного производства (фирмы ART и Dow Chemical из США, Starck – из Германии, Toyo Aluminum и Tokuyama Soda – из Японии).

Таблица 4.2

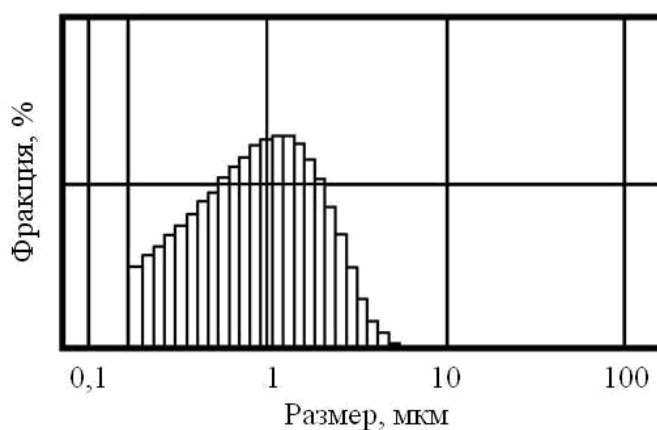
Характеристика СВС-порошка нитрида алюминия в сравнении с зарубежными аналогами печного производства

Производитель	Химический состав, % масс.						Суд, м ² /г	d ₅₀ , мкм
	N ₂	O ₂	Fe	C	Si	Ca		
ИСМАН, СВС	≥33,5	0,7-0,8	<0,06	0,01	<0,05	<0,01	2,5-3,2	1,3-1,5
ART, grade A100	33,0	1,5-2,0			0,1-0,2		2,5-4,0	1-2
ART, grade A200		1,1	0,1	0,1	0,1		2,5	1,6
H.C. Starck, grade C	33,5	1,7	0,01	0,07	0,1-0,2		3,7	1,2
Toyo Aluminum, grade UF		1,0	0,005	0,03	0,006		4,3	2,0
Dow Chemical Co. Grade XUS35548		0,93	0,0015	0,05	0,0091	0,009	2,9	1,5
Dow Chemical Co. Grade XUS35544		1,18	0,0013	0,05	0,0053	0,02	3,3	1,35
Tokuyama Soda, grade H	33,6	1,0	0,002	0,06	0,01	0,03	3,2	2,2
Tokuyama Soda, grade F	33,6	0,9	0,001	0,06	0,003	0,008	3,2-3,5	1,4



10 мкм

а



б

Рис. 4.2. Равноосная форма частиц порошка AlN (а) и распределение по размерам (б)

На рис. 4.2 показаны равноосная (сферическая) форма высокодисперсных частиц порошка AlN и распределение по размерам.

Данные табл. 4.2 и рис. 4.2 свидетельствуют о высоком качестве порошка нитрида алюминия марки СВС.

В табл. 4.3 приведены сравнительные данные по порошку нитрида бора, полученного в ИСМАН способом магнетермического СВС. Обобщая данные табл. 4.1-4.3, можно заключить, что СВС-порошки превосходят печные аналоги по содержанию азота и примесного кислорода, но уступают по содержанию железа. В настоящее время можно считать, что по кислороду СВС-порошки самые чистые. Повышенное содержание железа связано с использованием нефутерованного смесительно-размольного оборудования, загрязняющего шихту и конечный продукт, и не очень чистого сырья. Важную роль в синтезе, как известно, играет качество сырья. В СВС требования к сырью несколько снижены благодаря частичному протеканию самоочистки от примесей.

Таблица 4.3

Химический состав и удельная поверхность порошков нитрида бора BN

Содержание, % масс.	СВС-продукт (магнетермический)		Печной продукт	
	высокой чистоты	технической чистоты	ORPAC GRADE 99	Denka JAPAN
Азот, N	>55,7	54,9	54-55	54,5
Основное вещество, B+N	>99,5	97,3	98-99	≥98
Кислород, O	<0,5	1,5	1,5	1,5
Углерод, C	<0,01	0,3	-	-
Металлические примеси (Mg, Fe)	<0,2	0,3	-	-
Удельная поверх- ность, $S_{уд}$, м ² /г	11,0	8-14	10,0	-

По гранулометрическому составу порошки, получаемые методами СВС и печной металлургии (ПМ), примерно одинаковы. Но долгое время методом СВС получали только довольно крупные, агломератные СВС-порошки, так как не удалось достичь полного, не загрязняющего продукт, дезинтегрирования спеков. Потом удалось найти приемы (химическое диспергирование, струйные мельницы, футерованные барабаны мельниц с твердосплавными шарами), обеспечивающие получение монокристаллических керамических СВС-порошков, и таким образом вывести дисперсность этих порошков на более высокий уровень.

Высокое качество СВС-порошков (чистота, дисперсность) проявляется и в конечных материалах, которые обычно получают горячим прессованием с ис-

пользованием активирующих спекание добавок Y_2O_3 и Al_2O_3 (керамика), а также в изделиях, в которых порошки сохраняют свою дисперсность (засыпки, наполнители и др.).

Например, из нитрида алюминия марки СВС получена керамика для теплоотводящих подложек микросхем в электронных приборах с очень высоким значением коэффициента теплопроводности до 200 Вт/(м·К).

СВС-порошки AlN уже давно используются как теплопроводный наполнитель кремнийорганического клея-герметика "Эластосил 137-172". Этот клей с успехом применяется в электронном машиностроении и по коэффициенту теплопроводности, а также по механической прочности на разрыв и сдвиг склеенных металлов в 1,5-2,0 раза превосходит все известные аналоги.

Давно уже применяется в промышленности и СВС-порошок β - Si_3N_4 . Из него изготавливается диэлектрическая керамика с тангенсом угла диэлектрических потерь $tg\delta=4,4 \cdot 10^{-3}$ при частоте $f=10^6$ Гц и электрической прочностью $E_{пр}=9,2$ кВ/мм, а также огнеупорные изделия, применяемые при розливе жидкого чугуна и стали. В последнее время (в связи с созданием производства СВС-порошков Si_3N_4 с преимущественным содержанием α -фазы) были достигнуты успехи в компактировании этих порошков, получена керамика с неплохими характеристиками: плотность 3240-3300 кг/м³, пористость – менее 1%, предел прочности на изгиб – до 850 МПа, коэффициент трещиностойкости $K_{IC}=6,7-7,2$ МН/м^{3/2}, твердость по Виккерсу $H_V=18,0-19,8$ ГПа. Эти же порошки стали использоваться в составах режущей керамики "Силинит-Р" (основа Si_3N_4 и TiN), что позволило уменьшить температуру спекания (при горячем прессовании) на 300⁰С и увеличить прочность на изгиб на 12-30% по сравнению с использованием печных порошков.

Разнообразные применения получили и борсодержащие магниетермические СВС-порошки (B_4C , BN, TiB_2) – сырье для синтеза сверхтвердых материалов, бронепластин, материалов для биозащиты и пр.

Наряду с чистотой, другой важной особенностью СВС-порошков является их структура. По структуре наиболее распространенными являются три вида СВС-порошков: монокристалльные, агломератные и композитные.

Монокристалльные порошки состоят из отдельных совершенных кристаллов и получаются в результате полного измельчения поликристаллических продуктов горения (рис. 4.3). Обычно они имеют зерна размера 0,5-3,0 мкм, что делает их весьма подходящим сырьем для дальнейшей переработки спеканием. Выше были приведены примеры успешного применения нитридных монокристаллических СВС-порошков (в лабораторной практике их называют также монокристалльными) для получения технической керамики. Также успешно могут быть применены

карбидные и борсодержащие монокристалльные СВС-порошки для спекания твердых сплавов.

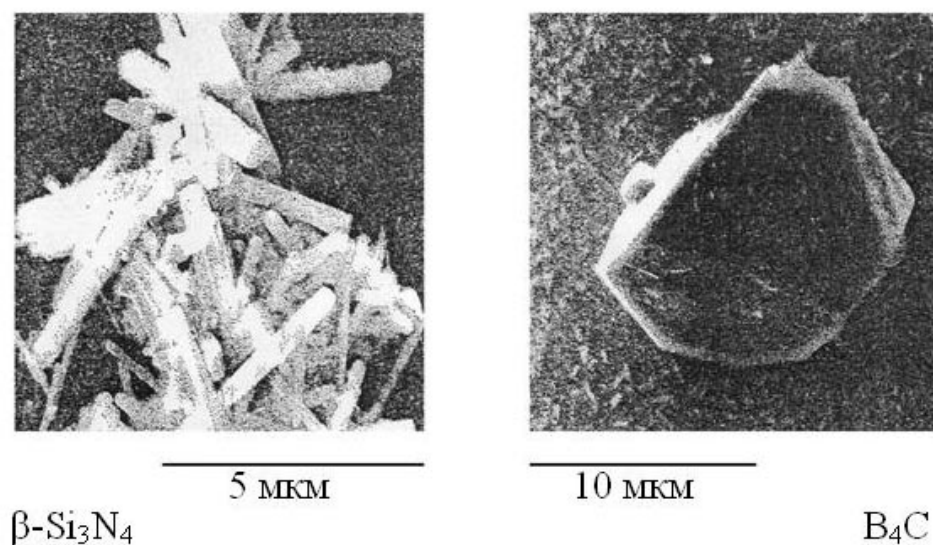


Рис. 4.3. Монокристалльные СВС – порошки

Размер зерен легко регулируется условиями проведения СВС-процесса. Подавляя рекристаллизацию в продуктах горения, можно получить монокристаллические порошки с размерами зерен около 0,1 мкм, причем структура образующихся порошков близка к структуре ультрадисперсных, плазмохимических аналогов. Известные также попытки в противоположном направлении, а именно, поиск возможности получения крупнозернистых монокристалльных порошков. Один из подходов состоял в значительном понижении скорости охлаждения, что должно было увеличить время рекристаллизации и повысить полноту этого процесса. Синтез $\text{TiC}+\text{C}$ в "открытой яме" в песчаной почве (ТТ-1) и привел к получению монокристалльных порошков с размером зерен около 0,5-1 мм. При этом охлаждение протекало в течение нескольких дней. Позднее этим же способом удалось вырастить монокристалльные порошки WC с размером зерен около 3 мм.

Агломератные СВС-порошки, которые не могут быть получены методами порошковой металлургии, состоят из частиц, образованных отдельными кристаллитами, между которыми наблюдается значительное сращивание. Они могут быть пористыми (рис. 4.4.). Такие порошки образуются при неполном измельчении продуктов горения. Размеры частиц агломератных порошков обычно варьируются в пределах 10-200 мкм.

Интересное применение агломератных порошков карбида титана TiC марки СВС было найдено в работах ИСМАН с Институтом проблем материаловедения НАН Украины (г. Киев). На основе указанных порошков были изготовлены

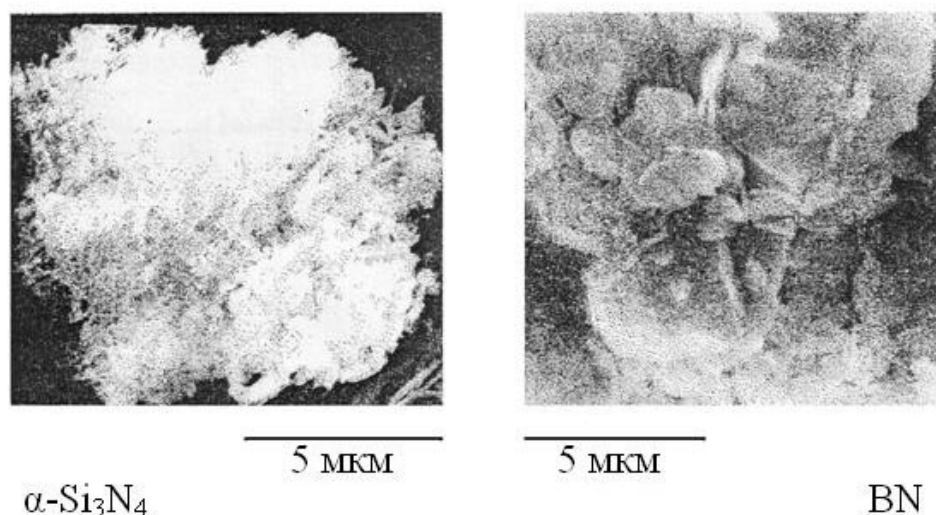


Рис. 4.4. Агломератные СВС – порошки.

высокоэффективные абразивные пасты. Благодаря процессам саморазрушения агломератных зерен при шлифовке деталей, одной технологической операцией удастся осуществить два разных этапа обработки (шлифовку и полирование). Использование таких паст при обработке деталей из черных и цветных металлов повышает чистоту обработки поверхности на 1-2 класса, увеличивает производительность труда в 1,5-2 раза и, более того, увеличивает срок службы обработанных деталей по сравнению с теми, которые шлифуются обычными пастами (на основе оксидов хрома и алюминия, корунда и алмаза). Интересно, что карбид титана, полученный другими методами (печным и плазмохимическим), малоэффективен при использовании в абразивных пастах.

Агломератные беспористые СВС-порошки (ТТ-3, ТТ-4) могут иметь высокую прочность (рис.4.5) и использоваться в шлифовальных кругах для грубой обработки поверхности. Близкие значения прочности были получены и для других порошков из твердых сплавов на основе Ti-Cr-B.

Таблица 4.4

Некоторые характеристики керамик, изготовленных из
алюминотермических композитных СВС-порошков

Материал	Плотность, кг/м ³	Прочность на изгиб МПа	Модуль Юнга, кН/мм ²	Твердость по Роквеллу,	Износ, г/см ²
TiB ₂ +Al ₂ O ₃ *	4070	1074	814	95,5	0,01316
B ₄ C+Al ₂ O ₃	3420	490	413	95,7	0,00815
B ₁₃ C ₂ +Al ₂ O ₃	3420	725	640	95,5	0,00560
*Твердость по Роквеллу печного материала TiB ₂ +Al ₂ O ₃ составляет только 84 HRA					

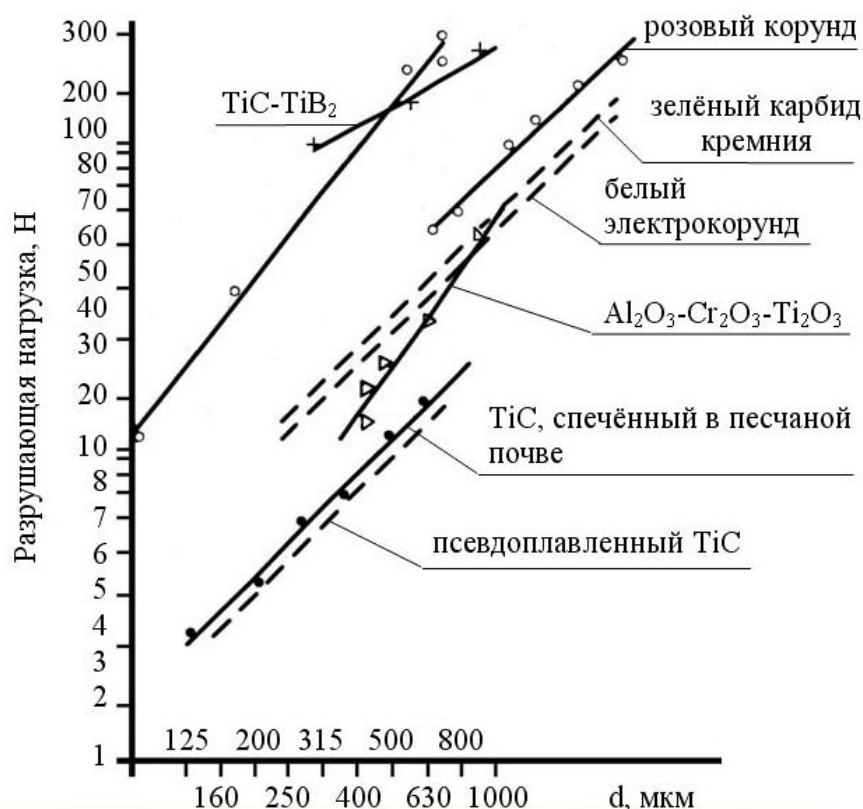


Рис. 4.5. Зависимость разрушающей нагрузки от размера кристаллических зерен.

Имеются данные об успешном применении низкопористых и беспористых агломератных порошков (ТТ-1, ТТ-3, ТТ-4) с частицами размером 40-100 мкм в процессах газотермического напыления покрытий.

Особую группу образуют *композиционные* СВС-порошки, частицы которых состоят из фаз различных соединений. Широко используются минералокерамические порошки, содержащие бескислородные тугоплавкие соединения (карбиды, бориды) и оксиды алюминия или магния. Такие порошки можно получать одностадийным металлотермическим СВС-процессом. Характерной особенностью этих порошков является высокая степень смешивания реагентов (что достигается даже внутри отдельных частиц), при этом они обладают более высокими эксплуатационными характеристиками, чем порошки из механических смесей того же состава. В табл. 4.4. приводятся некоторые параметры керамики, изготовленной горячим прессованием из алюминотермических СВС-порошков. Получаемые материалы имеют высокую твердость и износостойкость, что уже позволяет использовать их в насадках пескоструйных машин.

На рис. 4.6 приведены рабочие характеристики абразивных композиционных СВС-порошков, полученных в реакторе (ТТ-1). Порошки готовились размолом спеков. И абразивные характеристики, и прочность отдельных зерен СВС-порошков оказались выше, чем у промышленно выпускаемого аналога (синтетический корунд). Аналогичные данные для композиционных СВС-порошков приводят-

ся на рис. 4.7. Эти порошки были получены из размолотых компактированных (ТТ-3) СВС-продуктов, и их преимущества проявляются еще нагляднее: прочность компактированных СВС-продуктов выше, чем у порошков, полученных в СВС-реакторе. В настоящее время ведется поиск возможных применений таких композитных СВС-абразивов.

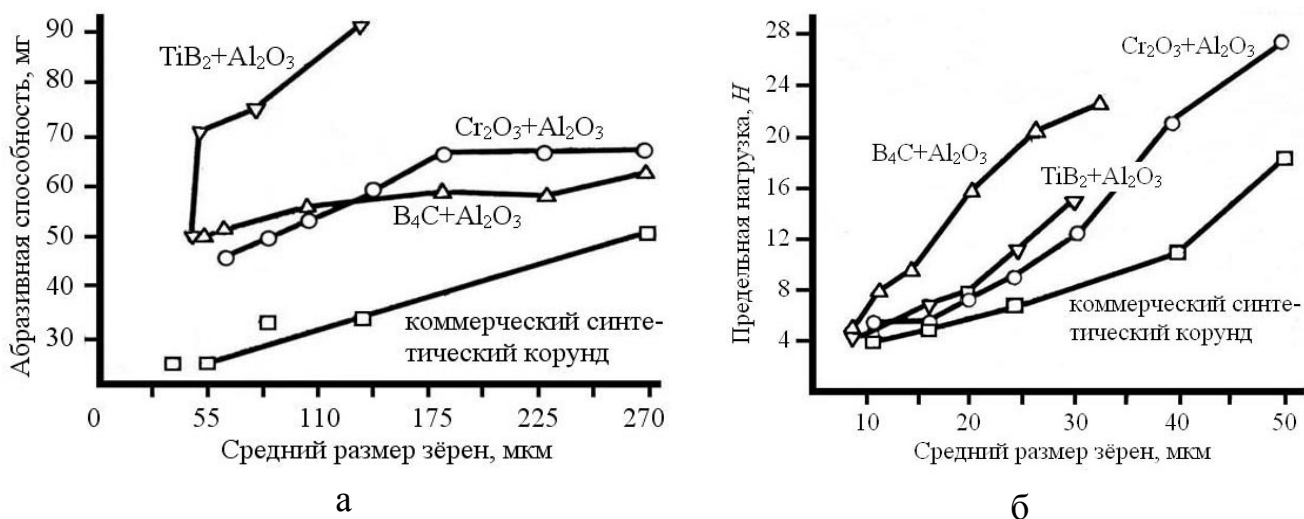


Рис. 4.6. Характеристики абразивов на основе композитных СВС – порошков, полученных в реакторе (ТТ - 1)

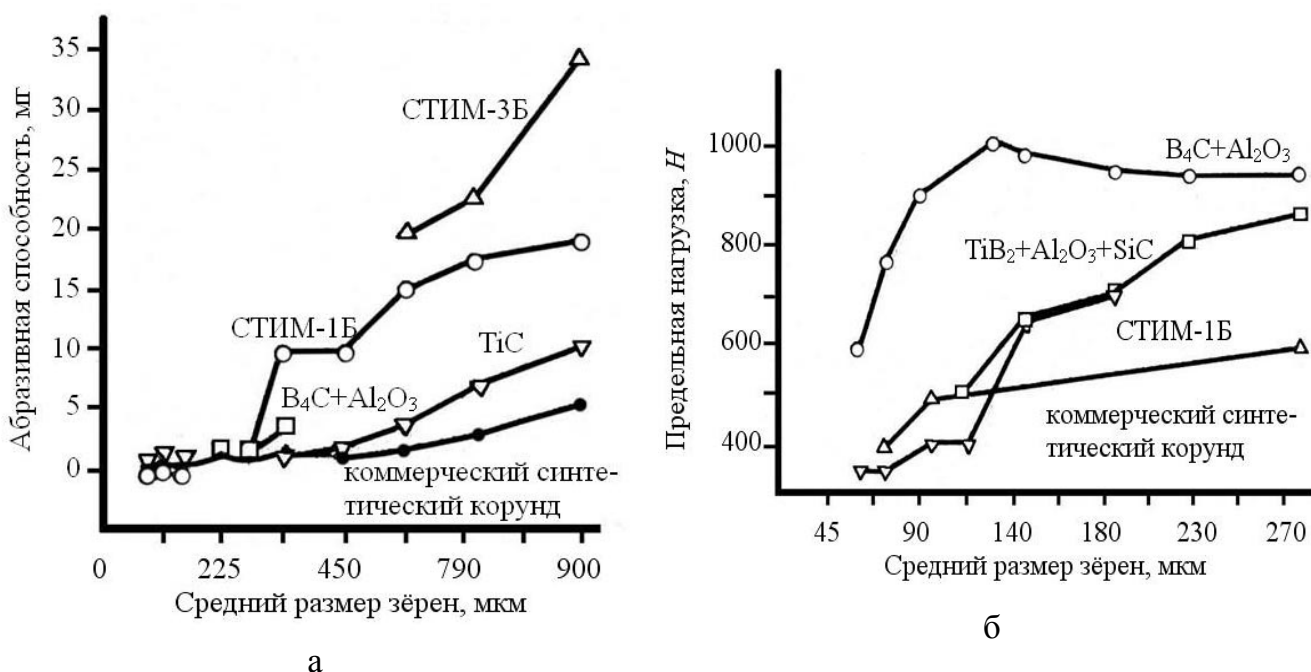


Рис. 4.7. Характеристики абразивов на основе композитных СВС – порошков, полученных размолотом компактированных СВС – продуктов (ТТ - 3)

Особо следует отметить структурную особенность металлокерамических (керметных) композитных СВС-порошков. Такие порошки состава $(\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2)+\text{Ni}$ используются при плазменном нанесении покрытий. Было проведено сравнение двух типов порошков (рис. 4.8). При получении первого типа порошков зерна смешанного титаново-хромового карбида получали методом СВС, а затем покрывали (плакировали) никелем обычным химическим осаждением. При получении порошка второго типа никель добавлялся в исходную шихту, и композитный материал синтезировался в одностадийном СВС-процессе.

В первом случае СВС позволяет получать твердый раствор карбидов титана и хрома, а во втором – в продуктах горения отдельные фазы карбидов титана и хрома, поскольку никель подавляет образование твердого раствора. Наиболее интересным при этом является то, что прямой синтез композитного материала позволяет получать высокоомогенную микроструктуру, представляющую собой матрицу никеля, в которой однородно распределены высокодисперсные зерна карбида хрома (размер зерен <1 мкм) и еще более мелкие зерна карбида титана (размер зерен <1 мкм). Такие порошки могут найти многочисленные применения и пока на мировом рынке не представлены.

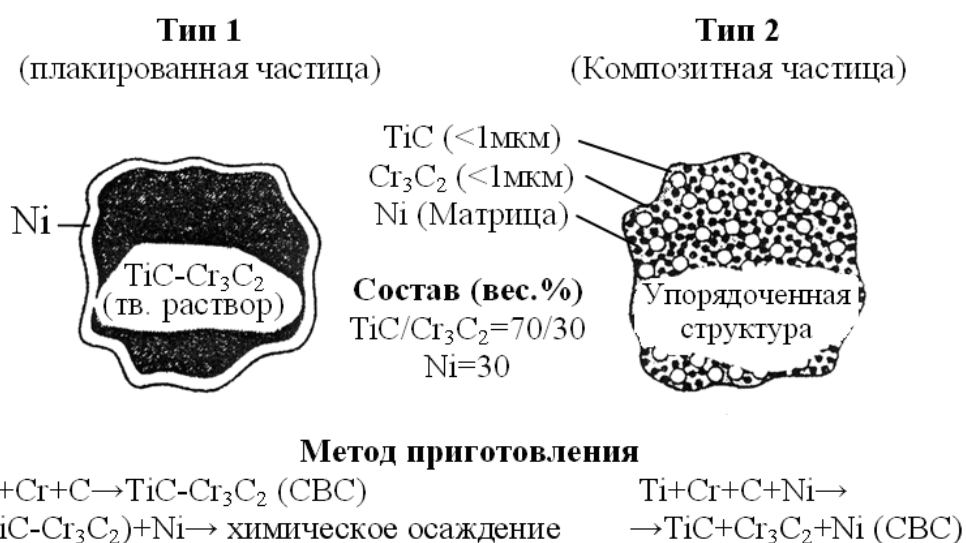


Рис. 4.8. Структура металлокерамических композиционных СВС – порошков.

Большие возможности для получения дешевых и самых разнообразных композитных порошков предоставляет разработанная в СамГТУ и описанная в п.2.2.4 простая технология СВС с фильтрацией газов (СВС-ФГ). Примеры порошков марки СВС-ФГ приведены в табл. 4.5. Среди приведенных здесь порошков отметим порошок нестехиометрического нитрида титана TiN_x , получаемый по технологии СВС-ФГ из отхода металлообработки – стружки титановых сплавов без

предварительной очистки этой стружки. Самоочистка стружки от смазочно-охлаждающей стружки происходит в процессе СВС. Практическое применение в качестве абразивных порошков при доводке шаров на подшипниковых заводах нашли порошки TiN_x и TiC фракции 63/0, причем последний порошок заменил на этой операции два более дорогих печных порошка TiC фракций 14/10 (предварительная доводка) и 3/1 (окончательная доводка), что стало возможным из-за уже отмеченной выше особенности агломератных зерен СВС-порошка TiC – их саморазрушения в процессе шлифования.

Таблица 4.5

Характеристики и области применения порошков марки СВС-ФГ

Продукт	Порошок в исходной смеси	Химический состав, % масс.	Применение
Нестехиометрический нитрид титана	Стружка из титана и его сплавов	TiN_x ; N-4-14%; в случае использования сплавов могут присутствовать Si, Al, Mg, Zn, Mo, V, C	Абразивный порошок, порошок для газотермического напыления, порошок для производства изделий
Карбид титана	Порошки титана и углерода	TiC ; C(общ.) – 19,9%; C(своб.) – 0,9%; N-0,5%	Абразивный порошок
Карбонитрид титана	Порошки титана, углерод и газ азот	$TiC_{0,5}N_{0,5}$; N-10,9%; C(связ.) – 10,5%; C(своб.) – 0,9%; O – 0,5%	Твердые сплавы типа КНТ-16
Двойной карбид титана-хрома	Порошки титана, хрома и углерода	(Ti, Cr)C; Ti(общ.) – 42%; Cr(общ.) – 46%; C – остальное	Основной компонент эрозионно-стойкой и защитной керамики
Композиционный порошок карбида титана с никелем	Порошки титана, углерода и никеля	TiC -90-70%; Ni-10-30%	Порошки для газотермического напыления
Композиционный порошок карбонитрида титана с никелем	Порошки титана, хрома, углерода и никеля	$TiC_{0,5}N_{0,5}$ -90-70%; Ni-10-30%;	Порошки для газотермического напыления
Композиционный порошок двойного карбида титана-хрома с никелем	Порошки титана, хрома, углерода и никеля	(Ti,Cr)C-90-70%; Ni-10-30%	Материалы для нанесения защитных покрытий на детали турбин и авиационных двигателей и для получения эрозионно- и коррозионностойких покрытий

Сравнение характеристик покрытий, полученных плазменным напылением и использованием как указанных выше двух типов СВС-порошков, так и коммерческого порошка на основе карбида хрома, показало, что композитный СВС-порошок типа II превосходит по своим характеристикам все другие известные продукты аналогичного назначения.

В последние годы особое внимание уделяется наноматериалам и нанотехнологиям, в связи с чем и в технологии СВС стало усиленно развиваться соответствующее направление, проанализированное в п. 2.2.8. Долгое время среди СВС-порошков самыми мелкими были порошки, получаемые в СамГТУ по азидной СВС-технологии (СВС-Аз). Низкие температуры горения и наличие побочных газовых продуктов приводит к тому, что в результате процесса СВС-Аз получается рыхлый и очень хрупкий спек продукта. Он легко разламывается вручную на кусочки и также легко вручную растирается в порошок пестиком в фарфоровой ступке до размера частиц менее 40 мкм. Фотографии таких частиц для нитрида кремния и композиционного порошка нитрид кремния – нитрид алюминия представлены на рис. 4.9.

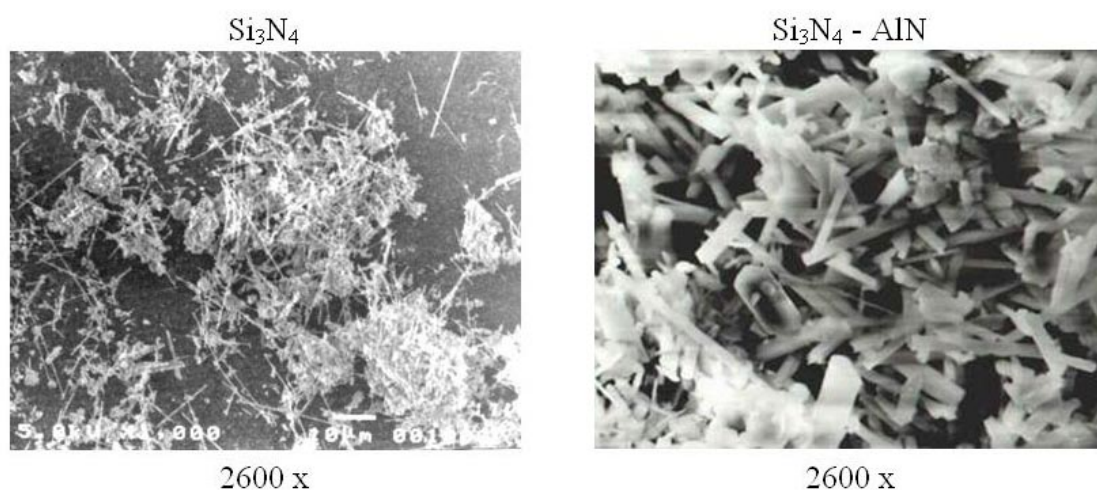


Рис. 4.9. Фотографии частиц порошков марки СВС – Аз.

Видно, что порошок нитрида кремния и композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--AlN}$ имеют волокнистую структуру частиц. Объясняется это тем, что здесь от 40 до 95% нитрида кремния образуется в виде α -фазы, т.е. анизотропных нитевидных кристаллов с наноразмерным диаметром $\ll 1$ мкм. Частицы порошка нитрида бора BN марки СВС-Аз являются также наноразмерными, они имеют форму диска толщиной порядка 20 нм и диаметром, который в 10–15 раз превышает их толщину. Карбонитрид титана состава $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ марки СВС-Аз отличается от аналогичных порошков традиционных технологий более разветвленной структурой, характерной для образования соединений в газовой фазе. В итоге порошки марки СВС имеют высо-

кие значения удельной поверхности $S_{уд}$ и для всех них характерна высокая степень чистоты с содержанием основного вещества 95-98% (табл. 4.6).

Высокая степень чистоты керамических порошков марки СВС-Аз и их анизотропная или разветвленная форма частиц позволили эффективно использовать эти порошки для получения высокоплотной керамики с высокой вязкостью разрушения. Например, применение аппаратуры высокого давления позволило получить беспористую нитридо-кремниевую керамику без активаторов спекания с вязкостью разрушения $K_{IC} = 8-12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Горячепрессованные образцы из волокнистого порошка $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с соотношением компонентов 80%:20% с добавкой 5% Al_2O_3 показали вязкость разрушения $K_{IC} > 7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Таблица 4.6

Характеристика порошков тугоплавких соединений марки СВС-Аз

Наименование порошка	Химический состав, % масс.	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$
Si_3N_4	Содержание основного вещества 98-97; Азот 39-36; Кремний общий 59-57; Кремний свободный 0,1-0,2; Кислород 0,3-0,6; Железо 0,1-0,5*); Углерод общий 0,1; Микропримеси в сумме не более 0,5	6-14
BN	Содержание основного вещества 98,5-97,0; Азот 55,5-54,5; Кислород (B_2O_3) 0,7; Микропримеси в сумме не более 0,5	120-130
$\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$	Содержание основного вещества 98,5-96,5; Углерод общий 10,2; Углерод свободный 0,1; Азот 10,6; Кислород 0,2; Железо 0,2; Микропримеси в сумме не более 0,5	4-7
AlN	Содержание основного вещества 97-95; Азот 33,7-31,6; Алюминий свободный 0,2-0,8; Кислород 0,6-0,3; Микропримеси в сумме не более 0,5	4-8
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ (80%:20%)	Содержание основного вещества 98-96; Кремний свободный 0,1-0,2; Углерод свободный 0,1-0,2; Кислород 0,2-0,5; Железо 1,0-0,5*); Микропримеси в сумме не более 0,5	6-12
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ (50%:50%)	Содержание основного вещества 98-95; Кремний свободный 0,2; Алюминий свободный 0,2; Кислород 0,3-0,7; Железо 0,1-0,5*); Микропримеси в сумме не более 0,5	5-12
*) – зависит от содержания железа в исходном порошке кремния		

В последние годы в технологии СВС было разработано много других приемов получения субмикронных и наноразмерных порошков. Эти приемы перечислены в п. 2.2.8, там же приведены главные характеристики полученных субмикронных и нанопорошков. Подробные характеристики полученных в ИСМАН вы-

сококачественных субмикронных и микронных порошков Si_3N_4 , BN и ALN были представлены в начале настоящего п.4.1.

4.2. ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

СВС-продукты часто имеют высокую пористость, вследствие чего именно получение пористых материалов представляется той областью, где технология СВС может быть широко применена.

Пористая структура СВС-продуктов зависит от целого ряда факторов, среди которых основное значение имеют состав и структура шихты, объемная скорость выделения примесных газов и наличие жидкой фазы в волне горения. Варьируя эти параметры, можно регулировать пористость образующихся СВС-продуктов в очень широких пределах: от практически нулевой пористости до очень большой (96%). Обычно пористость СВС-материалов находится в пределах от 40 до 70% объемных. Типичным примером такой пористой структуры может служить карбид титана, полученный методом СВС (рис. 4.10).

Этот материал образуется из плотно упакованных округленных зерен (кристаллитов) карбида титана с размерами 1,0–20 мкм. Зерна формируют поликристаллические образования размером 20–150 мкм (агломератные частицы). Материал имеет поры (круглые или вытянутые в сечении) с размерами от 5 до 250 мкм, причем эти поры, в основном, являются открытыми (доля закрытых пор не превышает 1% от общего объема).

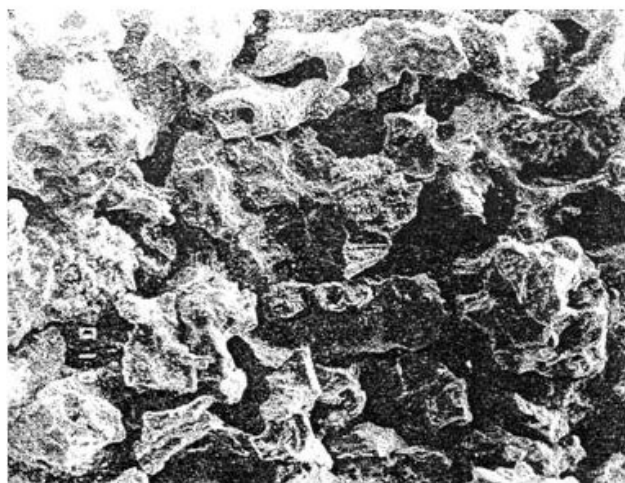


Рис. 4.10. Пористая структура карбида титана, полученного методом СВС (увеличением $\times 50$)

Пористые СВС-материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с такими же материалами, синтезированными обычными методами порошковой металлургии. Прежде всего следует отметить их очень высокую конечную пористость, которая в СВС-материалах может быть выше на 15–20% объемн. Это объясняется рядом факторов. Во-первых, отрицательным объемным эффектом реакций СВС, связанным с тем, что молярный объем продуктов СВС обычно меньше молярного объема реагентов. Во-вторых, выделением примесных газов при превращении шихты в

конечный продукт. При обычном спекании керамических материалов таких эффектов не наблюдается.

Другим, еще более важным преимуществом СВС-материалов является то, что их прочность в 1,5–3,0 раза выше, чем у спеченных материалов при той же пористости. Высокие температуры СВС-процесса и низкое содержание примесей на границах зерен (из-за самоочистки) приводят к образованию сильных связей между зернами в поликристалле. Это похоже на "сварку" зерен с образованием каркаса, что также является причиной высокой прочности и агломератных порошков. На рис. 4.11 показаны зависимости прочности карбида титана от пористости для материалов, получаемых СВС и традиционным спеканием соответственно.

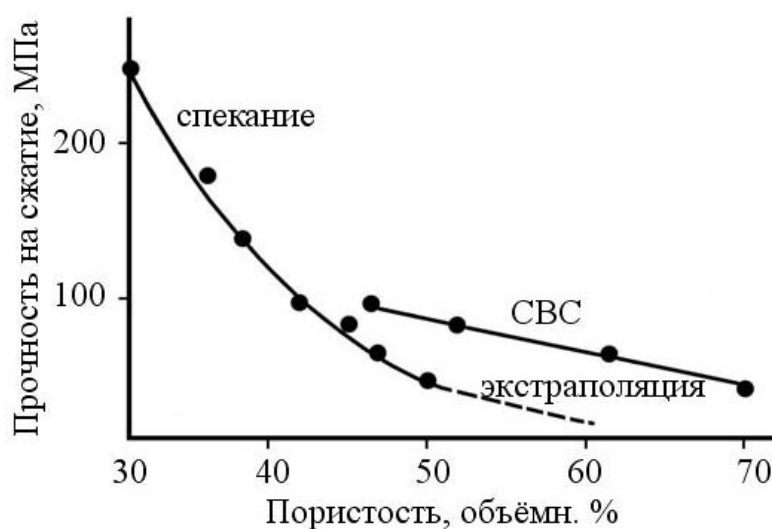


Рис. 4.11. Прочность пористого карбида титана.

Высокая прочность пористого каркаса TiC с последующей пропиткой его жаропрочным никелевым сплавом ЖС6У позволила ИСМАН получить композиционный материал с характеристиками жаропрочности, значительно превосходящими характеристиками сплава ЖС6У. Основные требования к пористым инфильтрующим изделиям таковы: изделия должны обладать достаточными прочностными свойствами; не разрушаться при пропитке; иметь открытую пористость; хорошо смачиваться пропитывающим материалом. Пористые образцы ($h = 25\text{ мм}$, $\varnothing = 8\text{ мм}$, $P = 50\%$) из TiC, легированные добавками Ni, Co, Fe, пропитывались в вакууме $P = 10^{-3}\text{ Па}$, при температуре 1450°C в течение 20–25 мин. Основные характеристики полученного материала приведены в табл. 4.7.

Из таблицы видно, что максимальное значение предела текучести при 1100°C получено для каркаса TiC с добавкой 5% кобальта. Этот предел текучести более чем в 2,5 раза превышает аналогичный показатель для высокожаропрочного сплава ЖС6У. Добавки никеля и кобальта вводились в шихту TiC+C в количестве 5–

15%. Эти добавки не образуют карбидов, но, выходя на поверхность пор, увеличивают смачиваемость пористого каркаса, глубину и скорость пропитки. Каркасы, изготовленные спеканием порошка TiC в печи, разрушались при пропитке сплавом ЖС6У.

Таблица 4.7

Свойства пористых карбидных образцов, пропитанных сплавом ЖС6У

Номер образцов	Состав карбидного инфильтрующего образца до пропитки, %						Свойства после пропитки сплавом ЖС6У	
	TiC	Cr ₃ C ₂	TiN	Ni	Co	Fe	Твердость при 20 ⁰ C (HRA)	Предел текучести при 1100 ⁰ C, МПа
1	100	0	0	0	0	0	74	220
2	95	0	0	5	0	0	70	418
3	95	0	0	0	5	0	69	434
4	95	0	0	0	0	5	73	414
5	90	0	10	0	0	0	75	328
6	45	45	10	0	0	0	80	172
7	45	40	10	5	0	0	76	188
8	Сплав ЖС6У – 100%						67	160

К достоинствам вакуумной технологии СВС-спекания относится также возможность получения пористых изделий с малым содержанием примесных газов из-за интенсивно протекающего в ходе горения явления самоочистки. Малое содержание примесных газов – основное требование при производстве высокотемпературных фильтров и носителей катализаторов. В частности, чем меньше остается примесных газов после синтеза, тем большей получается прочность синтезированного пористого каркаса. Наиболее трудноудаляемой примесью является кислород.

Наиболее эффективно самоочистки от кислорода протекает при синтезе из элементов следующих тугоплавких соединений: MoSi₂, MoB, TaC. Для этих соединений примесный кислород удаляется путем испарения оксидных пленок в волне горения; глубина самоочистки определяется соотношением характерных времен испарения окисной пленки и пребывания в зоне прогрева. В лабораторных условиях получены цилиндрические образцы MoSi₂ ($h=20\div30$ мм, $\varnothing=8-10$ мм) с содержанием примесного кислорода <0,01% масс. в продукте. Другими словами, для систем Mo+2Si, Mo+B возможное снижение концентрации примесного кислорода составляет 1–2 порядка. Можно ожидать, что для системы Ta+C результаты будут аналогичными.

Рассмотренные системы принадлежат к классу СВС-систем с малой растворимостью кислорода в компонентах исходной шихты – примесный кислород в основном содержится в виде оксидных пленок. Для СВС-систем с большой растворимостью кислорода в исходной шихте (системы $TiC+C$, $Ti+2B$), самоочистка от примесного кислорода осуществляется по диффузионному механизму. Вследствие этого, для достижения больших глубин самоочистки необходимо резко увеличивать температуру горения. Например, для системы $Ti+C$ температура горения $>3200^{\circ}C$. Реализовать столь высокую температуру горения в обычных условиях не удастся. Поэтому снижение концентрации примесного кислорода в TiC незначительно (от 2 до 5 раз). На порядок и выше снизить концентрацию примесного кислорода можно лишь в режиме сталкивающихся волн горения.

Необходимо подчеркнуть, что примесное газовыделение в ходе горения важно не только для самоочистки продуктов синтеза, но, в первую очередь, для возможности получения самих пористых материалов на основе тугоплавких соединений. Например, пористая структура в системах $Ti-C$, $Ti-2B$ образуется в волне горения путем вспенивания жидкого компонента (металла Ti) примесным газовыделением. Выделяющиеся примесные газы фильтруются через реагирующую жидкостную массу, раздвигая ее и образуя поры. Газы движутся по пути наименьшего сопротивления, образуя поры, которые выстраиваются в цепочки, тем самым уменьшая извилистость пористой структуры. В результате пористые СВС-материалы получают особенности, которые играют важную роль при использовании их в качестве фильтров. К таким особенностям относится уменьшение доли закрытых пор в 2–5 раз и уменьшение сопротивления движению газа или жидкости до 2-х раз при одинаковой пористости и величины пор с фильтрами, получаемым по технологии традиционного спекания.

На основе изложенных результатов в ИСМАН разработана принципиально новая вакуумная СВС-технология производства перспективных пористых материалов для фильтрующих элементов из тугоплавких неорганических соединений (карбидов, нитридов, оксидов). Особенности СВС-метода позволяют широко варьировать состав и структуру фильтров. Фильтры могут иметь как однородную, так и градиентную структуру. В п. 2.3.1 была описана технология для получения градиентных СВС-фильтров на основе карбида титана. Такие фильтры с анизотропной структурой (градиентной пористостью) особенно эффективны и экономичны, так как одновременно с высокой производительностью и тонкой очисткой жидкости или газа позволяют осуществлять многократную регенерацию обратным потоком уже очищенной жидкости или газа, или высокотемпературным отжигом. Кроме того, СВС-фильтры на основе карбида титана обладают хорошими

бактерицидными свойствами, высокой коррозионной и термической стойкостью. Более подробно характеристики этих фильтров будут представлены в главе 5.

В МИСИС отработана технология получения пористых проницаемых пластин при совмещении СВС с вакуумной прокаткой. Пластины имеют размеры от 2 до 10 мм толщиной, 50–80 мм шириной и до 200 мм длиной. Пористость пластин составляет от 50 до 70%, причем открытая пористость до 95%. Размер пор может быть от 5 до 900 мкм. Пластины изготавливаются из пористых материалов на основе алюминидов титана и никеля, карбидов титана и хрома, борида титана. Они могут использоваться для высококачественной очистки питьевой воды.

Более простыми являются невакуумные технологии СВС-пористых материалов. В п. 2.3.1 была приведена разработанная в ИСМАН технология производства методом СВС-спекания керамических пористых плит состава $TiB_2-Al_2O_3$ и $VB_2-Al_2O_3$, предназначенных для фильтрации газов, в том числе агрессивных, в различных технологических процессах. Пористость плит составляет не менее 58%, размер пор – не более 0,8 мм.

При отработке технологии получения пористых плит в целях достижения больших значений пористости помимо применяемых в больших количествах жидких связок были использованы также специальные добавки (нитраты, карбонаты, хлориды), которые при сушке или горении разлагались с выделением большого количества газообразных продуктов. Таким путем удалось получить изделия пористостью до 85% и со значительной механической прочностью (см. табл. 4.8).

Таблица 4.8.

Шихты и продукты СВС при получении пористых плит

Шихта	Связка	Температура горения, °С	Скорость горения, см/с	Характеристики продукта		
				плотность, кг/м ³	общая пористость, %	прочность на сжатии МПа
$TiO_2+B_2O_3+Al^*$	-	1880	3,3	-	50	90,0
$TiO_2+B_2O_3+Al$	Спирт**	1860	1,8	-	82	6,7
$TiO_2+B_2O_3+ZrO_2+Al^*$	-	1960	6,8	-	45	68,2
$TiO_2+B_2O_3+ZrO_2+Al$	Спирт	1920	2,0	-	65	38,0
$V_2O_5+B_2O_3+Al_2O_3+Al$	$Na_6P_6O_{18}$	1650	0,12	1150	70	10,0
$V_2O_5+B_2O_3+ZrO_2+Al$	Na_2HPO_4	1880	0,18	1100	75	11,0
$V_2O_5+B_2O_3+ZrO_2+Al$	$Na_6P_6O_{18}$	1800	0,18	1600	60	15,0
$Cr_2O_3+B_2O_3+ZrO_2+Al$	Спирт	1850	0,17	1100	55	24,0
* Образцы предварительно прессовались.						
** С газифицирующими добавками.						

Как уже отмечалось в п. 2.3.1, в Томском научном центре СО РАН и Алтайском ГТУ разработаны невакуумные технологии получения крупногабаритных СВС-фильтров на основе керамических и интерметаллидных соединений. Характеристики таких фильтров будут представлены в главе 5. Отсутствие операции прессования шихтовых заготовок и сжигание их на открытом воздухе снимает ограничения на габариты изделий и позволяет получать пористые изделия практически любых форм и размеров. Эти фильтры отличаются высокой газожидкостной проницаемостью, возможностью 100%-ной регенерации, повышенной химической и температурной стойкостью, механической прочностью. В тоже время из-за простоты технологии изготовления, низких затрат электроэнергии и возможности использования отходов производства они обладают многократно меньшей стоимостью по сравнению с традиционными керамическими фильтрами.

Перечисленные выше пористые СВС-материалы имеют пористость 40–70% и получаются при сохранении первоначального объема образца.

Несомненный интерес представляют и СВС-материалы с очень высокой пористостью (более 90%). Такие материалы получены в ИСМАН при введении в шихту некоторых газифицирующихся при СВС добавок ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, TiH_2 , C_2F_4 , NH_4Cl), а также при проведении процесса СВС в условиях микрогравитации (невесомости). И в том, и в другом случае значительное увеличение пористости СВС-материала связано с большим увеличением первоначального объема синтезируемого образца. При этом могут образовываться высокопористые материалы как преимущественно с открытой, так и преимущественно с закрытой пористостью (пеноматериалы). Условия получения и характеристики высокопористых керамических материалов и металлокерамических пеноматериалов марки СВС были описаны в конце п. 2.3.1.

4.3. СПЕЧЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

При СВС-спекании (технологический тип ТТ-2) исходная смесь порошков формуется в виде изделия заданной формы и горение организуется так, чтобы форма и размеры заготовки не искажались. Продукт горения представляет собой готовое изделие: пористое, огнеупорное или высокоплотное керамическое. Пористые СВС-материалы фильтрационного назначения, которые имеют чаще всего пористость 40–70%, были рассмотрены в предыдущем подразделе 4.2. Рассмотрим теперь спеченные огнеупорные и высокоплотные керамические, а также ал-

мазосодержащие СВС-материалы, пористость которых обычно не превышает 40%, но может быть и больше.

4.3.1. ОКСИДНЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Первые оксидные СВС-огнеупоры были созданы в ИСМАН на основе использования чистых реактивов: хроматов щелочноземельных металлов (MgCrO_4 , CaCrO_4 , BaCrO_4), металлов – восстановителей (Al, Mg) и огнеупорных оксидов (MgO , Al_2O_3 , CaO , ZrO_2 , Cr_2O_3 и т.п.).

Таблица 4.9

Огнеупорные СВС-материалы

Система	Общая пористость, %	Прочность при сжатии, МПа	Прочность сцепления покрытия, МПа	Огнеупорность, °С
$\text{MgCrO}_4 + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$	14	28,5	3,5	1900
$\text{MgCrO}_4 + \text{Mg} + \text{MgO}$	16	31,5	3,5	2000
$\text{CaCrO}_4 + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$	18	31,0	3,3	1900
$\text{CaCrO}_4 + \text{Al} + \text{CaO}$	15	30,5	3,5	1900
$\text{CaCrO}_4 + \text{Mg} + \text{MgO}$	20	30,0	3,2	1950
$\text{BaCrO}_4 + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$	20	18,5	2,8	1800

Горение на воздухе отформованных смесей в песчаных или графитовых формах позволило получить огнеупорные кирпичи пористостью 30–40% и огнеупорностью до 1900⁰С. Введение технологических связок (воды, спирта, растворов полимеров и неорганических солей) в аналогичные смеси дало возможность получить подвижную массу для формования изделий сложной формы и нанесения защитных огнеупорных покрытий. При этом также снизилась пористость огнеупоров и улучшились физико-механические свойства изделий и покрытий (см. табл. 4.9).

Для удешевления продукции и расширения сырьевой базы в ИСМАН были начаты, а в Казахстане развиты исследования по применению минерального сырья (руд и промышленных отходов) вместо чистых реактивов в технологии СВС-огнеупоров. В Институте проблем горения Казахского национального университета им. Аль-Фараби была разработана целая серия огнеупорных СВС-материалов марки "Фурнон" различного назначения. Первые образцы огнеупора "Фурнон-1" были созданы на основе природной хромитовой руды и показали довольно высокие прочностные свойства, превосходящие штатные высокоогнеупорные материалы (табл. 4.10).

Характеристики СВС-огнеупора "Фурнон-1" в сравнении
со штатными огнеупорами

Характеристики	Фурнон-1	Кирпич	
		периклазовый	хромитопериклазовый
Огнеупорность, °С	1850	2000	2000
Прочность на сжатие, МПа	80-100	50-60	25-56
Теплопроводность, Вт/м·К	1,1	3,6	2,3
Коэффициент термического расширения, 1/К	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Плотность, кг/м ³	2700	3100	3000
Пористость, %	40	15-16	20-23
Стоимость в ценах 1988 года, руб/т	150	70-90	70-90

В области высоких температур 1400–1800°С, имеющих место в промышленных печах, этот огнеупор превосходит в 2 раза прочность на сжатие периклазового и хромитопериклазового кирпичей. Применение такого огнеупора перспективно в качестве огнеупорного бетона (набивной массы), хотя по стоимости он почти в 2 раза превосходит штатные огнеупоры. В дальнейшем на хромитовой, доломитовой и магнезитовой основах были разработаны остальные огнеупорные материалы семейства "Фурнон", работающие в качестве набивной массы, кладочного раствора, бетона обмазки, кирпича легковесного, и показавшие положительные результаты при внедрении на промышленных предприятиях. Более подробно результаты применения этих оксидных СВС-огнеупоров описываются в главе 5.

4.3.2. ГАЗОСТАТНАЯ НИТРИДНАЯ КЕРАМИКА

От оксидных материалов перейдем к нитридным керамическим материалам, получаемым по технологии СВС-спекания в газостатах, где процесс синтеза совмещается с высокими (до 500 МПа) давлениями газообразного азота, который используется в качестве газообразного реагента и среды газостатирования. Газостатическая СВС-технология эффективно применяется для синтеза высокоплотной нитридной керамики самого разного состава: как однофазных гомогенных систем (нитридов и карбонитридов), так и гетерогенных систем на основе нитридов, боридов, карбидов, оксидов металлов и неметаллов:



AlN-TiB₂, AlN-TiB₂-BN, AlN-Al₂O₃, AlN-Y₂O₃;
Si₃N₄-SiC, Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-SiC-TiN, Si₂N₂O-ZrO₂-BN;
SiAlON-BN, SiAlON-SiC, SiAlON-TiN, SiAlON-SiC-BN.

Однако в задачи СВС-газостатирования входит не только синтез соединений, но и формирование структуры материала, в том числе его остаточной пористости, а также геометрической формы материала. С этой целью используется ряд явлений, наблюдаемых при СВС-газостатировании: объемный эффект реакции СВС, линейная и объемная усадка материала, дисперсионное упрочнение керамики др. За счет этих явлений удается, в первую очередь, значительно снизить пористость СВС-продуктов и достичь в некоторых случаях очень малой, практически нулевой пористости.

Наиболее важным является использование положительного объемного эффекта реакции образования нитрида, т.е. увеличение массы конденсированного вещества за счет реакционного захвата азота. Как уже отмечалось в п. 2.3.3, наибольшим объемным эффектом обладает реакция образования нитрида бора BN. Эта реакция используется в большинстве случаев при СВС-газостатировании, поэтому в состав большинства спеченных нитридных материалов марки СВС входит нитрид бора.

Например, в п. 2.3.3. была описана технология получения керамических втулок-изоляторов на основе нитрида бора методом СВС-газостатирования, в которой за счет объемного эффекта реакции $2B + N_2 \rightarrow 2BN$ начальная пористость шихтовой заготовки 55% снижалась до уровня 30% в конечном изделии (свойства этого изделия будут представлены в главе 5). Добавки в шихту из бора или смеси бора с нитридом бора таких веществ как диборид титана TiB₂, карбид кремния SiC и диоксид кремния SiO₂ могут еще больше снизить остаточную пористость (до уровня 5%) в соответствующих композиционных керамических материалах, применение которых будет также описано в главе 5.

Заметного успеха достигла технология СВС-компактирования на пути решения задачи прямого синтеза деталей керамического двигателя сложной формы заданного размера на основе "черной керамики" состава Si₃N₄-SiC-TiN-C. Свойства этой конструкционной СВС-керамики представлены в табл. 4.11.

Из таблицы видно, как последовательное использование явлений объемного эффекта реакций, линейной усадки, дисперсионного упрочнения (за счет введения мелких частиц нитрида титана) при СВС-компактировании приводило к уменьшению остаточной пористости практически до ее исчезновения и соответствующему увеличению механических свойств черной керамики до очень приличных значений.

Свойства черной керамики марки СВС

Состав, свойства	Уплотнение за счет объемного эффекта реакции (без усадки)	Уплотнение за счет объемного эффекта реакции и линейной усадки в направлении распростр. фронта горения (до 15%)	Максимальные значения свойств СВС-керамики на основе Si ₃ N ₄ , SiC, TiN
Si ₃ N ₄ , % масс.	47-50	33-40	-
SiC, % масс.	26-27	28-23	-
TiN, % масс.	15,5-17	28-31	-
C, % масс.	4-5	-	-
Плотность $\times 10^{-3}$, кг/м ³	3,05-3,10	3,3-3,35	3,40
Пористость, %	10-15	$\leq 2,5$	< 1
Предел прочности при изгибе, МПа	280-320	570-640	650
Модуль упругости, ГПа	180-194	285-293	300
Твердость по Роквеллу, HRA	81-85	88-90,5	93,5
Твердость по Виккерсу, ГПа	6,1-8	17-18	20
Твердость по Виккерсу, ГПа	3,5-4,5	4,7-5,2	6,0
Критический коэффициент интенсивности напряжений (вязкость разрушения, K _{1C}), МН/м ^{3/2}	6	-	-
Модуль Вейбулла			

Объемная усадка в процессе прямого синтеза керамики является также важным фактором повышения ее плотности. В особенности полно эффект объемной усадки проявляется при синтезе сиалоновой керамики SiAlON, исходная смесь для которой содержит значительное количество легкоплавких оксидов. Как было показано в п. 2.3.3, чисто сиалоновый СВС-материал имеет пористость $\geq 15\%$. Добавление разбавителей и регуляторов спекания снижает пористость сиалоновой керамики и в композиционной сиалоновой керамике состава 55%Si₄Al₂O₂N₆-35%SiC-10%BN пористость не превышает 10%.

Среди эксплуатационных характеристик синтезированных сиалоновых материалов следует выделить их огнеупорные свойства. При термообработке на воздухе незначительное поверхностное окисление начинает проявляться лишь при температурах выше 1400⁰С. Как следствие, сиалоновые материалы характеризуются высокой коррозионной стойкостью в расплавах металлов и шлаков по сравнению с промышленно выпускаемыми огнеупорами (см. 4.12).

Таблица 4.12

Коррозионный износ керамических материалов в расплавах шлака и нержавеющей стали ($T=1600^{\circ}\text{C}$, $t=40$ мин).

Исследуемый материал	Потеря массы в шлаке, %, масс.	Потеря массы в нержавеющей стали, %, масс.
ZrO_2 – графит	60	20
Al_2O_3	-	30
ZrO_2	-	50
Si_3N_4 (реакционное спекание)*	-	100
Si_3N_4 (горячее прессование)*	-	17
β -SiAlON (спекание)*	-	5
β -SiAlON-SiC-BN(CBC)	0	0
Si_3N_4 -SiC-TiN(CBC)	-	40
BN(CBC)	30	20
BN-SiO ₂ (CBC)	20	20
* испытания в течение 15 минут		

Это свойство сочетается с высокой термостойкостью: при закалке в проточной воде СВС-сиалоны способны выдержать без разрушения более 30 циклов при перепаде температуры 1300°C . Максимальный одноразовый температурный перепад, при котором не наблюдается снижения прочности сиалоновой керамики, составляет $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Это соответствует показателям таких высокопрочных материалов, как горячепрессованный нитрид кремния. Отметим, что сами значения пределов прочности при изгибе ($180\text{--}220$ МПа) и сжатии ($400\text{--}800$ МПа) СВС-сиалонов примерно в 2-3 раза превышают соответствующие показатели высокозамещенных β -сиалонов, полученных при печном азотировании.

В табл. 4.13 проведено сравнение огнеупорной сиалоновой СВС-керамики с традиционной огнеупорной керамикой. Из сравнения следует, что СВС-керамика по всем показателям превосходит традиционную огнеупорную керамику, но особенно сильно (в 4-5 раз) – по прочности, в том числе и при высоких температурах.

СВС-керамика способна сохранять свои характеристики в широком диапазоне температур, что является ее большим достоинством по сравнению с традиционной керамикой. Объясняется это тем, что керамические порошки плохо спекаются, поэтому в них вводят дополнительно некоторые оксиды (MgO , Y_2O_3 и т.п.), способствующие спеканию. Однако при высокой температуре добавки расплавляются и это приводит к понижению прочности традиционной спеченной керамики. СВС-керамика не содержит таких оксидных добавок и свободна от указанного недостатка.

Сравнительные характеристики видов огнеупорной керамики

Показатель	Рефракс 20 (Англия)	Рефракс 50 (Англия)	SiAlON-SiC (CBC) (Россия)
Объемная плотность, г/см ³	2,6	2,6	2,7
Пористость, %	>15	>15	<12
Средний коэффициент расширения, 1/°C (25-1400°C)	4,7·10 ⁻⁶	4,7·10 ⁻⁶	4,2·10 ⁻⁶
Прочность на изгиб, МПа:			
20°C	44	42	200
1350°C	44	28	100(16000C)
Критический перепад температур при термоударе, ΔT, °C	500	500	600

Подводя итог, кратко перечислим материалы и изделия, получаемые по технологии CBC-газостатирования:

- конструкционная неметаллическая нитридная, нитридно-карбидная, нитридно-боридная керамика без добавок, активирующих спекание;
- жаростойкая, коррозионноустойчивая керамика на основе сиалонов, нитрида алюминия и его композиций с боридами переходных металлов;
- функциональная керамика на основе неметаллических нитридов кремния и алюминия;
- триботехническая керамика с высокими эксплуатационными свойствами на основе нитридов и карбидов кремния, нитрида бора;
- новые оригинальные многокомпонентные композиции из неметаллических нитридов, карбидов кремния, алюминия, бора с тугоплавкими металлоподобными соединениями.

Синтез с помощью CBC-газостатирования придает уникальные свойства материалам и изделиям:

- аномально высокую коррозионную устойчивость пористых изделий из CBC - керамики в расплавах металлов;
- повышенную стойкость многих изделий к термоударам;
- высокую твердость.

Наиболее важную роль в использовании для современной техники начинают играть такие изделия из неметаллической CBC-керамики, как:

- тигли, лодочки для испарения, трубы для плавки и транспортировки цветных и черных металлов;
- детали керамических двигателей;
- фильтры, сотовые структуры, носители катализаторов;

- жаростойкие, огнеупорные плиты, кирпичи, детали и устройства их крепления;
- подложки для микросхем.

Некоторые из этих изделий показаны на рис. 4.12 и будут более подробно представлены в главе 5.

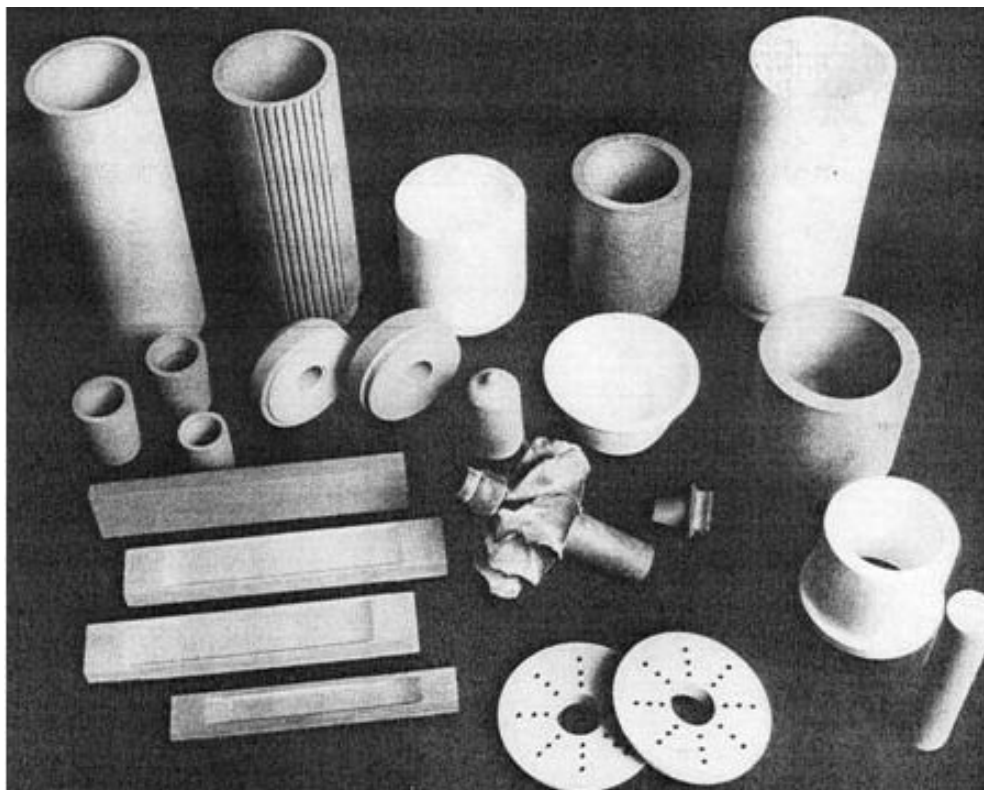


Рис. 4.12. СВС – керамика различного назначения.

4.3.3. АЛМАЗОСОДЕРЖАЩАЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНАЯ КЕРАМИКА

В МИСИС совместно с японскими специалистами разработана технология СВС-спекания алмазосодержащих композиций с интерметаллидной матрицей. При получении алмазосодержащих материалов проблема заключается в том, что алмаз, являясь при высоких температурах и нормальном давлении термодинамически нестабильной модификацией углерода, при нагревании теряет свои прочностные свойства и переходит в графит. Удалось разработать несколько технологических приемов, позволяющих уменьшить вероятность потери прочности алмаза в волне горения. Для получения однородных алмазосодержащих материалов при СВС-спекании таким приемом является переход к низкоэкзотермическим составам с невысокой температурой горения, но относительно высокой линейной скоростью распространения волны горения. Примером таких составов являются смеси на основе Ni-Al. Оказалось, что объемное разупрочнение в условиях СВС-

процесса в большей степени зависит от времени его пребывания в высокотемпературной зоне, чем от абсолютного значения этой температуры.

Оптимизация режимов СВС-спекания позволила создать промышленную технологию получения различного алмазного инструмента (хонинговальных брусков, шлифовальных головок, планшайб) с использованием различных марок алмазных порошков. Алмазы находятся здесь в интерметаллидной матрице на основе никеля, меди, титана: NiAl, CuNiAl, TiAlCu и т.п. Содержание алмазов в материале составляет 10 – 80% объемных.

Важным достоинством технологии СВС-спекания является возможность использования как синтетических, так и природных алмазов и производство алмазосодержащей керамики без применения оборудования высокого давления.

4.4. КОМПАКТИРОВАННЫЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

Технология СВС-компактирования (ТТ-3) была подробно описана в п. 2.4. Ее отличительная особенность состоит в том, что в ней получение тугоплавких компонентов твердых сплавов (TiC , TiB_2 , Cr_3C_2) и уплотнение горячих продуктов синтеза вместе с металлической связкой и легирующими добавками до беспористого состояния совмещены в одной технологической стадии, что позволяет не только синтезировать новые твердые сплавы, но и значительно увеличить производительность по сравнению с традиционными промышленными способами спекания и горячего прессования.

Продукция СВС-компактирования весьма разнообразна. Во-первых, это получаемые методом СВС-прессования однородные безвольфрамовые твердые сплавы с общим названием СТИМ – синтетические твердые инструментальные материалы. Во-вторых, это функционально-градиентные материалы (ФГМ), т.е. материалы с переменными по объему составом и свойствами. К ним относятся новые твердые сплавы с общим названием СИГМА – синтетические градиентные материалы, алмазосодержащие функциональные градиентные материалы, а также мишени для магнетронного и катодного распыления. В-третьих, это длинномерные электроды для наплавки и электроискрового легирования, получаемые методом СВС-экструзии.

4.4.1. ОДНОРОДНЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ ГРУППЫ СТИМ

Разработанные в ИСМАН марки твердых сплавов инструментального и конструкционного назначения группы СТИМ представлены в табл. 4.14.

Таблица 4.14

Марки материалов группы СТИМ

Марка материала	Состав материалов по шихте, % масс.
СТИМ-1	37,6TiC+56,4TiB ₂ +6Co
СТИМ-1А	35,2TiC+52,8TiB ₂ +12Co
СТИМ-1Б/1	38TiC+57TiB ₂ +5Cu
СТИМ-1Б/2	36TiC+54TiB ₂ +10Cu
СТИМ-1Б/3	76TiC+19TiB ₂ +5Cu
СТИМ-2	80TiC+20(Ni-Mo)
СТИМ-2А	50TiC+50(Ni-Mo-Cu)
СТИМ-2/20Н	80TiC+20Ni
СТИМ-2/20Н5У	75TiC+20Ni+5 алмаз
СТИМ-2/30Н	70TiC+30Ni
СТИМ-2/30НХ	70TiC+30 нихром
СТИМ-2/30Н5У	65TiC+30Ni+5 алмаз
СТИМ-3/20Н	80(TiC-Cr ₃ C ₂)+20Ni
СТИМ-3/20Ст	80(TiC-Cr ₃ C ₂)+20 сталь
СТИМ-3/30Ст	70(TiC-Cr ₃ C ₂)+30 сталь
СТИМ-3/20Н5У	75(TiC-Cr ₃ C ₂)+20Ni+5 алмаз
СТИМ-3/20Н10У	70(TiC-Cr ₃ C ₂)+20Ni+10 алмаз
СТИМ-3/20Н15У	65(TiC-Cr ₃ C ₂)+20Ni+15 алмаз
СТИМ-3/20Ст5У	75(TiC-Cr ₃ C ₂)+20 сталь+5 алмаз
СТИМ-3А	90(TiC-Cr ₃ C ₂)+10Co
СТИМ-3Б	90(TiC-Cr ₃ C ₂)+10Ni
СТИМ-3Б/3	87,6(TiC-Cr ₃ C ₂)+12,4 нихром
СТИМ-3В	90(TiC-Cr ₃ C ₂)+10 сталь
СТИМ-4	60TiB ₂ +40Ti
СТИМ-4А	60TiB ₂ +40(Ti-Al)
СТИМ-5	57(Ti-C)+4TiN+2AlN+NbC+16Mo+13Ni+5Co+1Cr
СТИМ-6/30Ст5У	65(TiC-TaC)+30 сталь+5 алмаз
СТИМ-6/30Ст2,5У	67,5(TiC-TaC)+30 сталь+2,5 алмаз
СТИМ-С	x(TiC _{0,4} -TiC _{0,5})+(1-x)Ti
СТИМ-Э	40TiC+60TiB ₂

Обозначения указанных марок выражаются общей формулой СТИМ-LM/N, где L – цифра, характеризующая износостойкую фазу:

1 – TiC-TiB₂; 2 – TiC; 3 – TiC-Cr₃C₂; 4 – TiB₂ и т.д.;

M – буква, характеризующая металлическую связку:

A-Co; B-Cu-Fe; H-Ni; Ст-сталь; У-алмаз и т.д.;

N – цифра, характеризующая соотношение компонентов в сплаве, наличие добавок и другие отличительные признаки.

Нумерация присваивалась последовательно в процессе разработок рецептов, при этом M и N при разных L имеют различный смысл.

Остановимся подробнее на некоторых наиболее изученных сплавах СТИМ, сведения которых представлены в табл. 4.15.

Таблица 4.15

Характеристики некоторых СТИМ-материалов

Марка сплава	Плотность, г/см ³	Средний размер зерна, мкм	Твердость, HRA	Предел прочности на изгиб, МПа	Рекомендуемые области применения
СТИМ-1Б/3	4,94	5-7	93,5	700-800	Режущие пластины
СТИМ-2	5,50	5-7	90	1000-1100	Бронепластины
СТИМ-2А	6,40	1-2	87	1600-1800	Штампы, фильеры
СТИМ-3Б/3	5,37	3-4	92,5	800-1000	Режущие пластины
СТИМ-3В	5,40	2-4	92,5	700-800	Окалиностойкие изделия
СТИМ-4	4,20	1-2	86	700-800	Термостойкие изделия
СТИМ-5	5,70	1-2	90	1000-1200	Режущие пластины

Из таблицы видно, что методом СВС-компактирования удается получать гамму новых материалов, как твердых, так и прочных, при этом пористость сплавов, полученных в оптимальных условиях, не превышает 0,5%.

Сплав СТИМ-1Б/3 разработан для изготовления неперетачиваемых режущих пластин. Шихтой для его получения является смесь порошков титана, бора и углерода, при этом соотношение компонентов выбрано таким образом, чтобы в процессе СВС-компактирования происходило образование зерен TiC и TiB₂, близких по своим размерам, а связкой служил раствор TiC-TiB₂ эвтектического состава. Эксперименты показали, что оптимальное массовое соотношение карбида и диборида титана в сплаве – 4/1. В этом случае сплавы не только более однородны по своей структуре, но и обладают минимальной пористостью и максимальным пределом прочности на изгиб.

Изучение структуры сплава СТИМ-1Б/3 показало, что зерна карбидной фазы имеют округлую форму, в большинстве своем связаны между собой, а диборид титана имеет игольчатую, либо пластинчатую форму и располагается в промежутках между карбидными зернами.

Охарактеризуем подробнее физико-механические свойства сплава СТИМ-1Б/3. Исследования показали, что в сплаве, полученном в оптимальных условиях, отсутствует металлическая связка, поэтому его следует отнести к тугоплавкой минералокерамике и ожидать хорошей химической стойкости при высоких температурах. Действительно, изучение структуры образцов из сплава СТИМ-1Б/3, термообработанных в вакууме при температурах до 2000⁰С, не показало каких-либо изменений. Отжиг при 1100⁰С на воздухе приводит к небольшому окислению образцов с поверхности, и их привес в течение 50 часов при указанной температуре не превышает 8,5 мг/см², что на несколько порядков меньше, чем при термообработке промышленных вольфрамсодержащих твердых сплавов.

Наиболее подробно были изучены режущие свойства нового сплава. Для этой цели было изготовлено более 2000 неперетачиваемых режущих пластин, которые прошли широкие лабораторные и промышленные испытания. В качестве промышленных аналогов были выбраны вольфрамсодержащие твердосплавные пластины группы ТК(Т15К6 и Т30К4) тех же типоразмеров. Анализ полученных результатов показал, что пластины СТИМ-1Б/3 способны успешно обрабатывать большую группу конструкционных сталей и чугуна. Наибольший эффект был достигнут при обработке закаленных сталей при высоких скоростях и малых глубинах резания, а хорошая химическая стойкость сплава позволила производить резание без применения охлаждающей жидкости, что упрощает и удешевляет процесс обработки.

Таким образом, сплав СТИМ-1Б/3 можно рекомендовать к промышленному применению для высокоскоростной чистовой токарной обработки конструкционных, легированных и закаленных сталей и чугуна, а наиболее близким аналогом является сплав Т30К4.

Интересное применение нашел сплав СТИМ-1Б/3 в качестве мишеней для магнетронного напыления резистивных покрытий при производстве гибридных интегральных схем для микроэлектроники. Исследования показали, что в этом случае значительно улучшаются служебные характеристики резисторов по сравнению с промышленными аналогами.

Сплав СТИМ-2А. Износостойкой составляющей сплава является карбид титана, а в качестве связки используется никель с добавками молибдена и меди, при этом содержание связки достигает 50% масс. Температура горения шихты при получении сплава СТИМ-2А сравнительно невелика и составляет около 2000⁰С, поэтому зерна TiC не успевают вырастать в процессе синтеза до значительных размеров. Как видно из табл. 4.15, их средний размер составляет 1–2 мкм. Зерна TiC в сплаве имеют сферическую форму и распределены равномерно.

Значение предела прочности на изгиб зависит как от соотношения компонентов в исходной шихте, так и ряда технологических параметров. В целом при оптимальных условиях синтеза прочность на изгиб может достигать 2000 МПа.

В связи с высокой прочностью сплав СТИМ-2А может быть использован для изготовления штампового инструмента, фильер, волок и др. Так в ИСМАН была изготовлена партия волок для волочения стальных прутков круглого и квадратного сечения, которая прошла промышленную апробацию на ПО "Ижсталь". Результаты испытаний показали, что все волокни по изностойкости не уступили промышленным волокнам из сплава ВК8.

Сплав СТИМ-3Б/3 разрабатывался для изготовления режущего инструмента. Шихта для его получения составлялась из четырех компонентов – титана, углерода, хрома и никеля. В процессе СВС-компактирования образуется твердый раствор Cr_3C_2 в TiC , сферические зерна которого выполняют роль твердой фазы, а связка состоит из никеля с небольшим содержанием растворенных в нем титана и хрома. Необходимость введения в состав сплава хрома продиктована тем, что твердый раствор (TiC , Cr) С обладает значительно большей микротвердостью при температуре около 1000°C , чем чистый TiC .

Исследование структуры сплава СТИМ-3Б/3 показало, что он является трехфазным. Объемное содержание фазы (Ti , Cr)С составило 88%, карбида на основе Cr – 4% и связки на основе Ni – 8%. Для определения влияния каждой фазы на прочностные свойства сплава был проведен анализ области распространения трещин, образующихся в углах отпечатка индентора при измерении твердости. Относительная доля фаз, по которым прошла трещина, составила для фазы (Ti , Cr)С 84,2%, карбида на основе Cr – 7,6% и связки – 8,3%. Полученный результат свидетельствует о том, что механические свойства фаз в сплаве СТИМ-3Б/3 хорошо сбалансированы. Несколько более хрупкой оказалась фаза на основе Cr . Это согласуется с известными данными о том, что фаза на основе Cr является вредной и может быть причиной разрушения изделий при эксплуатации. Минимизировать содержание этой фазы удастся целенаправленным подбором гранулометрического состава исходных компонентов, а также путем варьирования технологических параметров.

Из эксплуатационных характеристик сплава СТИМ-3Б/3 наиболее подробно изучались режущие свойства. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что режущие пластины из нового сплава могут успешно применяться при гладком и прерывистом точении конструкционных и инструментальных сталей и чугуна, а наиболее близким промышленным аналогом является сплав Т15К6.

В целом, пластины из сплава СТИМ-3Б/3 могут быть использованы при более значительных ударных нагрузках, чем пластины СТИМ-1Б/3.

Сплав СТИМ-3В был разработан для изготовления элементов прессовой оснастки при получении изделий из труднодеформируемых материалов методом ГИП – горячего изостатического прессования. Новый сплав должен быть химически стоек в окислительной атмосфере при высоких температурах и сохранять высокие механические свойства. Результатом исследований стал сплав, образующийся при СВС-компактировании системы Ti-C-Cr-сталь X18H15.

Изучение структуры сплава показало, что в процессе СВС-компактирования образуется 3 фазы: двойной титано-хромовый карбид (Ti, Cr) C, карбид на основе Cr, а также металлический сплав, состоящий из Fe, Cr, Ti и Ni. При содержании в исходной шихте стали X18H15 около 10% сплав становится практически двухфазным, при этом роль связки выполняет сложный карбид $Cr_{16}Fe_7C_6$, в котором растворено около 4% масс. Ti и 2% масс. Ni.

Так как карбиды типа $Me_{23}C_6$ обладают хорошей химической стойкостью при высоких температурах, то высокой стойкости можно было ожидать и от сплава СТИМ-3В.

Окалиностойкость сплава СТИМ-3В определялась по привесу образцов после выдержки в среде воздуха при $T=1100^{\circ}C$. Полученные данные представлены в табл. 4.16.

Как видно из таблицы, окалиностойкость сплава СТИМ-3В значительно выше, чем у других сплавов СТИМ и ряда промышленных как вольфрамосодержащих (BK8, T5K10), так и безвольфрамовых (ТН20). При дальнейшем повышении температуры испытаний сплава СТИМ-3В наблюдается снижение содержания хрома в фазе (Ti, Cr)C, а на границах зерен происходит выделение фаз Cr_3C_2 и Cr_7C_3 , в связи с чем прочность сплава резко падает. Отсюда можно сделать вывод, что температура эксплуатации изделий не должна превышать $1100^{\circ}C$.

Таблица 4.16

Характеристики окалиностойкости сплавов

Марка сплава	Привес, мг/см ² 5 часов	Привес, мг/см ² 10 часов	Привес, мг/см ² 50 часов
СТИМ-3В	1,4	1,4	1,4
СТИМ-1Б/3	7,8	8,1	8,5
СТИМ-3Б/3	3,9	4,1	4,7
СТИМ-4	10,4	12,0	12,4
BK8	179,7	Окислен весь образец	
T5K10	141,2	Окислен весь образец	

Из сплава СТИМ-3В были изготовлены штампы диаметром 65 мм и высотой 25 мм, которые прошли испытания на химическую стойкость и механическую

прочность на универсальной машине "Autograph". Оказалось, что вплоть до температуры 1250⁰С окисление штампов на воздухе было минимальным, а предел прочности на сжатие составил 315 МПа, что позволяет рекомендовать новый сплав для изготовления оснастки для ГИП.

Сплав СТИМ-4 разработан для изготовления изделий, способных выдерживать частые и резкие смены температуры, что имеет место при эксплуатации штампового, прокатного и режущего инструмента. Для получения твердых сплавов, стойких к тепловым ударам, необходимо подобрать твердую фазу и пластичную связку с наиболее близкими значениями коэффициентов термического расширения (КТР) и теплопроводности λ . Этим условиям удовлетворяет сплав СТИМ-4, в котором износостойкой фазой является борид титана, а связкой – титан. Шихта для получения нового сплава состоит из двух компонентов, титана и бора, причем бор берется в большом недостатке от стехиометрии. В процессе СВС-компактирования часть титана расходуется на образование бориды, а другая часть остается непрореагировавшей и является связкой.

Структура сплава представляет титановую матрицу с колониями хрупкой боридной фазы пластинчато-игольчатой формы. Рентгенофазовым анализом установлено, что при СВС-компактировании образуется в основном, фаза TiB, но как примеси наблюдаются фазы Ti₃B₅ и Ti₂B₅.

Термостойкость сплава изучалась в условиях циклического нагрева до 1000⁰С с последующим охлаждением в воде до 20⁰С. За критерий термостойкости принималось число циклов теплосмен до разрушения образца. Полученные данные представлены в тал. 4.17.

Таблица 4.17

Теплофизические характеристики и термостойкость сплавов

Марка сплава	КТР, 10 ⁻⁶ 1/град		λ , кал/см сек гр		Число циклов
	твердая фаза	связка	твердая фаза	связка	
СТИМ-4	9,50	9,95	0,055	0,041	100
СТИМ-1Б/3	8,50	9,50	0,087	0,056	10
ТН20	8,50	13,0	0,087	0,220	14
ВК8	4,87	12,5	0,400	0,170	8

Из таблицы видно, что термостойкость сплава СТИМ-4 значительно превышает термостойкость других сплавов СТИМ, а также ряда промышленных вольфрамосодержащих и безвольфрамовых твердых сплавов.

В настоящее время из сплава СТИМ-4 методом СВС-компактирования изготавливаются крупногабаритные изделия: прокатные валки, износостойкие диски и др.

Сплав СТИМ-5. Известно, что одним из методов повышения физико-механических и эксплуатационных свойств твердых сплавов на основе карбида титана является введение в их состав легирующих добавок, повышающих износостойкость твердой фазы и прочность связки. К числу таких добавок относятся Nb, Al, Cr, TiN, Co и др.

Особенно важным является введение в карбидную фазу азота, который препятствует росту карбидных зерен при спекании и повышает их пластичность. Литературные данные показывают, что добавка нитрида титана в сплавы системы TiC-Ni-Mo приводит к образованию карбонитрида титана, обладающего более высокой прочностью при высоких температурах, чем чистый TiC, а наиболее значительный рост сопротивления деформации при температуре, развивающейся при резании, наблюдается при совместном легировании сплавов нитридом титана, алюминием и хромом.

Анализ возможностей СВС-компактирования позволяет сделать вывод о его перспективности для создания многокомпонентных твердых сплавов. Действительно, высокие температуры при СВС способствуют аномально быстрому перемешиванию инертных компонентов, введенный в шихту порошок TiN может служить тугоплавкой подложкой для зародышеобразования карбидной фазы, а быстрое уплотнение и остывание продукта должны приводить к формированию мелкозернистой структуры.

В качестве исходной шихты при синтезе сплава СТИМ-5 использовались порошки Ti, C, TiN, NbC, Ni, Co, Mo и Cr, взятые в таком соотношении, чтобы процесс СВС обеспечивала реакция Ti+C, а остальные компоненты активно участвовали в формировании износостойкой составляющей и связки.

Исследования показали, что структура сплава СТИМ-5 коренным образом отличается от ранее синтезированных сплавов СТИМ. Нитрид титана, находящийся в центре зерен, действительно является тугоплавкой подложкой, на которой осаждаются в процессе СВС-компактирования первичные кристаллы карбида титана. Благодаря высокой температуре горения, нитридная частица успевает полностью, либо частично раствориться в TiC с образованием карбонитрида с максимальным содержанием азота в центре зерна. Средний размер зерен составляет 1-2 мкм, при этом в каждом зерне наблюдается характерная бикольцевая структура.

Сложный состав имеет связка в сплаве СТИМ-5. По данным рентгеноспектрального анализа в основе связки Ni, Co и Mo, при этом она дисперсноупрочнена

карбидом ниобия и интерметаллидами, образовавшимися при СВС-компактировании.

Из эксплуатационных характеристик наиболее подробно изучены режущие свойства нового сплава. Для этой цели в условиях опытного производства ИС-МАН было изготовлено более 1000 стандартных режущих пластин, которые прошли широкие лабораторные и промышленные испытания. В отличие от сплавов СТИМ-1Б/3 и СТИМ-3Б/3, режущие свойства которых сравнивались с отечественными сплавами Т30К4 и Т15К6, сплав СТИМ-5 сопоставляется с целым рядом как отечественных, так и зарубежных сплавов.

Таблица 4.18

Стойкость сплавов при резании

Марка промышленного сплава	Марка стали	Режим резания			Коэффициент стойкости	Операция
		V, м/мин	S, мм/об	t, мм		
Т30К4	Сталь 40	120	0,07	0,15	2,2	Расточка отверстий
Т15К6	Сталь 45	175	0,17	0,20	1,5	Точение шатуна
Т80	Сталь 50	150	0,20	0,20	1,5	Расточка гильз
МС 111	Сталь 2ХНМ	120	0,20	2,00	1,0	Точение вилки

В табл. 4.18. представлены некоторые результаты испытаний в сравнении с промышленными пластинами, при этом данные получены в производственных условиях Волжского автомобильного завода на различных операциях.

Как показывает таблица, сплав СТИМ-5 на различных операциях по стойкости лучше, чем сплавы Т30К4 и Т15К6 российского производства, в 1,5 раза лучше голландского сплава Т80 и не уступает сплаву МС111 совместного производства Московского комбината твердых сплавов (МКТС) со шведской фирмой "Sandvik".

Испытания показали также, что сплав СТИМ-5 наиболее эффективен при обработке среднеуглеродистых конструкционных сталей и чугуна при скоростях резания 150–200 м/мин и способен работать как при гладком точении, так и прерывистом. Высокую стойкость новый сплав показал при обработке заготовок из стали 45 в состоянии поставки с коркой после проката, а также при фрезеровании различных сталей, что свидетельствует о достаточном запасе прочности. Как и

другие сплавы СТИМ, он не нуждается в охлаждении, обнаруживая высокую прочность и окалинотойкость при высоких температурах.

Таким образом, можно заключить, что сплав СТИМ-5 весьма перспективен для чистовых, получистовых и получерновых режимов обработки ряда сталей и чугуна. Имея большую прочность, чем сплавы СТИМ-1Б/3 и СТИМ-3Б/3, сплав СТИМ-5 является более универсальным и может использоваться взамен вольфрамодержащих сплавов как российского, так и зарубежного производства.

Материалы СТИМ для поверхностного упрочнения. В МИСИС совместно с ИСМАН технология СВС-прессования использована для получения мишеней для магнетронного распыления и электродов для электроискрового легирования. Размеры мишеней: 40–165 мм в диаметре и 5–6 мм по толщине; размеры дисковых электродов: 70–120 мм в диаметре и 8–20 мм по толщине. Отработано большое число рецептов для получения мишеней и электродов самого разного состава на основе керамических, керамико-металлических и интерметаллидных материалов. Часть этих материалов представлена в табл. 4.14. Например, мишени из сплава СТИМ-4 применяются для нанесения тонкопленочных (толщина 30–200 нм) резистивных и износостойких покрытий на поверхность различных деталей методом магнетронного распыления. Сплавы из СТИМ-2/30Н на основе карбида TiC с 30%-м содержанием никелевой связки применяются в качестве электродов для нанесения износостойких покрытий толщиной 6–20 мкм методом электроискрового легирования.

Алмазосодержащие материалы СТИМ. В МИСИС совместно с ИСМАН и японскими специалистами отработана технология СВС-прессования новых алмазосодержащих материалов с керамической связкой. Здесь проблема сохранения алмазов в волне горения решается за счет добавления в шихту газовыделяющего вещества, например, гидрида титана TiH_2 , с температурой диссоциации, много меньшей температуры горения, создающего в процессе синтеза защитную восстановительную атмосферу. Такая атмосфера ограничивает доступ кислорода к горячим продуктам синтеза, что способствует сохранности алмаза. Оптимальной является концентрация 5% TiH_2 в шихте. Примеры алмазосодержащих материалов СТИМ были представлены в табл. 4.14.

4.4.2. ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ

Так называемые функционально-градиентные материалы (ФГМ) привлекают особое внимание в современном материаловедении. В этих материалах локальный состав (а, следовательно, и свойства) меняются по объему образца с соответствии

с некоторой закономерностью. Иногда их называют материалами с заранее спланированной неоднородностью. Поскольку свойства материалов часто нелинейно зависят от состава, общие характеристики ФГМ и гомогенного материала такого же среднего состава могут значительно отличаться, что создает возможности для регулирования свойств материалов и получения продуктов с необычными характеристиками.

Сущность получения ФГМ методом СВС-компактирования состоит в том, что исходная шихтовая заготовка составляется из двух и более слоев различного химического состава. При двухслойной схеме один слой представляет собой реакцию шихту, а второй слой – инертный, состоящий из чистого металла или сплава.

Оказалось, что вид концентрационных профилей по толщине пластин зависит от массового соотношения слоев, их химического состава и режимов проведения процесса. Можно получать самые разнообразные концентрационные профили металла-связки по толщине твердосплавной пластины, при этом наблюдается образование как симметричных профилей, когда максимум содержания связки наблюдается в центре пластины, так и несимметричных, когда на одной плоскости - минимум связки, а на второй плоскости – чистый металл. Эти предельные концентрационные профили продемонстрированы на рис. 4.13 для системы Ti-C-Ni/Ni.

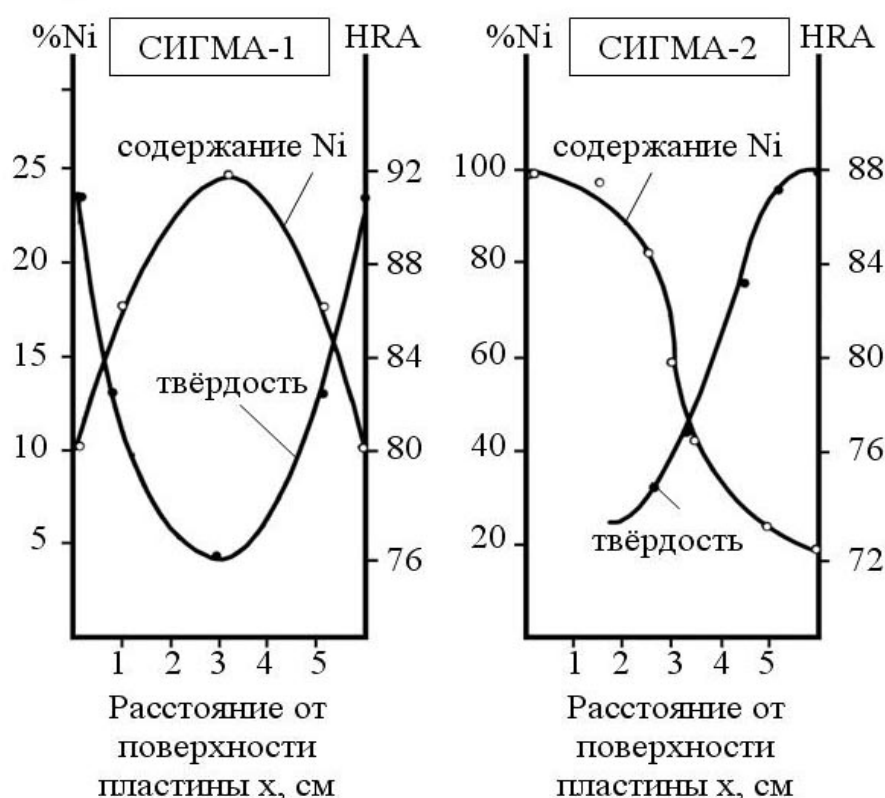


Рис. 4.13. Содержание никеля и твердость градиентных твердых сплавов типа СИГМА – 1 и СИГМА – 2 с составом TiC+Ni.

Исследование механизма формирования различных концентрационных профилей в процессе синтеза показало, что симметричный профиль (СИГМА-1) формируется в том случае, когда при СВС металлический слой плавится и проникает в пористый твердосплавный слой до приложения давления по механизму капиллярной пропитки. Несимметричный профиль (СИГМА-2) образуется тогда, когда уплотнение изделия до беспористого состояния происходит раньше, чем металлический слой расплавится. В этом случае проникновение жидкого металла в твердосплавный слой осуществляется по механизму миграции.

Таким образом, процесс проникновения может быть "заморожен" компактированием продуктов горения при достижении любой требуемой степени пропитки, что создает дополнительную возможность регулирования градиентности твердосплавных систем.

В табл. 4.19 проведено сопоставление ударной вязкости твердых сплавов типа СИГМА с промышленными твердыми сплавами.

Из таблицы видно явное преимущество градиентных материалов как перед гомогенными материалами такого же состава, так и перед некоторыми марками промышленных твердых сплавов. Ударная вязкость градиентных материалов возрастает в 15 раз по сравнению с гомогенными материалами. У градиентного материала СИГМА-2 ударная вязкость в 2,7 раза выше, чем у лучшего твердосплавного состава ВК-20. Оптимизация процесса получения сплавов СИГМА-2 позволила предложить две новые схемы организации эксперимента.

Таблица 4.19

Ударная вязкость твердых сплавов

СВС-сплавы	Марка сплава	Ударная вязкость, кг м/см ²	Твердость HV, кг/мм ²
	СИГМА-2	1,3	1160 (одна сторона)
	Однородный аналог СИГМА-2	0,09	115 (другая сторона)
Промышленные твердые сплавы	ВК20	0,48	930
	ВК8	0,35	1210
	T15K6	0,08	1570
	T30K4	0,07	2350

В первом случае применялись трехслойные шихтовые заготовки. Один из крайних слоев имел состав, в котором может протекать СВС с высоким тепловыделением. Второй слой представлял собой монолитную металлическую пластину. Промежуточный слой был слабореакционным с большим содержанием металла. Массовое соотношение слоев подбиралось таким образом, чтобы средний слой участвовал в формировании несимметричного концентрационного профиля и в то же время являлся припоем, плотно соединяющим металлический слой с твердо-

сплавным. Механические свойства полученных сплавов оказались лучше, чем в описанном выше случае.

По второй схеме шихтовая заготовка составлялась только из реакционного слоя и монокристаллической пластины. При СВС-компактировании происходило плотное соединение металлического и твердосплавного слоев, однако, ширина градиентного слоя не превышала 100-200 мкм. Сплав с широкой градиентной зоной можно было получить в результате изотермического отжига в вакууме при температуре около 1300⁰С в течение нескольких десятков минут, при этом проникновение металла в твердый сплав осуществлялось по механизму миграции.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод СВС-компактирования является одним из самых эффективных при производстве градиентных изделий различных габаритов, а сами изделия могут с успехом применяться в условиях совместного действия абразивных и ударных нагрузок.

В МИСИС разработана технология получения алмазосодержащих ФГМ. В простейшем варианте СВС-процесс осуществляется в двухслойной исходной порошковой системе. Алмаз вводится в реакционную смесь лишь одного слоя. Второй, безалмазный, слой имеет повышенную скорость горения и способствует увеличению скорости горения в первом слое, с алмазом, что приводит к уменьшению времени пребывания алмаза в зоне горения и его сохранению. Такая схема проведения СВС-процесса позволяет повысить предельную концентрацию алмаза, так как после инициирования реакции горения слой без алмаза выполняет роль химической печки, и выделяющееся здесь тепло расходуется на прогрев, инициирование химической реакции и спекание алмазосодержащего слоя. Эта схема позволяет также существенно снизить расход дорогостоящего алмазного порошка, что особенно важно при получении крупногабаритного алмазного инструмента.

В более сложных вариантах СВС-процесс осуществляется в многослойных порошковых системах с различной концентрацией алмазного порошка в каждом слое, что позволяет получать контролируемый градиент распределения алмаза по толщине синтезируемого материала с минимальным уровнем остаточных напряжений. Например, в пятислойном ФГМ с матрицей TiB_2+TiSi_2+Si содержание алмаза увеличивается от нуля в нижнем слое до 44% в верхнем слое. Такое градиентное распределение алмазных зерен приводит к постепенному увеличению твердости при сохранении высокой прочности композита.

Для алмазосодержащих ФГМ используются связки на основе TiC_x , $TiC+Ni$, $TiC+Co$, $TiB+Ti$, $(Ti, Mo) C_x$, $NiAl$, $TiC+TiAl$, $TiB_2+TiB_2+TiSi_2+Si$, $TiC+Ti_3Si_2$ и другие. Содержание алмаза в рабочем слое может быть очень высоким – достигать до 90% объем.

В МИСИС методом СВС-прессования получают и функционально-градиентные мишени для магнетронного напыления резистивных и изнoso- и коррозионностойких покрытий. Такая мишень состоит из нескольких слоев, например, показанная на рис. 4.14 – из трех слоев: Ti_5Si_3+TiN ; $Ti_5Si_3+TiN+20\%Cu$;

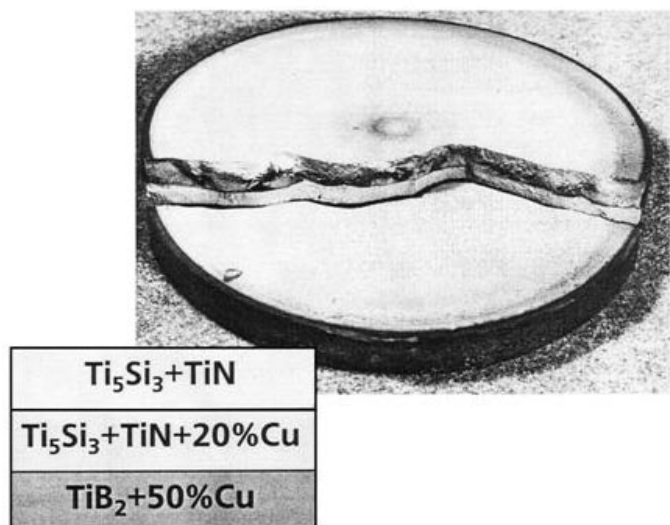


Рис. 4.14. Трехслойная функционально – градиентная мишень для магнетронного напыления покрытий

$TiB_2+50\%Cu$. Верхний слой обеспечивает нужный состав напыляемого покрытия, а нижний – высокую теплопроводность и нужный теплоотвод из мишени во время напыления. Средний слой с промежуточным составом является переходным, он имеет промежуточный коэффициент термического расширения между верхним и нижним слоями и предохраняет синтезированную мишень от растрескивания при охлаждении от остаточных напряжений.

4.4.3. ЭЛЕКТРОДЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

В п. 2.4.3 была описана разработанная в ИСМАН технология СВС-экструзии длинномерных изделий из хрупких и труднодеформируемых тугоплавких материалов (твердосплавных и керамических), которые могут быть эффективно использованы, в первую очередь, в качестве электродов для наплавки и для электроискрового легирования.

Электроды для наплавки из безвольфрамовых твердых сплавов. С созданием метода СВС-экструзии появилась возможность получения электродов из широкого класса безвольфрамовых сплавов марки СТИМ для электродуговой наплавки износостойких покрытий. Физико-механические характеристики этих сплавов отличаются один от другого, что имеет принципиальное значение в выборе оптимального технологического режима экструзии.

Основные технологические приемы получения электродов отрабатывались на наиболее простом композиционном материале СТИМ-2, состоящем из карбида титана и никеля. Варьирование содержания никелевой связки (от 10 до 50%) позволяет в широком диапазоне изменять пластические свойства материала. Хорошее качество поверхности электродов (минимальный дефектный слой) и доста-

точно высокую однородность состава и микроструктуры по длине удастся обеспечить за счет оптимизации таких технологических параметров как степень деформации и температура выдавливания. Для предотвращения осевых искривлений электродов применялись направляющие калибры соответствующих размеров, расположенные во внутреннем канале пуансона.

Отработана технология СВС-экструзии для получения электродов марки СВС-Э диаметром 5 мм и длиной 250-400 мм. Материал электродов может быть двух видов: СТИМ-2/30Н и СТИМ-2/20Н, т.е. карбид титана с 30 и 20% никелевой связи соответственно. Такие электроды предназначены для упрочнения стальных деталей методом электродуговой наплавки. По сравнению с традиционными электродами из сплавов "Стеллит" и "Сормайт", а также порошковых электродов и проволок, электроды марки СВС-Э требуют меньшей энергии при наплавке, так как являются монолитными длинномерными изделиями в отличие от составных или насыпных аналогов.

Для упрочнения наплавкой режущего и штампового инструмента перспективны электроды из сплавов СТИМ-3Б и СТИМ-4 соответственно. Однако эти сплавы обладают малой пластичностью из-за низкого содержания связи. Недостаточная пластичность приводит к быстрой потере материалом живучести и к прекращению выдавливания. Для повышения температуры горения и времени пребывания материала в пластичном состоянии была увеличена масса шихтовых заготовок и использован предварительный подогрев этих заготовок. В результате таких приемов была существенно повышена длина выдавливания и получены электроды из таких тугоплавких материалов как СТИМ-3Б и СТИМ-4.

Электроды для электроискрового легирования. В настоящее время механизированное электроискровое легирование все больше применяется в промышленности для упрочнения режущего инструмента и штамповой оснастки из углеродистых, легированных, быстрорежущих сталей, а также для легирования поверхностей электроконтактов.

В качестве легирующего электрода на установке типа ЭЛФА используют цилиндрические электроды диаметром 1,0-2,0 мм, длиной 30-50 мм. Длинномерные заготовки из твердых сплавов получают традиционным методом мундштучного прессования. Однако данный метод является достаточно трудоемким, поскольку после формования заготовок следует высокотемпературное спекание в вакууме или водороде. Пластифицирующие вещества после выполнения своих технологических функций полностью не удаляются при спекании и влияют на физико-механические свойства электродных материалов.

Принципиально новый подход к организации технологического процесса получения электродов открывает метод СВС-экструзии. Данный метод получения

длинномерных тугоплавких изделий, сочетая в себе процесс горения экзотермической смеси исходных компонентов и сдвиговое деформирование горячих продуктов синтеза, обеспечивает синтез материала и получение изделия в одной установке. Метод обладает достоинствами как экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой), так и других СВС-технологий (экономичность, простота оборудования, малое время процесса, отсутствие необходимости значительных усилий при деформировании, отсутствие энергозатрат на внешний нагрев заготовки). С использованием СВС-экструзии изготовление электродов существенно упрощается, синтез материала и формирование заготовок происходят за несколько секунд (вместо часов) в одном технологическом цикле. Этот метод позволяет изготавливать электроды без пластифицирующих добавок, необходимых для мундштучного прессования, и не требует высокотемпературного спекания. Применяя СВС-экструзию, удастся получать электроды из широкой гаммы тугоплавких материалов на основе карбидов и боридов переходных металлов и варьировать их состав в широких пределах.

Главными требованиями к электродам для электроискрового легирования (ЭИЛ) являются высокая однородность состава по длине и сечению электрода, равномерная и мелкозернистая структура. Были подробно изучены состав, свойства (плотность, твердость, удельное электросопротивление и др.), размер зерен электродов и интервалы их изменения при фиксированных параметрах. Полученные данные позволяют сделать вывод: процесс СВС-экструзии хорошо воспроизводим, а состав, микроструктура и свойства электродов достаточно стабильны как по длине, так и по сечению электродов.

Отработана технология СВС-экструзии электродов для электроискрового легирования марки СВС-Э диаметром $(1-5) \pm 0,5$ мм и длиной $(40-45) \pm 5$ мм. Материал электродов представляет собой твердый сплав на основе карбида титана и никелевой связкой марки СТИМ-2/30Н. Электроды предназначены для нанесения износостойких покрытий толщиной 6–20 мкм.

По сравнению с промышленным прототипом – электродами из сплава ВК, электроды марки СВС-Э повышают срок службы деталей с защитными покрытиями за счет увеличения адгезии, сплошности и твердости покрытий при одновременном уменьшении их стоимости.

В последние годы в ИСМАН проведена большая работа по усовершенствованию состава материала электродов марки СВС-Э для электроискрового легирования. Созданы электродные материалы на основе карбида титана с никель-молибденовой связкой и добавкой борсодержащего датолитового концентрата $\text{CaB}[\text{SiO}_4](\text{OH})$ в качестве флюсующей добавки, существенно повышающей износостойкость упрочненного поверхностного слоя. Разработаны электроды из мате-

риалов TiC – интерметаллид (TiNi, NiAl), которые являются перспективными для нанесения жаро-, коррозионно- и износостойких покрытий. Для повышения износостойкости деталей, работающих в агрессивных средах, созданы электроды из материала TaC-TiC-нержавеющая сталь X18H9T.

4.5. ЛИТЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИЗДЕЛИЯ И НАПЛАВКИ

Жидкофазный СВС, описанный в п.2.5, относится к технологическому типу ТТ-4 и позволяет получать расплавы самых высокотемпературных материалов, чтобы сформировать из них литые материалы и изделия заданной формы с использованием известных металлургических операций: кристаллизация слитка, литье в формы, центробежное литье, наплавка. Такие литые материалы и изделия обозначаются маркой СВС-Л.

4.5.1. СЛИТКИ ТУГОПЛАВКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ПОРОШКИ ИЗ НИХ

Методом СВС-литья получены такие тугоплавкие соединения как карбиды, бориды, силициды, интерметаллиды, оксиды, а также сплавы и композиты на их основе. Слитки этих материалов легко измельчаются в порошки различных фракций.

Наиболее широко литые СВС-материалы прошли испытания в качестве основы для защитных покрытий, наносимых методами плазменного и детонационного напыления, плазменной и электродуговой наплавки.

В п. 2.5.2 был подробно изложен разработанный в ИСМАН технологический процесс получения литого карбида хрома Cr_3C_2 (основной продукт) и литого розового корунда Al_2O_3 (побочный продукт).

Карбид хрома. Материал представляет собой практически однофазный выший карбид хрома Cr_3C_2 следующего химического состава, % масс.: $\text{C}_{\text{общ}} > 13,0$; $\text{Al} < 1,5$; $0 < 0,3$; $\text{C}_{\text{своб}} < 0,2$; Cr – основа.

Себестоимость карбида хрома СВС-Л ниже себестоимости промышленного прототипа – печного карбида хрома на 20–30%.

Карбид хрома СВС-Л предназначен для использования в плазменном напылении, плазменной наплавке, в составе порошковых наплавочных материалов и обмазки наплавочных электродов.

Размер частиц порошка после измельчения слитка составляет менее 0,3 мм. Порошки фракций 15–40 и 40–80 мкм для плазменного напыления обладают хорошей текучестью, что обеспечивает хорошо регулируемое равномерное поступление материала в плазменную горелку. Более широкий фракционный состав позволяет использовать его в электродуговой и плазменной наплавках, при этом не наблюдается разбрызгивание и обеспечивается более ровный шов при электродуговой наплавке.

Использование литого карбида хрома обеспечивает:

- формирование покрытий с высокой прочностью сцепления (более 35 МПа);
- достижение достаточно большой толщины качественных покрытий (от 1-2 мм до 10-20 мм).

Защитные покрытия из материалов на его основе показали высокую износостойкость при температурах до 1000⁰С и могут использоваться в авиастроении, металлургии, энергетике и других областях промышленности.

Эти покрытия превосходят аналогичные покрытия из порошка печного карбида хрома. При плазменной наплавке твердость увеличивается в 1,04–1,16 раза, а микротвердость – в 1,2–1,6 раза. При плазменном напылении коэффициент использования материала увеличивается в 1,2–1,4 раза, а прочность сцепления – в 1,3 раза.

Наиболее эффективно использование литого СВС-карбида хрома вместе с нихромовым сплавом и никель-алюминиевыми композициями. Это можно видеть из табл. 4.20.

Таблица 4.20

Характеристики газотермических покрытий, полученных из литых СВС-порошков

Материал покрытия	Прочность сцепления, МПа	Пористость, %	Микротвердость, ГПа	Толщина покрытия, мкм
Cr ₃ C ₂ -Ni	15	8–10	15	350
Cr ₃ C ₂ -Ni-Al	56	5-10	25	-
Cr-Ti-Si	12	6-7	7-10,5	350
Розовый корунд	13-20	3-12	21	350

В заключение отметим, что карбид хрома марки СВС-Л обладает более высокой химической стойкостью в кислотах: фосфорный – в 3 раза; серной разбавленной – в 1,5; соляной – в 1,4; фтористоводородной – в 1,8 раза.

Розовый корунд. Материал представляет собой твердый раствор Cr₂O₃ (около 6%) в Al₂O₃, обладает розовато-красным цветом и имеет следующий химический состав, % масс.:

$Cr < 10,0$; $Al > 42,0$; $C < 1,0$; O – остальное.

Размер частиц после измельчения слитка составляет от 0,04 до 0,5 мм.

Розовый корунд СВС-Л может быть использован в абразивных материалах и инструментах, а также в плазменных напыленных покрытиях. Характеристика такого покрытия была представлена в табл. 4.20.

Что касается абразивных свойств, то по сравнению с промышленным электрокорундом белым СВС-розовый корунд обладает более высокой абразивной способностью (до 1,7 раза) и прочностью зерна на раздавливание, а круги из него имеют в 1,5 раза большую стойкость и заменяют эльбор при обработке твердых сплавов. Это может быть объяснено тем, что Cr_2O_3 является самым твердым из оксидов, а Al_2O_3 – самым прочным.

Таким образом, проблема утилизации побочного продукта – розового корунда может быть решена в технологии СВС-литья карбида хрома с выгодой.

Титано-хромовый карбид Cr_3C_2-TiC . Этот литой композиционный материал представляет собой раствор карбида хрома в карбиде титана и остаточный Cr_3C_2 , и имеет следующий химический состав, % масс.:

$Cr = 25,5-26,5$; $C_{общ} = 18,0-18,3$; $C_{своб} < 0,3$; $Fe = 0,2-0,4$; Ti – остальное.

Порошок СВС-материала используется:

- в получении защитных покрытий;
- в производстве режущего инструмента, абразивов;
- в качестве основы безвольфрамовых твердых сплавов.

Особенно высокие свойства этот материал показал в плазменных покрытиях. Гранулометрический состав порошка для плазменного напыления:

80-40 мкм – 90%; 100-80 мкм – 5%; менее 40 мкм – 5%.

Как известно, в традиционной технологии напыления плазменных покрытий используется порошок карбида хрома или титано-хромового карбида, который дополнительно плакируется никелем. В ИСМАН разработана одностадийная технология СВС-литья композита $TiC-Cr_3C_2-Ni$, не требующая специального оборудования для плакирования никелем. Этот композит представляет собой никелевую матрицу с вкрапленными зернами карбида и имеет следующий химический состав, % масс.:

Cr – 16-21; Ni – 25-35; $C_{общ} \geq 11,0$; $C_{своб} \leq 0,4$; Ti – остальное.

Гранулометрический состав порошка для плазменного напыления: 80–40 мкм и 40–20 мкм.

В табл. 4.21 приведены свойства плазменных покрытий, полученных с использованием порошков литых СВС-материалов.

Таблица 4.21

Свойства плазменных покрытий из порошков литых СВС-материалов

Порошок	Пористость, %	Адгезия, МПа	Износостойкость, отн. ед.	Жаростойкость при 1200 ⁰ С, отн. ед.
Cr ₃ C ₂	9	15	1	1
Cr ₃ C ₂ +Ni (плакированный)	-	-	2,3	-
TiC-Cr ₃ C ₂	8	36	7	0,35
(TiC- Cr ₃ C ₂)+Ni (плакированный)	2–7	20–50	~50	0,32
TiC- Cr ₃ C ₂ -Ni (композит)	-	31	75–85	0,48

Из таблицы видно, что покрытия из карбида хрома обладают наибольшей жаростойкостью, но покрытия из композита превосходят по износостойкости покрытия из материалов на основе карбида хрома более чем в 10 раз. Кроме того, покрытия из композита обладают также достаточно высокой термостойкостью и выдерживают более 1000 теплосмен с 700⁰С до 100⁰С и 200 теплосмен с 900⁰С до 100⁰С без трещин и отслоений. Промышленных аналогов композитный порошок марки СВС-Л не имеет.

Карбид вольфрама. По технологии СВС получен литой карбид вольфрама с содержанием углерода 3,5-4,2% масс., имеющий перлитоподобную структуру, аналогичную промышленному твердому сплаву "Релит", представляющему собой эвтектику WC-W₂C с избыточными зернами WC. Содержание примесей, % масс.: Al=0,2; C_{своб}<0,05; O<0,05; Mg=0,2. Аналогично получен твердый сплав карбида вольфрама с 15% кобальта, содержащий 5,2%C; 0,5%Al; 0,1% Mg. Детонационное напыление порошка этого твердого сплава на титановый сплав ВТ-9 позволило получить покрытие хорошего качества.

Карбиды молибдена. Методом СВС-литья получены соединения молибдена с содержанием углерода от 1 до 7,2% масс., в том числе однофазные Mo₂C и MoC_{1-x}. Основной примесью является Al в состав фазы Al₂Mo₃C. Температуры перехода в сверхпроводящее состояние составляют у этих карбидов от 2,1 до 8,3К.

Бориды Cr, Ti, Co, Mo, W, V. Методом СВС получены в литом виде все известные бориды хрома, в том числе CrB и CrB₂. Они более твердые, прочные и стойкие к износу, чем карбиды хрома. Минимальное содержание основной примеси – алюминия составляет ~0,5%, а кислорода ~0,1% масс.

Композиционный титано-хромовый борид марки СВС-Л со связкой Ni-Mn-Cr перспективен в виде порошка для нанесения покрытий.

Бориды Co, Mo, W используются в качестве катализаторов и коррозионно-стойких материалов. Методом СВС-литья получены следующие бориды этих металлов: CoB, Mo₂B, Mo₂B₅, W₂B.

Литой силицид ванадия V₃Si марки СВС-Л интересен как сверхпроводник с температурой перехода 17,2К и критическим полем 220кЭ при 4,2К.

Силициды Mo, Cr, Ti. Литой дисилицид молибдена MoSi₂ имеет следующий состав, % масс.: Si_{связ} = 36; Si_{своб} = 0,15; Al = 0,8; O = 0,2.

Порошок этого материала перспективен для изготовления высокотемпературных нагревателей.

Композиционный титано-хромовый дисилицид CrSi₂-TiSi₂ перспективен в виде порошка для нанесения покрытий (см. табл. 4.20).

Алюминиды титана. Как уже отмечалось в п. 2.2.7, интерметаллиды обладают ценными свойствами, но их практическое применение сдерживается сложностью традиционных методов их получения и обработки. В качестве примера успешного решения этой проблемы с использованием технологии СВС-металлургии приведем данные по литому алюминиду титана.

Создание новых высокопрочных материалов с улучшенными характеристиками, способных работать в экстремальных условиях (высокая температура, химическая агрессивная среда, значительные механические нагрузки и т.д.) является лимитирующей стадией развития современной техники. Среди металлических материалов наибольший интерес вызывают алюминиды титана. Замечательный баланс свойств (отношение прочности к плотности) алюминидов титана, среди которых термодинамическая стабильность, высокая жаростойкость и жаропрочность в сочетании с низким удельным весом (~4000 кг/м³) по сравнению с никелевыми суперсплавами (~8500 кг/м³), создают благоприятные перспективы для их применения в авиакосмической технике и энергетике и создании новых композиционных материалов специального назначения. Несмотря на привлекательность свойств, широкому применению материалов на основе алюминидов титана препятствует отсутствие промышленно надежной технологии получения гомогенных сплавов заданного состава.

В ИСМАН исследованы возможности получения литых алюминидов титана и их композитов на основе СВС-технологии центробежного литья.

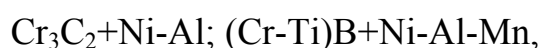
Проведенное исследование показало, что при определенном соотношении заданного целевого состава (TiO₂+Al или Ti+Al), высокоэнергетической добавки (CaO₂+Al) и воздействии высокой гравитации возможно получение литых алюминидов в широком диапазоне взаимных соотношений Ti и Al со специальной структурой.

Разработанная технология обеспечивает лучшие экономические показатели по сравнению с аналогами по критериям цена/качество, цена/производительность, поскольку имеет несколько конкурентных преимуществ:

- менее затратная высокопроизводительная технология получения (возможное снижение на 30%);
- использование более дешевого исходного сырья (вместо чистых металлов использование их оксидов);
- высокое качество за счет строгой воспроизводимости (соответствия) химического состава, отсутствию (нулевой) ликвации и мелкозернистой структуры;
- малая зависимость создаваемой технологии от аппаратных средств (проведение синтеза в условиях атмосферы без использования дорогостоящих электровакуумных печей);
- гибкость СВС технологий и возможность получения слитков с различной массой от 50 г до 10 кг (состав и масса слитков задается соотношением и массой исходных компонентов на стадии подготовки смеси и может быть легко скорректирован по требованию заказчика).

Алюминиды никеля. Методом СВС-литья получены Ni_3Al и NiAl . Синтез Ni_3Al применен для получения тонких литых сварочных электродов и будет подробно описан ниже в следующем подразделе. Слитки NiAl марки СВС-Л использованы для получения порошков для нанесения защитных покрытий.

Интересно отметить применение алюминид никеля NiAl в качестве связки в композиционных порошках марки СВС-Л для нанесения защитных покрытий, в частности, для наплавки. В последнем случае используются композиционные порошки составов:



представляющие собой твердые зерна карбидов (боридов) хрома и титана, распределенные в матрице из Ni-Al-(Mn) . Такая матрица имеет температуру плавления, близкую к стальной основе. Поэтому при нанесении покрытий создается расплав, в котором карбидные (боридные) зерна не расплавляются и не успевают раствориться в матрице. Вследствие этого покрытие имеет высокую твердость и износостойкость, превышающую в 2-4 раза износостойкость наплавки из промышленного литого сплава "Сормайт".

Алюминид железа. Литой алюминид железа состава FeAl с содержанием примесей (Fe, O, Si) не более 0,2% по жаростойкости превосходит нержавеющую сталь 9ХН10Т в 45 раз и перспективен для получения жаростойких покрытий на различные поверхности.

Алюминид ниобия. Литой алюминид ниобия Nb_3Al имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние 18,6К и интересен для получения сверхпроводников.

Оксиды на основе Cr_2O_3 . Жидкофазный СВС позволяет получать самые разные многокомпонентные литые оксидные материалы на основе Cr_2O_3 с интересными для практики свойствами.

Оксидные материалы на основе корунда и оксида хрома обладают не только высокими абразивными свойствами, охарактеризованными выше при обсуждении розового корунда, но и уникальной химической стойкостью и жаростойкостью. Система $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ имеет неограниченную взаимную растворимость оксидов. СВС-технология позволяет получать литые оксиды в этой системе с содержанием Cr_2O_3 от 100 до 6% масс. Исследования ИСМАН и московского завода "Салют" показали, что твердые оксидные растворы на основе корунда и оксида хрома являются перспективными для изготовления литейных форм, и их применение позволяет значительно повысить качество лопаток, тем самым увеличить ресурс газотурбинных двигателей.

В системе $Cr_2O_3-La_2O_3$ методом СВС были получены литые образцы с расчетным составом $Cr_2O_3 \cdot La_2O_3$, состоящие из двух фаз: $LaCrO_3$ и твердого раствора La_2O_3 в Cr_2O_3 . Эти образцы показали высокую электропроводность при комнатной и высокой ($1000^{\circ}C$) температурах.

Аналогичные свойства показали литые оксидные материалы составов $4Cr_2O_3 \cdot 6TiO_2$, а также $3Cr_2O_3 \cdot La_2O_3 \cdot 3TiO_2$. Они также обладают высокой электропроводностью и жаростойкостью.

4.5.2. ЛИТЫЕ СВС-ИЗДЕЛИЯ

Реализация процесса СВС-литья в универсальных реакторах СВС или в центробежных машинах позволяет получать литые изделия из материалов на основе тугоплавких соединений в одну технологическую стадию.

Электроды наплавочные Cr_3C_2-Ni . Изготавливаются в универсальном реакторе СВС и по составу представляют собой карбид хрома с никелевой связкой (до 30%). Размеры электродов марки СВС-Л: диаметр 10 ± 5 мм, длина 300 ± 10 мм. Обеспечивают твердость 70 HRA наплавленного слоя, что в 1,5 раза выше по сравнению с наплавками электродами из промышленного сплава "Сормайт" и обеспечивает увеличение износостойкости в 2-5 раз.

Электроды сварочные Ni_3Al . Тонкие, диаметром 1-5 мм, электроды из Ni_3Al необходимы для заварки технологических отверстий и дефектов в лопатках ГТД

из сплава ЖС6У методом аргоно-дуговой сварки. Однако изготовление таких тонких электродов длиной до 150 мм из интерметаллида является сложной технологической задачей. Покажем, как она была решена в ИСМАН с применением центробежной СВС-технологии.

Для синтеза были использованы две химические реакции:

- "горячая": $3\text{NiO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$;

- "холодная": $3\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$.

"Горячая" реакция обеспечивает получение высокотемпературного расплава Ni_3Al , но горение исходной смеси сопровождается интенсивным газообразованием (при нормальном давлении). При разбавлении "горячей" смеси "холодной" газообразование уменьшается и при 30%-м разбавлении практически отсутствует. Но при большом содержании "холодной" смеси расплав получить невозможно. Для обеспечения разделения жидкофазных металлической и оксидной фаз в центробежной установке содержание "холодной" смеси должно составлять 30-50%.

Эксперименты по синтезу электродов проводили на радиальной центробежной СВС-установке. Величина создаваемой перегрузки $n=a/g$ варьировалась от 20 до 45, где a – центробежное ускорение, g – ускорение свободного падения. Все эксперименты проводили при нормальном давлении в среде воздуха. На роторе центробежной установки размещали реакционную форму, и исходную экзотермическую смесь помещали в верхнюю часть формы. Центробежная установка раскручивалась до необходимых оборотов, затем смесь инициировали. Полученный металлический расплав после горения под воздействием гравитации проникал в кварцевые формообразующие элементы с последующей кристаллизацией. Диаметр кварцевых форм варьировали от 5 до 1,5 мм, а высота не изменялась и составляла 150 мм. Изменение перегрузки в экспериментах давала возможность влиять на величину создаваемого гидростатического давления и в результате влиять на глубину заполнения форм расплавом.

Исследования выявили, что для каждого диаметра электрода существует предельная величина перегрузки, ниже которой металлический расплав не затекает в формообразующий канал. Полнота заполнения форм определяется величиной перегрузки, составом исходной смеси и диаметром формообразующих элементов. Всю зону зависимости можно разделить на три области:

(I)–Зона полного заполнения формообразующего элемента. В этой области полученные электроды являются монолитными и не имеют несплошностей.

(II)–Зона частичного заполнения формообразующего элемента. С уменьшением диаметра формы электрода протекание расплава становится затруднительным. В этой области полученные электроды протекают на 50-100 мм и имеют ряд несплошностей.

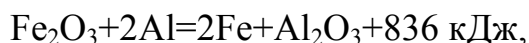
(III)–Зона незаполнения. Дальнейшее уменьшение диаметра формы электрода приводит к невозможности протекания расплава через отверстия в матрице вследствие высоких теплопотерь на стенки формообразующих элементов.

Химический и рентгенофазовый анализы показали, что полученные СВС-электроды являются однофазным материалом Ni_3Al . Для выявления однородности фазового состава по длине электрода рентгенофазовому анализу были подвергнуты различные участки электродов. Анализ выявил полную идентичность рентгенограмм. По всей длине электрод состоял из алюминида никеля Ni_3Al . Другие фазы не обнаружены.

Штампы из Cr-Ti-C-Ni-Mo. Разработана центробежная СВС-технология получения на радиальной центрофуге литых бойков из жаропрочного материала на основе карбидов хрома и титана с никель-молибденовой связкой для высокотемпературной штамповки при 900-1200К. Испытания при 1200К показали, что прочность бойков марки СВС-Л составляет 550 МПа и существенно превышает прочность бойков из стандартного жаропрочного никелевого сплава ЖС6У (359 МПа).

Литые СВС-трубы. Такие трубы изготавливаются на горизонтальных осевых центробежных машинах из высокотемпературных СВС-расплавов. В зависимости от состава шихты и величины перегрузки можно менять степень разделения оксидной и металлической фаз и получать двухслойные, градиентные и керметные трубы.

В Китае организовано промышленное производство двухслойных стальных труб с керамическим покрытием по технологии центробежного СВС-литья. В основе процесса СВС лежит алюминотермитная реакция



продукты которой полностью разделяются в поле центробежных сил, образуя стальную трубу с внутренним корундовым покрытием. Диаметр труб составляет 30 – 100 мм, а длина – до 3-х метров. Керамическое покрытие имеет плотность 3700–3900 кг/м³, твердость $\text{HV}=1200\text{--}1300$ МПа, предел прочности при сдвиге 10-15 МПа, а при сжатии 300-340 МПа. Оно обеспечивает значительное увеличение износостойкости, коррозионной стойкости и термостойкости по сравнению с промышленными стальными трубами, увеличивая срок их службы не менее чем в 10 раз. Такие трубы используются для транспортирования угля, кокса, угольной мелочи, порошкообразных минералов, строительных растворов (мертелей) и расплавленного алюминия.

Если процесс разделения металлической и оксидной фаз в поле центробежных сил не доводить до конца, то получаются градиентные трубы. Это еще один из способов получения ФГМ в технологии СВС.

Если проводить жидкофазный СВС так, чтобы фазоразделение практически не происходило, то получается керметный материал: керамическая матрица из Al_2O_3 с распределенными в ней частицами металлической фазы. Такие добавки в Al_2O_3 улучшают теплопроводность керамики и ее прочность, в том числе и при высоких температурах. Проведенные в ИСМАН исследования свойств керметных труб показали, что, в отличие от однофазных оксидных труб из Al_2O_3 , они обладают не только высокой стойкостью к высоким температурам, кислотам, щелочам, расплавам металлов, но и к термоударам.

СВС-металлургия позволяет получать широкий круг литых керметных материалов, часть из которых приведена в табл. 4.22.

Таблица 4.22

Состав литых СВС-керметов

Номер	Состав литого материала	Доля металла, % масс.
1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti-Ni}$	42
2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti-C-Ni}$	48
3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti-Cr-C-Ni}$	64
4	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti-Cr-C-Fe}$	51
5	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti-Cr-C}$	30
6	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti-C-Fe}$	43

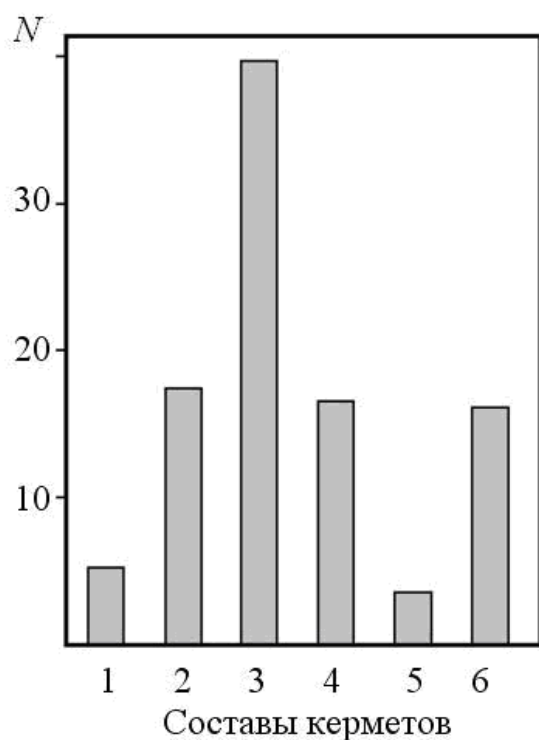


Рис. 4.15. Влияние состава кермета на стойкость к термоударам (указаны номера из табл. 4.22.)

Влияние состава керметного материала на стойкость к термоударам, определяемую количеством циклов N до появления первой трещины при нагреве образца в печи до 1400К и охлаждении в воде с температурой 300К, показано на рис. 4.15.

Набольшей стойкостью обладают керметы с высокой объемной долей металлической фазы, содержащей Cr и Ni. На поверхности образца 3 после 40 циклов не было найдено ни одной трещины, а на поверхности образцов 2, 4, 6 первые трещины появились после 15 циклов.

Из керметного материала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti-C-Fe}$ были изготовлены трубы-металлопроводы литейных машин, которые прошли испытания на разливе силумина и бронзы, а также были испытаны в расплаве чугуна. Результа-

ты испытаний, приведенные в табл. 4.23, показывают перспективность применения литых керметных СВС-труб для решения металлургических задач.

Таблица 4.23

Результаты испытаний литых керметных
металлопроводов из $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti-C-Fe}$ на литейной машине и в плавильной печи

Параметры испытаний	Вид расплава		
	Силумин	Бронза	Чугун
Температура расплава, К	990-1030	1470	1620-1650
Начальный нагрев провода, К	Отсутствует	750-780	Отсутствует
Время выдержки в расплаве, мин	45	45	5
Количество циклов	12	6	1
Вид разрушений после испытаний	не обнаружено	Раковины	не обнаружено

Следует отметить, что двухслойные и градиентные трубы также могут найти применение в металлургической и химической отраслях промышленности.

4.5.3. ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ СВС-НАПЛАВКОЙ

Проведенные в ИСМАН технологические эксперименты показали, что максимальные размеры деталей для наплавки в реакторе СВС-30 не должны превышать по длине 500 мм, по ширине 100 мм, а масса шихты – 5 кг. При этом толщину покрытий в зависимости от наплавляемой площади и загрузки можно варьировать от 2-3 мм до 2-3 см. Исследования показали, что время собственно процесса наплавки составляет 1-20 с, а время необходимой выдержки в реакторе – 1-10 минут. При наплавке массивной детали этот интервал сокращается.

В настоящее время разработана технология СВС-наплавки широкого круга покрытий: Cr-C-Fe, Cr-Ti-C-Fe, Cr-Ti-C-B-Ni-Fe, Cr-Ti-C-Ni-Fe-Mo и др. Как видно из рис. 4.15, наиболее твердыми из них являются третье и четвертое. Их износостойкость существенно превышает износостойкость промышленных наплавов (см. рис. 4.16). Металлографический анализ позволил объяснить этот результат более высокой концентрацией карбидных и боридных фаз, а также их большей микротвердостью.

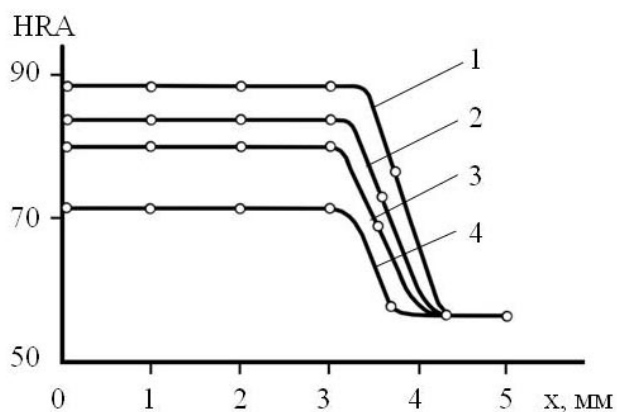


Рис. 4.16. Распределение твердости по толщине литого покрытия.

Исходные смеси: 1 – Cr – Ti – C – B – Ni – Fe, 2 – Cr – Ti – C – Ni – Fe, 3 – Cr – C – Fe

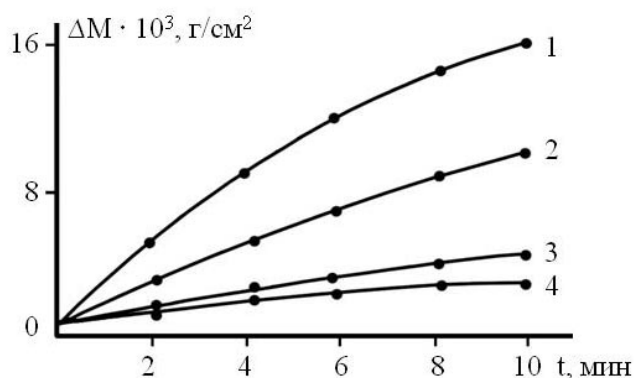


Рис. 4.17. Динамика износа промышленных СВС – наплавов:

1 – ПЛАН – III, 2 – сормайт, 3 – Cr – Ti – C – + 30% Ni – Fe, 4 – Cr – Ti – C – + 15% Ni – Fe

В настоящее время в ИСМАН разработаны варианты СВС-наплавки на лопатки смесителей огнеупорной массы, лемеха, долота, полевые доски почвообрабатывающих машин и др., выпущены технологические регламенты. В течение ряда лет осуществлялись наработки опытных партий деталей с СВС-наплавкой для промышленных испытаний. Промышленные испытания показали повышение ресурса по сравнению с промышленными деталями и наплавками от 2 до 20 раз (см. табл. 4.24).

Таблица 4.24

Результаты промышленных испытаний изделий с наплавленными СВС-покрытиями

Наименование изделия	Состав литого СВС-покрытия	Промышленный аналог	Повышение ресурса, в %
Лопатка смесителя СН-842	Ti-Cr-Ni-Mo	Сталь Г35Л	2000
Долото, КША-25.503	Ti-Cr-C-Fe	Сормайт	200-500
Лемех предплужника	Ti-Cr-C-Fe	Сормайт	270
Полевая доска ПНЧС-502А	Ti-Cr-C-Fe	Сормайт	240-280
Запорный клапан криогенной установки	Ti-Cr-C-Ni	Сталь 40Х	300

Характеристики некоторых СВС – наплавов приведены в табл. 4.25.

Технология СВС-наплавки позволяет получать литые износостойкие покрытия толщиной более 2 мм. Износостойкость СВС-наплавки на основе титанохромового карбида в 4-5 раз больше, чем покрытия из распространенных сплавов типа "Сормайт", "Релит" на основе карбида вольфрама. СВС-наплавки применяются в технологиях получения износостойких деталей – долота и лемеха плугов, лопатки смесителей, зубья экскаваторов, др. В результате взаимодействия высокотемпературного расплава с подложкой образуется промежуточный гради-

ентный слой, состав которого плавно изменяется. Последнее создает высокую прочность сцепления. В качестве примера на рис. 4.18 показаны распределения элементов и твердости по толщине литого СВС-покрытия на основе карбида хрома.

Таблица 4.25

Характеристика покрытий, полученных СВС-наплавкой

Материал покрытия	Содержание неметалла, %		Al, % масс.	Фазовый состав	Микротвердость, МПа
	Общий	Свободный			
Карбид вольфрама	3,8	0,05	0,2	WC-W ₂ C	22540-27440
Карбид ванадия	15,4	0,05	0,7	VC	20580
Карбид молибдена	5,9	0,05	0,4	Mo ₂ C	19600-24500
Борид хрома	30	0,5	0,3	CrB ₂	24500
Борид кобальта	15,5	0,1	-	CoB	11270
Силицид ванадия	15,8	0,2	-	V ₃ Si	19110

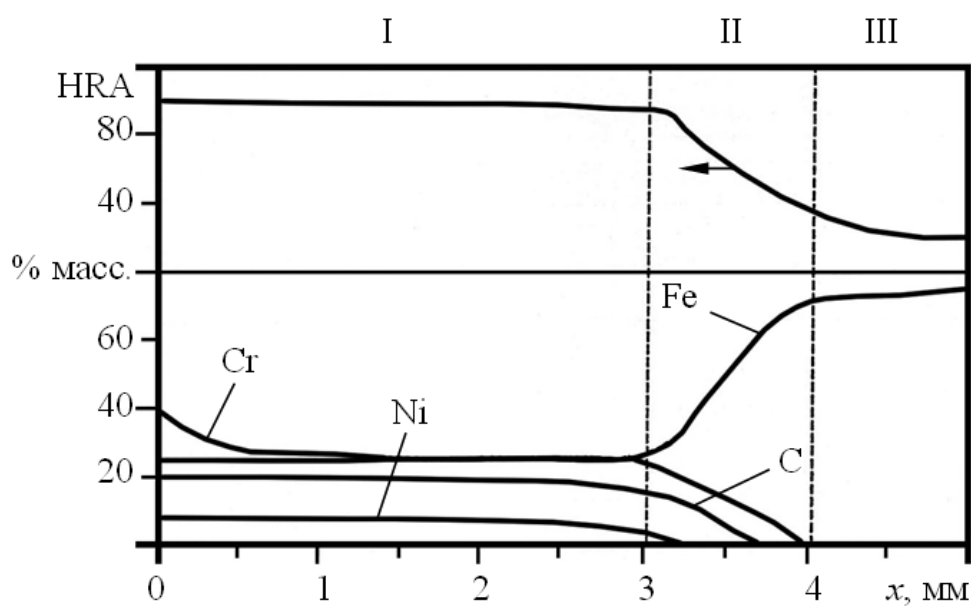
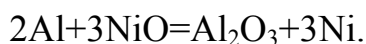
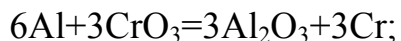
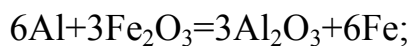


Рис. 4.18. Распределение элементов и твердости в литом СВС – покрытии на основе карбида хрома.

I – покрытие, II – переходный слой, III – подложка из стали.

В Китае разработана технология СВС-центрифугирования для наплавки стальных труб изнутри нержавеющей сталью за счет использования следующих экзотермических реакций:



Состав материала в наплавленном слое, % масс.:

Cr=18-22; Ni=8-12; Al=1,6; C=0,01; Fe-остальное

коррозионная стойкость наплавленной трубы получается выше, чем у труб из нержавеющей стали, а себестоимость – ниже.

4.6. ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВС-ПОКРЫТИЯ

Разработанная в ИСМАН СВС-технология нанесения газотранспортных покрытий (технологический тип ТТ-6) была подробно изложена в п.2.7. Там отмечалось, что покрытия, наносимые в СВС-процессах при протекании сопутствующих газотранспортных реакций, весьма своеобразны. Они состоят из пленки наносимого продукта как при газофазном осаждении (ГО) и широкой переходной диффузионной (градиентной) зоны как при диффузионном насыщении (ДН). Как следствие этого, газотранспортные СВС-покрытия обладают лучшими чертами своих аналогов – они имеют свойства наносимого материала (т.е. могут быть намного более износостойкими или жаростойкими, чем основа) и высокую адгезионную прочность. В подтверждение сказанному был приведен рис. 2.41 с распределением элементов по хромовому газотранспортному СВС-покрытию, который свидетельствовал о наличии и слоя покрытия, и диффузионной зоны.

Наиболее распространены в настоящее время два типа СВС-покрытий: хромборидные и хромкарбидные на стальные детали и нитридтитановые на твердые сплавы (режущие пластины). Для первого типа промышленным аналогом являются ДН, для второго – ГО (ионно-плазменное напыление в установках типа "Булат").

Некоторые параметры и свойства хромсодержащих покрытий приведены в табл. 4.26.

Из таблицы видно некоторое преимущество СВС перед ДН в свойствах покрытий. Еще сильнее это преимущество проявляется, если сравнить технологические показатели, которые были приведены в табл. 2.19.

Аналогичные результаты дает и сравнение свойств и технологии нитридных газотранспортных СВС-покрытий с ГО. Так, например, при ГО длительность технологического цикла в 3 раза больше, а стоимость материала покрытий в 2 раза больше, чем при СВС.

Усредненные характеристики хромосодержащих покрытий на сталях

Наименование характеристики	СВС			ДН		
	Cr	Cr-B	Cr-C	Cr	Cr-B	Cr-C
Фазовый состав	Cr, α -Fe-Cr	(Fe,Cr) ₂ B (Fe,Cr)B	Cr ₇ C ₃ Cr ₂₃ C ₇ ; Fe ₃ C	α -Fe-Cr	(Fe,Cr) ₂ B	Cr ₂₃ C ₇ ; Fe ₃ C
Толщина покрытий при времени процесса 1 час, мкм	150	200	200	50	50	50
Микротвердость, ГПА	6-8	~24	~16	4-6	14-16	12-14
Стойкость к окис- лению, г/мм ² воздух, 800 ⁰ С, 100 час	5	140	-	30	-	-
Износ, отн.ед.	1	0,33	0,25	1,5	0,67	-

Глава 5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ СВС

Попытки промышленного использования СВС–продуктов начались давно, сразу после запуска первой пилотной установки в Черноголовке. Вначале не все шло гладко, в частности, из–за того, что необычная структура СВС–порошков создавала трудности в их применении.

Первый успех был достигнут в 1973 году, когда были обнаружены необычные абразивные свойства карбида титана, полученного методом СВС. Создание абразивных паст на основе TiC марки СВС стало крупной промышленной разработкой, осуществленной в результате научно–производственной кооперации. В ней участвовали организации и предприятия Черноголовки (создание технологии TiC), Киева (создание классифицированных порошков TiC и паст), Закарпатья (производство порошков Ti для СВС), Баку (производство TiC), Полтавы (производство классифицированных порошков TiC и паст). В течение короткого времени было организовано производство полировальных порошков и паст в промышленном масштабе. Эти абразивы применялись почти на 1500 различных предприятий СССР, их использование дало значительный экономический эффект и стало первой демонстрацией большого практического значения метода СВС.

В дальнейшем развитие пошло по нескольким направлениям. СВС–продукты нашли применение в машиностроении, металлургии, химической промышленности, космической технике, электронике и даже в медицине. Все это оказало сильное влияние на дальнейшее развитие метода.

Естественно, что при этом возникали новые сложные задачи, связанные с коммерциализацией СВС, разработкой новых производственных линий и новых продуктов, имеющих высокий спрос на рынке. Организация производства и поиски рынков сбыта оказались значительно более сложными проблемами, чем проведение научно–исследовательских работ. Поэтому развитие СВС в этом направлении происходит медленно.

Первое промышленное производство СВС–продуктов было организовано в Армении в 1979 году на Кироваканском заводе высокотемпературных нагревателей по научно–технологическим разработкам ИСМАН и Института химической физики Академии наук Армении. На этом заводе производство дисилицида молибдена в индукционных печах было заменено на СВС–процесс, что привело к значительному экономическому эффекту: уменьшению производственных площадей, росту производительности труда, повышению качества продукции. Все это еще раз показало выгодность применения метода на производстве.

В начале 80-х годов научно-техническая разработка технологии СВС в СССР получила государственную организационную и финансовую поддержку. Были созданы Научный совет "Теория и практика СВС-процессов", Межотраслевой научно-технический комплекс (МНТК) "Термосинтез" с головной организацией – Институтом структурной макрокинетики АН СССР (ИСМАН) в Черноголовке. Задачей МНТК "Термосинтез" было развитие и внедрение СВС-технологии. Была принята государственная программа развития СВС-производств. В это время были установлены хорошие контакты исследователей и разработчиков технологии СВС с промышленностью, организован целый ряд СВС-производств: азотированных ферросплавов (Томск, Ижевск), керамических изоляторов из нитрида бора (Самара), ферритовых порошков (Армения), огнеупоров (Казахстан) и других.

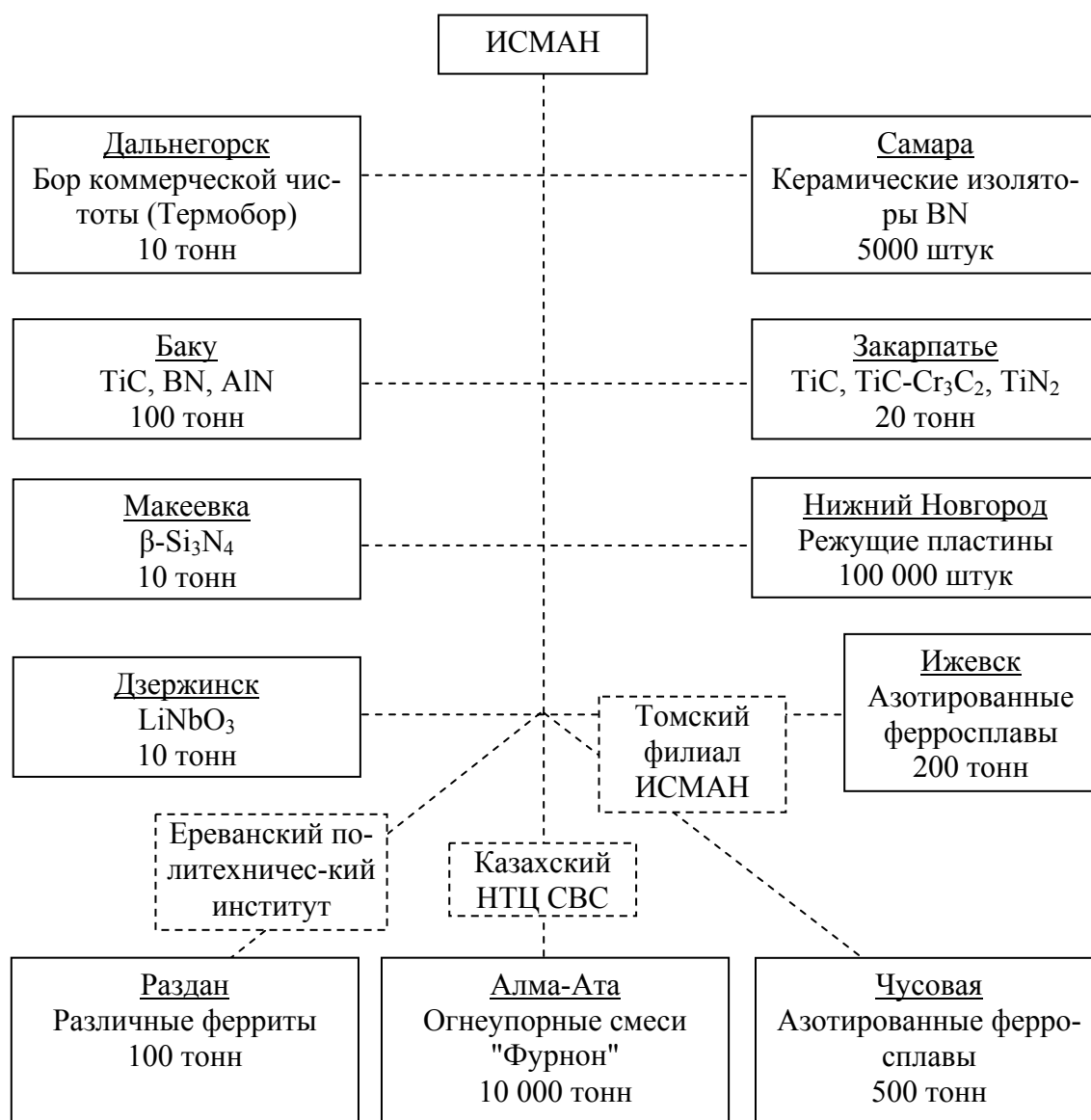


Рис. 5.1. Промышленное применение СВС в Советском Союзе

На рис. 5.1 приведен перечень таких производств с указанием созданных мощностей в тоннах в год. В 1992 году объем промышленного производства СВС–материалов достиг 2000 тонн, что для этого класса продукции немало.

Но в это время Советский Союз распался, финансирование деятельности МНТК прекратилось, промышленные предприятия попали в тяжелое положение, выпуск современной техники, особенно оборонного назначения, резко упал, спрос на передовую техническую продукцию тоже упал. Все это нанесло большой удар по научно–техническому прогрессу.

Но и в этих тяжелых условиях большинство СВС–производств сохранилось. В настоящее время в странах бывшего Советского Союза (Россия, Украина, Армения, Казахстан и др.) действует свыше 15 СВС–производств. Головная организация по развитию СВС–технологии – ИСМАН в Черноголовке и научно–технические центры СВС в России: Москве (МИСИС), Самаре (СамГТУ), Томске (ТНЦ СО РАН), Барнауле (АлтГТУ) выжили и постепенно стали налаживать новые связи.

Наиболее значительный результат нового времени – создание завода по производству СВС–порошков в Испании по разработкам ИСМАН. Этому событию предшествовала длительная работа, целью которой было доказать, что СВС–технология может успешно работать не только в России, но и в западных условиях (другие сырье, оборудование, зарплата, дисциплина труда и пр.). Успех этой работы и привел к созданию завода и новой фирмы "SHS Ceramics", учредителями которой являются ИСМАН и Испанская компания ENUSA. Завод на сегодня по техническому оснащению не имеет себе равных среди других СВС–производств. Он малочислен по персоналу, все операции автоматизированы, загрузку и разгрузку реакторов проводит центральный робот. Сейчас линии запущены, и начался трудный и длительный процесс "притирки" к рынку.

Успешно реализуется масштабная программа сотрудничества ИСМАН с московским заводом авиационного моторостроения "Салют", направленная на эффективное использование СВС–процессов в двигателестроении: СВС–порошки для нанесения износостойких и жаростойких покрытий на лопатки турбин, керамические стержни для литейной технологии лопаток, тигли для плавки жаропрочных сплавов, штампы для изотермической штамповки, СВС–переплав бракованных и отработанных лопаток, СВС–сварка деталей и др.

В ИСМАН разрабатываются проекты создания новых СВС–производств. Во–первых, это создание завода по производству высокодисперсных порошков карбида вольфрама марки СВС. Получение СВС–продукта будет организовано в Черноголовке, а его переработка в порошки – в Нальчике. Во–вторых, это создание производства режущих пластин из безвольфрамовых твердых сплавов марки

СТИМ в Ростове, где добились больших успехов в переработке твердых сплавов. В проработке находятся и другие проекты.

Высоко оценивается перспективность и эффективность СВС–технологии и за рубежом, где уже существует ряд СВС–производств. В Японии организовано промышленное производство методом СВС никелида титана (материала с памятью формы) и проволоки на его основе, порошков $TiAl$ и AlN , автомобильных клапанов из $TiAl$, композиционных материалов $SiC-C$. В США создано опытное производство высококачественных композиционных порошков $TiB_2-Al_2O_3$ производительностью 400 тонн в год. В Китае методом СВС производятся порошки TiB_2 (10–30 тонн в год), $ZrNi$ (1 т/год), лигатура AlN (35 т/год). Наиболее крупным достижением в Китае в области СВС является создание многотоннажного производства двухслойных стальных труб с износостойким корундовым покрытием для перекачки абразивных и агрессивных сред. При этом использован принцип центробежного СВС–литья, разработанный в ИСМАН, и созданная в Японии СВС–технология изготовления больших труб. В производственную деятельность вовлечены 10 заводов с общим объемом производства свыше 10000 тонн труб в год.

Необходимо отметить, что за рубежом признается пионерская и лидирующая роль России в развитии и освоении технологии СВС.

Рассмотрим более подробно промышленное применение конкретных материалов и технологий СВС.

5.1. АБРАЗИВНЫЕ ПАСТЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА TiC

Как уже отмечалось в начале настоящего раздела, первой крупной промышленной разработкой в области СВС стало создание абразивных паст на основе карбида титана, полученного методом СВС. В пастах используются агломератные СВС–порошки TiC , которые состоят из отдельных, скрепленных между собой зерен. Как оказалось, это придает своеобразие свойствам абразивных паст. Они обладают уникальной способностью в одной операции осуществлять и шлифование, и полирование поверхности обрабатываемого металла благодаря необычному эффекту саморазрушения агломератных зерен в ходе обработки. На рис. 5.2 приведена диаграмма, иллюстрирующая этот эффект: первоначально крупные, но достаточно прочные зерна осуществляют "грубую работу" – шлифование поверхности, затем в ходе работы агломератные зерна постепенно разваливаются на мелкие, монокристалльные, которые начинают осуществлять "тонкую работу" – полирование поверхности (финишную доводку).

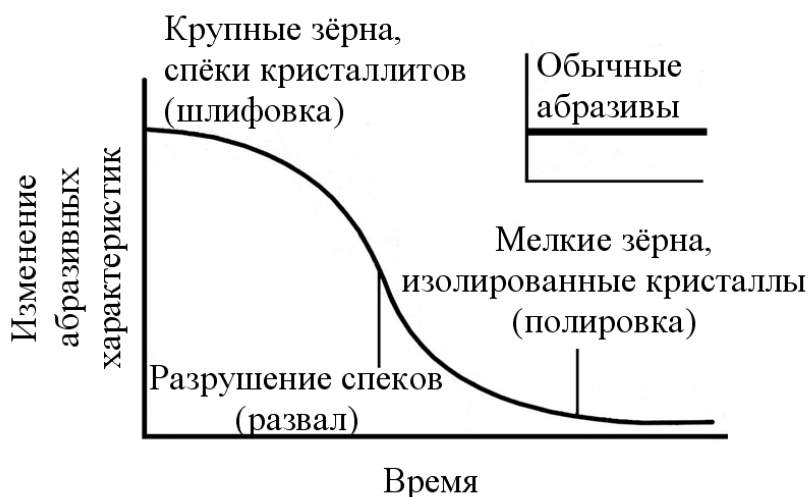


Рис. 5.2. Абразивные характеристики агломератных порошков карбида титана, полученных методом СВС

Обычные абразивы (оксиды хрома и алюминия) такими свойствами не обладают. Мало того, тот же карбид титана, но полученный другими методами (печным и плазмохимическим), оказался малоэффективным при использовании в абразивных пастах.

В Советском Союзе на основе агломератных порошков карбида титана марки СВС были созданы высокоэффективные пасты марки КТ. Многолетний опыт производства этих паст, которые использовались более чем на 3000 заводах, выявил их высокую техническую и экономическую эффективность при замене промышленных паст на основе электрокорунда, карборунда, оксида хрома и даже алмазов. Их использование для обработки поверхностей черных и цветных металлов и сплавов привело (по сравнению с традиционными пастами) к увеличению производительности труда в 1,5–2 раза, увеличению на 1–2 класса чистоты обрабатываемой поверхности и увеличению в 1,5–2 раза срока службы обработанных деталей. Экономический эффект от использования в промышленности в 1975–85 годах оказался огромным – 20–30 млн. руб. в год в ценах того времени, что продемонстрировало большие практические возможности СВС как прогрессивной технологии.

Паста марки КТ – композиция из классифицированных по зернистости порошков карбида титана, связующих и поверхностно-активных веществ. В качестве связующих и поверхностно-активных веществ используются натуральные и синтетические жирные кислоты и их производные (мыла, воски, спирты), различные углеводороды, гликоли и их производные, полимеры и др.

Состав пасты и соотношение компонентов зависят от конкретных условий ее применения. Пасты выпускаются на жировой и водорастворимой основе в мазе-

образном (расфасованные в тубы) и твердом (в виде карандашей) состояниях. Паста КТ по содержанию порошка карбида титана выпускается нормальной (Н) и повышенной (П) концентрации. В зависимости от зернистости пасты содержание порошка колеблется в широких пределах и составляет 10–70 масс. % (табл. 5.1). Пример условного обозначения КТ зернистостью 10/7, нормальной концентрации: КТ 10/7 НОМ ТУ 06283–76.

Таблица 5.1

Содержание порошка TiC в пасте КТ

Зернистость пасты	Концентрация порошка карбида титана, %	
	Н	П
Ситовые порошки		
160/125	60	70
125/100	60	70
100/80	50	60
80/63	50	60
63/50	40	50
50/40	40	50
Микropорошки		
60/40	40	50
40/28	30	40
28/20	30	40
20/14	25	35
14/10	25	35
10/7	20	30
7/5	20	30
5/3	15	25
3/2	15	25
2/1	10	20
1/0	10	20

Применение паст КТ вместо алмазoабразивных паст и порошков при обработке цветных металлов позволяет в 1,5–2 раза увеличить производительность труда, повысить на 1–2 класса чистоту поверхности и в 1,5 раза увеличить стойкость деталей, а также снизить степень шаржирования абразива в обрабатываемую поверхность.

При обработке черных металлов паста КТ по производительности (съему) не уступает алмазным и эльборовым пастам.

В табл. 5.2. приводятся результаты шлифовки эталонных образцов из бронзы Бр.ОСН 10–2–3, ГОСТ 614–73 на установке УАС–2М пастами КТ. Режим обработки: 0,05 МПа, время шлифования – 15 мин.

Результаты шлифования бронзы пастой

Зернистость пасты	Концентрация порошка карбида титана, масс. %	Шероховатость поверхности, мкм	Съем, мкм
160/125	70	—	200
125/100	70	—	170
100/80	60	—	140
80/63	60	—	110
63/50	50	—	80
50/40	50	—	60
60/40	50	0,25	47
40/28	40	0,20	40
28/20	40	0,16	32
20/14	35	0,125	25
14/10	35	0,1	20
10/7	30	0,08	15
7/5	30	0,063	12
5/3	25	0,05	9
3/2	25	0,04	7
2/1	20	0,032	5
1/0	20	0,025	3
Примечание. Пасты зернистостей 50/40 и выше на шероховатость поверхности доводимых образцов не регламентируются.			

Наиболее эффективно применение пасты КТ на доводке и полировании деталей авиационной техники, прецизионных подшипников, запорно–тормозной аппаратуры и узлов пневмоприводов (краны, вентили, гидроциклоны), топливной аппаратуры (плунжерные пары, клапаны), инструментальной оснастки.

При притирке (доводке) деталей на притир наносится небольшое количество пасты (100–200 мг). В качестве материала притира можно использовать чугун марки СЧ 18–36, медь, латунь, стекло марки ЛН–5, дерево (береза, дуб, бук), винипласт, фетр, текстиль и др. Нагрузка не должна превышать 0,075 МПа, продолжительность притирки (доводки) равна 5–6 мин, так как по истечении этого времени зерна измельчаются и производительность притира резко снижается; скорость вращения притира (механическая обработка) должна составлять 5–10 м/мин. После притирки необходимо произвести тщательную очистку деталей от шаржированного абразива и шлама. В качестве разбавителей пасты на жировой основе рекомендуется использовать машинное и авиационное масло, керосин, бензин, на водорастворимой основе – спирт, воду.

Очистку обработанных деталей, работающих в узлах трения (плунжерные пары), проводят в таком порядке: протираание ветошью с последующей промыв-

кой в бензине (жировая основа пасты) или в воде (водосмываемая основа пасты) мягкой щеткой и окончательная промывка с помощью ультразвука в 1%-ном растворе кальцинированной соды. Для окончательной промывки используется ультразвуковой низкочастотный диспергатор типа УЗДН–1. Очистку производят с использованием экспоненциального излучения при акустической мощности 75 Вт/см² и резонансной частоте 22 кГц в течение 3 мин.

Производственные испытания и внедрение паст были проведены на предприятиях авиастроительной, автомобильной, судостроительной, пищевой и др. отраслях промышленности.

Рекомендуемые режимы обработки конкретных материалов в производственных условиях приведены в рекламном проспекте "Абразивная паста КТ на основе СВС карбида титана", изданном ОИХФ АН СССР в Черноголовке в 1978 году.

С 1976 по 1990 годы пасты КТ серийно выпускались Полтавской фабрикой "Химпластмассы", а алмазные пасты с частичным наполнением СВС–карбидом титана – на Полтавском заводе искусственных алмазов. На текущий период выпускаются опытные партии паст КТ в ИСМАН и ОКТБ Института проблем материаловедения Академии наук Украины.

5.2. АБРАЗИВНЫЙ ПОРОШОК TiC МАРКИ СВС–ФГ

В Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) разработана технология СВС с фильтрацией газа (технология СВС–ФГ) для получения высокопористого карбида титана марки СВС–ФГ (см. п. 2.2.4 и 4.1.). После размола высокопористого спека в микропорошок широкой фракции 63/0 получается своеобразный абразивный материал, состоящий из агломератных пористых зерен порошка TiC. Этот недорогой микропорошок заменил на Самарском подшипниковом заводе СПЗ–4 на операциях доводки шаров подшипников два более дорогих печных микропорошка TiC узких фракций 14/10 (предварительная доводка) и 3/1 (окончательная доводка). Такая замена стала возможной благодаря обсужденной выше особенности агломератных зерен СВС–порошка карбида титана – их саморазрушению в процессе доводки.

Гранулометрический состав микропорошков М63/0 СВС–ФГ и М14/10 украинского производства представлен в табл. 5.3.

Как видно, содержание наиболее работоспособной фракции (14–10 мкм) у микропорошка М63/0 в 2 раза меньше, чем у М14/10. Естественно, это дало несколько меньшую производительность (4–5 мкм/час) на операции предваритель-

ной доводки против микропорошка М14/10(5–7 мкм/час). Качество обработки шаров не претерпело изменений и осталось на уровне $R_a = 0,065\text{--}0,03$ мкм при отсутствии термических дефектов. Но в целом, применение СВС–микропорошка карбида титана оказалось экономически выгодным за счет исключения из производства наиболее дорогого печного микропорошка М3/1.

Таблица 5.3

Гранулометрический состав микропорошков карбида титана

Марка порошка	СВС–ФГ, КТ М63/0			КТ М14/10, ТУ 88 УССР 147012–77			
Диапазон зернистости, мкм	50–28	28–10	10–5	28–20	20–14	14–10	10–5
Массовое содержание, %	11	30	59	≤ 2	≤ 8	≥ 60	35

В настоящее время в СамГТУ на опытной базе Инженерного центра СВС ежегодно нарабатываются партии по 200 кг микропорошка карбида титана марки СВС–ФГ и поставляются на СПЗ–4 по ТУ 3889–001–02068396–95.

5.3. ПОРОШКИ НИТРИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

СВС–технология получения порошков Si_3N_4 и AlN из элементов разработана в ИСМАН. По чистоте и характеристикам дисперсности они не уступают лучшим печным аналогам, как это было показано в табл. 4.1 и 4.2.

Промышленное применение СВС–порошков Si_3N_4 и AlN было описано в п. 4.1. В ИСМАН существует опытное производство этих порошков с объемом до 1 т/год каждого порошка. Себестоимость СВС–порошка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в несколько раз меньше, чем на мировом рынке. Промышленное СВС–производство тонковолокнистого порошка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ налажено на новом заводе фирмы "SHS Ceramicas" в Испании. В Японии крупный СВС–порошок AlN производится и используется как наполнитель в полимерной упаковке.

5.4. БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОШКИ

В ИСМАН разработана СВС–технология с восстановительной стадией получения таких борсодержащих порошков как BN , TiB_2 , B_4C , B_{13}C_2 , $\text{TiB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C--Al}_2\text{O}_3$ и других с использованием в качестве исходных реагентов оксидов соответствующих элементов и магния или алюминия в качестве металла–восстановителя. Магниетермическая технология СВС–М была подробно описана в п. 2.2.3, а в табл. 4.3. были представлены характеристики магниетермического порошка BN . Технические характеристики борсодержащих порошков марки СВС не уступают лучшим печным аналогам, а по большинству показателей превышают их. При этом себестоимость СВС–порошков в 1,2–3,0 ниже, чем у аналогов.

СВС–технологии производства порошков BN , TiB_2 , B_4C и B_{13}C_2 были внедрены на предприятиях России, а на опытном производстве ИСМАН выполняются заказы по поставкам порошка BN высокой чистоты. СВС–производство порошка BN внедрено также на заводе фирмы "SHS Ceramics" в Испании.

В Приморском производственном объединении "Бор", г. Дальнегорск Приморского края, совместно с ИСМАН была осуществлена разработка и внедрение магниетермического СВС–процесса в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Mg}$ для синтеза борсодержащего продукта "термобора". Этот продукт представляет собой смесь элементарного бора с боридами магния, и его состав (бор общий не менее 80,0; магний общий не более 14,0% масс.) условно можно представить формулой MgB_{14} . Во многих процессах "термобор" успешно заменяет более дорогостоящие и дефицитные элементарный бор или полиборид магния, например, в производстве керамических втулок–изоляторов на основе BN методом СВС–газостатирования (см. п. 2.3.3.). Отметим, что в ИСМАН разработана технология очистки полиборида от магния, позволяющая получать аморфный порошок бора чистотой от 97,8 до 98,4% масс. по бору и содержанием магния 0,05–1,00%.

В Уральском научно–исследовательском химическом институте с опытным заводом (УНИХИМ с ОПЗ), г. Екатеринбург, борный ангидрид B_2O_3 также использован в качестве сырья для синтеза бора и борсодержащих соединений по технологии СВС–М. Отработана и внедрена технология производительностью 2–5 тонн/год для порошков: TiB_2 , ZrB_2 , $(\text{TiCr})\text{B}_2$, BN , B_4C и B (аморфный и кристаллический). Содержание основного вещества в борсодержащих соединениях составляет 93–98% масс, а содержание бора в боре аморфном – 85–94% при дисперсности порошка 0,005–0,01 мм, а в боре кристаллическом – 90–99% при дисперсности порошка менее 0,1 мм и в кусках менее 30 мм. Технология СВС–М обеспечивает уменьшение потребления электроэнергии в 10 раз по сравнению с промышленными печными технологиями, а также более высокую чистоту продуктов.

Борсодержащие СВС–материалы предназначены для использования в качестве биозащиты в ядерной технике, абразивных порошков и паст, жаропрочных керамических изделий, твердых смазок и присадок к маслам (гексагональный BN обладает прекрасными антифрикционными свойствами).

В Китае организовано СВС–производство порошка TiB_2 мощностью 10–30 тонн в год для спекания электропроводных испарительных тиглей и других изделий. До этого в Китае не было производства товарного порошка TiB_2 . В США создано производство высококачественных композитных порошков $TiB_2-Al_2O_3$ по технологии СВС с алюминотермическим восстановлением. Мощность производства – 400 тонн/год. СВС–порошки дешевле, легче уплотняются и дают более качественный спеченный продукт, чем порошки $TiB_2-Al_2O_3$, полученные традиционным карботермическим методом.

5.5. ПОРОШКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Сегнетоэлектрики являются сложнооксидными материалами и широко применяются в приборостроении и электротехнике в виде различных изделий на базе монокристаллов (оптические модуляторы, фильтры поверхностно–акустических волн, электромеханические преобразователи, резонаторы и т.п.). Монокристаллы выращиваются из порошков сегнетоэлектриков. Методом СВС получен практически весь ряд ниобатов и танталатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также титанаты и цирконаты бария и стронция (см. п.2.2.6.2). СВС–продукты показали себя в качестве высококачественной шихты для выращивания монокристаллов.

Разработанная в ИСМАН СВС–технология получения ниобата и танталата лития ($LiNbO_3$ и $LiTaO_3$) была внедрена в производственном объединении "Синтез", г. Дзержинск Нижегородской области, и на Соликамском титано–магниевом комбинате, Пермская область. СВС–технология оказалась очень простой с технической точки зрения, обеспечила возможность проведения синтеза на воздухе в поддоне без использования каких–либо затрат электроэнергии на нагрев исходных материалов, показала себя безопасной и экологически чистой, высокопроизводительной и экономически эффективной. В табл. 5.4 приведены для сравнения показатели СВС–технологии и печной технологии получения ниобата лития. СВС–технология обеспечивает высокую производительность, сокращение числа технологических операций в 2,5 раза, длительности синтеза в десять раз, энергозатрат в тысячу с лишним раз и т.д. Содержание оксида ниобия в СВС–продукте

составляет 89–92% масс., а примесей Fe, Si, Mn – не более 0,001% каждого, насыпная плотность порошка LiNbO_3 составляет около 3000 кг/м³.

Таблица 5.4

Сравнение показателей технологии СВС и печной технологии получения LiNbO_3

Наименование показателя производства	СВС	Печной
Сырьевые компоненты	$\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Nb} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$
Относительная плотность продукта	50–80%	20–40%
Число технологических операций	5 шт.	12 шт.
Скорость горения	0,2–0,4 мм/с	–
Длительность технологического цикла	5 ч (включая охлаждение)	52 ч
Выход массы продукции к массе введенного сырья	0,91 отн. ед.	0,51 отн. ед.
Температура синтеза	1200–1260 ⁰ С	1000–1050 ⁰ С
Длительность воздействия температуры 1000 ⁰ С и выше при синтезе продукта	0,5 ч	24,0 ч
Производительность	1,0 кг/час	0,04 кг/час
Расход электроэнергии	0,017 кВт·ч/кг	80 кВт·ч/кг
Трудозатраты	1 отн.ед.	3 отн.ед.

5.6. ПОРОШКИ ФЕРРИТОВ

Ферриты представляют собой сложные оксиды – химические соединения оксида железа с оксидами других металлов, например, стронциевый феррит – гексаферрит стронция $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Благодаря уникальному сочетанию магнитных, электрических, диэлектрических и других свойств ферриты находят широчайшее применение, прежде всего в электронике, радиотехнике и вычислительной технике. Основным промышленным методом производства ферритов является длительный и энергоемкий печной синтез. В ИСМАН разработана высокоэффективная СВС–технология ферритовых материалов, которая позволяет получать ферриты, свойства которых соответствуют мировому уровню. Эта технология, изложенная в п. 2.2.6.3, обладает целым рядом несомненных преимуществ, показанных в табл. 5.5, позволяет снизить себестоимость ферритовых изделий на основе СВС–порошков в 1,1–1,5 раза при одновременном снижении разброса электрофизических параметров изделий в 2–5 раз.

В настоящее время методом СВС получены практически все известные ферриты: никель–цинковые, марганцевые, иттриевые, кобальтовые, бариевые, стронциевые, магниевые, свинцовые и т.п. В табл. 5.6 и 5.7 представлены свойства магнитомягких и магнитотвердых СВС–ферритов.

Таблица 5.5

Сравнение показателей СВС–технологии и технологии
печного синтеза ферритовых порошков

Показатель	Технология СВС	Печная технология
Температура синтеза, °С	до 1800	1000–1400
Производительность, усл. ед.	20–800	1
Затраты электроэнергии, кВт·час/кг	0,01	20–50
Время основной технологической операции, час	0,05–1,0	6–20
Стоимость сырья, усл. ед.	0,8–1,2	1
Затраты на производство (без стоимости сырья), усл. ед.	1	50–300
Производственные площади, усл. ед.	1	10–30
Себестоимость продукции, усл. ед.	1	1,5–3,0
Разброс электрофизических параметров, %	до 10	до 20

Таблица 5.6

Свойства магнитомягких СВС–ферритов

Характеристика	100ММ	600НН	1000НТИ	600НМ	2500НМ
Начальная магнитная проницаемость, мГн/м	100	600	1000	600	2500
Максимальная магнитная проницаемость, мГн/м	280	1600	–	2000	4800
Коэрцитивная сила, А/м	28,0	32,0	16,0	1,0	16,0
Температура Кюри, К	673	383	413	473	473
Удельное сопротивление, Ом·см	10^7	10^6	10^5	10^3	10^2
Остаточная индукция, Т _л	0,15	0,14	0,14	0,10	0,10

Таблица 5.7

Свойства магнитотвердых СВС–ферритов

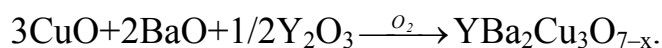
Характеристика	BaO– nFe ₂ O ₃	6БИ260	7БИ215	7БИ300	24СА190
Магнитная индукция, Т _л	0,19–0,39	0,19	0,2	0,2	0,37
Коэрцитивная сила по индукции, кА/м	120–200	125	130	135	185
Коэрцитивная сила по намагниченности, кА/м	160–300	240	215	300	190
Магнитная энергия, кДж/м ³	6–28	6	7	7	24
Удельное сопротивление, Ом·см	10^3 – 10^7	10^5	10^7	10^7	10^3
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,5–5	4,5–5	4,5–5	4,5–5	4,5–5
Температура Кюри, К	723	723	723	723	733

Промышленное СВС–производство никель–цинковых и марганец–цинковых ферритов было организовано на заводе "Шушан", г. Раздан, Армения, с годовым выпуском 100 тонн и на Кузнецком заводе ферритов и приборов, Пензенская область, Россия, с годовым выпуском 1000 тонн.

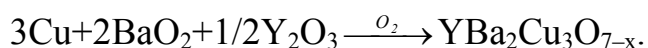
5.7. ПОРОШКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Работы по получению высокотемпературных (оксидных) сверхпроводников методом СВС были начаты в ИСМАН сразу же, как стало известно в 1986 году о замечательном открытии высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Достаточно быстро была разработана технология СВС керамических сверхпроводников, изложенная в п. 2.2.6.3, которая позволила синтезировать в волне горения практически все известные сверхпроводники на основе иттрия и других редкоземельных металлов, а также висмута и таллия.

Наибольший интерес вызвал сверхпроводник на основе иттрия состава $Y_{123}=YBa_2Cu_3O_{7-x}$, который был впервые синтезирован за рубежом по печной реакции



Для получения Y_{123} методом СВС в ИСМАН была найдена реакция



СВС–продукт представляет собой высокопористый спек с относительной плотностью 40–60% и размерами кристаллитов 3–7 мкм. Порошки, полученные переработкой спека, обладают высокой чистотой и хорошими технологическими свойствами. В табл. 5.8. приведены сведения об СВС–порошках двух марок SHS–J1 и SHS–J2, а также печных порошках различных фирм США. Как видно из таблицы, качество СВС–порошков находится на высоком уровне. По мнению специалистов, Y_{123} марки SHS–J2 является одним из лучших в мире. Он используется для изготовления мишеней для магнетронного распыления и экранов. Пленки, полученные из этого продукта, обладают критическими плотностями тока, соответствующими типичным значениям для данного сверхпроводника $10^6 A/cm^2$ (толщина 1 мкм).

В ИСМАН создана СВС–технология порошков J1 и J2, обладающая рекордной производительностью (превосходящей реальные на сегодняшний день потребности в продукте) и наименьшей себестоимостью порошка. Эта технология реализуется на двух установках: лабораторной с производительностью 1 тонна в год и опытной с производительностью 10т/год.

Таблица 5.8

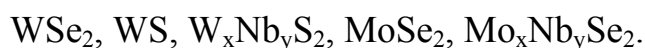
Характеристики порошков Y_{123}

Образец	Содержание кислорода ат.ед. (7–х) (йодометрич. определение)	Критическая температура, T_c , К	Содержание орто–фазы Y_{123} , %	Основные примеси	Средний размер частиц, мкм
SC5–S	6,92	93,5	98	CuO	40,0
SC5–P	6,87	93,5	~99	CuO	8,2
SC5–6,5	6,88	90,5	97	BaCuO ₂	6,8
SC5–7	6,85	92,5	~99	CuO	5,7
CPS A–1203	6,85	92,0	~99	BaCuO ₂	3,0
SSC 03–0065	6,89	92,0	~99	–	6,5
SHS–J1	6,90	92,0	97	CuO	9,0
SHS–J2	6,92	93,5	~99	–	8,0

5.8. ПОРОШКИ ТВЕРДЫХ СМАЗОК

В ИСМАН разработана технология получения порошков СВС–халькогенидов, т.е. химических соединений с серой и селеном таких металлов как Mo, W, Nb. Они обладают очень низким коэффициентом сухого трения и используются в качестве твердых смазок в узлах сухого трения таких механизмов как подшипники, электрошетки, электроконтакты, а также в качестве антифрикционных присадок к маслам и смазочно–охлаждающим жидкостям.

Химические формулы СВС–халькогенидов:



Их химический состав, % масс.:

основное вещество=99,0–99,8; неметалл свободный<0,5–0,7; металл свободный<0,5.

Размер частиц: 0,04–0,07 мм.

Эксплуатационные свойства твердых СВС–смазок представлены в табл. 5.9.

СВС–технология получения халькогенидов более производительная и экологически безопасная ввиду замкнутого объема реактора СВС, что исключает выделение токсичных газов (селеноводорода и сероводорода). Технология была освоена в 80–х годах на опытном заводе ИСМАН с общим объемом производства халькогенидов до 5 т/год.

СВС–халькогениды чище печных и природных, и по антифрикционным свойствам не уступают им.

Таблица 5.9

Свойства СВС–халькогенидов

Наименование	WSe ₂	WS ₂	MoSe ₂	MoS ₂	W _x Nb _y S ₂
Плотность, г/см ³	9,0	7,63	6,9	4,8	6,3
Коэффициент трения на воздухе	0,05–0,07	0,17	0,05	0,18	0,2
Интенсивность износа на воздухе, мкм/км	–	4,4	9,0	0,2	5
Удельное электросопротивление, Ом·м	1,14	0,004	$3,44 \cdot 10^{-6}$	8,5	$0,4 \cdot 10^{-6}$
Прочность при сжатии, МПа	2,2	2,06	–	2,2	–
Прочность при разрыве, МПа	88	–	–	1,27	–

5.9. ПОРОШКИ ГИДРИДОВ

В п. 2.2.2.4 была описана разработанная в Институте химической физики АН Армении СВС–технология получения порошков гидридов титана, тантала и циркония (TiH₂, TaH₂, ZrH₂). К настоящему времени методом СВС синтезировано более 100 различных бинарных и сложных гидридов. Процесс синтеза безопасен, так как протекает при низких давлениях водорода и построен на непрерывном поглощении водорода. При этом практически исключается повышение давления водорода. Температуры горения металлов и сплавов в водороде сравнительно невысокие: 200–1500⁰С. В качестве исходной шихты можно использовать металл в виде крупнодисперсных порошков, губки и стружки. По сравнению с печной технологией достигнуто более высокое содержание водорода в гидридах (возможно получение сверхстехиометрических соединений). Получены гидриды устойчивого стехиометрического состава без дополнительных трудоемких операций, таких как

очистка водорода, длительный вакуумный отжиг исходных металлов при высоких температурах.

СВС–гидриды предназначены для использования в качестве конденсированных носителей водорода, эффективных аккумуляторов водорода и в перспективе – как компонентов экологически чистого водородного топлива. Они представляют также значительный интерес как биозащита в ядерной энергетике, могут быть использованы в порошковой металлургии, при сварке и пайке металлов, в ламповой промышленности и в качестве катализаторов различных химических процессов.

По разработанным технологиям АрмИХФ в условиях опытного участка и завода изготовлено более 20 тонн гидридов титана и циркония.

5.10. АЗОТИРОВАННЫЕ ФЕРРОСПЛАВЫ (СЛИТКИ, ПОРОШКИ)

В настоящее время азотирование широко применяется при выплавке быстрорежущих, хладостойких, нержавеющих и других марок сталей. Азотное легирование не только повышает характеристики металла, но и позволяет существенно сократить расход таких дефицитных материалов как вольфрам, никель, молибден и другие. Вместе с тем, введение азота в сталь представляет на современном этапе сложную техническую задачу. Существующая технология легирования стали азотом отличается низким усвоением азота сталью, большим расходом электроэнергии при получении лигатур, применением сложного оборудования и длительностью процесса. При этом не гарантируется получение металла, удовлетворяющего существующим требованиям. Особую сложность вызывает выплавка сталей с узкими концентрационными пределами по азоту и сталей с высоким содержанием азота.

Современное производство азотсодержащих сталей основано на легировании их азотированными ферросплавами, которые получают обработкой исходных материалов либо в твердом, либо в жидком состоянии. При азотировании в твердом состоянии можно получать сплавы с высоким содержанием азота, но с низкой плотностью. При азотировании жидких сплавов удастся достигнуть высокой плотности материала, но при этом он имеет неудовлетворительно низкое содержание азота. Таким образом, ни один из известных промышленных способов азотирования сплавов не обеспечивает получения качественного материала.

В Томском государственном университете (ТомГУ) и Томском научном центре (ТНЦ) СО РАН была разработана СВС–технология азотированных ферросплавов, в которых впервые сочетались высокая плотность и высокое содержание азота.

Технология и оборудования для СВС–производства азотированного феррованадия была описана в п. 3.12. Азотированный феррованадий, полученный в реакторе СВС, представляет собой плотные практически беспористые брикеты весом по 5–15 кг. Химический анализ показал, что содержание азота по сечению образцов одинаково. В табл. 5.10 приведены характеристики азотированного феррованадия в сравнении с феррованадием вакуум–термического производства Запорожского завода ферросплавов (ЗЗФ) и лучшими зарубежными аналогами. Из таблицы видно, что по таким важнейшим характеристикам, как плотность, пористость, количество пыли, азотированный феррованадий, полученный СВС–методом, значительно превосходит стандартный промышленный сплав. Сочетание этих свойств с узкими пределами по концентрации азота, отсутствием затрат электроэнергии, низким расходом сырья, кратковременностью процесса делают новую технологию весьма перспективной.

Таблица 5.10

Сравнительные характеристики азотированного феррованадия,
полученного СВС–методом

№ пп	Характеристика продукта	Феррованадий			
		СВС	вакуум– термический ЗЗФ	(ФРГ)	(США)
1.	Содержание ванадия, масс. %	42–50	34	50–70	78–82
2.	Содержание азота, масс. %	10–11	2–11	10–15	4–12
3.	Плотность, г/см ³	6,2–6,5	4–5	3,5–4,5	3–4
4.	Пористость	1–3	30–50	30–40	30–40
5.	Количество пыли	Нет	10–20	Нет данных	Нет данных
6.	Расход сырья на 1 т продукта, т	0,91	0,995	"_"	"_"
7.	Расход электроэнергии на 1 т продукта, кВт·ч	0,1	1200	"_"	"_"
8.	Продолжительность одного цикла азотирования, ч	1	66	"_"	"_"

Сочетание высокой плотности азотированного феррованадия, полученного методом СВС, с высоким содержанием азота выгодно отличают его и от лучших зарубежных аналогов. Если материал, полученный СВС–способом, представляет собой компактный композиционный материал с очень низкой пористостью, то известные сплавы плохо спечены и имеют высокую пористость.

Необходимо особо подчеркнуть, что высокая плотность азотированного феррованадия, полученного СВС–методом, в сочетании с композиционной структурой обеспечивают высокую прочность сплава. Такой материал при транспорти-

ровке, хранении и применении не разрушается, полностью исключается образование пыли и мелких частиц, что исключительно важно с точки зрения охраны труда и окружающей среды, так как соединения ванадия весьма токсичны. Кроме того, отсутствие пыли полностью исключает потери материала при его эксплуатации.

Производственное объединение "Ижсталь" ввело в эксплуатацию промышленную линию по производству азотированного феррованадия методом СВС производительностью 300 тонн в год. Проект линии выполнен на основании технического предложения ТомГУ и ИСМАН. В состав линии входит объединенное в единую технологическую цепочку оборудование для измельчения, размола, транспортировки и отгрузки готового продукта. Азотирование феррованадия производится в специальных реакторах. Конечный продукт, в зависимости от типа реактора, представляет собой цилиндрические слитки весом от 6 до 65 кг, плотностью $6,3 \text{ г/см}^3$. Содержание азота в слитках составляет 9,6–10,8 масс. %. Колебания в содержании азота по сечению и высоте слитков находились в пределах ошибки анализа.

Продукт СВС обеспечивает снижение удельного расхода сплава при легировании в 2–3 раза, усвоение азота сталью возрастает до 75–95%.

Производимый на производственном объединении "Ижсталь" азотированный феррованадий используется при выплавке быстрорежущей стали АР6М5 в дуговых электропечах.

Аналогичное СВС–производство азотированного феррованадия производительностью 500 тонн в год было организовано и на Чусовском металлургическом заводе, Пермская область.

В ТНЦ СО РАН отработана также СВС–технология других азотированных ферросплавов:

– азотированный феррохром с химическим составом, % масс.:

$\text{Cr} \geq 4$; $\text{Si} \geq 7$; $\text{N} \geq 10$; $\text{C} \leq 1$; $\text{P} \leq 0,05$; $\text{Mg} \leq 5$; $\text{Al} \leq 10$;

– азотированный феррониобий с химическим составом, % масс.:

$\text{Nb} = 40\text{--}65$; $\text{Al} = 3\text{--}30$; $\text{N} = 8\text{--}12$; Fe – остальное;

– азотированный феррохромалюминий с химическим составом, % масс.:

$\text{Cr} = 45\text{--}60$; $\text{Al} = 5\text{--}20$; $\text{N} = 10\text{--}17$; $\text{Si} \leq 0,5$; $\text{C} \leq 0,06$; $\text{P} \leq 0,03$;

$\text{S} \leq 0,02$; $\text{Cu} \leq 0,06$; Fe – остальное;

Эти азотированные ферросплавы предназначены для легирования сталей азотом и соответствующими элементами (Cr, Nb, Al и др.), обеспечивают повышенное усвоение азота сталью и пониженный расход ферросплава.

5.11. НИТРИД ХРОМА

В ТНЦ СО РАН разработана СВС–технология получения высококачественного мононитрида хрома CrN постоянного состава со стабильными свойствами для промышленного использования при выплавке азотсодержащих нержавеющей сталей и в порошковой металлургии твердых сплавов и новых для этого материала областях:

- в производстве сварочных и наплавочных электродов, пленочных электронагревателей;
- для получения защитных и износостойких покрытий;
- изготовления катализаторов.

Мононитрид хрома CrN характеризуется рекордной стойкостью против окисления, не растворяется в кислотах и щелочах, обладает высокой износостойкостью и твердостью, имеет максимальное омическое сопротивление и проявляет полупроводниковые свойства. CrN практически не имеет области гомогенности, а температура термоустойчивости сравнительно низка (1100°C), поэтому синтез его традиционными способами сопряжен с большим расходом электроэнергии и длительной многостадийной обработкой.

СВС–нитрид хрома с торговым наименованием "Нитрохром–СВС" обладает следующими свойствами:

Состав, % масс. – Cr не менее 80; N – не менее 19;

сумма примесей C, Al, Si, P, S – не более 0,05.

Кристаллическая структура – кубическая типа NaCl.

Плотность пикнометрическая – $6,1 \text{ г/см}^3$.

Удельное сопротивление – $650 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$.

Химические свойства: не растворяется в кислотах, щелочах;

не окисляется на воздухе до 900°C .

Микротвердость – 1500 кгс/мм^2 .

Этот СВС–продукт изготавливается в следующем виде:

- Нитрохром для легирования стали.

Куски 1,0–10,0 см, порошок 0,5 мм. По сравнению с обычными азотсодержащими сплавами расход снижается в 3–4 раза.

- Сплав на основе нитрохрома для легирования стали.

Возможно содержание железа до 30%.

- Нитрохром для порошковой металлургии.

Порошки дисперсностью 45 мкм, 10 мкм и 1 мкм.

- Нитрохром для электродов.

Порошки дисперсностью 100–250 мкм и 50–315 мкм.

– Нитрохром для плоских и объемных нагревателей.

Порошки дисперсностью 5 мкм и 2 мкм. Температура эксплуатации снижается на 100–300⁰С

– Мишени из спеченного нитрохрома для нанесения покрытий.

Плотность – 3,5–5,5 г/см³.

Прочность на сжатие – 10–100 кГ/см².

Скорость испарения хрома повышается в 2–3 раза.

Новая СВС–технология позволяет синтезировать однофазный нитрид без применения электроэнергии, продолжительность процесса сокращается в десятки раз. Отходы производства и вредные выбросы отсутствуют.

В Томске создано опытное производство нитрида хрома СВС с объемом 12 тонн в год.

5.12. СПЛАВЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

В п. 2.2.7 была описана созданная в ТомГТУ технология СВС интерметаллидов, продуктом которой в большинстве случаев является пористая спеченная масса соответствующего интерметаллида. Там также отмечалось, что интерметаллид TiNi

обладает эффектом памяти формы. В Сибирском физико–техническом институте ТомГУ для пористого спека никелида титана было найдено очень важное медицинское применение, не имеющее аналогов в мировой практике, – он был использован в качестве заменителя костной ткани и стимулятора ее роста. Самофиксирующиеся имплантанты и трансплантанты из пористого никелида титана марки СВС оказались способными в течение длительного времени оставаться стабильными, обеспечивая врастание и прорастание живых тканей. Это способствует улучшению биологического взаимодействия тканей организма и имплантанта. Разработаны способы изготовления стоматологических имплантантов: зубов, зубных коронок, фрагментов нижней челюсти, а также эндопротеза крыши вертлужной впадины для лечения врожденного вывиха бедра.

Созданный для этого СВС–материал с памятью формы на основе никелида титана обладает следующими характеристиками:

Пористость 10–70%

Предел прочности 200–1000 МПа

Предел текучести 5–200 МПа

Относительное удлинение 1–20%

Относительная деформация

при формовосстановлении 1–10%

Степень восстановления

исходной формы 40–90%

Развиваемое при

восстановлении усилие до 400 МПа

Температурный интервал

изменения формы (10–40⁰С) от –200 до +150⁰С

Организовано опытное СВС–производство объемом 50 кг/год при широкой номенклатуре полуфабрикатов и изделий медицинского назначения.

Необходимо отметить, что пористый СВС–никелид титана последующей горячей обработкой давлением или переплавом может быть приведен в компактное, однородное состояние с высокими физико–механическими свойствами для изготовления полуфабрикатов (прутков, листов, лент, проволок) и изделий из сплавов с памятью формы технического, немедицинского назначения.

5.13. ПОРОШКИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

СВС–технология порошков интерметаллидов была описана в п. 2.2.7. Интерметаллиды хорошо противостоят действию повышенных температур и агрессивных сред различной природы. В Томском научном центре СО РАН и Алтайском государственном техническом университете (АлтГТУ) существуют опытные СВС–производства порошков интерметаллидов для газотермического нанесения жаростойких и износостойких покрытий на поверхности, работающие в агрессивных средах:

Ni–Al, Ti–Al, Zr–Al, Ni–Ti, Fe–Ti и другие.

Укажем химический состав некоторых порошков ТНЦ СО РАН в % масс.:

Ni–Al: Ni=67,5–69,0; Al=22,5–31,0; C≤0,05; O≤0,3;

Ti–Al: Al_{общ}≥36,0; Al_{своб}≤0,9; Ti–основа;

Zr–Al: Al=15,5–16,5; O≤0,5; C≤0,03; N≤0,02; Zr–основа.

5.14. ПОРОШКИ ЛИТЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Эти разработанные в ИСМАН порошки и полученные из них покрытия были подробно описаны в п. 4.5.1. Ниже, в табл. 5.11 перечислен широкий круг литых порошков для плазменного, детонационного, электродугового и индукционного методов получения покрытий, которые прошли промышленные испытания.

Таблица 5.11

Литые порошки для нанесения защитных покрытий

№	Порошок	Химический состав, % масс.	Фазовый состав
1	Карбид хрома – 1	C–13,1–13,5; Al<2; Cr–остальное	Cr ₃ C ₂
2	Карбид хрома – 2	C–11,0–11,5; Al<1; Cr–остальное	Cr ₃ C ₂
3	Композиционный карбид хрома	C–11,0–11,5; Ni–10–15; Al–3–4; Cr–остальное	Cr ₃ C ₂ ; NiAl
4	Титано–хромовый карбид	Ti–25; C–15; Al–2–3; Cr–остальное	TiC; Cr ₃ C ₂
5	Композиционный титано–хромовый карбид	Ti–20; C–12–13; Ni–10; Al–3–4; Cr–остальное	TiC; Cr ₃ C ₂ ; NiAl
6	Борид хрома	B–18,5; Al<1; Cr–остальное	CrB
7	Дисилицид молибдена	Si–35–37; Al<1; Mo–остальное	MoSi ₂
8	Композиционный карбид вольфрама	C–4,5–5,1; Ni–12; Al–4; W–остальное	WC; W ₂ C; NiAl
9	Композиционный титано–хромовый борид	Ti–14–15; B–21–22; Ni–10; Mn–6–8; Al–10–12; Cr–остальное	TiB ₂ ; CrB ₂ ; Ni–Mn–Cr
10	Композиционный титано–хромовый дисилицид	Ti–20; Cr–30; Si–48–49; Al<1	CrSi ₂ ; TiSi ₂
11	Розовый корунд	Al ₂ O ₃ –90–95; Cr ₂ O ₃ –5–10	Al ₂ O ₃
12	Алюминид никеля	Al–31,5; Ni–68,5	NiAl

5.15. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ ИЗ ПОРОШКА MoSi₂

В ИСМАН и АрмИХФ была разработана СВС–технология получения порошка дисилицида молибдена MoSi₂ высокого качества, % масс.:

$$\text{Mo} \geq 62,0; \text{Si}_{\text{общ}} \geq 35,5; \text{Si}_{\text{своб}} \leq 0,3; 0 \leq 0,3; \text{Fe} \leq 0,05.$$

В 1979 году Кировоканский завод высокотемпературных нагревателей в Армении освоил производство методом СВС порошка MoSi_2 и заменил им печной продукт в технологии изготовления высокотемпературных электронагревателей. Это было первое промышленное освоение СВС–технологии вообще. Замена печной технологии на технологию СВС привела к уменьшению производственных площадей на участке синтеза в 10 раз, к повышению производительности труда в 5–6 раз, сокращению численности обслуживающего персонала в 4 раза, уменьшению затрат электроэнергии в 5 раз. Кроме того, улучшилось качество нагревателей за счет более высокой чистоты СВС–порошка MoSi_2 : ресурс работы увеличился в 1,3 раза, а количество теплосмен в 14 раз.

Технологические характеристики электронагревателей на основе СВС–дисицида молибдена:

Максимальные рабочие температуры 1650–1700⁰С.

Ресурс работы электронагревателей >8700 час.

Количество выдерживаемых теплосмен
от рабочей температуры до 800⁰С 700–840.

Этим нагревателям была присуждена высшая категория качества.

Объем производства в 1983 году составил 51 тонну.

5.16. КЕРАМИЧЕСКИЕ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫЕ ФИЛЬТРЫ

Пористые СВС–материалы являются широко распространенной СВС–продукцией для использования в качестве фильтров. Особенности пористых СВС–материалов, обеспечивающие преимущества фильтров на их основе перед фильтрами, получаемыми по технологии традиционного спекания, были описаны в общем виде в п. 4.2. Приведем теперь более конкретные сведения о наиболее распространенных СВС–фильтрах, технология изготовления которых была изложена в п. 2.3.1.

В ИСМАН разработана вакуумная СВС–технология производства перспективных пористых керамических материалов на основе тугоплавких неорганических соединений (карбидов, нитридов, оксидов) для высокоэффективных коррозионностойких фильтров. Следует отметить, что современные полимерные фильтры для тонкой очистки имеют существенные недостатки: низкие прочность, коррозионная стойкость, термостойкость, отсутствие сорбционных свойств и т.д. Большинство этих недостатков отсутствует у фильтров из пористых керамических материалов, которые используются, например, когда процессы фильтрации, разделения газов, различные электрохимические процессы и т.п. проводятся при

высоких температурах и в агрессивных средах. Другие материалы здесь оказываются непригодными. Особым преимуществом таких фильтров является возможность их регенерирования путем термообработки или промывки кислотами, либо другими растворителями. Наиболее эффективными и экономичными являются фильтры с анизотропной структурой (градиентной пористостью), которая одновременно с очисткой жидкости или газа позволяет регенерировать фильтр обратным потоком уже очищенной жидкости или газа.

Для характеристики фильтров, кроме измерения величины пор и их распределения, применяют тестирование по модельным аэрозольным частицам. Обычно при выборе фильтра необходимо знать эффективность пористого материала E , сопротивление газовому потоку (перепад давления на фильтре) Δp в стандартных условиях. Величину Δp выражают в паскалях водяного столба при скорости течения газа через мембрану $U=1$ см/с. При этом качество пористого материала характеризует фильтрационный показатель $\gamma = -\lg K/\Delta p$, который не зависит от толщины материала, а определяется лишь его структурой ($K=1-E=N/N_0$ – коэффициент проскока частиц, т.е. отношение концентрации частиц после фильтра N и до N_0 ; $E=(1-N/N_0)\cdot 100\%$).

Большие перспективы для очистки питьевых и промышленных вод имеет разработанный в ИСМАН СВС–фильтр на основе карбида титана с градиентной структурой. СВС–технология изготовления такого фильтра была описана в п. 2.3.1. В табл. 5.12. представлены характеристики СВС–фильтров, полученных по данной технологии.

Таблица 5.12

Характеристики СВС–фильтров

Показатели	Значение показателей
Пористость, %	≥ 60
Температура эксплуатации, $^{\circ}\text{C}$	до 1000
Эффективность фильтрации дисперсных микропримесей с размером частиц более 0,01 мкм, %	до 99,9999
Производительность ультрафильтрации воды при перепаде давления на фильтре 0,1 МПа, л/см ² ·ч	до 10
Производительность ультрафильтрации газов при перепаде давления на фильтре 2 кПа, л/см ² ·ч	до 40
Прочность на изгиб, МПа	$\geq 0,5$
Геометрические размеры образцов, мм: – диски: диаметр – цилиндры, трубы, стаканы: диаметр Длина	до 200 до 40 до 1000

В табл. 5.13. проведено сравнение характеристик СВС-фильтра с зарубежными керамическими фильтрами. Видно, что характеристики СВС-фильтры превосходят характеристики других фильтров.

Таблица 5.13

Сравнительные характеристики керамических фильтров
для фильтрации жидкостей и газов

Показатели	Разработчики				
	Millipore, США	Sartorius, ФРГ	Seitz, ФРГ	Whatmen, Англия	ИСМАН, Россия
Размер пор, мкм	0,22	0,45	0,2	0,19	0,1
K	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
Δp , Па	1568	980	1225	1803	980
γ	0,033	0,053	0,048	0,029	0,06

На основе полученных керамических фильтров были изготовлены бытовые устройства различной формы и размеров:

- в виде дисков диаметром до 200 мм, толщиной до 10 мм в пластмассовой оправе (для установки на водопроводные трубы);
- в виде труб или стаканов диаметром 10–40 мм и длиной до 400 мм.

СВС-фильтр с диском диаметром 80 мм и толщиной 5 мм (для жилых и рабочих помещений, коттеджей) обеспечивает производительность по очистке воды 250 л/час. Промышленная установка из шести сменных фильтров-стаканов обеспечивает производительность 10000 л/час при перепаде давлений 0,1 МПа и выдерживает рабочее давление до 0,6 МПа. Проведенные сертификационные испытания по очистке питьевой воды показали, что СВС-фильтры:

- имеют аномально низкий фон по внесению молекулярных загрязнений;
- эффективно очищают питьевую воду от повышенного содержания химических элементов – Fe, Mn, Ba, Ce, Zn, U и др.;
- уменьшают жесткость исходной воды до 30%;
- в несколько раз уменьшают в питьевой воде содержание растворенного суммарного углеводорода, а также таких соединений как ацетон, атразин, симезин, 2–4 дихлорфеноксиуксусная кислота, толуол, фенол, дибромхлорметан, тетрахлорметан, пентохлорфенол и др.

Удельный расход воды при перепаде давления на фильтре 0,1 МПа составлял 2–10 л/см²·ч. Удельный расход газа при перепаде давления на фильтре 2кПа составлял 40 л/см²·ч.

Многократная регенерация фильтрэlementов осуществляется обратным импульсным потоком очищенной воды или высокотемпературным отжигом.

Аналогичные высокие результаты получены для СВС-фильтров с градиентной пористостью на основе силонов и оксидов.

СВС-фильтры превосходят промышленные прототипы по фильтрационным характеристикам на 30–40%, имея стоимость на 40–50% меньше.

Они перспективны не только для очистки воды, но и для фильтрации топлив, масел, лаков, красок, коррозионно-активных и выхлопных газов.

В Томском НЦ СО РАН разработана невакуумная СВС-технология изготовления керамических и металлокерамических фильтров в виде крупногабаритных труб. Эти трубчатые фильтры обладают следующими характеристиками:

Скорость фильтрации при перепаде давления 0,1 МПа:

до 30 м/мин (воздух);

до 0,6 м/мин (вода).

Тонкость фильтрации $1 \div 300$ мкм.

Размер пор $3 \div 1000$ мкм.

Размеры: длина до 2 м, диаметр $50 \div 300$ мм.

Рабочая поверхность до $1,9 \text{ м}^2$.

Прочность на разрыв до 8 МПа.

Прочность на сжатие до 30 МПа.

Термостабильность до 1000°C .

Удельное сопротивление $10^4 - 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Срок работы практически неограничен.

Регенерация допускаются все методы регенерации от загрязнений.

Томские СВС-фильтры предназначены для очистки воды, масла, органических растворителей, газовзвесей, в качестве форсунок газовых горелок и носителей для катализаторов.

По сравнению с промышленными фильтрами на основе никеля у них следующие преимущества. Многократно лучшая химическая стойкость в щелочных средах, что обеспечивает гарантированную работу фильтрующих элементов в любом диапазоне pH в составе установок с активным озоном. Снижение стоимости в 3–5 раз. Отсутствие в составе материала химических элементов, жестко регламентированных санитарными нормами. Продолжительный ресурс работы.

7-летний срок использования керамических фильтрующих труб в России показал, что СВС-фильтры надежны, они сохранили все свои свойства до настоящего времени. Более того, на основе керамических труб созданы и работают полуав-

томатические станции очистки и обеззараживания воды из природных источников для хозяйственно–питьевого назначения производительностью 0,2–6 м³/час. Они обеспечивают водоснабжение малых населенных пунктов, предприятий.

В Томске организован выпуск опытных партий фильтров в количестве 300 штук в год.

В Алтайском ГТУ разработана невакуумная СВС–технология изготовления крупногабаритных СВС–фильтров. Эти фильтры могут быть как на основе интерметаллидов (Ni₃Al; TiAl; TiNiAlCr; ZrAl), так и на основе металлокерамики. В последнем случае используются промышленные порошковые отходы и недефицитные оксиды в качестве основных компонентов с незначительным добавлением стандартных металлических порошков (см. п. 2.3.1). При невысокой стоимости эти фильтры обладают высокой жаростойкостью – температура эксплуатации – до 1000⁰С на воздухе; высокотемпературной устойчивостью к действиям агрессивных газов и достаточной механической прочностью.

Практически для всех видов пористой СВС–металлокерамики разработаны способы регулирования пористости и размеров пор. В зависимости от вида материала размер пор может изменяться в пределах 15–500 мкм, а общая пористость – в пределах 20–70%.

Созданные материалы могут быть использованы в качестве:

- фильтроэлементов в установках механической очистки жидкостей и газов;
- аэраторов в системах очистных сооружений;
- элементов пористого охлаждения;
- диспергаторов потоков;
- элементов капиллярного транспорта;
- пламегасителей.

Разработчики готовы рассмотреть предложения по внедрению созданных материалов и изделий на их основе, а также по организации их серийного (массового) производства.

В ОАО "Новосибирский завод химконцентратов" создано промышленное производство пористых изделий из алюминидов никеля по технологии СВС с применением в качестве исходных компонентов порошков никеля, алюминия и добавок. В качестве добавок используются порошки разных металлов и неметаллов, а также их сплавы и соединения. Учитывая высокую стоимость реагентов, особенно порошка никеля, экономическим целесообразным является выпуск тех изделий, которые трудно заменить другими, например, эксплуатируемыми в условиях повышенных температур и окислительной атмосферы, при фильтрации легковыгораемых примесей, а также изделий сложной формы. К перечисленным изделиям, которые представлены на рис. 5.3, можно отнести пористые крышки 3

для тиглей, фрагменты пористой реторты 1 и огнепреградителя 2, катализаторную насадку 8, газораспределительные диски 5. Фильтрующие элементы трубчатые 4 и типа "стакан с дном и отбортованными краями" 6, 7 используются при фильтрации горячих органических жидкостей, в основном масел, смазочно–охлаждающих жидкостей и растворов от различных примесей. Все изделия могут быть использованы как при повышенных температурах до 900⁰С, так и нормальных условиях. Трубчатые фильтрующие элементы выпускаются со следующими параметрами: наружный диаметр 39,8±0,2 мм; длина от 60 до 300 мм; толщина стенки 3,0; 4,0; 5,0; 7,0 мм; открытая пористость – от 50 до 70%. Размер пор регулируется от 20 до 150 мкм. Пропускная способность по воздуху 350–370 см³/см²·мин при перепаде давления 0,7 кПа и температуре 25⁰С.

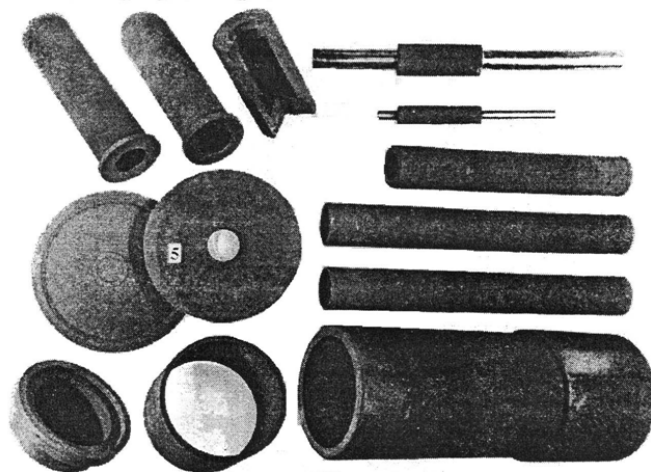


Рис 5.3. Пористые изделия, изготавливаемые методом СВС в Новосибирске

5.17. ОКСИДНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Оксидные СВС–огнеупоры обсуждались в п. 2.3.2. и 4.3.1. Там отмечалось, что наиболее перспективными для широкого применения в промышленности являются огнеупорные СВС–материалы семейства "Фурнон", разработанные в Институте проблем горения Казахского национального университета совместно с ИСМАН. Эти огнеупоры сравнительно недороги и могут производиться в больших количествах, так как их изготовление основано на использовании минерального сырья (хромитовой руды, доломита, магнезита) и промышленных отходов (доменного и огнеупорного производства, окалина и т.п.).

СВС–огнеупоры марки "Фурнон" (первоначально они обозначались маркой "Термок") могут применяться в качестве:

- кладочных растворов (сварочных составов) для высокоогнеупорных и шамотных изделий;
- огнеупорные обмазки.

Изготовление и применение такого кладочного раствора было описано в п. 2.3.2., а свойства огнеупорного бетона "Фурнон-1" – в п. 4.3.1. В целом все огнеупорные СВС-материалы семейства "Фурнон" представлены в табл. 5.14.

Таблица 5.14

Свойства и применение СВС-огнеупоров "Фурнон"

Огнеупорный материал	Термо-механические свойства		Область применения	Внедрены
	Огнеупорность, °С	$\sigma_{сж.}$, МПа		
Фурнон-1	1850	80–100	Набивная масса	Футеровка камер сгорания, сводов и арки электродуговых печей
Фурнон-2	1830	20	Обмазка	Футеровка пылеугольной форсунки
Фурнон-3	1800	50	Сварочный состав	Зоны вне контакта со сталью в металлургии, цементные печи и др.
Фурнон-4	1800	45	Бетон	Футеровка заслонок, порога, вельц-печи и др.
Фурнон-5	2000	35	Сварочный состав	Зоны контакта со сталью в печах, сталева-пусковые желоба, ковш, рабочее пространство мартеновских печей
Фурнон-6	2100	35	—"	—"
Фурнон-7	1700	40	Сварочный состав	Для шамотных кирпичей
Фурнон-8	2100	20	Кирпич легковесный	Тепло- и электроизоляция

Эти огнеупорные материалы были испытаны на промышленных печах ряда предприятий и дали положительный эффект (см. табл. 5.15, где экономический эффект указан в ценах 1988 года).

Огнеупоры "Фурнон-1, 2, 3, 4" разработаны на хромитовой основе и предназначены для работы в качестве огнеупорного бетона, набивной массы, кладочного раствора. Огнеупорные бетоны "Фурнон" перспективны для снижения потребления высокоогнеупорных кирпичей и изделий. Это возможно за счет высокой прочности и высоких теплоизоляционных свойств этих СВС-материалов. Однако

для этого надо организовать производство таких бетонов. Значительно проще организовать изготовление кладочного раствора (см. п. 2.3.2). Поэтому кладочный (сварочный) раствор "Фурнон-3" более перспективен для применения. Он при кладке футеровки дает строительную прочность, а после сгорания (синтеза) сваривает кирпичи в монолит. Таким образом достигается значительное упрочнение огнеупорной конструкции (до 10–15 МПа при 1300–1700⁰С) и увеличение срока ее службы в 1,8–2,0 раза. 1 тонна СВС–огнеупора сберегает 10–20 тонн высококачественного огнеупорного кирпича.

Таблица 5.15

Результаты опытно–промышленного внедрения СВС–огнеупоров

Марка огнеупора	Место проведения промышленных испытаний	Срок службы при традиционной технологии	Срок службы при использовании СВС	Увеличение срока службы, %	Экономический эффект
Фурнон–1	Алма–Атинский завод тяжелого машиностроения	30–34 суток	Стойкость свода увеличилась в 1,5 раза, стойкость арки и столбиков рабочего окна – в 2 раза	50–100%	Предварительный 30 тыс. руб.
Фурнон–2	Карагандацемент	12–15 суток	Футеровка пылеугольной форсунки 60–64 суток	в 4 раза	Факт. годовая экономия 384 тыс. руб.
Фурнон–3	Карметкомбинат Карагандацемент	160 сут. Ø3,6 м 60 сут. Ø7 м	346 сут. 120 сут.	Зона спекания в 2 раза	Ожидается 3 млн. руб.
Фурнон–4	Карметкомбинат	4–5 суток (заслонка)	18–21 суток	в 3–4 раза	Факт. в 1987г. 55 тыс. руб.
Фурнон–5	Карметкомбинат	80–100 плавок	220–240 сут.	в 2 раза	Ожидается в 1988г. 8090 тыс. руб.
Фурнон–6	Карметкомбинат	Ковш (10–12 плавок)	14 плавок	25–30%	Не оценен

Вместе с тем огнеупорные материалы "Фурнон" на хромитовой основе оказались не универсальными по применению, например, в среде расплавленной стали и шлака они имеют низкую стойкость. Специально для зон контакта с расплавом шлака и стали разработаны "Фурнон-5" и "Фурнон-6" соответственно на доломитовой и магнезитовой основах. Эти материалы испытаны на желобах, участках мартеновских печей. Использование их для шамотной кладки сталь-ковшей емкостью 5 т увеличило срок службы футеровки на 40%, а сталь-ковшей емкостью 300 т – на 20–30%. Показано, что стойкость футеровки сталь-ковшей лимитируется не стабильностью шва, а кирпича. Поэтому общая стойкость огнеупорной конструкции заметно возрастает, если использовать составы "Фурнон-5" и "Фурнон-6" как торкретмассу. Торкретирование стен перспективны не только для сталь-ковшей, но и для мартеновских печей и конверторов.

Отметим высокотемпературный огнеупорный легковес "Фурнон-8" с плотностью 800–1500 кг/м³, открытый пористостью 56–88%, пределом прочности на сжатие 2,8–4,0 МПа и коэффициентом теплопроводности 2–2,6 Вт/м·К. Он может быть использован в качестве футеровки тепловых агрегатов с рабочей температурой до 2300⁰С при наличии агрессивной среды, а также как высокоогнеупорный теплоизоляционный материал в авиакосмической технике. СВС-процесс позволяет получать такой огнеупор в виде легких блоков-теплоизоляторов в одну стадию, сразу по месту расположения. По сравнению с огнеупорными жаропрочными кирпичами, традиционно получаемыми в результате длительного процесса отжига, компактирования и спекания, СВС-блоки существенно дешевле при более высоких эксплуатационных характеристиках.

5.18. ИЗДЕЛИЯ ИЗ ТЕРМОСТОЙКОЙ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ

Разработанная в ИСМАН газостатическая СВС-технология, в которой процесс синтеза совмещается с высокими давлениями газообразного азота (см. п. 2.3.3), позволяет напрямую получать изделия из высокоплотной нитридной керамики самого разного состава: как однофазной гомогенной (нитридов, карбонитридов и сиалонов), так и гетерогенной на основе нитридов, боридов, карбидов, сиалонов, оксидов металлов и неметаллов. Свойства нитридной СВС-керамики в общем виде были охарактеризованы в п. 4.3.2, а на рис. 4.11 были показаны некоторые изделия из этой керамики. Приведем более подробные сведения по таким изделиям, которые уже нашли промышленное применение или перспективны для него.

В п. 2.3.3 была подробно описана технология прямого синтеза керамических втулок на основе BN в СВС–газостате. Втулки используются в печах направленной кристаллизации и других высокотемпературных устройствах в качестве электро– и теплоизоляторов. Они имеют следующие характеристики.

Химический состав, % масс.:

$N > 40,0$; $B_2O_3 < 1,0$; $0 < 4,0$.

Физико–механические свойства:

пористость 20–30%;

плотность $> 1500 \text{ кг/м}^3$;

предел прочности при сжатии 40 МПа;

предел прочности при изгибе 25 МПа;

теплопроводность при 300К 6 Вт/м·К;

при 1800К 7 Вт/м·К;

напряжение пробоя при 300К 10^7 В/м ;

при 1200К 10^6 В/м .

Производство СВС–изоляторов было реализовано в ОАО "Моторостроитель", г. Самара, в 1986 году. Объем производства 6 тыс. втулок в год полностью обеспечил замену ранее использовавшихся, менее эффективных втулок из карбонитрида бора, получаемых печным синтезом (ПС). Экономический эффект от внедрения СВС–производства составил 640 тыс. руб. в год в ценах 1987 года. Другие данные по эффективности производство и применения СВС–изоляторов представлены в табл. 5.16.

Таблица 5.16

Эффективность СВС–производства и применения керамических втулок

Наименование показателя	СВС	ПС
Затраты на сырье, отн. ед.	1	7
Затраты электроэнергии, кВт·час/шт.	2	127
Длительность полного технол. цикла, час	14,5	72
Число технологических операций	7	14
Срок службы при $T=1800^\circ\text{C}$ в вакууме в присутствии паров металлов	45–60	15–20
Производительность печи, отн. ед.	1,2	1
Затраты на ремонт печи, отн. ед.	1	3
Экономия электроэнергии при запуске печи, млн. кВт·час/год	11	0

Ряд изделий из керамических СВС–материалов на основе нитридных соединений применяется в цветной и черной металлургии.

В п. 4.3.2 уже отмечалась высокая коррозионная стойкость нитридных СВС–материалов, в особенности сиалоновых, в расплавах металлов и шлаков по сравнению с промышленно выпускаемыми огнеупорами (см. табл. 4.12). Такие эксперименты проводились в МИСИС с образцами СВС–керамики, изготовленными в ИСМАН. Эксперименты показали уникальную способность керамики из нитрида бора – ее практическую несмачиваемость расплавами металлов и слабое взаимодействие с расплавами металлов и шлаков. Особенно высокие служебные свойства показали СВС–композиции на основе нитрида бора с добавками Al_2O_3 , TiB_2 , SiC , SiO_2 и SiAlON (см. табл. 5.17).

Необходимо отметить, что для оксидной огнеупорной керамики на основе Al_2O_3 , MgO , SiO_2 и ZrO_2 термостойкость по ГОСТ 7875–83 составляет в среднем 2–4 термоцикла и не превышает 6. Таким образом, композиции на основе нитрида бора по термостойкости значительно превосходит оксидные соединения.

По результатам проведенных исследований можно заключить, что керамические материалы на основе нитрида бора превосходят традиционные оксидные материалы по термостойкости и устойчивости к воздействию оксидных расплавов. Высокие значения термостойкости определяются внутренним строением нитрида бора, полученного методом СВС, а повышенная химическая прочность в среде оксидных расплавов объясняется отсутствием смачиваемости BN и высоким восстановительным потенциалом керамики по отношению к шлакам.

Таблица 5.17

Служебные характеристики огнеупорных керамических материалов

СВС–соединение	Огнеупорность, $^{\circ}\text{C}$	Термостойкость, термоциклы	Предел прочности на сжатие, МПа
BN	2000	4	80
BN– TiB_2	2000	8	85
BN– SiO_2	1600	16	80
BN–SiAlON–SiC	1800	11	90
BN–SiAlON	1600	6	85
BN– Al_2O_3	2000	6	85
BN–SiC	1800	8	80
BN– B_4C	1800	7	90

Такое заключение объясняет, почему многие СВС–изделия металлургического применения состоят из нитрида бора и композиций на его основе.

Коррозионностойкие тигли из нитрида бора. Используются в металлургических процессах при высоких температурах и агрессивной среде. Устойчивы к расплавам с большим содержанием кобальта до 1500°C , никелевым сплавам с медью до 1300°C , легированным сталям до 1500°C . Срок службы тиглей из СВС–нитрида бора в 3–5 раз больше, чем у тиглей из алунда. Рабочие характеристики: плотность 1500 кг/м^3 , электросопротивление $10^{13}\text{--}10^{10}\text{ Ом}\cdot\text{см}$, коэффициент теплопроводности $30\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 120°C и $23\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 600°C . Размер тиглей: диаметр 65 мм, высота 200 мм.

Сталеразливочные стаканы из $\text{BN}+\text{TiB}_2$. Используются в установках для разлива аморфных металлических сплавов в качестве металлоприемников. Ресурс работы в 3–4 раза больше, чем у типовых изделий из оксидной керамики. Особенно эффективны для производства порошков инструментальных и конструкционных нержавеющей сталей, получение которых затруднено из–за реакций жидкого металла с материалом разливочного стакана из ZrO_2 . Размеры изделия: диаметр $\leq 80\text{ мм}$, высота $\leq 300\text{ мм}$.

Запорные шайбы из $\text{BN}+\text{TiB}_2$. Используются в установках для разлива аморфных металлических сплавов. Размеры изделия: диаметр 50 мм, высота 7–10 мм. Ресурс работы в 20 раз больше, чем у типового изделия из оксидной керамики в следующих условиях работы: температура расплава 1450°C , время разлива 4–10 мин, состав расплава Fe–Si–B .

Испарительные элементы из $\text{TiB}_2+\text{BN}+\text{AlN}$. Применяется в устройствах вакуумного испарения алюминия при 1600°C . Удельное сопротивление $2,8\cdot 10^{-3}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при 20°C . Размеры $150\times 25\times 12\text{ мм}$.

Стоматологические триггеры из $\text{BN}+\text{Al}_2\text{O}_3$. Применяются в стоматологии в качестве подставки при напылении зубных коронок при 1100°C . Изделие в форме шайбы с глухими отверстиями под штифты с размерами: диаметр $\leq 70\text{ мм}$, высота 10 мм. Ресурс работы 3–4 раза больше, чем у традиционных оксидных втулок.

Сопла из $\text{TiB}_2\text{--B}_4\text{C}$ для высокоскоростных песко– и дробеструйных аппаратов. Заменяют втулки из B_4C производства США.

Чехлы из SiAlON–TiN для термопар. Применяются для измерения температуры расплава алюминия и других металлов. При температуре расплава 790°C выдерживают 72 цикла без разрушения.

5.19. ИНСТРУМЕНТЫ ИЗ БЕЗВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МАРКИ СТИМ

Безвольфрамовые твердые сплавы марки СТИМ—синтетические твердые инструментальные материалы – разработаны в ИСМАН и представляют собой большую группу новых инструментальных и конструкционных материалов (см. табл. 4.14), которые получают по технологии силового СВС—компактирования, описанной в п. 2.4. Характеристики и области применения наиболее распространенных сплавов СТИМ были описаны в п. 4.4.1 и представлены, в частности в табл. 4.15.

Перечислим инструменты, изготавливаемые из этих сплавов.

Неперетачиваемые режущие пластины. Методом СВС—прессования синтезируются твердосплавные заготовки из материала СТИМ с наиболее высокой твердостью, а затем механической обработкой (шлифованием, разрезкой, заточкой) из них изготавливаются неперетачиваемые режущие пластины требуемого размера. В ИСМАН отработана технология изготовления пластин квадратных без центрального отверстия с размерами 12,7х12,7х4,76(3,18) мм с предельными отклонениями по ГОСТ 19086—80. При исследовании режущих свойств найдены оптимальные геометрические параметры заточки: задний угол 11^0 ; радиус при вершине 0,8 мм; упрочняющая фаска шириной 0,2–0,3 мм под углом минус 20^0 .

Режущие свойства пластин СТИМ были подробно охарактеризованы в п. 4.4.1.

Пластины СТИМ обладают высокой прочностью и окалиностойкостью при высоких температурах, поэтому могут применяться без использования охлаждающей жидкости, что упрощает и удешевляет процесс обработки деталей резанием. По этой же причине наибольший эффект от применения пластин СТИМ достигается при высоких скоростях резания. Главный недостаток пластин СТИМ – их хрупкость, но она им присуща в различной степени: наиболее хрупки пластины из сплава СТИМ–1Б/3 с наибольшей твердостью, наименее – из сплава СТИМ–5 с наименьшей твердостью, пластины из сплава СТИМ 3Б/3 занимает промежуточное положение. Этим объясняется различие в областях применения режущих пластин СТИМ.

Пластины из СТИМ–1Б/3 выдерживают малые глубины гладкого (безударного) резания, поэтому рекомендуются для высокоскоростной чистовой токарной обработки конструкционных легированных сталей и чугуна. Наиболее близким аналогом им являются пластины из промышленного вольфрамсодержащего сплава Т30К4, а также лучшие керамические неперетачиваемые пластины, на уровне которых работают и пластины СТИМ–1Б/3.

Пластины из сплава СТИМ–3Б/3 могут использоваться при более значительных ударных нагрузках, чем пластины СТИМ–1Б/3, поэтому рекомендуются как для гладкого, так и прерывистого точения (чистовых и получистовых операций при обработке резанием) конструкционных и инструментальных сталей и чугуна. Для них наиболее близким промышленным аналогом является сплав Т15К6.

Сплав СТИМ–5 имеет большую ударную прочность, чем сплавы СТИМ–1Б/3 и СТИМ–3Б/3, и рекомендуется для чистовых, получистовых и получерновых режимов обработки сталей и чугуна. Наиболее эффективен при обработке среднеуглеродистых конструкционных сталей и чугуна при скоростях резания 150–200 м/мин и способен работать как при гладком точении, так и прерывистом. Стойкость сплава СТИМ–5 при точении стали 45 в 2,5 раза больше, чем промышленного сплава КНТ–16, и в 3 раза больше, чем Т15К6. Более того, сплав СТИМ–5 показал высокую стойкость при обработке заготовок из стали 45 в состоянии поставки с коркой после проката, а также при фрезеровании. Он более универсален, чем другие режущие сплавы СТИМ и может использоваться взамен вольфрамсодержащих сплавов как российского, так и зарубежного производства.

Штамповая оснастка для горячего изостатического прессования (ГИП). Сплав СТИМ–3В, который обладает наилучшей окалиностойкостью среди других сплавов СТИМ (см. п. 4.4.1), был специально разработан для изготовления элементов прессовой оснастки при получении изделий из труднодеформируемых материалов методом ГИП. Из сплава СТИМ–3В были изготовлены штампы диаметром 65 мм и высотой 25 мм, которые оказались работоспособными вплоть до температуры 1100⁰С, при которой прочность на сжатие составила около 600 МПа. Стойкость оснастки при этой температуре оказалась в 5–6 раз выше, чем у аналога из сплава Ж6У.

Волоки и фильеры. Для их изготовления используются сплавы СТИМ–2А (с наибольшей прочностью) и СТИМ–4 (с наибольшей термостойкостью). В ИСМАН были изготовлены партии волок из сплавов СТИМ–2А и СТИМ–4, которые прошли промышленную апробацию на заводе "Ижсталь" при волочении стальных прутков круглого и квадратного сечения. Результаты испытаний показали, что волокна СТИМ по износостойкости не уступили промышленным волокнам из сплава ВК8 при более низкой себестоимости.

В ИСМАН совместно с Грузинским НИЦ СВС были изготовлены из сплава СТИМ–4 фильеры для волочения проволоки диаметром более 3 мм. Фильеры были изготовлены как в металлическом бандаже, так и без него. Промышленные испытания на Зестафонском кабельном заводе показали, что фильеры из сплава СТИМ–4 превосходят в 1,5 раза по износостойкости фильеры из промышленных сплавов ВК8 и ВК6.

Крупногабаритные кольцевые заготовки и изделия. Такие заготовки и изделия больших размеров изготавливаются в ИСМАН из сплавов СТИМ–2А и СТИМ–4 в одну технологическую стадию методом СВС–прессования на большом прессе усилием 20МН (см. п. 3.9). Размеры заготовок: диаметр 200–370 мм и высота 20–60 мм. Размеры колец: диаметр наружный 180–350 мм, диаметр внутренний 130–160 мм, высота 15–45 мм, масса кольца до 15 кг.

Заготовки предназначены для изготовления прокатных валков и вытяжных матриц для цветных металлов. Кольца используются в качестве уплотнителей в газотранспортных установках в газо– и нефтедобывающей промышленности, а также в производстве красок. Здесь они могут заменить промышленно выпускаемые стальные кованные балки, кольца из ВК15, износостойкие элементы мельниц из ВК8 при увеличении стойкости и износостойкости изделий в 1,5–2,0 раза.

5.20. УДАРОПРОЧНЫЕ ГРАДИЕНТНЫЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ ПЛАСТИНЫ СИГМА

В п. 4.4.2 были описаны синтетические градиентные материалы (СИГМА), получаемые методом СВС–прессования на основе твердого сплава TiC+Ni. В ИСМАН разработана технология производства ударопрочных пластин из градиентного твердого сплава TiC+Ni, которая состоит из двух стадий: стадии СВС–прессования заготовок из градиентного материала и стадии механической обработки этих заготовок в квадратные пластины нужного размера: длина стороны квадрата 60 мм, толщина 7 мм, масса 160–170 г. Материала пластин имеет распределение твердости по толщине пластины от 82 до 90 HRA и прочность при изгибе 1000–1200 МПа.

Такие пластины предназначены для изготовления деталей, работающих в условиях ударных нагрузок и повышенного износа:

- резцы для черновой обработки металлов;
- буровой инструмент;
- броневые плиты в дробильно–измельчительном оборудовании;
- бронежилеты и защита легких танков и вертолетов от поражения пулями и осколками;
- бронеавтомобили;
- облицовка ракет и узлов двигателей.

Ударная вязкость пластин СИГМА в три раза превышает вязкость пластин из промышленных твердых сплавов ТН–20, КНТ–16, Т15К6, Т30К4 и т.п. Работа

разрушения градиентного материала СИГМА в 20 раз превышает работу разрушения аналогичного однородного материала.

5.21. МИШЕНИ ДЛЯ МАГНЕТРОННОГО И ИОННО–ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

В МИСИС и ИСМАН разработана технология СВС–прессования мишеней из керамических, металлокерамических и интерметаллидных материалов для установок магнетронного и ионно–плазменного напыления тонкопленочных резистивных покрытий в микроэлектронике, а также износостойких и коррозионно-стойких покрытий в машиностроении и других отраслях. Мишени изготавливаются с конфигурацией и размерами для различных установок в форме дисков, квадратов и т.д. диаметром до 170 мм, толщиной до 8 мм. Мишени могут быть многокомпонентными, многофазными и функционально–градиентными. Они обладают высокой плотностью, однородной структурой, высоким уровнем необходимых механических (трещиностойкость), теплофизических (теплопроводность) и электрических свойств (удельное поверхностное сопротивление, его стабильность, температурный коэффициент сопротивления).

Материал мишеней:

нестехиометрические карбиды TiC_x , $(Ti, Cr)C_x$, $(TiNb)C_x$, $(Ti, Mo)C_x$;

бориды TiB , ZrB , CrB ;

силициды $TiSi_2$, Ti_5Si_3 , $MoSi_2$, Cr_5Si_3 , Ni_5Si_2 ;

интерметаллиды $Ti-Al$, $Ni-Al$, $Ti-Al-Si$, $Ti-Nb-Al$, $Ti-Zr-Al$;

халькогениды $MoSe_2$, WSe_2 , MoS_2 ;

композиты $(TiB_2+Ti_5Si_3+Si)$, $(TiC+Ti_3SiC+TiSi_2)$,

$(TiC+Ti_3SiC_2+SiC)$, (TiB_2+TiC) , $(TiB_2+TiAl+Ti_2AlN)$,

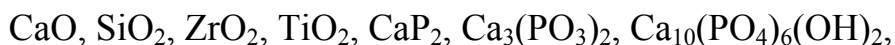
$(TiC+TiAl)$.

Такие материалы трудно деформируются и спекаются, поэтому мишени из них трудно, а иногда и невозможно, получить традиционной технологией порошковой металлургии. СВС–технология в десятки раз производительнее и позволяет синтезировать принципиально новые материалы.

Использование СВС–мишеней позволяет получать покрытия с рекордно высокими значениями показателей (см. табл. 5.18).

Термостойкость и срок службы СВС–мишеней в 3–5 раз превосходят аналогичные характеристики мишеней, изготавливаемых традиционными методами.

В последнее время в МИСИС разработаны мишени для магнетронного нанесения биосовместных покрытий. Для этого в мишень с основным компонентом $TiC_{0,5}$ добавляются различные неорганические порошки:



которые позволяют при напылении получать многокомпонентные покрытия состава $Ti - (Ca, Si, Zr) - (C, N, O, P)$. Эти покрытия наряду с отличными механическими и триботехническими свойствами обладают биосовместимостью и нетоксичностью, что позволяет их использовать для изготовления имплантантов, работающих под нагрузкой.

Другое направление усовершенствования мишеней для магнетронного напыления в МИСИС – введение в их состав добавок нанопорошков металлов или тугоплавких соединений. Такие добавки в несколько раз измельчают структуру износостойких покрытий и заметно улучшают их механические свойства (плотность, микротвердость, прочность, трещиностойкость).

5.22. ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Электроискровое легирование (ЭИЛ) привлекает большое внимание для нанесения защитных покрытий. По сравнению с другими методами ЭИЛ обладает такими достоинствами как низкая стоимость, высокая производительность, относительная простота и компактность оборудования, экологическая безопасность. Наряду с этим ЭИЛ обеспечивает возможность локального нанесения покрытия на нужном участке детали при отсутствии нагрева последней.

Технология СВС используется для изготовления электродов для ЭИЛ в ИС–МАН и МИСИС (см. п. 4.4.1 и 4.4.3).

В ИСМАН методом СВС–экструзии изготавливаются стержневые электроды марки СВС–Э диаметром $(1-5) \pm 0,5$ мм и длиной $(40-45) \pm 5$ мм на основе карбида титана с 30% никелевой связки (материал СТИМ–2/30Н). Сопоставление свойств покрытий, наносимых электродами СВС–Э и промышленными электродами из твердого сплава ВК, приведено в табл. 5.19. Из–за замены вольфрамсодержащих сплавов ВК и экономии электроэнергии и трудозатрат при изготовлении электродов СВС–Э покрытия из них имеют более низкую стоимость при более высоком качестве.

Электроды СВС–Э применяются для нанесения упрочняющих износостойких, коррозионно–стойких и термостойких покрытий толщиной 6–20 мкм на поверхность металлических деталей и инструмента различного назначения (резцы,

фрезы, сверла, протяжки, штампы) на автоматизированных установках типа "ЭЛ-ФА" или на ручных установках типа "ЭЛИТРОН" или "Alier-Metal".

В последние годы в ИСМАН проведено усовершенствование состава материала электродов марки СВС-Э (см. п. 4.4.3).

В МИСИС изготавливаются как стержневые электроды марки СВС-Э с диаметром 2–6 мм и длиной 20–80 мм, так и дисковые электроды методом СВС-прессования с размерами: 70–120 мм в диаметре и 8–20 мм по толщине. Дисковые электроды позволяют автоматизировать процесс ЭИЛ осесимметричных деталей и инструментов, например, валков прокатного стана. Стержневые и дисковые электроды делаются из различных композиционных материалов на основе карбидов, боридов, нитридов и интерметаллидов. Разработаны новые электродные материалы – алмазосодержащие, когда в исходную экзотермическую смесь вводятся алмазы различной фракции, в том числе и ультрадисперсный алмаз (УДА). Небольшие добавки УДА от 2,5 до 5,0% масс, оказывают положительное влияние как на процесс ЭИЛ, так и на свойства покрытий: повышается их сплошность, толщина (до 30 мкм), износостойкость. Наилучшие результаты получены для электродных материалов: $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni+5\%УДА}$, TiC-TaC – сталь Р6М5+5%УДА, TiC-TaC сталь Х18Н15+5%УДА. Разработана технология упрочнения штамповой оснастки методом ЭИЛ с использованием алмазосодержащих электродов СВС. Аналогичные положительные результаты получены при введении в состав материала электродов добавок нанопорошков металлов или тугоплавких соединений, например, при введении в СВС-электродный материал на основе TiC-NiAl нанодисперсных добавок W, NbC или ZrO_2 .

Также в МИСИС разработана принципиально новая разновидность метода электроискрового легирования метод термореакционного электроискрового упрочнения (ТРЭУ), который соединяет метод ЭИЛ с процессом СВС в межэлектродном пространстве. Здесь электрический разряд между электродами используется для инициирования реакции химического экзотермического взаимодействия между компонентами шихты СВС в электроде. Энергия тепловыделения химической реакции сравнима или даже превышает энергию электрического разряда, поэтому энергия процесса ТРЭУ значительно выше энергии известного процесса ЭИЛ. В результате производительность процесса нанесения покрытия увеличивается в 2–3 раза, толщина покрытия может быть увеличена до 300 мкм, при этом достигается более прочная связь (адгезия) между покрытием и подложкой. Материал электрода для процесса ТРЭУ представляет собой шихту СВС с высоким содержанием инертных компонентов, таких как алмаз, твердые смазки и др. Этим достигается высокое содержание, алмазов или твердой смазки (MoS_2 , WSe_2 и т.п.) в слое на поверхности детали или инструмента.

5.23. ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ НАПЛАВКИ И СВАРКИ

Такие электроды могут изготавливаться в ИСМАН методами СВС–экструзии и СВС–литья и обозначаются соответственно как электроды СВС–Э и СВС–Л.

В п. 4.4.3 были описаны электроды для электродуговой наплавки СВС–Э диаметром 5 мм и длиной 250–400 мм из безвольфрамовых твердых сплавов СТИМ–2/30 и СТИМ–2/20Н, которые эффективно могут заменить традиционные электроды из вольфрамсодержащих сплавов "Стеллит" и "Сормайт", а также порошковые электроды и проволоки.

Электроды наплавочные марки СВС–Л из карбида хрома с никелевой связкой (до 30%) диаметром 10+5 мм и длиной 300±10 мм были описаны в п. 4.5.2. Они предназначены для индукционной и плазменной наплавки на детали металлургического оборудования, работающего в условиях ударно–абразивного износа при температурах до 1000 С. Позволяют получать наплавки, превосходящие наплавки промышленными электродами из сплава "Сормайт" по твердости (1,5 раза) и износостойкости (2–5 раз).

Электроды сварочные марки СВС–Л из интерметаллида Ni_3Al диаметром 1–5 мм и длиной до 150 мм были описаны в п. 4.5.2. Они предназначены для заварки технологических отверстий и дефектов в лопатках ГТД из сплава ЖС6У методом аргоно–дуговой сварки. Промышленных аналогов не имеют.

5.24. ЛИТЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ТРУБЫ С КОРУНДОВОЙ ФУТЕРОВКОЙ И КЕРМЕТНЫЕ

В п. 4.5.2. были описаны трубы, которые изготавливаются по разработанной в ИСМАН технологии СВС–литья на горизонтальных осевых центробежных машинах из высокотемпературных СВС–расплавов. При полном разделении оксидной и металлической фаз получают металлические трубы с корундовой футеровкой, а при отсутствии фазоразделения – керметные трубы.

В Китае организовано крупное промышленное производство с объемом до 10000 тонн в год стальных труб с внутренним керамическим покрытием из корунда Al_2O_3 . Диаметр труб составляет 30–1000 мм, а длина – до 3–х метров. Корундовое покрытие обеспечивает значительное увеличение износостойкости, коррозионной стойкости и термостойкости по сравнению с промышленными стальными трубами.

Опытное производство керметных СВС–труб создано в ИСМАН. Материал таких труб представляет собой керамическую матрицу из корунда Al_2O_3 с распре-

деленными в ней частицами металлической фазы, которые улучшают теплопроводность керамики и ее прочность, в том числе и при высоких температурах. Трубы из керметного материала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti--C--Fe}$ успешно прошли промышленные испытания в качестве металлопроводов литейных машин при разливке силумина, бронзы и чугуна.

5.25. ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ

Использование газотранспортных СВС–реакций позволяет получать износостойкие и жаростойкие покрытия толщиной от 5 до 150 мкм из боридов, нитридов, карбидов, интерметаллидов и других тугоплавких соединений. Особенность этих покрытий заключается в том, что они состоят из пленки наносимого продукта как при газофазном осаждении и широкой диффузионной зоны как при диффузионном насыщении. В итоге они являются намного более износостойкими и жаростойкими, чем основа, и имеют высокую адгезионную прочность.

Таблица 5.20

Газотранспортные СВС–покрытия

Изделие, на которое наносится покрытие	Материал изделия	Цель нанесения покрытия	Состав покрытия	Толщина покрытия, мкм	Степень роста эксплуат. свойств
Втулки кондукторные	Сталь 45	Повышение износостойкости	Fe–Cr–B	60	6–8
Пресс–форма	Сталь ХВГ	–"–"–	Fe–Cr–B–Al	40	3–4
Твердый сплав	ВК–6, ВК–8	–"–"–	TiC, TiCN, TiN	12	3–3,5
Матрица горячего прессования	Графит	–"–"–	Cr–Ni–Al–Y	70	2–3

Наиболее распространены два типа тонких СВС–покрытий: хромборидные и хромкарбидные на стальные детали и нитридтитановые на твердые сплавы (режущие пластины). Для первого типа промышленным аналогом является химико–термическая обработка, для второго – газофазное осаждение (ионно–плазменное и магнетронное напыление). Характеристики газотранспортных СВС–покрытий, которые прошли эксплуатационные испытания на различных заводах и были вне-

дрены, в частности, в ОАО "Моторостроитель", г. Самара, приведены в табл. 5.20. Технологические достоинства процесса получения таких покрытий обсуждены в п. 2.7 и 4.6.

5.26. КАТАЛИЗАТОРЫ

В ИСМАН и в Институте проблем горения (ИПГ) Казахского национального университета было проведено обширное изучение возможности синтеза катализаторов методом СВС. Получено много экспериментальных данных, свидетельствующих о высокой каталитической активности СВС–продуктов. Часть таких данных ИСМАН приведена в табл. 5.21.

Обращает на себя внимание результаты, полученные с никелем Ренея (скелетный никелевый катализатор). При одной и той же удельной поверхности, каталитическая активность СВС–продукта оказывается в 3–5 раз выше, чем у коммерческого катализатора, плавленого в печи, с таким же химическим составом. Причина этого, по–видимому, заключается в том, что поверхность СВС–продуктов имеет морфологические особенности, сильно влияющие на каталитическую активность.

Таблица 5.21

Новые типы СВС–катализаторов

СВС–катализаторы	Химическая реакция	Коммерческий аналог	Преимущества
Никель Ренея	гидрирование органических соединений $RCH=CH_2 + H_2 \rightarrow RCH_2CH_3$	синтез в расплаве (печной метод)	повышение каталитической активности в 3–5 раз
Купрат иттрия–бария	окислительное связывание метана $2CH_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O$	отсутствует	стабильная активность не менее 100 часов, высокая селективность
Многокомпонентный оксинитрид	нейтрализация выхлопных газов $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ $C_nH_m + (n+m/4)O_2 \rightarrow nCO_2 + m/2H_2O$	благородные металлы (Pt, Pd, Ru, Rh) и окись алюминия на подложке из кордиерита	низкая стоимость катализатора, экономия благородных металлов

Для получения скелетного никелевого СВС–катализатора используются СВС–интерметаллиды фазового состава: Ni_2Al_3 , NiAl с содержанием 58% Al и 42% Ni. Они подвергаются выщелачиванию, после которого удельная поверхность катализатора составляет $56 \text{ м}^2/\text{г}$, увеличивающаяся в ходе гидрирования до $86 \text{ м}^2/\text{г}$.

Еще более интересные результаты получены со сложными СВС–оксинитридами. Было обнаружено, что их каталитическая активность по отношению к нейтрализации выхлопных газов автомобилей оказалась такой же, как и у коммерческих катализаторов, содержащих благородные металлы. Методом СВС удалось также синтезировать сотовые структуры с формой, близкой к заданной, что открывает новые горизонты для использования СВС в автомобильной промышленности.

Перечислим другие СВС–катализаторы, полученные в ИСМАН:

– боридные катализаторы для окислительного сочетания метана в этилен:

$\text{LaCaB}_6\text{--MgO}$, $\text{SmCaB}_6\text{--MgO}$, $\text{LaBaB}_6\text{--MgO}$,

$\text{LaCaB}_6\text{--MgO/Mn}_3\text{O}_4\text{--NaCl}$;

– металлические (железные) катализаторы для синтеза аммиака (получаются выщелачиванием из СВС–алюминидов железа):

FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl_2 .

Широкий круг катализаторов и носителей на основе кобальта, никеля, меди, хрома, молибдена, кремния, алюминия и магния синтезирован методом СВС в ИПГ. Полученные СВС–катализаторы могут быть использованы в процессах окисления, гидрирования, пиролиза, дегидрирования, окислительного пиролиза. Основой катализаторов являются оксиды переходных металлов, содержащие дефекты структуры, которые дают им высокую каталитическую активность. СВС–катализаторы значительно дешевле промышленных катализаторов, содержащих благородные металлы.

5.27. ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Лигатурой называют вспомогательный промежуточный сплав, применяемый для введения легирующих элементов в жидкий металл или для модифицирования (измельчение зерна) структуры получаемых сплавов. Использование СВС–процесса позволило разработать в СамГТУ новые технологии производства нескольких высококачественных модифицирующих лигатур для алюминиевых сплавов.

Первой была лигатура состава $\text{Al}+5\%\text{Ti}$, в которой зародышеобразующими частицами служат мелкие включения интерметаллидов TiAl_3 . Традиционно такую лигатуру получают в основном сплавлением и разливкой в чушки, что дает достаточно крупные (порядка 50 мкм) частицы интерметаллидов. Попытки использовать в лигатурах ультрадисперсные порошки тугоплавких соединений, получаемых в основном плазмохимическим способом, сдерживаются несмачиваемостью этих порошков при вводе в расплав алюминия. Поэтому была предпринята попытка использовать СВС для синтеза зародышеобразующих частиц непосредственно в расплаве алюминия. Порошки Al смешивались с порошками Ti в стехиометрическом соотношении $3\text{Al}+\text{Ti}$, вводились в расплав Al и после проведения СВС перемешивались и кристаллизовались. Полученная СВС–лигатура содержала большое число мелких интерметаллидов TiAl_3 , равномерно распределенных в матрице Al : средний размер частиц TiAl_3 был 9 мкм, а их число в 1 см^3 было больше $5\cdot 10^4$, в то время как для такой же лигатуры, полученной традиционным методом сплавления, эти характеристики были соответственно 40 мкм и 10^4 . При использовании этой лигатуры для модифицирования сплава AK5M2 были получены: предел прочности $\sigma_{\text{в}}=285\text{ МПа}$ и относительное удлинение $\delta=6,0\%$ при СВС–лигатуре, и $\sigma_{\text{в}}=185\text{ МПа}$, $\delta=1,0\%$ при традиционной чушковой лигатуре. Методом СВС были получены также лигатуры $\text{Al}+10\%\text{Zr}$, $\text{Al}+5\%\text{Ti}+1\%\text{V}$.

СВС–лигатуры для алюминиевых сплавов показали следующие преимущества:

1. Микроструктура отливок – снижение в 1,5–3 раза размера дендритов и других структурных составляющих.
2. Макроструктура отливок – снижение в 2–3 раза размера макрозерна.
3. Литейные свойства сплавов:
 - увеличение жидкотекучести на 10–15%;
 - снижение объемной усадки на 20–30%;
 - снижение склонности к образованию трещин и дефектов усадки.
4. Механические свойства – увеличение предела прочности на 10–20% и относительного удлинения в 1,5–2,5 раза.
5. Эксплуатационные свойства – возрастание высокотемпературной прочности и герметичности.
6. Расход лигатуры – снижение в 2–4 раза.
7. Свойства отливок – устранение дефектов объемной усадки (раковин и пористости).
8. Технология плавки – снижение времени обработки расплава на 10–15%.
9. Экономика – увеличение выхода годных отливок на 5–10%.
10. Экология – безвредность производства СВС–лигатур.

5.28. СВАРОЧНЫЕ СТЕРЖНИ

Известно главное достоинство термитной сварки – проведение сварки только за счет внутренней энергии сгорания термитной смеси, без использования посторонних источников энергии: электричества, газа и др. Однако большинство известных способов термитной сварки, применяемых для сварки трамвайных и железнодорожных рельсов, стальных листов, прутков, проводов и т.п., предполагает использование громоздких реакционных тиглей и литейных форм, чаще всего одноразовых. Это приводит к большому объему подготовительной работы, удорожает стоимость сварки и вынуждает проводить ее, по-существу, в стационарных условиях.

В Инженерном центре СВС СамГТУ разработан оригинальный универсальный сварочный стержень марки СВС и новый способ термитной сварки на его основе, защищенные патентом России. Сварочный стержень представляет собой стальной стержень, обмазанный СВС-смесью с воспламенительным составом на конце. Стержень не содержит дефицитных компонентов и является недорогим. При горении СВС-обмазки получается расплавленная сталь, которая формирует сварочный шов. Вес одного стержня всего 200 граммов, время его горения 20–25 секунд, длина шва 80–100 мм.

Новая технология предназначена для сварки стальных изделий толщиной 2–7 мм: листов, пластин, уголков, прутков и т.п. Никакого другого оборудования не требуется. Поэтому ремонтные рабочие, транспортники, фермеры, владельцы автомобилей и т.п., находящиеся в самых удаленных местах, где нет электричества и газа, могут легко и оперативно выполнять сварочные работы с использованием сварочных стержней марки СВС, в том числе работы по резке и наплавке металлов. Главные достоинства сварки с использованием стержней марки СВС – простота, оперативность, дешевизна, широкая область применения.

Глава 6. ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СВС

6.1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В СВС-ПРОИЗВОДСТВЕ

Для обеспечения безопасной работы при исследовании процессов СВС и тем более при разработке технологии СВС и организации производства на основе технологии СВС, т.е. СВС-производства, когда в производственный процесс вовлекаются значительные массы порошков металлов и неметаллов, различных химических соединений, а также газов, необходимо строго соблюдать требования безопасности и охраны труда. Обусловлено это тем, что, как обычно для любого вида производства, практически все используемые в СВС-производстве материалы классифицируются как вредные вещества различной степени опасности. Большинство исходных порошков пожароопасны, некоторые взрывоопасны. Подчеркнем, что многие требования безопасности типичны для технологии порошковой металлургии, имеющей дело с производством и использованием порошков цветных металлов (Ti, Al, Mg, Zr, ...), которые в основном определяют степень опасности и СВС-технологии. Однако технология СВС имеет и свои особенности, связанные с реализацией высокоэнергетического процесса СВС и потому предъявляющие свои специфические требования к обеспечению безопасности.

В СВС-производстве необходимо обеспечить безопасность при проведении всех технологических операций, которые включают в себя: *хранение* исходных компонентов и конечных продуктов, химических реактивов, газов; *переноска и пересыпка* компонентов и продуктов; *смешивание* компонентов; *загрузка* СВС-оборудования; *синтез* продуктов; *анализ* СВС-продуктов. Технологические операции выполняются с использованием различного оборудования: дробилок, мельниц, классификаторов, смесителей, прессов, реакторов, печей, аналитического и другого оборудования. Нарушение технологических инструкций, инструкций по охране труда и технике безопасности может привести к отравлению и профессиональным заболеваниям, различным травмам, а также к пожару и взрыву с соответствующими последствиями.

Инструкции по охране труда при выполнении работ в СВС-производстве разрабатываются на основе:

- действующих законов и иных нормативных документов;
- изучение условий труда при выполнении данного вида работ;
- определения опасных и вредных производственных факторов;
- анализа типичных вероятных причин несчастных случаев и профессиональных заболеваний;

- определения наиболее безопасных методов и приемов выполнения работ.

Используемые и получаемые в СВС-производстве материалы по степени токсического воздействия на организм относятся к вредным веществам различной степени опасности. Основным показателем отнесения к одному из четырех классов опасности является предельно допустимая концентрация (ПДК) вредного вещества в воздухе рабочей зоны. Большая часть используемых в технологии СВС исходных порошков металлов и неметаллов имеют ПДК от 2 до 10 мг/м³ и относятся к третьему классу опасности (умеренно опасные вредные вещества). Также к третьему классу опасности относится подавляющее большинство конечных продуктов СВС (карбидов, нитридов, халькогенидов, оксидов и т.д.). Однако исходные порошки гафния и никеля имеют ПДК=0,5 мг/м³ и относятся уже ко второму классу опасности (высоко опасные вредные вещества). Ко второму классу опасности относятся также исходные порошки галоидных солей аммония и такой продукт СВС как двойной борид титана-хрома, у которых ПДК=1 мг/м³. Порошки азиды натрия и оксида хрома (VI) с ПДК=0,01 мг/м³ относятся к первому классу опасности (чрезвычайно опасные вредные вещества) и требуют особых мер предосторожности при работе с ними.

Так как в основе процесса СВС лежит явление горения, то исходные реагенты и их смеси в технологии СВС по определению относятся к горючим веществам. Пожароопасность твердых горючих веществ резко возрастает при их переводе в порошкообразное состояние, когда они могут становиться даже взрывоопасными. Порошкообразные реагенты в газообразной среде образуют пыль. Чаще всего такой газообразной средой является воздух. Пыль, находящаяся во взвешенном состоянии в воздухе, называется аэрозолем, а осевшая пыль – аэрогелем. Пыли горючих веществ пожаро- и взрывоопасны. Осевшая на оборудовании или на частях здания пыль может тлеть и гореть. Пыль, взвешенная в воздухе, способна образовывать взрывоопасную смесь.

Известна классификация М.С. Годжелло промышленных пылей по степени пожаровзрывоопасности в состоянии аэрозоля и с учетом пожароопасности в состоянии аэрогеля. При этом взрывоопасность определяется по величине нижнего концентрационного предела распространения (НКПР) пламени в аэровзвеси, а пожароопасность – по величине температуры самовоспламенения $T_{\text{св}}$ отложенной пыли. В соответствии с этим промышленные пыли разделяются на четыре класса:

I класс – наиболее взрывоопасные пыли с $\text{НКПР} \leq 15 \text{ г/м}^3$;

II класс – взрывоопасные пыли с НКПР от 16 до 65 г/м³;

(пыли с $\text{НКПР} > 65 \text{ г/м}^3$ относятся к III и IV классам)

III класс – наиболее пожароопасные пыли с $T_{\text{св}} \leq 250^\circ\text{C}$;

IV класс – пожароопасные пыли с $T_{\text{св}} > 250^\circ\text{C}$.

Величины НКПР и $T_{\text{св}}$ не являются константами горючих веществ. Они зависят от дисперсности частиц, влажности, температуры и мощности источника воспламенения и других параметров. Например, мелкодисперсная пыль характеризуется большей удельной поверхностью и химической активностью, чем крупнодисперсная, поэтому обладает более низкой температурой самовоспламенения, меньшей величиной НКПР и большей областью воспламенения.

Характеристики пожаровзрывоопасности порошков некоторых металлов и неметаллов, используемых в технологии СВС, представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Характеристики пожаровзрывоопасности некоторых веществ

Вещество, дисперсность	НКПР, мг/м ³	$T_{\text{св}}$, °С	Общая Характеристика
Титан, <180 мкм	60	600	Взрывоопасен
Цирконий, <53 мкм	40-60	190	Взрывоопасен
Алюминий	10-40	470	Взрывоопасен
Магний	25	490	Взрывоопасен
Цинк	480	500	Пожароопасен
Хром, <200 мкм	>1000	600	Пожароопасен
Никель, <50 мкм		350-470	Пожароопасен
Молибден			Пожаровзрывобезопасен
Вольфрам			Пожаровзрывобезопасен
Ниобий	100	790	Пожаровзрывобезопасен
Кремний			Взрывоопасен
Сера	17	575	Взрывоопасна
Бор аморфный, полиборид магния	>1000	530	Пожароопасен
Сажа		242-400	Пожароопасна
Графит, >50 мкм			Пожаровзрывобезопасен

Некоторые порошки пиррофорны и склонны к самовозгоранию при контакте с влагой или окислителями (цинк, гафний, алюминий, магний и другие), особенно во влажном состоянии, что необходимо учитывать при смешивании шихт на основе таких порошков.

Общими условиями обеспечения пожаровзрывобезопасности СВС-производств являются:

- предотвращение образования горючей среды в рабочем помещении, вне специализированного оборудования СВС;
- предотвращение образования в горючей среде в рабочем помещении (или внесения в эту среду) источников зажигания;
- предотвращение разгерметизации и разрушения специализированного оборудования СВС.

В общем виде рекомендации по обеспечению пожаровзрывобезопасности СВС-производств, основанных на использовании порошков горючих веществ, сопровождаемым образованием пыли, могут быть сформулированы следующим образом:

- технологический процесс должен быть организован таким образом, чтобы образование пыли, особенно мелких фракций, было минимальным;
- необходимо предусмотреть регулярную очистку оборудования, трубопроводов и производственных помещений от накапливающейся пыли;
- отсасывать пыль от мест ее выделения необходимо с помощью эффективно действующей вентиляции; целесообразно предусматривать отдельную вытяжку для каждого вида пыли; объединение вытяжных систем должно быть технически обосновано;
- технологическое оборудование и трубопроводы необходимо выполнять пыленепроницаемыми, без собирающих пыль "карманов";
- технологическое оборудование и трубопроводы необходимо оснащать взрыворазрядными устройствами;
- необходимо выявлять возможные источники зажигания и принимать меры против их появления, для чего предусматривать заземление оборудования, максимальное увлажнение воздуха в производственных помещениях, устранение искр удара и трения и т.д.;
- в особых условиях следует предусматривать инертизацию среды внутри оборудования или устройство систем взрывоподавления;
- в зданиях и сооружениях необходимо предусматривать легкообрасываемые конструкции, площадь которых должна быть достаточной для стравливания избыточного давления, возникающего при взрывах пыли;
- в зданиях и сооружениях должны быть предусмотрены пути эвакуации для обслуживающего персонала на случай возникновения аварийной ситуации.

В качестве примера приведем более конкретные требования безопасности для технологического процесса получения порошков тугоплавких соединений в универсальном реакторе СВС.

К самостоятельной работе по технологии СВС допускаются лица, достигшие 18-летнего возраста, прошедшие инструктаж по технике безопасности, не имеющие медицинских противопоказаний, прошедшие специальное обучение и знающие устройство установок СВС. Лица, работающие с порошками, должны периодически проходить медосмотр.

Обязательно использование в работе индивидуальных средств защиты: спецодежды, спецобуви, спецрукавиц или резиновых перчаток, респираторов, защитных очков.

Рабочая одежда сотрудников должна храниться в отдельных от чистой одежды шкафах и подвергаться каждодневной чистке.

С целью уменьшения запыленности воздушной среды при работе с сухими порошками необходимо:

- все рабочие места оборудовать вытяжной вентиляцией с двухкратным объемом воздуха;
- постоянно следить за работой вентиляционной системы и герметичностью оборудования и коммуникаций;
- периодически проводить тщательную влажную уборку рабочего места и оборудования, не допуская присутствия в помещении ветоши, бумаги и т.д., загрязненных порошками;
- непригодные для повторного использования порошки собирать в специальную тару с песком и после окончания смены освободить эту тару в специально отведенном месте на территории предприятия.

С целью предупреждения возгорания порошков необходимо:

- хранить порошки алюминия в сухом помещении вне производственных зданий, запрещается совместное хранение с порошком алюминия химически активных веществ, титан хранить в емкостях, залитых водой;
- все работы с сухими порошками вести инструментом, изготовленным из неискрящих материалов (цветных металлов, дерева или нержавеющей стали) на заземленном оборудовании, недопустимо использование смешивающих тел из искробразующих материалов;
- в помещении, где находятся пожароопасные порошки запрещается печное отопление, включение электронагревательных приборов, курение, хождение с открытым огнем и нагретыми до высоких температур (свыше 150⁰С) предметами;
- запрещается вскрывать сушильные вакуумные шкафы при температуре выше 50⁰С;
- при работе с сухими порошками на рабочем месте необходимо поддерживать чистоту и не допускать хранения легковоспламеняющихся веществ;
- количество сухих порошков на рабочих местах следует ограничить минимально необходимым из условия нормального протекания технологического процесса;
- хранить порошки в закрытой таре в вытяжных шкафах.

Недопустимо производить загрузку шихты в барабан, находящийся на валах. Смешивание компонентов производить в герметичном барабане (не допуская рассыпание шихты) в отдельном помещении без присутствия людей. Вход в помещение разрешается при выключенной установке.

Для тушения загоревшихся порошков металлов следует применять сухой песок, оксид магния, хлористый калий или хлористый натрий, доломитовую пыль,

асбестовую ткань, замкнутые объемы рекомендуется заполнять аргоном или другим инертным газом. Не разрешается применять воду, пену, углекислый газ.

Средства тушения должны постоянно находиться в цехе или на складе сырья. Пригодность средств тушения проверять не реже одного раза в месяц, сыпучие средства периодически разрыхлять.

Запрещается использовать средства пожаротушения для других целей.

Для тушения горящих порошков неметаллов и этилового спирта применять тонкораспыленную воду со смачивателем, пеной.

При искрении или загорании электропроводки или электрооборудования необходимо немедленно обесточить их, а затем тушить сухим оксидом магния, аргоном.

Перед проведением операции синтеза необходимо проверить исправность водяного охлаждения реактора, трубопровода для сброса газа и системы инициирования. Неисправность этих узлов может повлечь за собой разгерметизацию реактора в процессе горения с выбросом и последующим взрывом шихты на воздухе. О всех замеченных неисправностях доложить руководителю работ. Приступить к работе только при полном их устранении.

Все операции по управлению синтезом необходимо проводить дистанционно с пульта управления, который находится в отдельном помещении. Входная дверь в помещение синтеза должна быть снабжена блокировкой, исключающей возможность проведения синтеза при нахождении там людей.

Входить в помещение синтеза во время горения и в течение 10-15 минут после синтеза категорически воспрещается!

Воспрещается вскрывать реактор непосредственно после инициирования, если даже нет признаков горения на пульте управления. После неудачного инициирования, не приведшего к горению, реактор вскрывать не менее, чем через 20 минут интенсивного охлаждения проточной водой.

При выполнении всех операций техпроцесса в помещении должно находиться не менее двух человек.

Не допускается принимать пищу в производственных помещениях. После окончания работы принять душ.

Производственные помещения, площадки, размещение производственного оборудования, организация рабочих мест и технологических процессов должны соответствовать требованиям к пожаро- и взрывоопасным производствам.

6.2. ТЕХНИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ В СВС-ПРОИЗВОДСТВЕ

Основным назначением технического контроля в любом производстве является проверка соответствия предъявляемым требованиям характеристик или свойств производимых материалов и изделий (химического и фазового состава и структуры материала, физико-механических свойств, функциональных характеристик, качества, размеров, формы и др.). В порошковой технологии СВС характеристики конечной продукции в значительной степени зависят от характеристик исходных порошков и параметров технологического процесса на всех его стадиях, поэтому в СВС-производстве приходится осуществлять также входной контроль исходных порошков и контроль параметров технологического процесса. Контроль в СВС-производстве важен и для обеспечения пожаровзрывобезопасности производства.

Покажем применение технического контроля в СВС-производстве на конкретном примере производства пористых изделий из алюминидов никеля в ОАО "Новосибирский завод химконцентратов", описанном в статье А.Б. Александрова и С.Ю. Соломенцева "Технология производства пористых изделий методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза" в журнале "Техника машиностроения", №1, 2003 год. Как уже отмечалось в п. 5.16, в основу этого производственного процесса положен метод СВС с применением в качестве исходных компонентов порошков никеля, алюминия и добавок (порошков разных металлов и неметаллов, а также их сплавов и соединений). Номенклатура выпускаемых пористых изделий различного назначения была представлена на рис. 5.3.

Производство каждого изделия из номенклатуры имеет свои особенности, но общая технологическая схема их промышленного производства остается в целом одинаковой. На рис. 6.1. приведена краткая технологическая схема производства пористых элементов методом СВС и их контроля.

К недостаткам технологии СВС и получаемых по ней пористых изделий следует отнести следующее: зависимость конечных характеристик изделий от большого числа факторов, в том числе и трудно учитываемых; сегрегацию (расслоение) порошков после перемешивания при пересыпаниях, транспортировке, особенно при вибрационных воздействиях; низкую химическую стойкость материала к кислотам. Все эти недостатки вместе с высокой стоимостью порошка никеля существенно сужают области применения изделий.

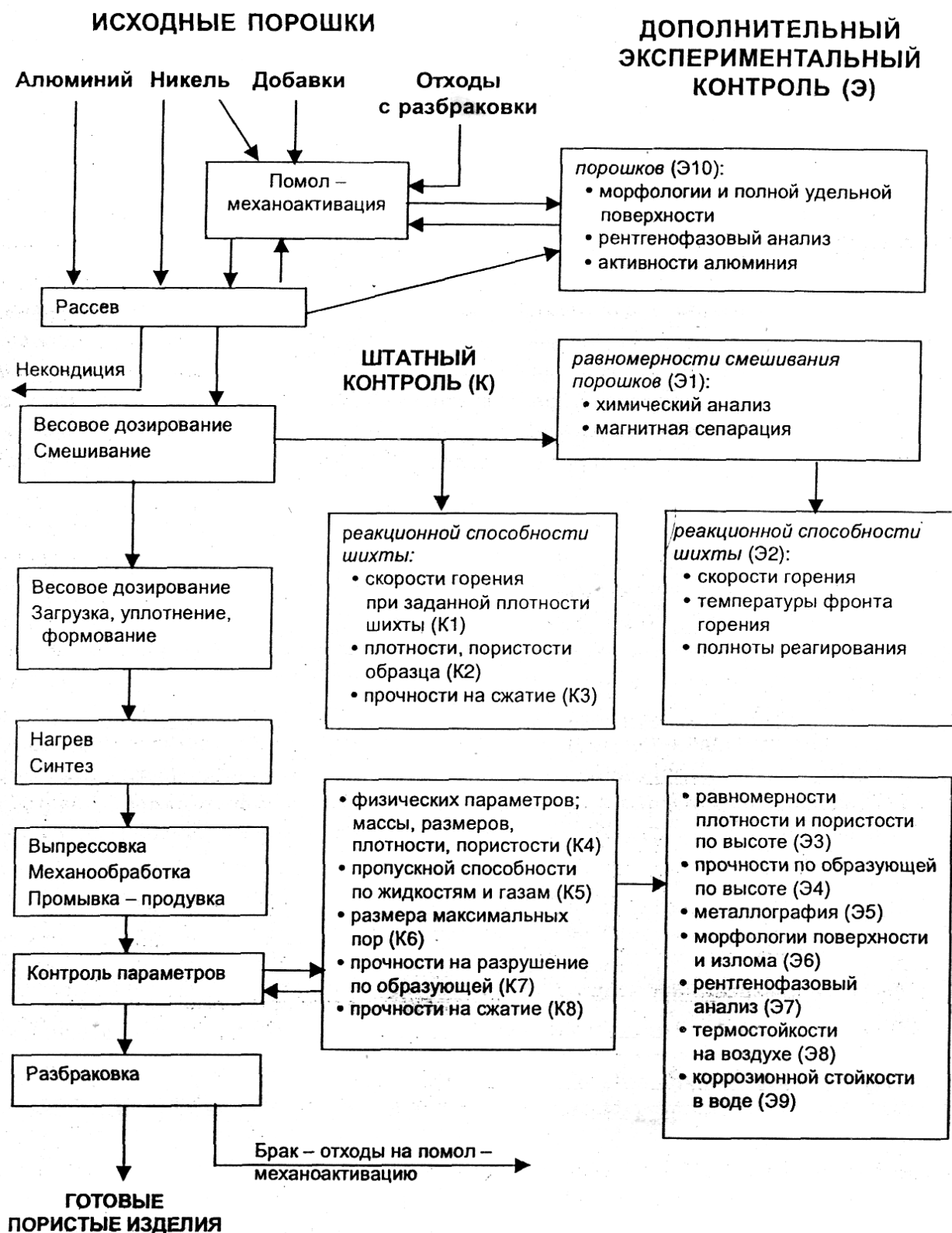


Рис. 6.1. Технологическая схема производства и контроля пористых материалов, получаемых методом СВС.

Сравнивая технологию получения пористых элементов методом СВС с классической технологией порошковой металлургии, следует отметить, что в порошковой металлургии факторы влияния на характеристики пористых изделий из-

вестны и достаточно хорошо изучены. Как правило, размер пор и механические характеристики получаемых пористых изделий в порошковой металлургии прогнозируются и определяются фракционным составом исходных порошков, порообразователем, давлением прессования и режимами спекания.

Используемые в методе СВС порошки в процессе синтеза полностью теряют свою исходную форму, а каркас образуемого пористого элемента состоит из материала уже другого фазового состава по сравнению с составом исходных порошков. Поэтому закономерности и зависимости, характерные для порошковой металлургии, при получении пористых изделий методом СВС не обеспечивают гарантированно стабильные характеристики пористых элементов.

При использовании метода СВС для производства из порошков никеля и алюминия новых соединений, как порошковых, так и компактных, в конечном продукте контролируются химический и фазовый составы, т.е. полнота реагирования. Кроме того, при производстве пористых изделий методом СВС необходимо контролировать параметры самих изделий, такие, как открытая пористость, размер пор, пропускная способность, ряд прочностных характеристик, размеры. В процессе освоения технологии значительное внимание было обращено на выявление и отработку методов контроля характеристик исходных компонентов и технологических режимов, влияющих на параметры синтезируемых изделий. В основу разработанной схемы контроля (см. рис. 6.1.) были положены классические методы контроля, применяемые к металлокерамическим пористым проницаемым материалам, получаемым методами порошковой металлургии, а также специальные методы, разработанные для СВС-технологий. Такие характеристики, как пикнометрическая плотность, открытая пористость, предел прочности на сжатие, величина пор, проницаемость, определяются соответствующими гостированными методами.

В основе схемы контроля лежат два уровня: штатный, используемый при выпуске текущей продукции, и экспериментальный, осуществляемый при запуске в производство новых партий сырья, выпуске новых типов изделий и при корректировке технологических режимов и оснастки. Практический опыт использования технологии СВС выявил ряд дополнительных факторов, влияющих на характеристики получаемых СВС-методом пористых материалов. К этим факторам относятся: морфология исходных порошков, удельная поверхность, газонасыщенность, срок хранения как самих порошков, так и готовых реакционных смесей, равномерность распределения порошков в шихте и в форме перед синтезом, мощность инициирующего теплового импульса и др. Указанные факторы делают необходимым введение дополнительного экспериментального контроля.

Следует отдельно отметить, что работа в промышленном масштабе с порошковыми реакционными СВС-смесями должна проводиться с особой осторожностью и обязательным соблюдением всех требований техники безопасности. Обратная связь с операцией контроля позволяет обезопасить работающих и вовремя скорректировать технологию, сведя потери от брака к минимуму.

Так, после проведения операции смешивания, готовая шихта проверяется на реакционную способность. Цель этой операции – не только определить безопасность работы с готовой шихтой, т.е. взрывоопасность шихты, но и ее технологичность – соответствие определенному установленному эталону для данного типа смесей. Для этого от готовой шихты отбирается навеска определенной массы (до 50 г) и загружается в устройство определенных размеров с возможностью измерения скорости распространения волны синтеза. У синтезированного образца контролируются плотности пикнометрическая и кажущаяся, рассчитываются пористости общая и открытая, определяется предел прочности на сжатие. При отсутствии взрываемости, разбрызгивания шихты, при соответствии скорости протекания волны синтеза и других характеристик установленным пределам шихта считается годной и допускается на дальнейшие технологические операции. При отклонении определяемых параметров от установленных от шихты отбирается новая проба, которая направляется на дополнительный экспериментальный контроль. В данном виде контроля, кроме традиционных методов, таких, как химический анализ компонентов, определение равномерности смешивания шихты, используются инструментальные методы контроля: электронная микроскопия, оптическая диагностика яркостной пирометрии и др.

Пока не достаточно полно изучены все факторы, влияющие на характеристики готовых пористых элементов, особенно на размер пор и их структуру, поэтому при отклонениях от установленных требований дополнительный экспериментальный контроль считается обязательным.

Кажущаяся простой на начальном этапе освоения, технология получения пористых изделий методом СВС потребовала дополнительных исследований. Значительную роль в работе над совершенствованием технологии сыграло сотрудничество с СО РАН и учебными вузами. Так, при сотрудничестве с Алтайским государственным техническим университетом им. И.М. Ползунова, используя разработанную в данном вузе систему скоростной оптической диагностики яркостной пирометрии высокотемпературных дисперсных сред и материалов, установлен ряд технологических требований к исходному сырью, обоснованы температуры подогрева шихты перед синтезом и оптимальные загрузки инертных оборотов, решена частично проблема переработки отходов и некондиционных изделий.

Совместно с Объединенным институтом геологии, геофизики и минералогии СО РАН проводятся микрорентгеноспектральные исследования синтезируемых систем и используемых исходных компонентов. Этот контроль позволяет проверить полноту протекания реакции на микроуровне, оценить равномерность распределения синтезированных компонентов, качество исходного сырья.

Институт химии твердого тела и механохимии, занимая ведущие позиции в исследовании процессов механохимического воздействия и СВС, оказывает поддержку в электронно-микроскопических и рентгенофазовых исследованиях. Одним из перспективных направлений обещает стать работа по использованию процесса совместной механоактивации инертных порошковых оборотов и исходных компонентов. Эта работа позволит решить проблему переработки инертных (синтезированных) отходов и отработанных изделий СВС с новыми качественными характеристиками синтезируемого материала.

В качестве примера можно рассмотреть влияние формы исходного порошка алюминия на размер пор. При сравнении морфологии исходных порошков алюминия размером менее 63 мкм разных производителей установлено, что форма одного – сферическая, а другого – овальная, вытянутая. Оба вида порошка использовали для приготовления шихты состава: 18% алюминия – 5% добавки и остальное никель марки ПНК-УТ. Полученные из шихты пористые элементы имели близкие значения кажущейся, пикнометрической плотности и значения открытой пористости (53-54)% . Вместе с тем анализ размера пор показал, что при использовании овальных частиц алюминия размер максимальных пор на 40-60% выше, чем у образца с использованием сферического алюминия. Кроме того, отмечена и другая структура полученных пор.

Безусловно, методы контроля, применяемые в технологии, должны быть технически обоснованными, но следует иметь в виду, что будущее технологии, а значит, и производства определяется требованиями, которые предъявляет производитель к качеству выпускаемой продукции.

За прошедшее десятилетие активизировали свои работы в области СВС-процессов в системе Ni-Al ряд зарубежных стран, в том числе и Соединенные Штаты Америки, о чем свидетельствует ряд патентов. Этот факт лишний раз подтверждает, что далеко не все возможности технологии СВС открыты и исчерпаны, а изделия или полуфабрикаты, получаемые этим методом, со временем займут соответствующие им места в различных областях техники.

6.3 ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СВС-МАТЕРИАЛОВ*

Продукты СВС, получаемые по реакторной технологии, часто отличаются по структуре, свойствам, химической стойкости, чистоте от своих аналогов, даже имеющих с ними одинаковый химический состав, но полученных печным или плазменно-химическим методом. Поэтому относиться к ним следует, как к новым материалам, и, следовательно, необходимо разрабатывать новые подходы к проведению химических анализов.

Одной из основных задач в исследовании синтеза СВС-продуктов является установление зависимости между химическим и фазовым составом продуктов, с одной стороны, и составом шихты и условиями горения, с другой, что необходимо для оптимизации условий синтеза с целью получения однофазных соединений с минимальным содержанием примесей. В результате исследований было выявлено множество ситуаций, при которых возможны различные дефекты: пространственная неоднородность, сильное недогорание, многофазность продукта, изменение примесного состава. Получение качественного продукта - сложная исследовательская задача, которую невозможно решить без проведения тщательного химического анализа.

Для выявления возможностей практического использования целевых продуктов СВС необходима их полная аттестация, включающая в себя результаты химического анализа на содержание не только основных компонентов, но и примесей, влияющих на свойства синтезированных материалов.

Все сказанное выше указывает на важную роль химического анализа в развитии СВС-технологии. Объекты анализа очень разнообразны: карбиды, нитриды, карбонитриды, бориды, силициды, композитные материалы, сложные оксиды, интерметаллиды. Высокая требовательность к установлению стехиометрии основных компонентов в конечном продукте синтеза, к определению содержания примесных элементов, побочных соединений требует применения как современных физико-химических методов анализа: атомно-абсорбционной спектроскопии, спектрофотометрии, потенциометрии, кулонометрии, так и классических методов «мокрой химии»: комплексонометрического, кислотно-основного, окислительно-восстановительного титрования, гравиметрии.

* Написано Т.И. Игнатьевой, ИСМАН [9].

6.3.1. РАЗЛОЖЕНИЕ СВС-МАТЕРИАЛОВ

При определении содержания металлов, бора, кремния в СВС-продуктах (основы и примесей) первым этапом химического анализа является разложение соединения и переводение его в раствор без остатка и без потерь. Данная стадия часто является наиболее длительной в процессе анализа из-за высокой стойкости СВС-материалов. Для разложения используются разнообразные приемы: сплавление со щелочью, растворение в кислотах, разложение окислением. По химическим свойствам СВС-продукты можно разделить на следующие группы (табл. 6.2):

Таблица 6.2

Способы разложения СВС-порошков и переводение их в раствор

Анализируемый материал	Условия разложения
Нитриды: AlN ; Si_3N_4 ; BN ; BN-SiO_2 ; BN-SiC Карбиды: SiC ; B_4C ; WC ; MoC ; TiC Бориды: TiB_2 ; ZrB_2 ; $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$; BN-TiB_2 Силициды: MoSi_2 ; TiSi_2	Сплавление со щелочью в присутствии окислителя
Композитные материалы: $(\text{Ti,Cr})\text{C-Me}$; $(\text{Ti,Cr})\text{C}$; $(\text{Ti,W})\text{C}$; $(\text{Ti,Mo,W})\text{C-Me}$; TiC-TiB_2 ; $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2\text{-Me}$;	Предварительная обработка кислотами, затем сплавление с KOH
Карбиды: Cr_3C_2 ; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Me}$; $(\text{Ti,Cr})\text{C}$; $(\text{Ti,W})\text{C}$; $(\text{Ti,Cr})\text{C-Me}$ Интерметаллиды: Ni-Al ; Ni-Cr ; Fe-Al ; Co-Al Сложные оксиды: $(\text{La,Ca,Cr}_2)\text{O}_x$; $(\text{La,Cr})\text{O}_y$	Сплавление с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или со смесью $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Сложные оксиды: CaTiO_3 + смесь оксидов $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ + смесь оксидов	Предварительная обработка смесью кислот, затем сплавление с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$
Карбиды: TiC ; $(\text{Ti,Mo})\text{C}$; $(\text{Ti,Mo,W})\text{C}$; $(\text{Ti,Mo,W})\text{C-Me}$; WC , MoC Карбонитриды: TiCN ; $(\text{Ti,Mo})\text{CN}$ Силициды: MoSi_2 ; TiSi_2	Разложение смесью кислот HF-HNO_3

1) Соединения, которые разлагаются сплавлением пробы с гидроокисью калия или натрия в присутствии небольшого количества окислителя KNO_3 . В основном это нитриды (BN , Si_3N_4 , AlN), карбиды (SiC , B_4C), бориды (TiB_2 , ZrB_2), силициды (MoSi_2 , TiSi_2). Весь процесс сплавления длится обычно 2,5-3 часа при максимальной температуре $650-700^\circ\text{C}$. При разложении композитных материалов на основе карбидов и боридов титана, таких, как $(\text{Ti,Cr})\text{C}$, TiC-TiB_2 , $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$, плакированных порошков $(\text{Ti,Cr})\text{C-Me}$, $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2\text{-Me}$ пробу предварительно обраба-

тывают смесь фтористоводородной кислоты с серной или азотной кислотой. Добавление HF необходимо для ускорения разложения титансодержащих продуктов в результате образования фторидных комплексов, которые предотвращают гидролиз $Ti(IV)$. После упаривания смеси до влажных солей нерастворимый остаток также сплавляется со щелочью в присутствии окислителя.

Образовавшийся плав растворяется в разбавленной кислоте (серной или соляной) или в воде в зависимости от дальнейшего хода анализа.

2) Получаемые с применением алюмотермии стойкие карбиды хрома (Cr_3C_2), смешанные карбиды $(Ti, Cr)C$, $(Ti, W)C$, композитные материалы на их основе, интерметаллиды, сложные оксиды различного состава разлагаются сплавлением при температуре $700-750^{\circ}C$ с пиросульфатом калия $K_2S_2O_7$ или со смесью пиросульфата калия с персульфатом натрия $Na_2S_2O_8$, проявляющей более сильные окислительные свойства. При этом все металлы переходят в сульфаты.

Минералоподобные керамические материалы на основе перовскита $CaTiO_3$, цирконолита $CaZrTi_2O_7$, которые содержат, кроме того, набор оксидов различных элементов, вначале обрабатываются смесью кислот H_2SO_4 -HF или HCl - HNO_3 , после этого растворы упариваются до влажных солей с последующим сплавлением с пиросульфатом калия. Плав растворяется обычно в разбавленной (1:1) серной кислоте.

3) В отдельных случаях, когда первоначальное присутствие фторид-ионов не мешает дальнейшему проведению анализа (т.е. не образуются устойчивых комплексных соединений определяемого элемента с фторид-ионом), анализируемые образцы разлагаются фтористоводородной кислотой в смеси с другими кислотами, чаще всего с азотной, взятой в соотношении $HF:HNO_3=1:3-1:4$. Чтобы исключить мешающее влияние фторид-ионов, их удаляют из раствора выпариванием до густых паров с концентрированной серной кислотой. Таким способом можно переводить в раствор карбиды и карбонитриды, содержащие титан, молибден, вольфрам (TiC , $TiCN$, $TiMoC$, $TiMoCN$, WC и др.), силициды металлов ($MoSi_2$, $TiSi_2$).

Как видно из табл. 6.2. некоторые соединения (например, сложные карбиды титана-хрома, содержащие их композитные материалы, силициды) можно разлагать по-разному. Это зависит от способа их получения и от применяемого в дальнейшем метода определения элементов.

Следует отметить, что в табл. 6.2 приведена в качестве примера незначительная часть СВС-продуктов. На самом деле список анализируемых материалов намного обширнее. Кроме того, в некоторых случаях приходится сочетать описанные приемы, чтобы добиться полного переведения в раствор анализируемого соединения. Так, например, при разложении розового корунда, получаемого по СВС-технологии с применением алюмотермии, образец вначале сплавляется с пиро-

сульфатом калия, плав выщелачивается серной кислотой, перешедшие в раствор соли отфильтровываются. Далее фильтр озоляется и не растворившийся остаток сплавляется с гидроксидом натрия в присутствии окислителя. Плав также выщелачивается серной кислотой и соединяется с первоначальным фильтратом для дальнейшего проведения анализа.

Тем не менее, сделанная на основе накопленного экспериментального материала классификация позволяет заранее определить метод разложения анализируемого образца, а также предсказать химические свойства и, соответственно, способы перевода в раствор еще не изученных в химическом отношении соединений, впервые полученных по СВС-технологии.

6.3.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ СВС-СОЕДИНЕНИЙ

Так как процесс разложения СВС-продуктов длительный и занимает иногда несколько дней, для сокращения времени анализа используется набор аналитических методов, что позволяет определять макро- и микроколичества различных элементов из одного и того же раствора, используя имеющиеся в распоряжении лаборатории технические возможности (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Определение металлических составляющих СВС-материалов

Методы анализа	Определяемые элементы	Интервал определения, % масс
Атомно-абсорбционная спектроскопия	Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cr, Mn, Cd, Pb, Sn, Si, Al	0,01 ÷ 50,0
Атомно-эмиссионный метод	K, Na, Li, Cs, Sr	0,001 ÷ 10,0
Спектрофотометрия	Ti, Mo, W, Al, Si, Y	0,001 ÷ 20,0
Методы мокрой химии (комплексометрия, редоксметрия, гравиметрия)	Al, Mg, Ca, Zn, Ni, Y, Zr, Mn, Cr, V, Nb, Si	5,0 ÷ 80,0

Наиболее эффективным методом является атомно-абсорбционная спектроскопия. Чтобы исключить взаимное влияние элементов и мешающее воздействие матрицы при определении примесей, к аликвотной части исходного анализируемого раствора, полученного по одной из описанных выше методик, добавляется соль лантана или кальция, как спектрохимический буфер. Уравняются кислотности

раствора, приготовленного для анализа, и стандартных растворов, и определяются макро- и микросодержания металлических составляющих СВС-соединений: Fe, Mg, Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Zn и др. Содержание искомого элемента в анализируемом растворе регулируется разбавлением исходного раствора или изменением навески образца, взятой для разложения. При определении содержания микропримесей применяется метод добавок, позволяющий уменьшить влияние матрицы на результат анализа.

Для определения тугоплавких элементов Ti, Al, Si, W, Mo, Y более эффективным в наших условиях оказался спектрофотометрический метод. При проведении анализа аликвотная часть исходного раствора обрабатывается раствором щелочи, чтобы отделить от Al, Si, Mo, W мешающие элементы в виде нерастворимых гидроокисей. Далее с помощью соответствующих буферных растворов устанавливается кислотность, необходимая для проведения реакции алюминия с хромазуролом S, молибдена и вольфрама - с роданидом аммония. Кремний определяется по его реакции с молибденово-кислым аммонием в виде синего кремниймолибденового комплекса. Содержание иттрия устанавливается по реакции образования комплексного соединения иттрия с арсеназо III. При определении иттрия в присутствии алюминия необходимо контролировать кислотность анализируемого раствора, чтобы устранить мешающее влияние алюминия, также образующего устойчивый комплекс с арсеназо III. Для определения титана используется чувствительная реакция с диантипирилметаном в сильноокислой среде. В зависимости от содержания титана применяется прямой или дифференциальный метод.

Большие количества металлических составляющих СВС-материалов определяются в основном классическими методами «мокрой химии» после отделения анализируемого элемента от сопутствующих, или маскирования мешающих элементов, или точного установления требуемого pH раствора, при котором в реакцию вступает только определяемый элемент. Содержание Al, Ni, Fe, Zn, Y, La, Zr находится в результате комплексонометрического титрования с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), Cr, Mn, V - окислительно-восстановительным титрованием с солью Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. Точность анализа при этом возрастает.

Иногда при проведении анализа приходится использовать гравиметрический метод. В основном этим методом определяются большие содержания кремния, ниобия (элементы взвешиваются в виде соответствующих оксидов), а также никеля, который взвешивается в виде диметилглиоксимата.

6.3.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ СВС-ПРОДУКТОВ

При определении неметаллических составляющих СВС-образцы вначале разлагаются, затем бор, углерод, азот, кислород переводятся в формы, позволяющие заканчивать анализ потенциометрическим, кулонометрическим, кислотно-основным титрованием (табл. 6.4.). Возможны и другие способы окончания анализа.

Таблица 6.4

Определение неметаллических составляющих СВС-материалов

Элемент	Метод определения	Интервал определения, % масс
C	Кулонометрическое титрование ИК-спектроскопия	0,01÷60,0 0,0001÷90,0
B	Потенциометрическое титрование маннитборной кислоты	0,05÷90,0
N	Метод Кьельдаля. Окончание анализа - кислотно-основное титрование Метод восстановительного плавления Окончание анализа - газовая хроматография	0,5÷60,0 0,01÷20,0
O	Метод восстановительного плавления в токе инертного газа Окончание анализа: кулонометрическое титрование, газовая хроматография	0,05÷30,0 0,02÷20,0
Cl	Нефелометрия Меркурометрическое титрование	0,01÷1,0 1,0÷10,0
S	Нефелометрия	0,005÷1,0

Определение бора. Борсодержащие продукты разлагаются так, как указано в табл.6.4. При разложении проб, содержащих карбид бора или нитрид бора в различных сочетаниях с другими составляющими, плав, полученный в результате щелочного плавления, растворяется в воде, чтобы отделить нерастворимые гидроокиси. При разложении проб, содержащих титан и другие металлы, плав растворяется в разбавленной соляной кислоте, затем гидроокиси титана и сопутствующих элементов высаживаются из нагретого раствора гранулированным гидроксидом калия, чтобы избежать образования коллоидного осадка титановой кислоты и получить мелкокристаллический осадок гидроокисей. Получаемые растворы фильтруются. При необходимости добавляются маскирующие агенты, например, лимонная кислота, если в анализируемом растворе присутствует алюминий. Далее со-

держание бора устанавливается потенциометрическим титрованием комплексной маннитборной кислоты стандартным раствором щелочи.

Определение углерода. Стойкие карбиды хрома, смешанные карбиды титана-хрома, композитные материалы на их основе, такие, как $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Me}$, $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{C-Me}$, карбиды бора и кремния смешиваются с подходящим плавнем и сжигаются в токе кислорода при 1300°C . Карбиды и карбонитриды титана, молибдена, вольфрама и их смеси сжигаются в тех же условиях, но без плавня. Количество образовавшегося диоксида углерода определяется кулонометрическим титрованием или измерением степени поглощения ИК-излучения газовой смеси, полученной после сжигания анализируемого образца, по сравнению с поглощением ИК-излучения чистым кислородом.

Определение азота. Содержание азота в нитридах и карбонитридах определяется по методу Кьельдаля. Порошок нитрида алюминия разлагается концентрированным раствором щелочи. Нитриды и карбонитриды титана, молибдена, вольфрама, циркония переводятся в раствор «мокрым сплавлением» образца в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$. Образовавшаяся аммонийная соль разрушается концентрированным раствором щелочи. Выделяющийся в процессе указанных реакций аммиак отгоняется паром в раствор борной кислоты. Образовавшийся борат аммония титруется стандартным раствором серной кислоты.

Образцы, содержащие в своем составе нитрид бора или нитрид кремния, смешиваются с обезвоженным гидроксидом лития и сжигаются при температуре 900°C в токе аргона. Образующийся в результате реакции аммиак поглощается фиксированным объемом стандартного раствора серной кислоты. Избыток кислоты титруется стандартным раствором щелочи.

Сочетая оба описанных метода, можно проводить фазовый анализ СВС-материалов и устанавливать раздельное содержание каждой фазы в таких сложных нитридах, как BN-AlN-TiB_2 , $\text{BN-AlN-Al}_2\text{O}_3$ и др.

Определение кислорода. При анализе продуктов СВС особое внимание уделяется определению кислорода, как газообразующей примеси. Используется метод восстановительного плавления образца в атмосфере инертного газа (гелия или аргона). Метод основан на реакции взаимодействия кислорода, содержащегося в анализируемой пробе, с углеродом графитовой капсулы при температуре выше 3000°C . Разложение проводится в импульсной печи сопротивления со сменными графитовыми капсулами, изготовленной в экспериментальной мастерской ИС-МАН.

Из расплавленного образца кислород выделяется в газовую фазу в виде оксида углерода. Количество образовавшегося оксида углерода в карбидах, бориды, интерметаллидах определяется газохроматографическим методом с использованием

гелия, как газа-носителя. Одновременно возможно определение азота, находящегося в указанных соединениях в виде примеси.

При анализе нитридов, карбонитридов и их производных большое содержание азота мешает определению кислорода. Поэтому образовавшийся в результате реакции оксид углерода предварительно окисляется до CO_2 , количество которого определяется методом кулонометрического титрования. Полученные результаты пересчитываются на содержание кислорода.

Хлор и сера обычно присутствуют в продуктах СВС в ионном виде как примесные элементы. Поэтому они предварительно отделяются экстракцией из анализируемого образца, затем определяются спектрофотометрическим методом по измерению помутнения раствора в результате реакции ионов хлора с азотнокислым серебром, а ионов SO_4^{2-} – с солью бария. Возможные большие содержания хлора определяются меркурометрическим титрованием экстрактов в присутствии дифенилкарбазона.

6.3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСВЯЗАННЫХ ("СВОБОДНЫХ") ЭЛЕМЕНТОВ

Полноту протекания процесса СВС можно оценить по содержанию в конечном продукте несвязанных («свободных») элементов, взятых для получения целевого соединения (табл. 6.5). Результаты, получаемые при определении «свободных» элементов, позволяют откорректировать параметры проведения процесса СВС (состав шихты, условия горения) и получить однофазный продукт с минимальным содержанием примесей или многофазный продукт с заданным соотношением фаз.

Методика определения **свободного углерода** в карбидах хрома, кремния, бора, композитных материалах на их основе сводится к сжиганию навески анализируемого образца без плавня в токе кислорода при температуре 600-900°C в зависимости от анализируемого продукта, т.е. более низкой, чем температура, необходимая для определения общего содержания углерода в карбиде.

При определении свободного углерода в карбидах и карбонитридах, содержащих титан, вольфрам, молибден, проба предварительно разлагается в смеси кислот HF-HNO_3 . Связанный углерод удаляется в виде летучих продуктов, а оставшийся свободный углерод отделяется и сжигается в токе кислорода. Количество образующегося CO_2 устанавливается кулонометрическим титрованием.

Определение несвязанных ("свободных") элементов в конечных СВС-продуктах

Элемент	Метод отделения и определения "свободного" элемента
C	<p>Карбиды и карбонитриды, содержащие Ti, Mo, W: обработка смесью кислот HF-HNO₃ с последующим сжиганием не растворившегося свободного углерода в атмосфере кислорода при температуре 1000-1200°C.</p> <p>Карбиды Cr, Si, B, их композиты: сжигание в атмосфере кислорода при более низкой температуре, чем требуется для основного продукта.</p> <p>Окончание анализа: кулонометрическое титрование образовавшегося CO₂.</p>
B	<p>B₄C, BN и производные на их основе: экстракция бора и оксида бора смесью H₂O₂-HNO₃.</p> <p>TiB₂, CrB₂, ZrB₂ и их производные: разложение основного продукта раствором серной кислоты, далее экстракция свободного бора из остатка смесью H₂O₂-HNO₃.</p> <p>Экстракция оксида бора водой из другой навески образца. Окончание анализа: потенциометрическое титрование маннитборной кислоты щелочью. Содержание свободного бора и B₂O₃ находят из разности двух определений.</p>
Si	<p>Кремнийсодержащие продукты: экстракция несвязанного кремния раствором щелочи в условиях, не разрушающих основной продукт.</p> <p>Окончание анализа: спектрофотометрическое определение кремния в виде кремниймолибденового комплекса; атомно-абсорбционный метод.</p>
Al	<p>Нитрид алюминия: газоволуменометрическое определение водорода, выделившегося в результате реакции свободного алюминия с соляной кислотой.</p> <p>Интерметаллиды и композиты: экстракция свободного алюминия раствором щелочи в условиях, не разрушающих основной продукт.</p> <p>Окончание анализа: спектрофотометрическое определение в виде комплекса с хромазуролом С; атомно-абсорбционный метод; титрование с ЭДТА (для больших количеств Al).</p>

Бор свободный и оксид бора в нитриде бора, карбиде бора и их производных отделяются от основного продукта обработкой анализируемой пробы 10%-ным раствором H₂O₂ в присутствии небольшого количества азотной кислоты. Оксид бора экстрагируется из продукта водой. Содержание бора в растворах в обоих случаях определяется потенциометрическим титрованием комплексной маннитборной кислоты стандартным раствором щелочи. Содержания свободного бора и B₂O₃ находятся из разности двух определений.

При определении свободного бора в продуктах, содержащих дибориды металлов (TiB₂, ZrB₂, CrB₂) анализируемые образцы вначале обрабатываются при нагревании разбавленным раствором серной кислоты, чтобы разрушить основной

продукт, затем находящийся в остатке свободный бор растворяется в смеси H_2O_2 - HNO_3 . Анализ также заканчивается потенциометрическим титрованием маннит-борной кислоты раствором щелочи.

Для определения **свободного кремния** в кремнийсодержащих соединениях и **свободного алюминия** в интерметаллических и композитных материалах наиболее быстрым является газовольнометрический метод определения водорода, выделяющегося при обработке кремнийсодержащих соединений раствором щелочи, а проб, содержащих алюминий, – раствором соляной кислоты. Однако этот метод является недостаточно прецизионным для обнаружения небольших количеств указанных элементов. Поэтому анализируемые образцы обрабатываются раствором щелочи в условиях, не разрушающих основной продукт, затем растворившийся кремний или алюминий отделяются от нерастворимого остатка. Содержание определяемого элемента находится атомно-абсорбционным методом или спектрофотометрическим по реакции алюминия с хромазуролом С, а кремния - с молибденовокислым аммонием.

Вследствие нестойкости нитрида алюминия в растворах кислот и щелочей, свободный алюминий определяется в AlN газовольнометрическим методом. При обработке образца раствором соляной кислоты газообразным продуктом является только водород.

Таким образом, используя разные приемы разложения СВС-продуктов, разные способы определения элемента в зависимости от природы образца, результаты определения свободных элементов, а также определения непрореагировавших исходных компонентов шихты, можно провести химический фазовый анализ целевого продукта. В результате можно откорректировать условия горения и состав шихты, количественно определить соотношения фаз в сложных композитных материалах, наличие промежуточного соединения в конечном продукте, установить способ дополнительной очистки соединений для получения высококачественного материала с заданными свойствами.

6.4 СТАНДАРТИЗАЦИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ СВС*

За 40-летний период научных и прикладных исследований в области СВС разработано достаточно большое количество технологических приемов получения различных материалов и изделий (продукции) для практического применения.

* Написано В.К. Прокудиной, ИСМАН [9].

СВС-производство внедрялось на промышленных предприятиях России, стран СНГ и за рубежом. Можно совершенно определенно сказать, что СВС - технологии стали отраслью промышленности, так как с их использованием произведены десятки и даже сотни тонн различной продукции. Как и в любой другой технологии, в СВС имеются общие закономерности, особенности, необходимые меры безопасности, которые могут и должны быть отражены в соответствующей технической документации.

Первые нормативные документы по СВС были разработаны в середине 70-х годов, к настоящему времени их насчитывается около 300, причем это уже не отдельные документы, как было вначале, а комплекты, включающие до шести различных наименований.

За этот период времени произошли большие изменения и в самой Государственной системе стандартизации (ГСС) РФ. Начиная с 1988 года, в процессе перестройки деятельности Госстандарта, была отменена излишняя регламентация, повысилась роль потребителя и предприятий - разработчиков продукции, государственные стандарты РФ были приближены к международным стандартам. Можно сказать, что СВС развивался в благоприятное время, так как были упразднены излишние препоны для внедрения разработок.

6.4.1. СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКЦИИ СВС

Деятельность по стандартизации в соответствии с ГСС заключается в разработке, опубликовании и применении документации для объектов стандартизации.

Объектами стандартизации являются продукция, работа (процесс), услуга, подлежащие или подвергшиеся стандартизации.

Минимально необходимый комплект документации в области научно-технических разработок по СВС был определен исходя из основных принципов стандартизации, а именно:

- взаимного стремления всех заинтересованных сторон к достижению согласия с учетом мнения каждой из сторон;
- целесообразности разработки стандартов с точки зрения их необходимости;
- оптимальности требований, включаемых в стандарты.

В такой комплект вошли документы на технологию, продукцию и методы контроля продукции. Для СВС разработок это: технологический регламент (ТР) или технологическая инструкция (ТИ) на производство, технические условия (ТУ) на продукцию и методики (М) контроля.

6.4.1.1 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

Если нормы разработки ТУ и М (состав, содержание, оформление, согласования и др.) установлены ГОСТами, то нормы для ТР на материалы и вещества сырьевых отраслей промышленности в настоящее время вообще не регламентируются на государственном уровне.

Для процессов СВС форма ТР была частично заимствована у других отраслей промышленности, а именно цветной и химической, но в основном состав и структура ТР для СВС были разработаны с учетом собственного опыта работы.

ТР является основным документом, необходимым для производства опытных и опытно-промышленных партий продукции. ТР может быть использован также в качестве исходных данных технического задания (ТЗ) для проектирования серийного производства.

ТР включает до 15 разделов, некоторые из которых выполнены в форме таблиц. Вводная часть ТР содержит общие сведения о процессе, основания для разработки, данные по объему производства и др. В раздел «Характеристика продукции» включены сведения не только об основном продукте данного процесса, но и о всех побочных продуктах. Даны рекомендации по применению продукции.

В таблице «Характеристика сырья, вспомогательных материалов, комплекующих» приводятся следующие сведения: наименование, марка, номер нормативного документа; контролируемый показатель; технологический допуск.

Таблица «Характеристика основного оборудования, оснастки, приспособлений, приборов для контроля» содержит следующие сведения: номер чертежа или нормативного документа, организация-разработчик или поставщик, технические характеристики (производительность, мощность), сроки ремонта (капитального, планово-предупредительного).

Для заполнения этих двух таблиц используют данные, обобщенные в справочной литературе и в Базе данных (БД) «Справочники СВС», о которых речь пойдет ниже.

Раздел «Описание техпроцесса» начинается с графической технологической схемы. Для основных операций в схеме указывают технологические потери. Каждую технологическую операцию описывают отдельно с указанием основных технических параметров, таких как: время, температура, производительность и др.

Завершается описание техпроцесса расчетом «Материального баланса», в котором показан приход и расход сырья по операциям на единицу или заданный объем готовой продукции (г, кг, т или шт). Расчет материального баланса начинается от основной операции, как правило, с синтеза в режиме СВС, потери на опе-

рациях берут из технологической схемы, прирост (за счет реагирующего газа) находят расчетным путем или экспериментально.

Следующие разделы ТР посвящены техническим параметрам и расходным нормам техпроцесса. Производительность оборудования для этих таблиц определяют экспериментально для каждой конкретной операции. Таблица «Режимные параметры технологического процесса» включает такие графы: продолжительность процесса, температура, количество загружаемых компонентов, производительность оборудования.

Нормы расхода сырья устанавливают на основе материального баланса, расход вспомогательных материалов рассчитывают, исходя из описания техпроцесса.

Существенными затратами в настоящее время (в связи с подорожанием) стали затраты на электроэнергию. Расчет электроэнергии приводят в таблице, в которой указывают: наименование операции, наименование оборудования, мощность электрооборудования, время работы оборудования, количество расходуемой электроэнергии.

Количество необходимого для данной технологии оборудования рассчитывают по таблице, содержащей: наименование оборудования (операции), объем переработки, производительность, необходимое время работы оборудования, количество единиц оборудования для работы в одну - три смены. Для этой таблицы объем переработки берут из материального баланса, а производительность оборудования - из таблицы «Режимные параметры технологического процесса».

Вопросы защиты окружающей среды, экологии, экономии ресурсов и контроля техпроцесса в целях обеспечения качества получаемой продукции отражены в ТР в виде таблиц: «Сточные воды», «Отходы производства», «Контроль технологических параметров».

Значительное место в ТР занимает раздел, касающийся безопасности работающих при проведении СВС-процессов. Для сырьевых материалов, которые сами пожаро- и взрывоопасны, как например порошки металлов, а также шихт, которые горят с большим выделением тепла, приводятся максимально подробные сведения о пожаровзрывоопасности. Основным и обязательным источником информации для данной таблицы является соответствующий ГОСТ 12.1.041-83 ССБТ. Недостающие характеристики определяют по методикам, внедренным в ИСМАН.

Токсикологические свойства вредных веществ и меры безопасности при работе с ними описывают согласно соответствующему ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Завершают раздел меры безопасности при работе на установке СВС, возможные неполадки и меры их устранения.

6.4.1.2. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ являются неотъемлемой частью комплекта технической документации на продукцию (изделие, материал, вещество и т.п.), а при отсутствии документации должны содержать полный комплекс требований к продукции, ее изготовлению, контролю, и приемке. ТУ разрабатываются на:

- одно конкретное изделие, материал, вещество и т.п.;
- несколько конкретных изделий, материалов, веществ и т.п.

ТУ разрабатывают по решению разработчика (изготовителя) или по требованию заказчика (потребителя) продукции. Порядок разработки и введения в действие ТУ определен Госстандартом в системе СРПП (Система разработки и поставки продукции на производство).



Рис. 6.2. Технические условия на продукты СВС (№ регистрации ТУ в ИСМАН – цифра перед названием. Всего разработано 21 ТУ на изделия).

Можно сказать, что ТУ – основной документ, который дает право на существование новой продукции. Далее, когда продукцию начинают выпускать серийно, разрабатывают ГОСТы на продукцию.

В СВС ТУ – очень распространенный документ, на рис. 6.2 и 6.3 приведены ТУ на различные виды продукции, которые разрабатывались в ИСМАН за годы развития СВС, как технологии.

На некоторые виды продукции ТУ разрабатывались до 5 раз, например, на нитрид бора, получаемый по магнийтермической технологии (СВС-М), табл. 6.6.

Таблица 6.6

Изменения технических требований в ТУ по годам на порошок нитрида бора, полученный по магнийтермической технологии

№ ТУ – год	Марка BN СВС	Химический состав, %масс.		
		N	B ₂ O ₃	Mg
45-82	НБМ	54,0	0,20	0,3
100-85	М	54,9	0,15	0,3
29-88	А	54,9	0,10	0,3
	Б	53,2	0,40	0,7
179-90	ПЧ-1	56,2	0,02	0,2
	ПЧ-2	55,9	0,10	0,3
231-93	SHS-PM .	55,4	0,10	0,2
277-98	SHS-M	55,4	0,10	0,2
279-99	SHS-MST	56,0	0,02	0,1

Необходимость разработки новых ТУ связана с разными причинами. Во-первых, до 90-х годов по требованию Госстандарта ТУ на опытную партию разрешалось разрабатывать только на два года. Во-вторых, новые ТУ разрабатываются, если изменяются технические требования и назначение продукции. Кроме того, ТУ разрабатываются для конкретной организации, с которой они должны быть согласованы.

Для научных сотрудников, занимающихся разработкой новой продукции, разработка ТУ является завершающим этапом исследований, итогом, а также официальным документом, подтверждающим авторские права разработчика.

Кроме того, за счет широко распространяемой информации при государственной регистрации ТУ, они являются рекламой новой продукции.

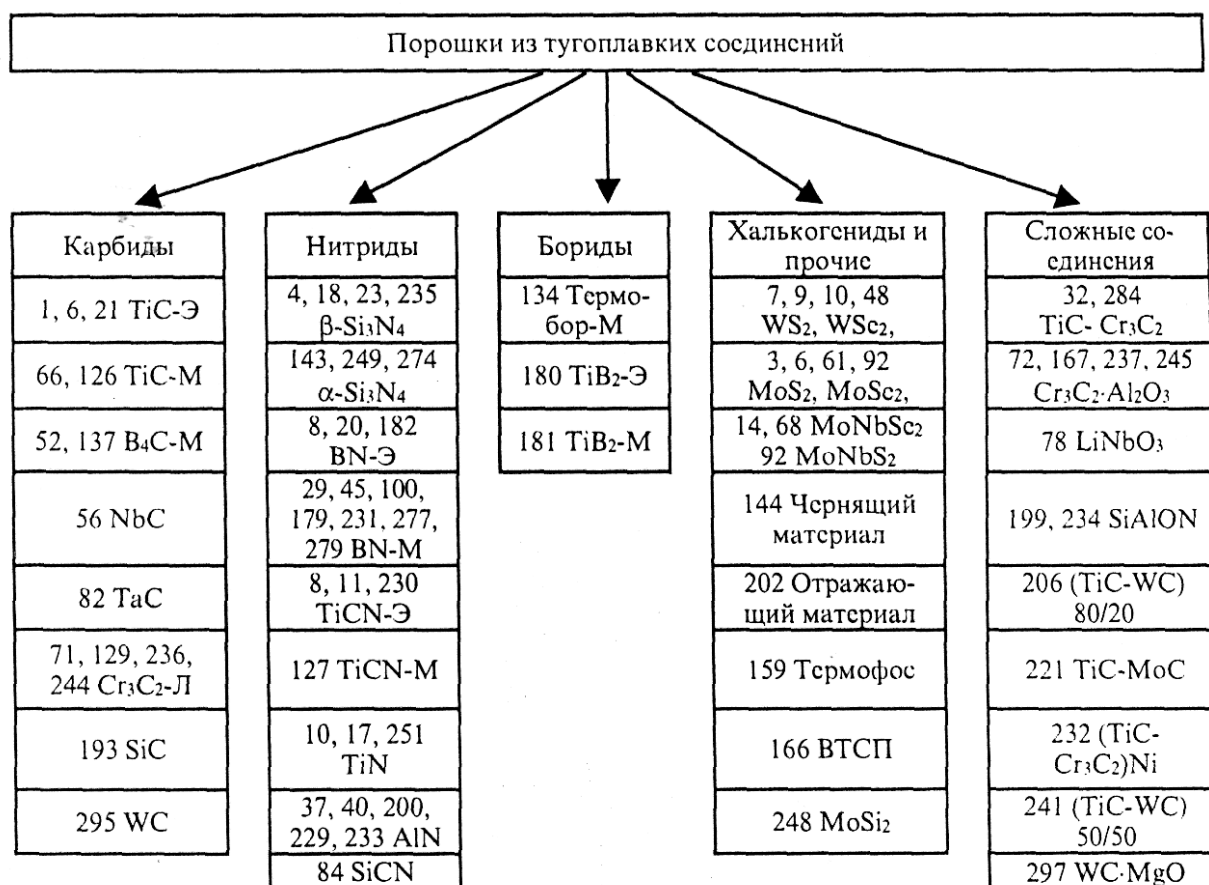


Рис. 6.3. Технические условия на продукты СВС (№ регистрации ТУ в ИСМАН – цифра перед химической формулой или названием. Всего разработано 80 ТУ на изделия).

6.4.1.3. МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЯ ПРОДУКЦИИ

Основные положения, которыми необходимо руководствоваться при разработке и применении методик испытания (контроля) продукции нормированы в Системе ГСИ (Государственная система обеспечения единства измерений). При разработке методик для продукции СВС использовались следующие основные ГОСТы: по структуре и составу методик, по нормам точности измерений, по стандартным образцам состава и свойств веществ и материалов, по поверке средств измерений и многие другие.

Перечень методик, разработанных для материалов СВС, приведен на рис. 6.4. Наибольшее количество методик разработано на определение химического состава вещества. Номера регистрации в ИСМАН и определяемые в этих методиках параметры приведены в табл. 6.7.



Рис. 6.4 Перечень методик анализа продукции СВС, на которые разработана нормативная документация (всего 58 методик).

Таблица 6.7

Методики химического анализа продукции СВС

Химическая формула СВС-продукта	Номер методики. Определяемый параметр.				
	Металл	Неметалл общий	Неметалл свободный	Газы	Прочие
Карбиды:					
TiC	102(Mg), 103(Fe), 242(Ti), 117(Ti, Fe, Mg)	117,242(C)	117,242(C)	117(0) 35(Н в титане)	
B ₄ C	138(Mg), 103(Fe)	138(C, B)	138(C)	138(0)	138(B ₂ O ₃)
Cr ₃ C ₂	132(Al)	132(C)	132(C)		
SiC и SiCN	84(Fe, Mg), 103(Fe) 103103(Fe)	84(C)	84(C, Si)	84(0)	
WC	295(Fe, Mg _{общ} , Mg _{к.р.})	295(C)	295(C)	295(0)	
Нитриды, карбонитриды:					
TiN и TiCN	102(Mg), 103, 230(Fe)	230(C)	230(C)	230(N, O)	
α-Si ₃ N ₄	103, 249(Fe), 148(Mg, Ca)	235 (C)	148, 249(Si)	148, 249(N, O)	
AlN	103(Fe), 200 (Al _{общ} , Al _{св} , Fe)	200(C)		200(N, O)	
BN-Э	103(Fe), 102, 231(Mg _{общ})	182, 231 (C)	182(B)	231, 249(N), 177(O, Cl)	231(B ₂ O ₃)
BN-M	102, 175, 277(Mg _{общ}), 136(Mg _{к.р.}), 103(Fe)	136, 175(B), 182 (C)		136, 175, 277(N), 175(O, Cl)	136, 175, 277(B ₂ O ₃)
Сложные соединения:					
TiC-Cr ₃ C ₂	282(Cr), 149(Fe)	282(C)	282(C)	50(O)	
(TiC-Cr ₃ C ₂) Ni-плакированный	149(Cr, Ni, Ti, Fe)	149(C)	149(C)		
TiC-TiB ₂	103(Fe)				
TiB ₂ -Al ₂ O ₃	215(Ti, Al)	215(B)			
WC·MgO	297(Mg _{к.р.})	297(C)			
TiC-WC	241 (Ti, Fe)	241 (C)	241 (C)	241(O)	
(TiC, TiCN)Mo	226(Mo, Fe)	226(C)	226(C)	226(N, O)	
(TiC-Cr ₃ C ₂) Ni-композит	232(Cr, Ni), 123(Ni)	232(C)	232(C)		
Розовый корунд Al ₂ O ₃ ·Cr ₂ O ₃	133, 245(Cr, Al)	133, 245(C)			
ВТСП	115(Li, Na, K, Ba)			135(O)	

Другие соединения:					
TiB ₂	102(Mg), 168(Ti, Fe, Mg, Co), 163(Ni, Cu)	168 (B)		168(O, Cl)	168(B ₂ O ₃)
MoSi ₂	248 (Mo, Fe)		248(Si)	248 (O)	

6.4.1.4. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБОРУДОВАНИЮ

В технологиях СВС используют как стандартное, так и специально разработанное (нестандартное) оборудование.

Таблица 6.8

Нормативные документы на опытное СВС-оборудование

Наименование оборудования (документа)	Обозначение, *) № документа
Универсальная установка СВС (различные модификации)	ТО (238-94; 258-95; 278-98, 285-99, 293-2000)
Лабораторная установка (различные модификации)	ТО (239-94; 255-95; 266-96; 267-97; 276-98, 292-2000)
Газостат	ТО 247-95
Блок автоматического управления универсальной установкой БАУ-1	ТО 254-95
Блок автоматического управления прессованием БАУ-2	ТО 263-95
Прессформа для предварительного прессования	ПЗ 268-97, ТО и П (268-97, 294-2001)
Прессформа реакционная СВС	ПЗ 269-97, ТО и П 269-97
Основное оборудование для СВС-прессования	ТТ 273-97
Вспомогательное оборудование для СВС-прессования	ТТ 272-97
Аппарат для исследования горения (бомба постоянного давления)	ТО 289-2000
*) ТО - техническое описание ТТ - технические требования ПЗ - пояснительная записка ТО и П - техническое описание и паспортные данные	

Нестандартное оборудование, разрабатываемое в ИСМАН, сопровождается двумя обязательными документами: «Техническое описание» (ТО) и «Паспорт». В этих документах приведены технические характеристики, порядок монтажа и безопасного обслуживания, возможные неполадки и порядок их устранения, а также результаты испытаний и другие сведения. Эти документы разработаны с

учетом требований, изложенных в "Правилах устройства и безопасной эксплуатации оборудования для процессов СВС", ИСМАН, 2001 год.

Для конкретных технологических процессов возникала необходимость отдельного описания основного оборудования, включая стандартное, в таких случаях разрабатывались «Технические требования к оборудованию» (ТТ). Перечень нормативной документации на технологическое оборудование для процессов СВС приведен в табл. 6.8.

В том случае, когда сама продукция СВС является оборудованием, как например Фильтры СВС, паспорт и инструкция по эксплуатации были объединены вместе, табл. 6.9.

Таблица 6.9

Нормативная документация на Фильтры СВС для очистки питьевой воды.

Тип, марка фильтра, производительность	Вид, номер документа*)	Состояние документации
Фильтры бытовые КТ-1(П) и КТ-1(М), (0,5-2,0) л/мин	ТР (281-99, 281-2001) ТУ (281-99, 296-2001) П и ИЭ (281-99, 281- 2001, 296-2001)	Сертификат соответствия от 26.06.2001. Гигиеническое заключение от 20.06.2001. Госрегистрация ТУ от 28.03.2000 и 30.08.2001.
Фильтр-установки КТ-3(П) и КТ-3(М) (на 1 фильтроэлемент), 1,5 м ³ /час	ТР 287-2001 ТУ 296-2001 П и ИЭ (287-2001, 297-2001)	ТР на опытную партию
Фильтр-установка КТ-4 (на 6 фильтроэлементов), 10 м ³ /час	П и ИЭ 282-99	Проект
Индивидуальный фильтр – трубка КТ-2, 50 мл/мин	П и ИЭ 283-99	Проект
*) П и ИЭ - паспорт и инструкция по эксплуатации		

6.4.1.5. ТИПОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ (ТПП)

ТПП характеризуются единством содержания и последовательностью большинства технологических операций для группы продукции, обладающей общими признаками. Разрабатывают их на основе анализа множества действующих и возможных технологических процессов на типовые представители групп продукции.

ТПП на процессы СВС разрабатывались в 1987 г. в рамках МНТК «Термо-синтез». ТПП разработаны на основе анализа технологической документация ряда организаций, входящих и содействующих МНТК.

Таблица 6.10

Краткая характеристика ТПП, разработанных на процессы СВС

Номер	Наименование ТПП	К-во стр.	Наименование продукции, производимой по ТПП
ТПП-1	Производство методом СВС тугоплавких соединений из элементов	61	Порошки и спеки (карбиды, бориды, нитриды, силициды, халькогениды и сложные соединения)
ТПП-2	Производство методом СВС тугоплавких соединений из окислов с магнетермическим восстановлением	44	Дисперсные порошки (карбид бора, диборид титана, карбид титана, нитрид бора, карбонитрид титана, термобор)
ТПП-3	Производство методом СВС литых сплавов и материалов	32	Слитки и порошки (литой карбид хрома, розовый корунд, карбид молибдена)
ТПП-4	Производство методом СВС порошков композиционных и магнитно-абразивных материалов	27	Порошки ("Ферабраз", карбид хрома и алюминия ХА-1, карбид титана и окиси алюминия КА-1)
ТПП-5	Производство методом СВС керамических изделий и материалов	31	Пористые изделия (плиты), втулки (изоляторы), толкатели для двигателя внутреннего сгорания
ТПП-6	Производство методом СВС безвольфрамовых твердых сплавов и изделий на их основе	27	Неперетачиваемые режущие пластины, армирующий материал
ТПП-7	Производство методом СВС литых покрытий (наплавки) и изделий	24	Сопла резаков, трубы, покрытия
ТПП-8	Производство методом СВС азотированных ферросплавов	18	Спеки (феррохром и феррованадий азотированные)

При оформлении ТПП руководствовались стандартами различных систем Госстандарта (ГСС, ЕСТД - Единая система технологической документации, ЕСТПП - Единая система технологической подготовки производства), а также опытом разработки ТПП для порошковой металлургии.

Краткая характеристика ТПП, разработанных на процессы СВС, приведена в табл.6.10. Документация каждого ТПП содержит принципиальную технологическую схему, описание маршрута основных и вспомогательных операций, включая

контрольные, а также типы оборудования, оснастки и приспособлений. К маршрутному описанию операций даны приложения, в которых изложены требования безопасности, в том числе техники безопасности, промсанитарии, противопожарной безопасности и технологические режимы на различных операциях техпроцесса для производства конкретной продукции.

В документацию ТТП входят также ведомость сырья, материалов, ведомость оборудования, оснастки, приспособлений и приборов для контроля.

Для сырья и применяемых в техпроцессе материалов указаны марки, ссылки на документацию, по которой осуществляется поставка (ГОСТ, ТУ), основные параметры для контроля при использовании в технологии СВС, а также нормы расхода на 1 т готовой продукции.

Ведомость оборудования включает в себя оборудование общепромышленного назначения и нестандартное оборудование для процессов СВС. Приводятся основные технические параметры, включая производительность и потребляемую мощность, а также операции техпроцесса, где оборудование применяется.

ТТП оформлены на стандартизованных бланках по ЕСТД. В ИСМАН имеется подробное описание ТТП, включая применение их для изготовления конкретной продукции.

ТТП разрабатывались по заданию вышестоящей организации с целью: унификации нормативной документации на технологические процессы, ускорения внедрения технологии СВС в различных отраслях промышленности, сокращения трудоемкости и длительности технологических разработок, обеспечения необходимой технологической подготовки производства, а также пополнения информационного фонда о технологии СВС.

6.4.2. РАЗРАБОТКА СПРАВОЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И БАЗЫ ДАННЫХ ПО СВС

Для успешного проведения работ по стандартизации обязателен минимально необходимый информационный фонд нормативной документации и справочно-методической литературы.

Информационный фонд для СВС – библиотека стандартов ИСМАН включает указатели различных стандартов, в том числе международных, иностранных, государственных ТУ, а также сами документы и литературу. Всего в фонде более 5000 наименований документов.

Краткая характеристика справочной литературы по СВС

Наименование	Содержание, количество аннотированных разработок
Номенклатурный перечень продукции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Выпуск 1, 1987. (НП-87)	Продукты СВС, полученные по восьми ТТП -84
НП-88. Выпуск 2, 1988.	Продукты СВС в соответствии с ОКП-114
НП-90. Выпуск 3, 1990.	То же – 262
Аннотированный перечень аналогов Продукции СВС, 1990.	Аналоги продуктов СВС по ОКП-122
Сырье для процессов СВС. Аннотированный справочник. Выпуск 1, 1990.	Металлы - 125, неметаллы - 34, РЗМ - 37, газы - 26, руды - 5, отходы производства - 15, вспомогательные материалы -4
Стандартизация и качество продукции СВС. Техничко-экономическая эффективность. Выпуск 1, 1989.	Таблицы сравнения продуктов СВС с аналогами -10
Стандартизация и качество продукции СВС. Технический уровень в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами. Выпуск 2, 1991.	Продукция СВС -21
Научно-технические разработки в области СВС. Справочник, 1999.	Материалы - 88, технологии - 36, оборудование и приборы – 27

Помимо этого необходима справочная литература по заданной тематике, начиная от сырья и кончая готовой продукцией.

В ГОСТах такие сведения слишком разбросаны по разным документам, что усложняет условия пользования ими. В результате разработки справочной литературы появились изданные в Черноголовке перечни и справочники, краткая характеристика которых приведена в табл. 6.11.

Номенклатурные перечни продукции СВС составлялись по состоянию на год издания. Они включают в себя продукцию СВС, классифицируемую по видам: тугоплавкие соединения (карбиды, бориды, и т.п.); порошки; материалы; покрытия (наплавки) и изделия. Продукция распределена по разделам в соответствии с ТТП или ОКП - Общероссийским классификатором промышленной продукции.

В Перечни вошла продукция, выпускаемая на время разработки серийно, опытно-промышленными или опытными партиями, а также перспективная. К перспективной отнесена продукция, находящаяся в стадии НИР, ОТР и не оформленная нормативными документами.

Данные перечни предназначались в качестве рекомендаций министерствам и отдельным организациям для использования продукции СВС и перевода традиционных технологий изготовления материалов и изделий на технологию СВС.

Помимо справочной литературы, изданной на бумажных носителях, в рамках проведения работ по стандартизации, разработана компьютерная база данных (БД) «Справочники по СВС». Структура БД, имеющейся в ИСМАН показана на рис. 6.5.

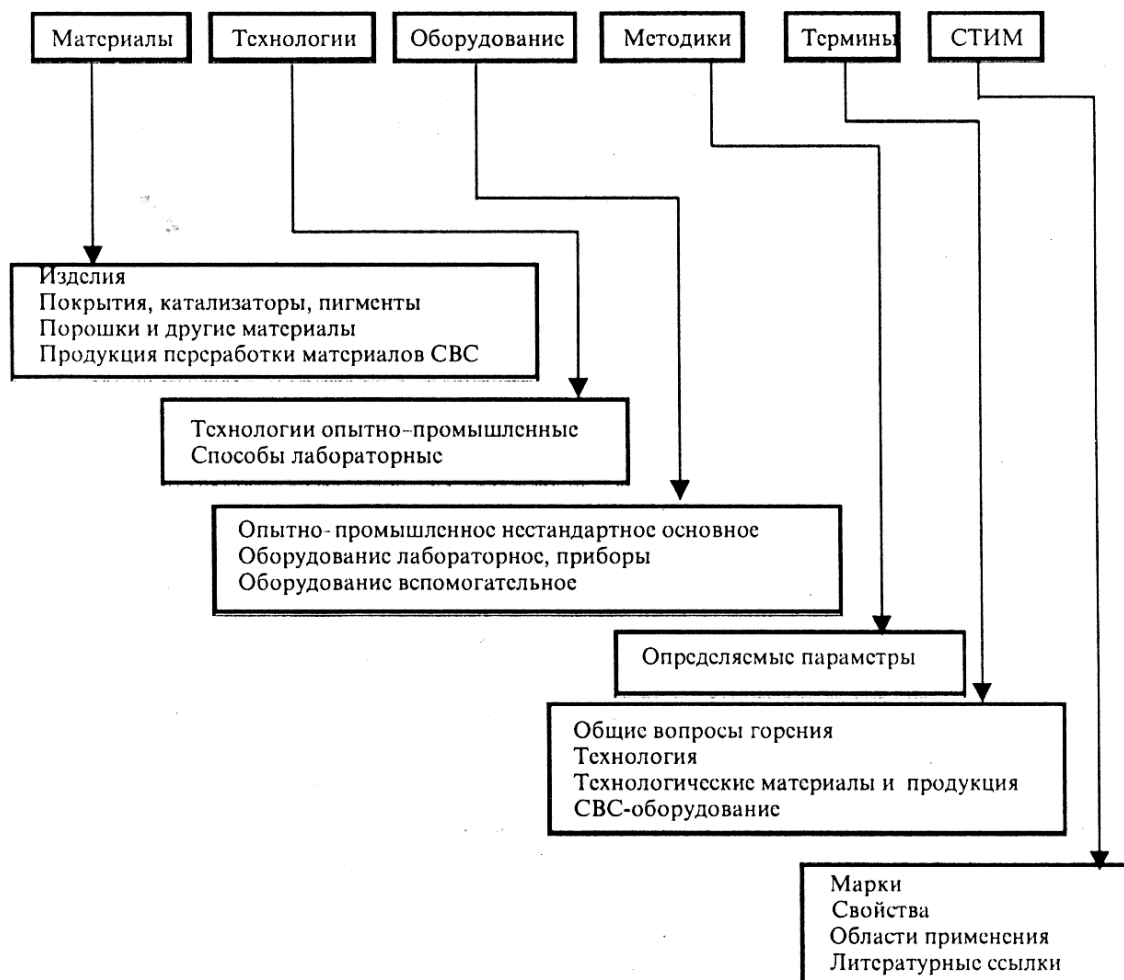


Рис. 6.5. Структура Базы Данных «Справочники по СВС».

Составляющие подбазы (справочники) «Материалы», «Технологии» и «Оборудование» включают на сегодня сведения, опубликованные в справочнике 1999 года, которые планируется пополнять по мере появления новых разработок.

Целями разработки данной подбазы были:

- выдача оперативной информации, уточнение технических показателей и каталогизация продукции СВС;
- доведение информации до широкого круга специалистов в области СВС, в смежных областях и до потенциальных потребителей;
- снабжение пользователей удобным компьютерным инструментом доступа к информации;
- установление достоверных значений технических характеристик;

- актуализация информации о свойствах и технических показателях СВС-материалов, технологических приемах и оборудовании.

Подбаза «Методики» содержит информацию о методиках, применяемых и рекомендуемых к применению для испытания продуктов и контроля процессов СВС. В справочник вошли методики, как впервые разработанные для СВС, так и опубликованные в ГОСТах, ОСТах и других нормативных документах, хранящиеся в библиотеке стандартов ИСМАН. Методики размещены по определяемым в них параметрам (свойствам), а именно:

- абразивные, фрикционные, антифрикционные (шероховатость);
- линейные размеры, форма, дисперсность, макродефектность;
- содержание вещества (влаги);
- тепловые свойства;
- техника безопасности, промсанитария;
- фазовый состав, микроструктура;
- физические свойства;
- физико-механические свойства;
- химические свойства;
- электрические и магнитные свойства;
- эксплуатационные свойства.

Подбаза «Термины» содержит основные термины в области СВС, их определения и условные обозначения. Все термины размещены в 4 разделах. Для некоторых терминов дается не одно, а два определения, равных по значимости, фрагмент подбазы показан в табл. 6.12.

Термины СВС выставлены в Интернет. Они рекомендуются для применения в технической документации, научно-технической, учебной и справочной литературе по СВС. В справочник не вошли термины из смежных областей науки и техники, широко применяемые в рассмотренных разделах СВС и имеющие определения в других справочниках или государственных стандартах.

Подбаза «СТИМ» распространяется на синтетические твердосплавные материалы, получаемые по технологии совмещения СВС с компактированием. Материалы, включенные в данный справочник, делятся на два класса: инструментально-конструкционного применения и для нанесения упрочняющих покрытий. Исходя из такой классификации, приводится соответствующая характеристика свойств материалов. Подбаза включает результаты работ ИСМАН, опубликованные в статьях, препринтах, технических документах и в других источниках информации. Фрагмент подбазы был показан в табл. 4.14.

Основная задача справочника – систематизация разрозненной информации о марках, свойствах и областях применения материалов, получаемых по технологии СВС-компактирования, интерес к которым всегда высок.

Таблица 6.12

Фрагмент подбазы «Термины». Раздел «Общие вопросы горения»

Термин	Определение
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	<p><i>Первичное определение:</i> Процесс синтеза тугоплавких соединений из элементов в автоволновом (самораспространяющемся) режиме.</p> <p><i>Расширенное определение:</i> Физико-химический процесс синтеза материалов производственно-технического назначения (порошков, изделий и покрытий), основанный на экзотермическом взаимодействии двух или нескольких компонентов, протекающем в режиме горения.</p> <p><i>Современное определение:</i> Самоподдерживающийся процесс типа горения, приводящий к образованию полезных продуктов (материалов)</p>
Спиновый режим	Нестационарный режим горения, в котором химическая реакция локализуется в очагах горения, перемещающихся по винтовой (цилиндрический образец) или спиралевидной (плоский образец) траектории
Стационарный режим Горения	Режим, при котором все точки волны горения перемещаются с постоянной скоростью
Структурная Макрокинетика	Область макрокинетики, изучающая процессы с фазовыми и структурными превращениями

6.4.3. ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКОГО УРОВНЯ И ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОДУКЦИИ СВС

Оценка технического уровня продукции является одной из важнейших задач, решаемых стандартизацией. Необходимость оценки технического уровня продукции не вызывает сомнения, т.к. целями ее проведения являются: поиск рынка сбыта, оценка затрат и выявление состояния конкурентов.

Термин «технический уровень продукции» определяется Госстандартом России с учетом стандартов международных организаций ИСО и МЭК как относительная характеристика, основанная на сопоставлении показателей, характеризующих техническое совершенство оцениваемой продукции с базовыми показателями или показателями базового образца.

Именно поиск аналогов и выбор из их числа наиболее близкого к оцениваемой продукции представителя, который является базовым образцом, и составляет самую большую сложность при решении этой задачи.

Отечественный опыт оценки технического уровня поставлен двумя методиками Госстандарта. Одна из них основана на сравнении единичных показателей качества оцениваемой продукции и базового образца (как правило, по одному из отечественных и иностранных) с расчетом относительных показателей качества.

В другой методике нет ограничений на количество аналогов. Чем больше аналогов используют для сравнения, тем полнее характеризуется отечественный и мировой уровни, выше достоверность результатов сравнительного анализа и оценки, а, следовательно, меньше влияние случайных и субъективных факторов.

В результате оценки технического уровня продукции принимается следующее решение: превосходит, соответствует или уступает сравниваемая продукция отечественному (мировому) уровню. Пример оценки по второй методике, где сравнивается фильтр СВС-КТ-1 с отечественными аналогами, близкими по назначению, приведен в табл. 6.13.

Таблица 6.13

Фильтры. Оценка технического уровня и качества

Наименование фильтра	Показатель качества				
	Производительность, л/мин.	Температура, °С	Ресурс работы*), л	Габариты, Мм	Масса, кг
1.СВС-КТ-1	0,5-2,0	<50	500-1000	95x96	0,3
2. Барьер «Селекта»	0,1	<35	300	140x55x100	0,3
3. Барьер коллективного пользования ФПК-2	0,3-1,0	<35	4000	350x310x115	2,75
4. Бриз	1,0	комн.	5000	120x250	1,5
5. Гейзер	0,5	комн.	5000	160x110x30	0,15
Заключение об отечественном уровне	Превосходит	Превосходит	Соответствует	Превосходит	Превосходит или соответствует
*) Ресурс работы (объем очищаемой воды) указан: СВС - до регенерации, Барьер «Селекта» - для одной сменной кассеты, Барьер ФПК-2 - для двух кассет, Бриз - для одного пакета активных поглотителей, Гейзер - при регулярной регенерации (на один патрон)					

Оценка технического уровня различной продукции СВС проведена в работах ИСМАН в 1999 году, где по каждому виду продукции были даны заключения и сделаны общие выводы по порошкам.

Было показано, что порошки СВС, в основном, превосходят отечественный технический уровень по техническим показателям (химическому и гранулометрическому составам), ряду показателей производства (затраты на материалы и электроэнергию), а также по показателям применения.

Иностранные аналоги порошки СВС превосходят по содержанию таких примесей, как азот, кислород и углерод, но уступают по содержанию железа, магния и др. металлов.

Данные результаты оценки должны лечь в основу выбора целесообразных путей совершенствования технологии производства порошков СВС в направлении улучшения значений каждого конкретного показателя. Среди этих путей необходимо учесть основные: требования потребителя; техническое совершенствование оборудования, сырья и материалов; повышение квалификации персонала при массовом производстве, а также дополнительные материальные затраты.

К настоящему времени сравнение продуктов СВС с аналогами мирового уровня проведено для 30 видов продукции СВС, часть из них вошла в справочник 1989 года.

6.4.4. СЕРТИФИКАЦИЯ ПРОДУКЦИИ СВС

Сертификация продукции – процедура подтверждения соответствия, посредством которой независимая организация удостоверяет в письменной форме, что продукция соответствует установленным требованиям. Сертификация осуществляется в целях:

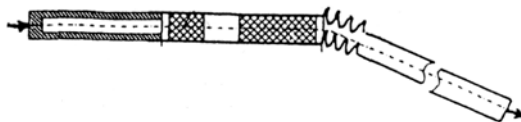
- создания условий для деятельности на едином товарном рынке РФ, а также международном;
- содействия потребителям в компетентном выборе продукции;
- защиты потребителя от недобросовестности изготовителя (продавца);
- контроля безопасности продукции для окружающей среды, жизни, здоровья и имущества;
- подтверждения показателей качества продукции, заявленных изготовителем.

Фильтры СВС

Предназначены для доочистки питьевой воды от взвешенных веществ, снижения мутности, цветности, содержания марганца (IV), железа, хлороформа, улучшения привкуса, запаха до нормативов согласно требованиям СанПиН 2.1.4.559-96.

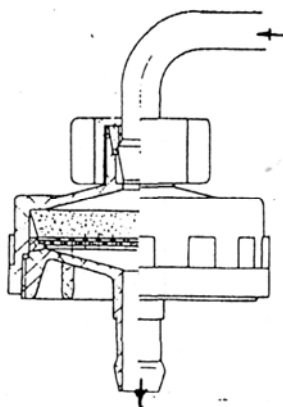
Фильтр индивидуальный КТ-2

Предназначен для индивидуального пользования человеком в походных условиях.

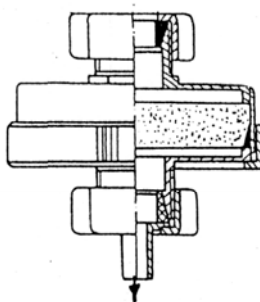


Фильтры бытовые

КТ-1 (П)



КТ-1 (М)

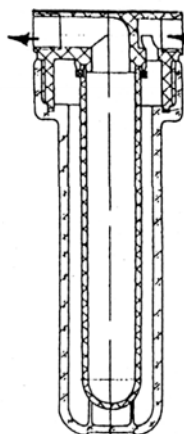


Предназначены для применения в бытовых условиях. Надеваются на кран выхода холодной воды.

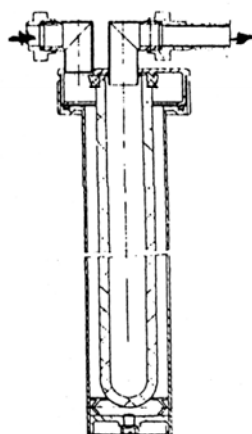
Фильтр - установки:

Предназначены для общественных помещений (пищеблоков, гостиниц), индивидуальных домов, дач и т. п. Монтируются в сети холодной воды.

КТ-3 (П)



КТ-3 (М)



КТ-4

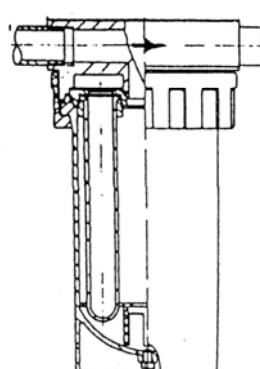


Рис. 6.6. Общий вид и конструкция фильтров СВС.

Сертификация может иметь обязательный и добровольный характер. Для обязательной сертификации существует «Номенклатура продукции и услуг, подлежащих обязательной сертификации в РФ».

В эту номенклатуру попадают Фильтры СВС, предназначенные для очистки питьевой воды. К настоящему времени разработано несколько моделей фильтров, показанных на рис. 6.6.

На проведение работ по обязательной сертификации имеет право только специально уполномоченный федеральный орган исполнительной власти в области

сертификации. Такие органы имеются в каждом регионе РФ. ИСМАН обратились, исходя из ранее установившихся производственных связей, в орган г. Екатеринбурга «Уралтест».

Для получения сертификата соответствия на фильтры СВС потребовалось получить дополнительно гигиеническое заключение от Департамента Госсанэпиднадзора Минздрава РФ. Краткий перечень документов, необходимых для проведения сертификации, приведен в табл. 6.14.

Таблица 6.14

Перечень документации, направляемой на сертификацию
и гигиеническую оценку фильтров СВС

№ п/п	Наименование документа	Краткое содержание документа. Примечание
1.	Заявка	Адреса, реквизиты, гарантии
2.	ТУ на фильтры	Проект с техническими требованиями к качеству и безопасности продукции, методиками контроля
3.	Копии гигиенических заключений на применяемые в конструкции материалы	<ul style="list-style-type: none"> • Корпуса из пластика и металла • Фильтроэлемент из титана и углерода • Комплектующие из резины
4.	Протоколы испытаний фильтров	<ul style="list-style-type: none"> • Анализ воды, очищенной фильтрами, на примеси неорганических веществ • Анализ воды на примеси органических веществ • Ресурс работы, степень регенерации
5.	ТР на производство фильтров	Описание технологии с требованиями безопасности и охраны окружающей Среды
6.	Согласование размещения производства фильтров	Заключение местного органа Госсанэпиднадзора
7.	Образцы продукции	Фильтры различных модификаций по ТУ с паспортом и инструкцией по эксплуатации

По законодательству РФ срок действия сертификата не может превышать трех лет. Как правило, на продукцию, выпускаемую опытными партиями, какими являются фильтры СВС, срок действия сертификата не более двух лет.

В заключение отметим, что если результатом научной деятельности является продукция или услуга, то без стандартизации невозможно довести эту разработку до уровня практического применения. Умелое использование приемов, методов и средств стандартизации имеет большие возможности существенного повышения качества и эффективности проводимых работ.

Примеров практического использования продукции и процессов СВС как в России, так и за рубежом можно привести достаточно, следовательно, стандартизация свои задачи выполняет.

6.5. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ СВС

При переходе от теории СВС к практическому применению технологии СВС, к принятию решения о создании нового СВС-производства определяющую роль в условиях рыночной экономики играет экономическая эффективность создаваемого СВС-производства. Очевидно, что невыгодное производство создаваться не будет.

Замечательные черты СВС и его экстремальные физические параметры определяют высокую технологическую и экономическую эффективность технологии СВС. Подтверждением этому могут служить многие примеры конкретных материалов, изделий и видов технологии СВС, представленные в предыдущих главах настоящей книги.

Технология СВС альтернативна традиционным порошковым технологиям получения материалов и изделий, основанным на использовании внешних источников тепла (печной и плазмохимический синтезы, спекание и горячее прессование, напыление покрытий и наплавка, и т.д.). Характерные черты СВС-технологии:

- использование более дешевой внутренней химической энергии взаимодействия реагентов вместо внешней электрической;
- простота и дешевизна оборудования, благодаря отсутствию внешних источников тепла;
- большая скорость процессов, связанная со значительным саморазогревом в волне горения и обусловленные эти малые времена синтеза и высокая производительность процесса;
- послойный характер выделения тепла и как следствие этого возможность работы с большими количествами вещества;
- возможность создания непрерывных процессов.

Благодаря этим чертам СВС-технология успешно конкурирует с традиционными процессами, как неоднократно было показано в настоящей книге.

Тем не менее, несмотря на множество достоинств, СВС-технология имеет одно серьезное ограничение. Не любую реакцию можно провести в режиме СВС, не любую систему можно поджечь. В этом отношении, например, печной синтез

(ПС) более универсален. В печь можно поместить любую шихту и провести любую термодинамически разрешенную реакцию, а для осуществления СВС-процесса необходимо подобрать энергоемкий состав, выделяющий тепло при реакции. Поэтому подбор реагентов, составление экзотермической смеси является важной задачей в СВС. Опыт показал, что в принципиальном отношении это не очень сложная задача – для любого соединения или материала удастся подобрать нужную для СВС смесь реагентов. Но смесь может оказаться дефицитной или дорогой, и именно это ограничивает реальные возможности СВС. Поэтому сырьевая и экономическая оценка является важнейшим фактором предварительного анализа СВС.

В ИСМАН проведено технико-экономическое обоснование многих практически важных СВС-процессов. Кратко его результаты в общем виде можно сформулировать следующим образом.

Затраты собственно на производство во всех разновидностях СВС-технологии намного меньше, чем у традиционных аналогов и прототипов в силу выше приведенных особенностей СВС. Главный фактор, лимитирующий, а в силу этого и определяющий эффективность – это стоимость сырья. Особенно сильно это сказывается при производстве порошков. При одинаковом исходном материале (как, например, при получении порошков MoSi_2 , AlN , Si_3N_4 , TiH_2) преимущество СВС неоспоримо. При различном сырье (а в ПС оно, как правило, дешевле) необходимо проведение количественного анализа, который требует и учета затрат на производство сырья. Особенно остро эта проблема может стоять в технологии порошков, ПС которых основан на карботермических процессах с дешевым сырьем (оксиды, углерод). Расчеты показывают, например, что получать порошки BN , используя Mg в СВС-процессах, выгоднее, чем с помощью ПС с использованием вместо Mg углерода. Получение TiC методами $\text{CVC}(\text{Ti}+\text{C}; \text{TiO}_2+\text{Mg}+\text{C})$ и $\text{ПС}(\text{TiO}_2+3\text{C})$ приводит к примерно одинаковой стоимости продукта. Ачесоновский процесс производства абразивного SiC , основанный на электротермическом нагреве смесей песка и угля, настолько дешев, что не может быть заменен СВС-технологией.

Что касается прямого получения методом СВС изделий и покрытий, когда процессы горения совмещены с процессами образования материала, изделия или покрытия, то здесь ситуация иная. Роль стоимости сырья в таких процессах меньше, чем в производстве порошков, и поэтому здесь экономическая эффективность СВС-технологии очевидна, хотя проведение технико-экономических расчетов в каждом конкретном случае полезно.

В ИСМАН на основе опыта производства различных порошков выполнена большая работа по подготовке технической документации и проведению эконо-

мических расчетов для организации промышленного производства СВС-порошков. Накопленный опыт свидетельствует о большой экономической эффективности СВС-производства многих порошков. Приведем некоторые результаты сравнительного анализа технологических и экономических параметров производства порошков. При этом сравнивались технологические операции производства продуктов в печах, с использованием плазмотронов и в СВС-реакторах. Данные, относящиеся к получению порошков нитрида алюминия, представлены в табл. 6.15. СВС-технология оказалась лучше своих аналогов во всех отношениях. Особенно впечатляющими оказались данные по расходу энергии и стоимости.

Таблица 6.15

Сравнительные характеристики производства нитрида алюминия

Способ производства	СВС	Печной синтез	Плазмо-химический синтез
Расход материалов			
алюминий, кг/кг	0,7	0,9	1,5
азот, м ³ /кг	0,9	1,65	12,3
Расход электроэнергии	3,31	31	150
Трудозатраты, усл. ед.	1	1,4	3,5
Число технологических стадий	8	18	5
Производительность установки, кг/час	4,0	1,0	0,75
Время технологической стадии, час	0,6	2,5	0,5
Стоимость порошка, произв. ед.	1	2	4

Производство СВС-порошков обходится вдвое дешевле, чем при использовании печного метода, и в четыре раза дешевле, чем при использовании плазмохимических технологий. Другие, наиболее общие характеристики производства различных СВС-порошков несколькими технологическими способами (элементный, магниотермический, алюминотермический синтезы) представлены в табл. 6.16. Хотя расчеты основывались на российском промышленном опыте, их результаты могут быть использованы и в условиях западного производства, поскольку при оценке использовались западные нормы стоимости исходных материалов, производства и т.д. В первой колонке таблицы приводятся сравнительные данные по стоимости СВС-продуктов с ценами на мировом рынке.

Видно, что рентабельность производства СВС-порошков является достаточно высокой, и организация их производства обещает быть прибыльной.

Таблица 6.16

Обобщенные параметры эффективности производства СВС-порошков

СВС-технология	Отношение стоимости СВС-продукта к мировым ценам	Прямые затраты			Производительность труда, часы/1 кг продукта	Расход энергии, кВт час/1 кг продукта
		материалы	электроэнергия	рабочая сила		
Литые порошки (карбид хрома и т.п.).	0,25-0,35	40-45	0,2-0,5	13-18	0,15-0,25	0,6-0,7
Элементные порошки из нитридов неметаллов (нитриды алюминия и кремния)	0,13-0,25	25-30	0,8-1,0	11-15	0,06-0,09	0,8-1,2
Композитные порошки (TiC-Cr ₃ C ₂)+Ni	0,27-0,32	65	0,4	9,7	0,13	0,65
Магнийтермические порошки (диборид титана, нитрид бора)	0,4-0,45	60-80	1,6-1,8	1,5-1,7	0,88-0,93	5,6-6,2

Структура себестоимости производства порошка литого карбида хрома Cr₃C₂ в ценах 1989 года представлена в табл. 6.17.

Расчет выполнен для различных объемов годового производства порошка карбида хрома. Анализ технологической схемы показывает, что лимитирующей стадией производства является выдержка продуктов синтеза в реакторе после сжигания до полного их охлаждения, которое составляет 1 час. Объем 2,3 тонны порошка в год обеспечивается при односменной работе на реакторе СВС-20, когда за 1 смену можно производить 5 синтезов при загрузке в реактор 5 кг шихты и выходе карбида хрома 1,8 кг за синтез. Для объема 10 тонн в год необходима двухсменная работа на трех реакторах СВС-20. А для организации производства объемом 72 тонны в год необходима новая, спроектированная в ИСМАН, высокопроизводительная установка, позволяющая получать за 1 синтез до 36-40 кг кар-

бида хрома марки СВС-Л. Эта установка состоит из 10 реакционных камер объемом 10 л каждая и балластной камеры объемом 30 л. Загрузка шихты в каждую реакционную камеру 10 кг.

Таблица 6.17

Расчет себестоимости 1 кг порошка карбида хрома
марки СВС-Л в ценах 1989 года (рубли)

Наименование статей калькуляции	На объем производства в год		
	2,3 т	10 т	72 т
Сырье	2,48/1,64	1,64	1,64/1,08
Вспомогательные материалы	0,05	0,05	0,05
Электроэнергия	0,04	0,04	0,02
Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования	2,17	0,80	0,25
Основная заработная плата	3,43	2,15	0,44
Дополнительная зарплата	0,34	0,21	0,04
Отчисления на соцстрах 10%	0,37	0,24	0,05
Накладные расходы 170%	6,41	4,01	
Накладные расходы 250%			1,10,
ИТОГО себестоимость	15,29/14,45	9,14	3,59/3,03

В первой строчке таблицы указана стоимость сырья для производства 1 кг порошка Cr_3C_2 , рассчитанная для использования:

химически чистых видов сырья – 2,48 руб/кг;

технических марок сырья – 1,64 руб/кг;

технических марок сырья и

отходов производства алюминия – 1,08 руб/кг.

Как следует из табл. 6.17, основным источником снижения себестоимости является увеличение годового объема производства порошка карбида хрома. При увеличении объема производства с 2,3 до 72 т в год себестоимость падает с 15,29 до 3,03 руб/кг. При этом удельный вес стоимости сырья в себестоимости повышается с 16 до 34% даже при использовании более дешевых видов сырья, а удельный вес заработной платы снижается с 23 до 17%. Повышение материалоемкости и снижение трудоемкости показывают преимущества метода СВС при увеличении объемов производства.

Обращают на себя внимание очень малые затраты электроэнергии, которые ограничиваются ее расходами на установках шаровых мельниц при смешивании шихты и расходами при сушке оксидов хрома.

На сегодняшний день увеличение объемов производства и дальнейшее снижение себестоимости ограничено малой степенью механизации и автоматизации СВС-технологии. Следует отметить, что собственно синтез в реакторе протекает в

течение 10-30 сек и составляет 1% от общего времени от начала снаряжения реактора шихтой до выгрузки слитка. Естественно, что увеличение производительности основного СВС-оборудования должно решаться вместе с привлечением к использованию высокопроизводительного вспомогательного оборудования: аттрикторов, вибросмесителей и виброизмельчителей, пневмоустановок автоматизации дозирования шихты и классификации порошков и т.д.

Совместное СВС-производство литых порошков карбида хрома (для электродуговой наплавки и плазменных покрытий) и розового корунда (для абразивных применений) было организовано в Днепропетровске. Единственный завод в странах бывшего СССР по производству Cr_3C_2 находится в Туле. Заводская технология основана на электротермическом нагреве шихты, СВС-технология – на проведении алюминотермической реакции. В СВС-технологии получают два продукта – основной (порошок Cr_3C_2) и побочный (порошок розового корунда), в печной – только один (Cr_3C_2). Основные показатели производств в Днепропетровске и Туле приведены в табл.6.18.

Таблица 6.18

Эффективность СВС-производства порошков карбида хрома и розового корунда

Показатели производства	СВС	ПС
Стоимость сырья и материалов	1	1,24
Расход электроэнергии, кВт·час/кг	1,5	53,6
Длительность синтеза, час	1	48
Производительность установки синтеза, кг/час		
- по основному продукту	36	10
- по побочному продукту	54	-
Трудоемкость операции синтеза, чел.·час/кг	0,1	0,434
Число основных технологических операций	7	10
Производственные площади, отн. ед.	1	10
Себестоимость, отн. ед.	1	3

Интересны результаты анализа СВС-производства порошков магнитомягких никель-цинковых и др. ферритов. Это производство было создано на заводе "Шушан" в Армении и заменило ПС. Впечатляет картина перестройки цеха синтеза – вместо 20 больших печей, занимающих пространство от пола до потолка, стали использовать 2 маленьких открытых реактора СВС, размещающихся на рабочем столе. Данные анализа эффективности, проведенного на заводе, приведены в табл. 6.19.

Таблица 6.19

Эффективность СВС-производств магнитомягких ферритов

Показатели производства	СВС	ПС
Стоимость сырья, отн. ед.	0,8÷1,2	1
Расходы электроэнергии, кВт·час/кг	0,9	20÷50
Длительность синтеза, час	0,05-1,0	6-20
Температура синтеза, час	до 1500	1000-1400
Затраты на производство (без стоимости сырья), отн. ед.	1	50÷300
Производственные площади, отн. ед.	1	30
Себестоимость продукции, отн. ед.	1	1,5-3,0

Из вышеприведенных данных видно, что производство СВС-порошков выгодно отличается от печных аналогов большой экономией электроэнергии, производственных площадей, сокращением числа технологических операций, увеличением производительности труда, что в целом проявляется в снижении себестоимости продукции. Вторичная эффективность СВС-производств (у потребителей продукции) в настоящее время проанализирована в меньшей мере. Но на примере абразивных паст КТ в п. 5.1 было показано, что и она может быть очень высокой.

От анализа экономической эффективности производства СВС-порошков перейдем к результатам экономического анализа производства материалов изделий на основе прямого получения методом СВС.

В п. 5.18. было описано реализованное в ОАО "Моторостроитель", г. Самара, СВС-производство керамических втулок на основе BN, получаемых в СВС-газостатах. Втулки используются в печах направленной кристаллизации и других высокотемпературных устройствах в качестве электро- и теплоизоляторов. Они полностью заменили ранее использовавшиеся, менее эффективные втулки из карбонитрида бора, получаемые по технологии печного синтеза (ПС). Экономический эффект от внедрения этого СВС-производства составил 640 тыс. руб. в год в ценах 1987 года. Другие данные по эффективности производства и применения СВС-изоляторов были представлены в табл. 5.16.

Важные результаты были получены при расчете сравнительной экономической эффективности получения твердосплавных изделий различных габаритов промышленными способами (спекание в печах, горячее прессование) и методом СВС-прессования. Эти результаты представлены на рис. 6.7 в виде зависимости стоимости компактных твердосплавных изделий от их объема. На этой зависимости можно условно выделить три области. В первой области (малогабаритные изделия объемом до 500 см³) себестоимости близки между собой, поэтому СВС-прессование может быть выгодно лишь при более высокой эксплуатационной стойкости изделий. Во второй области (изделия с объемом от 500 до 1500 см³)

преимущества СВС-прессования становятся значительными уже на стадии получения изделий. И, наконец, в третьей области (крупногабаритные изделия объемом более 1500 см^3) СВС-прессование не имеет конкурентов среди промышленных способов получения твердосплавных изделий.

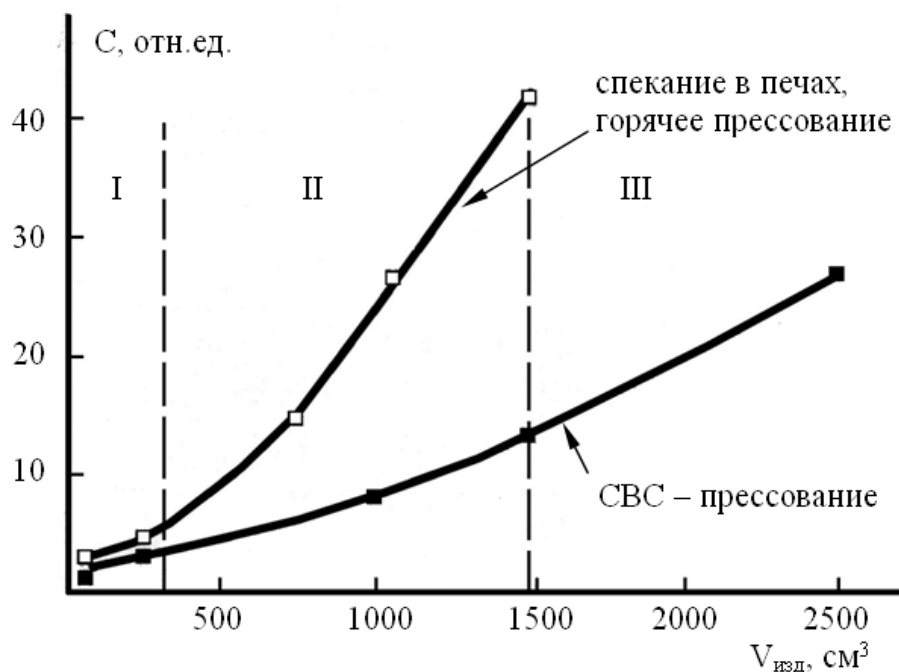


Рис. 6.7. Зависимость себестоимости твердосплавного изделия от его объема.

О несомненной экономической эффективности газотранспортной СВС-технологии нанесения тонких износостойких покрытий можно судить по табл. 2.19 в п. 2.7.2, а об их эффективности у потребителя – по данным табл. 5.20 в п. 5.25.

Последний пример отражает еще одно важное обстоятельство – при экономической эффективности необходимо учитывать технический уровень продукции, т.е. оценивать экономическую эффективность не только производителей, но и у потребителей. С этой точки зрения СВС-технология также находится на высоком уровне, что подтверждают еще раз данные табл. 6.20. Следует отметить, что специалисты в области СВС все чаще обращают свое внимание на экономические аспекты производства и начинают относиться к этой проблеме более профессионально.

Технический уровень СВС-продукции

СВС-продукт	Промышлен- ный (коммерче- ский) прототип	Улучшение технических параметров по сравне- нию с прототипом		Примечания. Прочие преимущества СВС
		Параметр	Улучше- ние	
Абразивный матери- ал из розового ко- рунда	Синтетический корунд	Увеличение шлифующей способности	в 1,4-2,3 раза	Увеличение микро- твердости в 1,2 раза
Композит на основе титан-хром-никель для покрытий	Печной карбид титана	Увеличение износостой- кости покры- тия	в 2,8 раза	Эффективен в каче- стве абразивного материала
Порошок нитрида кремния в качестве наполнителя диэлек- трического клея- герметика	Печной нитрид кремния	Улучшение диэлектриче- ских пара- метров	в 1,2-2,0 раза	Обеспечивает вы- сокую теплопро- водность подложки
Порошки магнито- мягких ферритов (Ni- Zn, Mn-Zn)	Ферриты печного синте- за	Уменьшение разброса электрофизи- ческих пара- метров	в 2 раза	Снижение затрат на производство в 1,5-3 раза
Зернистый материал на основе Ti-Cr-B для наплавки	Плавленный карбид вольф- рама (вольфра- мит)	Экономия энергии при производстве	в 250 раз	Уменьшение трудо- емкости в 1,7 раза
Порошок дисилици- да молибдена для электрических на- гревателей	Электронагре- ватели из печ- ного дисили- цида молибдена	Увеличение термостойко- сти нагрева- телей	в 14 раз	Снижение затрат на производство в 5-10 раз. Повы- шение экологиче- ской безопасности
Азотированный фе- рованадий для леги- рования стали	Феррованадий, азотированный в печи	Увеличение содержания азота	в 2-3 раза	Увеличение усвоения азота сталью
Алюминид циркония в качестве геттера в лампах накаливания	Порошок циркония	Увеличение срока работы лампы	в 1,2 раза	Уменьшение себе- стоимости в 2,9 раза
Дисульфиды вольф- рама и молибдена в качестве материалов сухого трения	Природный молибден	Увеличение срока работы узлов трения с дисульфи- дами	в 10 раз	Изменение элек- тросопротивления более чем в 100 раз при легировании ниобием

Окончание табл. 6.20

Фумигант "Термо-фос"	Фумигант "Фостоксин" фирмы Дегеш (Германия)	Увеличение выделения фосфористого водорода	в 1,5 раза	Экологическая безопасность при синтезе
Неперетачиваемые режущие пластины из СТИМ-5	Пластины из твердого сплава Т15К6	Увеличение срока работы резцов	в 3 раза	Большая стойкость резцов при повышенных скоростях резания
Резистивные мишени для магнетронного напыления тонких пленок	Резистивные сплавы PS-4800	Характеристики усталости материала после 1000 часов работы	в 10 раз	Не требуется механическая обработка после синтеза
Крупногабаритные заготовки для прокатных валков	Заготовки из стали М-13 (США)	Увеличение стойкости	в 2,5 раза	Улучшение качества прокатки
Различные изделия с упрочняющими коррозионностойкими покрытиями	Изделия без покрытия	Увеличение срока работы	в 3-5 раз	Толщина покрытия 0,15-0,2 мм. Микротвердость 8000-24000 МПа

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современном толковании, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – это разновидность горения, в котором образуются ценные в практическом отношении твердые вещества и материалы. Развитие работ в этом направлении основано на научном открытии советских ученых А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро "Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций" (популярное название "Явление твердого пламени"), сделанном в 1967 году.

Твердое пламя представляет собой процесс горения в твердом состоянии, когда реагенты и продукты остаются твердыми даже при высоких температурах горения. Реагентами являлись порошки тугоплавких металлов с низкой реакционной способностью (ниобий, тантал, молибден, вольфрам и т.д.) и неметаллов (бор, углерод), а продукты представляли собой тугоплавкие соединения (бориды, карбиды). Очень быстро выяснилось, что твердое пламя является весьма эффективным способом получения тугоплавких материалов, а разработанный на его основе метод получил название СВС.

Очень часто СВС-процесс сравнивается с горением, рассматривается как его разновидность и называется "твердопламенное горение". Но понятие "СВС", с одной стороны, шире чем "горение", так как с горением связана только первая стадия СВС – распространение волны химической реакции, протекающей сразу за фронтом горения и определяющей скорость фронта горения. Но за волной, далеко за фронтом горения, протекают вторичные, объемные процессы догорания, фазо- и структурообразования, которые не влияют на скорость фронта горения, но определяют характеристики качества конечного твердого продукта. С другой стороны, понятие "СВС" уже чем "горение", так как не рассматривает обширные классы реакций горения, не приводящие к образованию твердых материалов.

Если использовать простейшие нестрогие формулировки, то можно записать следующее:

Горение = тепловыделение + теплопередача.

СВС = горение + структурообразование.

Любопытно, что авторы СВС первоначально хотели дать этому процессу название "синтез горением", имея в виду его "горельческое" происхождение. Но в конце концов отказались от него, когда поняли роль структурных факторов.

Таким образом, вышеприведенная формула СВС стала его девизом и не позволяет свести его понимание к простому горению. Подчеркнем, что благодаря

важности структурных факторов научные основы СВС стали называть структурной макрокинетикой (СМК). В результате решения задач управления процессом структурообразования СВС-продуктов были определены технологические возможности СВС, создана производственная и материаловедческая базы этой технологии.

Регулирование и оптимизация процессов синтеза материалов при горении стало возможным только в результате развития современной теории горения, основанной на изучении природы и механизма самопроизвольного распространения химических реакций. Поэтому неудивительно, что СВС как метод смог появиться только в 60-е годы прошлого столетия, а не раньше, несмотря на наличие многих предшествующих работ. К ним относятся: открытие металлотермических реакций, протекающих в жидкой фазе (Н.Н. Бекетов, 1865 г.; Г. Гольдшмидт, 1895 г.), экспериментальное изучение горения термитных составов, изучение процессов горения металлов на воздухе или в кислороде, теория горения газифицирующихся конденсированных систем и др. Эти работы стали предвестниками такого крупного научного открытия как твердое пламя (или СВС).

По мере развития исследований в области СВС становилось ясно, что начальный подход, основанный на концепции твердого пламени, является слишком узким. Например, классические жидкофазные металлотермические процессы можно также рассматривать в качестве особых вариантов СВС. Успехи в области СВС и популярность самого термина привели к тому, что исследования СВС быстро вышли за рамки твердого пламени, и в настоящее время под СВС подразумеваются любые процессы горения, приводящие к образованию ценных в практическом отношении твердых веществ и материалов.

Главное предназначение СВС—синтез веществ и материалов, создание новых технологических процессов и организация новых технологических процессов и организация новых производств. В настоящее время СВС – это целая научно-техническая область, которая интенсивно развивается.

За прошедшие 40 лет сделано немало. Многие достижения за этот период были представлены в настоящей книге. Прежде всего – это создание научных основ СВС: термодинамики, кинетики, диагностики, теории СВС-процессов. Тем самым сделан огромный вклад в развитие теории и практики процессов горения. СВС повлиял и на химию и технологию неорганических материалов, заложив основы динамического материаловедения (это трудная, но важная область знания, позволяющая проследить динамику фазовых и структурных превращений). Значительными являются технологические успехи СВС. Создан богатый арсенал технологических приемов (около 100), каждый из которых готов быстро превратиться в промышленную технологию. Наибольшие успехи достигнуты в области по-

лучения материалов – синтезировано свыше 1000 как традиционных, так и новых веществ и материалов, в том числе наноматериалов. В книге приведено 28 видов продукции СВС, нашедшей уже использование в производстве или рекламируемой для такого использования. В целом состояние исследований и промышленного апробирования высоки, что позволяет новой порошковой технологии СВС успешно конкурировать на рынке инноваций.

Ниже приводится перечень некоторых перспективных задач, решение которых сможет вывести проблему СВС на новые рубежи познания и практического использования.

Механизм и теория СВС

Малоисследованными остаются до настоящего времени механизм и динамика структурообразования конечных продуктов. Наибольшее значение имеет получение информации об изменении в волнах СВС микроструктуры образующегося материала (распределение по размерам зерен кристаллитов фазовых составляющих и пор). Решение этой проблемы поможет создать научно-обоснованные приемы повышения прочности синтезируемых материалов и управления фильтрационными характеристиками пористых СВС-материалов. Для ее решения необходима разработка новых, динамических методов диагностики строения вещества на разных стадиях СВС-процесса. Привлекательной задачей является также определение прочностных характеристик среды в зоне горения.

До сих пор не были предприняты попытки построения структурно-макрокинетической теории СВС-процесса, т.е. совместного рассмотрения процессов горения и структурообразования, что позволило бы глубже понять роль автоволнового характера процесса в формировании структуры продуктов горения и роль структурных превращений в механизме твердопламенного горения.

По-прежнему важными задачами остаются: разработка и совершенствование метода диагностики и математического моделирования (особенно трехмерного) неустойчивых процессов горения, построение физико-химических моделей СВС в конкретных, наиболее важных в практическом отношении системах с предвычислением оптимальных условий синтеза и исследование кинетики тепловыделения в порошковых средах при высоких температурах. И еще. СВС-системы, в большинстве случаев, гетерогенны. Они состоят из перемешанных между собой частиц горючего и окислителя или частиц горючего в газе-окислителе. Долгое время в теории СВС господствовал так называемый квазигомогенный подход – процессы тепловыделения и теплоотвода рассматривались в макроскопическом приближении, объемно усредненными. Предполагалось, что гетерогенные элементарные ячейки

представляют собой точечные источники тепла. В настоящее время проведены тонкие исследования процессов горения таких систем с учетом особенностей их гетерогенной структуры. Был обнаружен и описан новый режим – эстафетный, при котором в распространении волны элементарные гетерогенные ячейки и контактное термическое сопротивление между ними играют принципиальную роль. Появилась возможность разработки общей теории распространения пламени в гетерогенных средах, что представляет интерес не только в области СВС.

Реагенты и процессы

Весьма перспективным является проведение СВС-процессов в экзотермических органических системах (как порошковых, так и жидкофазных). В них СВС протекает при не очень высоких температурах (100-300⁰С) и с более низкими скоростями, что позволяет более детально исследовать механизм СВС с использованием таких типичных для органической химии методов, как ЭПР, ЯМР и др. Для жидких систем появляется реальная возможность исследовать влияние возникающих свободно-конвективных течений на автоволновой процесс. Представляются перспективными (но пока совсем не проанализированы) и технологические приложения.

Незаслуженно не развиваются исследования СВС в криогенных системах (типа *металлической порошок – жидкий азот*), в смесях наноразмерных реагентов, в высокоплотных (почти беспористых) исходных составах.

Большой практический интерес представляет использование минерального сырья и твердых промышленных отходов в качестве реагентов в СВС-процессах. Получены некоторые первичные результаты с использованием окалины, алюминиевой стружки, радиоактивных отходов, а также отходов горнорудных разработок для получения огнеупоров, интерметаллидных композиций и т.д. Как правило, в СВС-процессах с такими реагентами образуется новое вещество или материал, отличающиеся по составу, структуре и свойствам от известного аналога (из-за сложного состава реагентов такого типа). Главная задача исследования – определить характеристики новых материалов и возможности их практического использования. Отходы в некоторых случаях могут реально заменить чистые реагенты.

Это направление исследований как таковое не сформировано, но его развитие представляет интерес не только в технологическом, но и в экологическом отношении.

В последние годы появилась возможность создания тонких многослойных пленок с наноразмерными слоями (например, путем магнетронного напыления). Исследования горения в таких пленках представляют большой интерес, т.к. по-

зволяют изучать влияние гетерогенности среды на особенности СВС-процессов в простейших (модельных) условиях, а также использовать этот процесс для нанесения тонких покрытий.

Требует большего внимания так называемый газофазный СВС – разновидность горения газовых смесей с конденсацией продуктов (или одного из продуктов), как в виде мелких, наноразмерных частиц (гомогенная конденсация), так и в виде пленок (гетерогенная конденсация на поверхностях). Несмотря на ограниченный круг объектов (газовых смесей, реагирующих с тепловыделением и образующих твердый продукт, не так уж много), такой процесс представляет теоретический интерес и может занять достойное место в технологической практике.

Большой интерес вызывает создание детонационных СВС-процессов, в которых передача энергии от продуктов реакции в исходную смесь происходит путем ударного сжатия вещества, а не благодаря теплопередаче, как в обычных СВС-процессах.

Технология и оборудование

Технологические достоинства СВС заложены в самом принципе – использовании быстро выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника. Благодаря этому многие СВС-процессы даже в простейшем (опытном) варианте успешно конкурируют с традиционными энергоемкими технологиями. Однако по мере развития проблемы к технологии предъявляются все более сложные требования с целью получения максимального эффекта.

Выделим из всего многообразия две наиболее важные задачи.

Первая относится к использованию (утилизации) тепла, выделяемого реакцией СВС. С этой целью могут быть созданы специальные химические печи (с температурами 3000-3500⁰С) с ограниченным временем действия для проведения высокотемпературных физико-химических процессов. Другой аспект проблемы – создание непрерывной СВС-технологии (по схеме проточного реактора, в который входят реагенты, а выходят продукты) с преобразованием выделенного тепла в электроэнергию. Такие энерготехнологические процессы целесообразно реализовать на многотоннажных производствах (ферросплавы, огнеупоры, ферриты, твердосплавные порошки и пр.).

Вторая задача связана с прямым получением методом СВС (в одну технологическую стадию) изделий заданной формы, размеров, состава и структуры и, в конечном счете, с заданными эксплуатационными свойствами. Первый положительный опыт такого синтеза изделий есть, но конкретные задачи и их решения

сильно отличаются друг от друга, и делать обобщения и прогнозы здесь очень трудно. Необходимы специальные теоретические исследования, выходящие за рамки проблемы СВС, и хорошая, автоматизированная экспериментальная база. Несмотря на трудности, будущее СВС-изделий многообещающее.

В настоящее время получило свое развитие такое направление, как обработка материалов горением. Большие успехи в рамках этого направления связаны с СВС-процессами. Это наплавка износостойких продуктов СВС на стальные поверхности и переплавка отработанных и бракованных интерметаллидных деталей, некоторые другие виды нанесения покрытий, сварка тугоплавких деталей. Однако, несмотря на практические успехи, теория обработки материалов с использованием СВС-процессов, которая рассматривала бы взаимодействие процессов и продуктов СВС с обрабатываемым материалом, отсутствует, и ее создание поможет перевести исследования в этом направлении на качественно новый уровень.

Много интересных задач стоит перед создателями специализированного оборудования. Это СВС-реакторы с внешними воздействиями на горящую шихту (энергетическими, механическими). Большой интерес вызывает создание механо-химического СВС-реактора, в котором процессы смешения реагентов, горения (синтеза) и измельчения продукта совмещены. Для слабозкотермических СВС-процессов необходимы реакторы с дополнительным нагревом. Большие перспективы имеет создание двухкоординатных центрифуг для получения неосесимметричных литых изделий из СВС-расплавов и т.д.

Материалы

СВС хорошо зарекомендовал себя в проблеме создания традиционных материалов – однородных и гетерогенных (в том числе композиционных).

Есть успехи и в создании функционально-градиентных материалов. Получение материалов с заданной неоднородностью в одну стадию – это сложная, но интересная макрокинетическая задача. Можно ожидать ее успешного решения, если удастся овладеть способами управления движением (течением) флюидных фаз в многокомпонентной реагирующей среде.

В настоящее время в области СВС ведутся перспективные работы по синтезу нанопорошков и наноматериалов, прямому синтезу монокристаллов, получению керамических и металлокерамических пеноматериалов, созданию композиционных материалов типа *полимер-керамика*, синтезу сверхтвердых материалов.

Особый интерес представляют работы по синтезу наноматериалов. Наноматериалы занимают важное место в индустрии наносистем, включающей также электронные и энергетические наноустройства, каталитические, биологические и

другие наносистемы, производством и использованием которых в целом занимается такая принципиально новая научно-техническая отрасль как нанотехнология. Нанотехнология позволяет осуществлять фантастические манипуляции в микромире (от атомов до кластеров молекул). Нанотехнология – это прорыв человечества в будущее, это символ третьей научно-технической революции, которая преобразует мир в самое ближайшее время. В передовых странах в развитие nanoиндустрии стали вкладываться очень большие средства. В России также особое внимание стало уделяться nanoиндустрии, утверждены приоритетное научное направление "Индустрия наносистем и материалов" и критическая технология "Нанотехнологии и наноматериалы". Новая технология СВС является весьма перспективной для получения наноразмерных материалов, в первую очередь, порошков (уже сейчас существует около 20 приемов получения наноразмерных СВС-порошков), поэтому может внести важный вклад в решение проблемы получения наноматериалов.

Важное направление исследований связано с противоположным случаем – прямым синтезом методом СВС крупных монокристаллов. Для того чтобы получить монокристаллы размером 1-3 мм, необходимо, чтобы шихта остывала 7 суток. Много лет назад один такой эксперимент был проведен. В большую яму засыпалась шихта $Ti+C$ и поджигалась. После остывания, через несколько дней, в центре этой массы были обнаружены монокристаллы TiC размером 1,0-1,5 мм. Однако для развития этого интересного направления необходимо создать устройства, позволяющие осуществлять медленное охлаждение продукта, для того чтобы иметь возможность работать в лабораторных условиях. Иными словами, необходимо создать квазиadiaбатической СВС-реактор с большим временем тепловой релаксации. Монокристаллы СВС-продуктов представляют как чисто научный интерес с точки зрения теории строения вещества, так и практический интерес, например в абразивной технике.

Большой интерес представляет создание так называемых неравновесных материалов – таких материалов, которые приходят в равновесное состояние в процессе их эксплуатации. Простейшая задача-пример – создание наплавочного электрода на основе СВС-продукта неполного превращения. Дореагирование электрода в процессе наплавки с выделением тепла повышает температуру наплавки, что позволяет уменьшить энергоемкость процесса.

Специалисты в области СВС смело берутся за сложные задачи современного материаловедения.

Производство

В 40-летней истории СВС вопросы индустриализации и коммерциализации являются отстающим участком работы. Успехи здесь есть, но они не могут конкурировать с научными достижениями. Да и объем работ значительно различается – научными исследованиями занимаются большие количества людей и более значительное время. Однако СВС уверенно идет по пути индустриализации, и следует ожидать прогрессивного роста интереса к производственной деятельности.

Работы в области СВС сначала развивались по пути от науки к производству. Результаты научных исследований, которые приобрели практическое значение, в ряде случаев завершались созданием производств того или иного масштаба. Иными словами, сначала ставилась чисто научная задача, которая затем могла перерасти в производственную. Такой подход в значительной степени соответствовал плановой экономике СССР.

Сейчас, в условиях рыночной экономики, развивается другой, противоположный подход – от спроса, от практической задачи к целенаправленным исследованиям и затем – к созданию производства. Работа начинается с четко сформулированной технической или рыночной задачи. Затем после предварительного анализа проводятся необходимые исследования с выходом на технологические разработки. Работа заканчивается созданием опытного, опытно-промышленного или промышленного производства в зависимости от объема потребностей в СВС-продукции и устойчивости спроса на нее. На каждом этапе работы могут быть получены результаты, имеющие самостоятельное, чисто научное значение. В этом случае разработка может внести вклад в развитие той или иной научной области, даже не решив свою основную задачу.

Подчеркнем, что в рыночных условиях определяющую роль в принятии решения о создании нового СВС-производства играет экономическая эффективность. Очевидно, что невыгодное производство никто создавать не будет. В оценке экономической эффективности возможны два подхода – теоретический и практический. При теоретическом подходе проводится сравнение основных технологических характеристик и экономических показателей новой, СВС-технологии с промышленным прототипом и оценивается реальная эффективность с учетом таковой как у производителя, так и у потребителя. Это корректный подход, но часто его трудно реализовать из-за конфиденциальности технико-экономических показателей. Практический подход элементарно прост – рассчитывается себестоимость продукции и сравнивается с ценами на рынке. Если стоимость ниже, то будет образовываться прибыль – значит производить продукцию выгодно.

Конечно, при создании производства надо учитывать и другие факторы (спрос на рынке и наличие дефицита, доступность сырья и транспортные издержки, наличие производства специализированного оборудования, степень автоматизации производства и обеспечение пожаро- и взрывобезопасности и др.). Следует иметь в виду, что "прорваться" на рынок и приобрести свою нишу – это исключительно сложная задача.

Возможными вариантами развития производства на основе технологии СВС могут быть:

- организация заводов порошковой металлургии (производство СВС-порошков и их переработка в изделия и покрытия);
- создание любых производств, основанных на прямом получении изделий (неперетачиваемые режущие пластины и пр.);
- выпуск материалов и изделий для нужд различных отраслей промышленности, а также многое другое.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. №255221(СССР). Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / *Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П.*, 1967. Пат. 2088668 (Франция), 1972. Пат. 3726643 (США), 1973. Пат. 1321084 (Англия), 1974. Пат. 1098839 (Япония), 1982.
2. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М.* Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций: Открытия СССР. Диплом №287. Приоритет от 5.05.1967 // Бюлл. изобр.- №32.- 1984.- С.3.
3. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Доклады АН СССР.- т. 204.- №2.- 1972.- С.336-339.
4. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е.* О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Доклады АН СССР.- т. 206.- №4.- 1972.- С. 905-908.
5. *Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Доклады АН СССР.- т. 255.- №1.- 1980.- С. 120-124.
6. *Мержанов А.Г.* Процессы горения и синтез материалов / Монография.- Черноголовка: ИСМАН, 1999.- 512 с.
7. Научно-технические разработки в области СВС /Справочник // Под ред. *А.Г. Мержанова*.- Черноголовка: ИСМАН, 1999.- 196 с.
8. *Мержанов А.Г.* Твердопламенное горение /Монография.- Черноголовка: ИСМАН, 2000.- 224 с.
9. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика /Сборник статей // Под ред. А.Е. Сычева.- Черноголовка: Территория, 2001.- 432 с.
10. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса /Сборник статей // Отв. ред. *Мержанов А.Г.* – Черноголовка: Территория, 2003.- 368 с.
11. *Левашев Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П.* Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Учебное пособие.- М.: Издательство БИНОМ, 1999.- 176 с.
12. *Итин В.И., Найборошенко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений /Монография.- Томск: Изд-во Томского ун-та, 1989.- 214с.
13. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез /Сборник статей // Под ред. Ю.М. Максимова.- Томск: Изд-во Томского ун-та, 1991.- 198 с.

14. Труды Всероссийской конференции "Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов" (Москва, 24-27 июня 2002 г.).- Черноголовка: ИСМАН, 2002.- 551 с.
15. Известия вузов. Цветная металлургия. -№5.- 2006.- 128 с. (Тематический выпуск журнала, посвященный 40-летию СВС).
16. *Федотов А.Ф., Амосов А.П., Радченко В.П.* Моделирование процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза /Монография.- М.: Машиностроение – 1, 2005.- 282 с.
17. *Амосов А.П., Бичуров Г.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов /Монография. М.: Машиностроение – 1, 2007.- 528 с.
18. Международный журнал по СВС на английском языке, с 1991 года выходит в Нью-Йорке по 4 номера в год, главный редактор А.Г. Мержанов: International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Allerton Press, Inc. 150, Fifth Avenue, New York, 10011, USA.
19. Who is Who in SHS // Edited by Prof. A.G. Merzhanov.- Chernogolovka: IS-MAN Press, 2005.- 208 p.

РАЗРАБОТЧИКИ ТЕХНОЛОГИИ СВС В РОССИИ

1. Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН).

142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, ул. Институтская 8.

Факс (495)962-80-40, (495)962-80-25. [http: www. ism.ac.ru](http://www.ism.ac.ru).

Научный руководитель – академик Мержанов Александр Григорьевич, тел. (495)962-80-00. E-mail: merzh @ ism.ac.ru.

Директор – профессор Гордополов Юрий Александрович, тел. (495)962-80-01. E-mail: gordop @ ism.ac.ru.

Зам. директора – профессор Юхвид Владимир Исаакович, тел. (495)962-80-33. E-mail: yukh @ ism.ac.ru.

Зам. директора – к.т.н. Сычев Александр Евгеньевич, тел. (495)962-80-35. E-mail: sytshev @ ism.ac.ru.

Зав. лабораторией химии и технологии СВС – профессор Боровинская Инна Петровна, тел. (495)962-80-07. E-mail: inna @ ism.ac.ru.

2. Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет) (МИСИС).

117936, Москва, Ленинский проспект, 4. [http: www. shs.misis.ru](http://www.shs.misis.ru).

Директор Научно-учебного центра СВС МИСИС-ИСМАН, зав. кафедрой "Порошковая металлургия и функциональные покрытия" – профессор Левашев Евгений Александрович, тел. (495)230-45-00, факс (495)236-52-98. E-mail: levashev @ shs.misis.ru.

3. Самарский государственный технический университет (СамГТУ).

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

Директор Инженерного центра СВС, зав. кафедрой "Металловедение и порошковая металлургия" – профессор Амосов Александр Петрович, тел./факс (846)242-28-89. E-mail: shs @ samgtu.ru.

4. Томский научный центр Сибирского отделения РАН (ТНЦ СО РАН).

634021, Томск, пр. Академический, 10/3.

Руководитель Отдела структурной макрокинетики – профессор Максимов Юрий Михайлович, тел.(382-2)492-702, факс(382-2)492-838.

E-mail: maks @ fisman.tomsk.ru.

**5. Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова (АлтГТУ).**

656038, Барнаул, пр. Ленина, 46.

Ректор университета – профессор Евстигнеев Владимир Васильевич,
тел. (385-2)260-917, факс (385-2)367-864. E-mail: anicpt @ desert.sekna.ru.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АМОСОВ Александр Петрович.

Доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой "Металловедение и порошковая металлургия", директор Инженерного центра СВС Самарского государственного технического университета.

Автор 440 научных работ, в том числе 30 патентов в области физики горения и взрыва и порошковой технологии СВС.

БОРОВИНСКАЯ Инна Петровна.

Доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией химии и технологии СВС Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН).

Автор более 300 научных статей, 100 патентов и научного открытия. Один из первооткрывателей СВС. Лауреат Государственных премий РФ и Армении. Член Мировой Академии Керамики.

МЕРЖАНОВ Александр Григорьевич.

Доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН, научный руководитель ИСМАН. Выдающийся ученый с мировым именем в области горения и наук о материалах. Один из первооткрывателей СВС, создатель нового научного направления "Структурная макрокинетика" и научно-технической области СВС. Автор более 800 научных работ, 120 патентов и научного открытия. Подготовил 42 доктора и 146 кандидатов наук. Удостоин многих научных и государственных наград разных стран. Почетный профессор ряда университетов. Главный редактор Международного журнала по СВС.