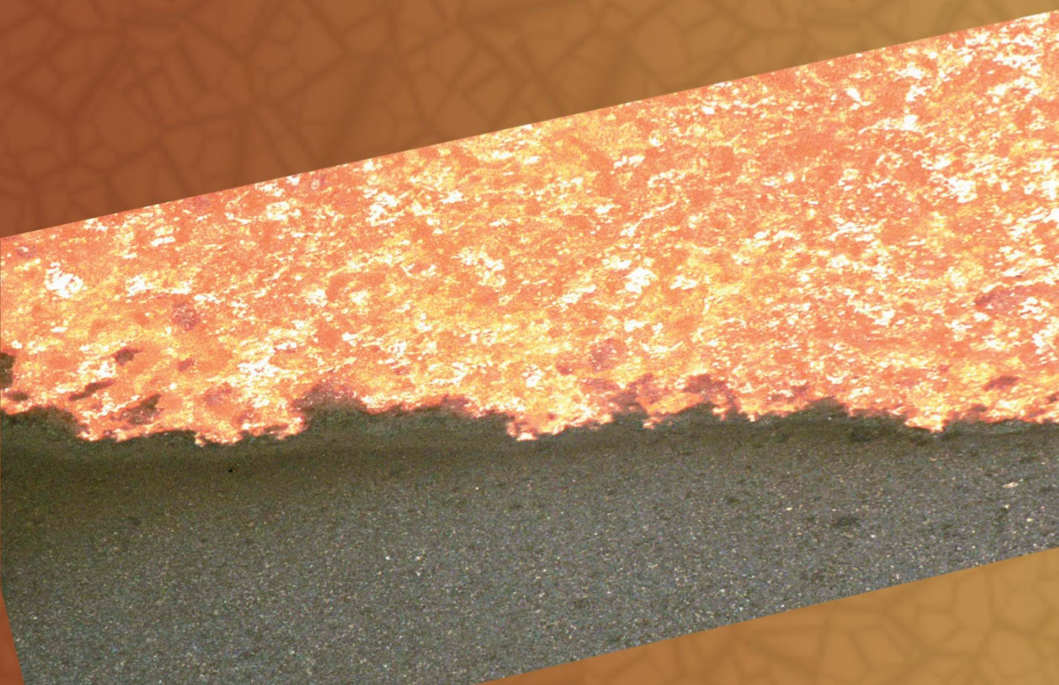


Е.А. Левашов
А.С. Рогачев
В.В. Курбаткина
Ю.М. Максимов
В.И. Юхвид

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению 150100 – Металлургия



ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

Москва 2011

УДК 544.01:621.762.091.3-977:546.07
П26

Рецензент
д-р техн. наук, проф. *М.Р. Филонов*

Авторы: Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина,
Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид

П26 Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза : учеб. пособие / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина и др. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.
ISBN 978-5-87623-463-6

Рассмотрены общие и специальные вопросы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) как способа получения неорганических соединений и композиционных материалов. Изложены теоретические основы СВС, закономерности и механизмы горения и структурообразования в СВС-системах. Изучены термодинамические и кинетические аспекты взаимодействия компонентов при синтезе новых материалов в режиме горения. Представлены данные об основных технологических типах процессов производства порошков неорганических соединений, керамических материалов и изделий, новых композиционных материалов, литых тугоплавких соединений, о методах нанесения покрытий. Приведены сведения о структуре, свойствах и применении новых композиционных материалов. Уделено внимание лабораторным установкам для экспериментального исследования процессов СВС и оборудованию для промышленной реализации СВС-технологий.

Учебное пособие рассчитано на студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 150100 «Металлургия», а также на исследователей, инженеров и технологов в области порошковой металлургии, высокотемпературных материалов, керамических композиционных материалов, огнеупоров, ферросплавов и лигатур, материалов для электроники, химической промышленности и др.

Данное издание посвящено 80-летию академика А.Г. Мержанова – выдающегося ученого в области физики горения и взрыва, основоположника метода СВС.

УДК 544.01:621.762.091.3-977:546.07

ISBN 978-5-87623-463-6

© Коллектив авторов, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
ГЛАВА 1. ОБЩИЙ ВЗГЛЯД НА ПРОЦЕСС И ПРОБЛЕМУ СВС.	15
1.1. Общая характеристика процессов СВС	15
1.2. Типы химических реакций и основные классы продуктов СВС.	17
1.3. Классификация процессов СВС по агрегатному состоянию компонентов.	18
1.4. Термодинамика СВС-систем	21
1.5. Кинетика химических реакций	27
1.6. Элементы теории горения. Скорость распространения волны СВС.	29
1.7. Температурные профили волны СВС	36
ГЛАВА 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СВС-СИСТЕМАХ.	42
2.1. Экспериментальные методы исследования СВС-процессов.	42
2.2. Закономерности горения безгазовых составов	50
2.3. Системы твердое–газ	59
2.4. Структурообразование продуктов СВС и механизм горения	64
2.4.1. Изменение структуры среды в зонах прогрева и реакции	66
2.4.2. Формирование структуры продукта.	75
Рекомендуемая литература к главам 1 и 2	96
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ СВС	97
3.1. Технология как наука и принципы ее разработки	97
3.2. Шесть основных типов СВС-технологий	99
3.3. Принципы управления структурой и свойствам и СВС-продуктов.	101
3.4. СВС механически активированных смесей.	104
Рекомендуемая литература к главе 3	118
ГЛАВА 4. ПОРОШКОВЫЕ И СПЕЧЕННЫЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ	120
4.1. Технология СВС-порошков	120
4.1.1. Основные химические схемы получения СВС-порошков	123
4.1.2. Получение порошков	124
4.1.3. Получение порошков по азидной СВС-технологии	128
4.1.4. Получение порошков интерметаллидов.	132
4.1.5. Материалы, получаемые по технологиям порошков.	139
4.1.6. Пористые материалы и изделия	145
4.2. СВС-спекание.	147
4.2.1. Получение керамических материалов в газостатах	147
4.2.2. Получение огнеупорных материалов	153
4.2.3. Получение керамической пены.	156
4.2.4. Получение материалов для электроники	158
Рекомендуемая литература к главе 4	168

ГЛАВА 5. СВС АЗОТИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ.....	170
5.1. Горение металлов в азоте	171
5.1.1. Общие особенности горения металлов в азоте.	171
5.1.2. Азотирование феррованадия	176
5.1.3. Азотирование кремния и ферросилиция	188
5.1.4. Азотирование хрома, феррохрома, феррониобия и ферромарганца	196
5.2. СВС nano- и композиционных керамических порошков на основе нитридов	199
5.2.1. Синтез композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$	200
5.2.2. Синтез керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--ZrO}_2$	201
5.2.3. Синтез композиции на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ с использованием ильменитового концентрата	202
5.3. Горение порошков металлов и сплавов при вынужденной фильтрации азотсодержащего газа.	205
5.4. Опытнo-промышленная технология получения азотсодержащих лигатур	207
Рекомендуемая литература к главе 5	216
ГЛАВА 6. СИЛОВОЕ СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ.....	218
6.1. Общая характеристика технологии	218
6.2. Сплавы марки СТИМ.....	220
6.3. Композиционные мишени для технологий ионно-плазменного распыления.....	231
6.3.1. Мишени на основе макс-фаз в системе Ti--Cr--Al--C	233
6.3.2. Мишени из боридной керамики в системах Cr--B и Ti--Cr--B	242
6.3.3. Мишени из танталсодержащей карбидной керамики в системе Ti--Ta--C	250
6.3.4. Мишени на основе карбонитрида титана.	259
6.4. Электродные материалы для технологии электроискрового легирования.....	264
6.5. Крупногабаритные изделия.	275
6.6. Синтетические градиентные материалы.	281
6.7. Алмазосодержащие материалы.....	283
6.8. Технологические параметры и их влияние на структуру и свойства продуктов синтеза	299
6.9. СВС-экструзия и СВС-прокатка	306
Рекомендуемая литература к главе 6	307
ГЛАВА 7. СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ	309
7.1. Схемы химического превращения исходной смеси в конечные продукты.....	309
7.2. Феноменология СВС-металлургии.....	310

7.3. Моделирование процессов горения в плавящихся гетерогенных системах	311
7.4. Моделирование фазоразделения в жидкофазных продуктах горения	316
7.5. Закономерности управления процессом, составом и структурой продуктов синтеза	318
7.5.1. Закономерности горения.	319
7.5.2. Закономерности фазоразделения	322
7.5.3. Закономерности формирования химического состава литых продуктов	324
7.5.4. Формирование фазового состава, макро- и микроструктуры литых продуктов	326
7.6. Технологии и оборудование СВС-металлургии	328
7.6.1. СВС-металлургия в реакторах под давлением газа	329
7.6.2. Центробежная СВС-металлургия	333
7.7. Продукция СВС-металлургии и ее применение	343
7.7.1. Литые материалы и их использование	343
7.7.2. Многослойные материалы и литые защитные покрытия.	351
7.7.3. Литые трубы.	352
Рекомендуемая литература к главе 7	354
ГЛАВА 8. НЕРАЗЪЕМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ СВС-СВАРКИ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ПОКРЫТИЙ	356
8.1. Сварные соединения	356
8.2. Термитная СВС-сварка.	359
8.3. СВС-электросварка	361
8.4. Газотранспортная СВС-технология	374
Рекомендуемая литература к главе 8	378

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие коллеги, друзья!

Вот уже прошло почти 45 лет, как мы начали изучать замечательный процесс, получивший название «самораспространяющийся высокотемпературный синтез» (или, коротко, СВС-процесс). «Самораспространяющийся» – потому что этот процесс, будучи локально инициированным, далее сам распространяется в виде волны реакции; «высокотемпературный» – потому, что он сопровождается выделением тепла, которое разогревает вещество в зоне реакции до высокой температуры; а слово «синтез» указывает на то, что в ходе этого процесса могут быть синтезированы ценные вещества и материалы.

В первых опытах были осуществлены твердофазные процессы (твердые реагенты, твердые продукты), и было непонятно, как и почему самораспространяются такие реакции, ведь они, как известно, протекают крайне медленно, а здесь наблюдаются довольно большие скорости фронта (до 10 см/с, а иногда и выше). Лишь позднее стало ясно, что благодаря высоким значениям теплового эффекта реакции и сильному кинетическому торможению волна начинает распространяться уже при малой глубине реакции и для самораспространения вовсе не нужно ждать полного превращения вещества (как следовало из классической теории распространения волны реакции).

Очень часто СВС-процесс сравнивается с горением, рассматривается как его разновидность и называется «твердопламенное горение». Действительно, СВС имеет много общего с горением (сильное тепло-выделение при очень больших температурах, фронтальный, или волновой, характер распространения реакции, высокие скорости нагрева вещества в волне и др.). Но есть одно существенное различие. Для теории горения очень важно понимание того, что происходит вблизи фронта горения. Именно *прифронтальные* процессы определяют картину горения, в первую очередь скорость движения фронта (ее часто называют скоростью горения). Для СВС-процессов это также существенно, но недостаточно, поскольку в теории и практике СВС важную роль играют и *зафронтальные* процессы, которые протекают далеко за фронтом, не влияя на скорость последнего. Это фазовые и структурные превращения в первичных продуктах горения, которые образуются в результате реакции и по существу представляют

собой первичные продукты СВС. Таким образом, понятие «СВС», с одной стороны, шире, чем «горение», поскольку включает в себя не только макрокинетические, но и материаловедческие представления, а с другой – уже, так как не рассматривает обширные классы реакций горения, не приводящие к образованию 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).

Каждое крупное научное открытие имеет своих предвестников. Твердое пламя (или СВС) не является исключением из этого правила. Ранее мы знали, что существуют процессы так называемой внепечной металлотермии, в которой идут окислительно-восстановительные реакции в жидкой фазе. Были известны также процессы горения металлов на воздухе или в кислороде. Все они и развитые представления о механизме горения конденсированных систем – это три кита, на которых базируются СМК и СВС. Но звена, которое связывало бы эти три понятия воедино, не было. Это сделал СВС. Поэтому отношение к нему противоречивое: с одной стороны, это научное открытие, а с другой – «все давно известно». Время показало, что первая точка зрения сильнее.

Мы стали понимать, как и какие продукты (материалы) можно получать с помощью СВС-процессов; разработали научные основы СВС (термодинамические, кинетические, макрокинетические); создали идеологию и методологию структурной макрокинетики; провели исследования процессов в разных химически реагирующих средах, протекающих с образованием бескислородных тугоплавких соединений (карбидов, боридов, нитридов, силицидов, интерметаллидов), простых и сложных оксидов, гидридов и пр.; овладели приемами ма-

тематического моделирования процессов горения СВС-систем; стали участвовать в решении крупных материаловедческих проблем (создание новых материалов и технологий для машиностроения, металлургии, электротехнической промышленности и электроники, авиационно-космической техники и др.).

За прошедшие 45 лет сделано немало и прежде всего – это создание научных основ СВС. К ним относятся:

- термодинамика СВС-процессов (разработаны методы расчета температуры, равновесного состава продуктов горения СВС-систем и компьютерный справочник ИСМАН-ТЕРМО);

- кинетика СВС-реакций (создание оригинальных высокотемпературных устройств с регулируемым электронагревом для исследования кинетики тепловыделения при $T = 1000...3000$ °C);

- экспериментальная диагностика СВС-процессов, включающая изучение механизма и закономерностей горения большого количества бинарных и многокомпонентных систем, а также структурообразования в продуктах горения;

- комплекс теоретических работ, ставший основой нового раздела в науке о горении («твердопламенное горение»);

- открытие и исследование тепловых автоколебаний фронта горения и спиновых волн, оказавших большое влияние на развитие нелинейной динамики реагирующих сред;

- компьютеризация нестационарных нелинейных трехмерных уравнений и т.д.

СВС повлиял не только на теорию и практику процессов горения, но 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. Создано шесть технологических типов СВС, большое количество базовых технологий, позволяющих получать в опытных условиях порошки, материалы, изделия из современных неорганических материалов, наносить разнообразные покрытия и осуществлять неразъемное соединение материалов. Некоторые СВС-технологии дошли до промышленного уровня (автоматизированные технологические линии для производства порошков, крупногабаритных труб с внутренним износостойким покрытием).

Не будем перечислять все достижения СВС, чтобы не превращать предисловие в отчет. Подчеркнем только, что сейчас им завоевана собственная ниша как в теории горения, так и в химии и технологии неорганических материалов.

Но самым большим успехом СВС следует считать создание мирового сообщества специалистов в этой области. Сейчас исследованием и использованием СВС-процессов занимаются в 49 странах. Проведено 11 специализированных международных симпозиумов, ряд двусторонних семинаров (российских исследователей СВС с учеными США, Китая, Японии, Франции). С 1992 г. издательство Allerton Press (США) выпускает журнал «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез», редакционная коллегия которого находится в Черноголовке (Московская обл.). Там же располагается базовая организация Международной ассоциации по СВС, входящей в состав Мировой академии керамики.

Наиболее развиты СВС-исследования в России. Это понятно, так как именно здесь было сделано открытие явления «твердого пламени», заложены научные и технологические основы СВС.

Ведущей научной организацией страны является Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН, Черноголовка), специально созданный для развития работ по СВС в качестве головной организации межотраслевого научно-технического комплекса (МНТК) «Термосинтез». За период существования этого МНТК (1986–1992 гг.) образовано 15 производственных участков, развиты фундаментальные исследования и выполнены целевые научно-технические разработки. Распад СССР нанес большой удар дальнейшему развитию проблемы СВС. Некоторые организации не успели «встать на ноги» и, лишившись государственной поддержки, самоликвидировались. Но ИСМАН выстоял и продолжает активно развивать работы по СВС. Отметим два ведущих коллектива института – лаборатории профессоров И.П. Боровинской и А.С. Рогачева. Специализация первой – химия и технология СВС, второй – макрокинетика и горение. И та, и другая сегодня поддерживают традиционно высокий уровень исследований и разработок. Изучением СВС-процессов также активно занимаются и в других лабораториях института.

Крепкие позиции удерживает коллектив Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН и кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС», возглавляемый проф. Е.А. Левашовым. В МИСиС интересуются всеми вопросами СВС, но

больше тяготеют к «тонкопленочной» тематике. Известность получили работы по синтезу композиционных мишеней для магнетронного напыления, алмазосодержащих материалов и алмазного инструмента, по созданию дисперсно-упрочненных наночастицами электродов и покрытий и др.

Творческий коллектив под руководством проф. Ю.М. Максимова (Томск) завоевал авторитет своими работами по структурной макрокинетики, технологии азотированных ферросплавов, созданию крупногабаритных фильтров. Самарская группа, возглавляемая проф. А.П. Амосовым, занимается получением нанопорошков нитридов с использованием в качестве азотсодержащего реагента азидов, а также абразивных порошков с помощью СВС-компактирования.

В республиках бывшего СССР также сохранился интерес к СВС-процессам. Хорошо известны ведущие ученые Армении (С.К. Долуханян, С.Л. Харатян, П.Б. Авакян), Грузии (Г.Ф. Тавадзе, Г.Ш. Ониашвили), Казахстана (Г.П. Ксандопуло, З.А. Мансуров).

Активная работа в этой области продолжается не только в странах бывшего СССР.

В США высоко держат в руках знамя СВС профессора З.А. Мунир (электроСВС), Дж.Дж. Мур (композитные материалы), Ян Пущинский (СВС-керамика), Б. Матковский (математическое моделирование). Свежую струю в американские исследования внес проф. А.С. Мукасян, воспитанник ИСМАН, ныне профессор университета Нотр Дам (США). Он находится на острие сотрудничества с Россией, активен в организационных делах (недавно стал региональным редактором вышеупомянутого журнала по СВС).

Большие перспективы развития демонстрируют китайские специалисты, с которыми российские ученые установили творческие контакты. Профессора И.П. Боровинская и Ю.М. Максимов, с одной стороны, а также профессора R.Z. Yuan и Lai Heu, с другой, способствовали развитию российско-китайских отношений. В настоящее время наиболее активны китайские ученые акад. Ге и проф. Жанг. Почти в каждом университете есть «точка», в которой занимаются или собираются заняться изучением и (или) использованием СВС.

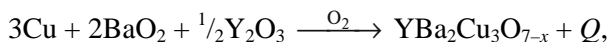
В Европе первыми начали осваивать СВС краковские ученые-керамисты под руководством проф. Р. Пампуха. Сегодня наиболее активны французы. Они специализируются в трех направлениях: высокие давления газов, изучение фазообразования с помощью синхротронного излучения, СВС-механохимия.

В целом состояние исследований и уровень понимания проблемы высоки, что позволяет новым технологиям успешно конкурировать на рынке инноваций. Анализируя проблему, можно выделить следующие направления:

- химия СВС-процессов;
- общая и структурная макрокинетика;
- нетрадиционные материалы и технология;
- индустриализация и коммерциализация СВС.

Что мы имеем сегодня? Что дали науке и технике работы в области СВС? Какой вклад был внесен в каждое из этих четырех направлений?

Прежде всего СВС заметно обогатил химию горения. Мы стали изучать такие процессы, о которых раньше ничего не знали. Например, реакция горения



предложенная М.Д. Нерсисяном и И.П. Боровинской с соавторами, легла в основу опытного производства порошков ВТСП.

Сегодня мы имеем богатый арсенал технологических приемов, в основе которых лежит СВС. Время показало, что основной тезис «не греть, а сжигать» весьма плодотворен. Его использование позволило создать около 100 конкретных технологических приемов, каждый из которых можно быстро превратить в промышленную технологию. Важно, что мы научились априори понимать, какой процесс пойдет в производство, а какой не пойдет.

Но наибольшие успехи достигнуты в макрокинетике СВС-процессов (так как здесь в активе были мощные результаты, полученные в школе Н.Н. Семенова), а также в области нетрадиционных материалов: разнообразных градиентных и многослойных материалов, новых марок твердых сплавов, порошкового сырья для выращивания монокристаллов бескислородных тугоплавких соединений, многокомпонентной и многофункциональной керамики, нанопорошков нитридов, боридов, карбидов и других соединений. Успешно решаются и задачи нанесения покрытий.

Созданные производства имеют высокий уровень рентабельности, что свидетельствует о больших возможностях СВС не только в научно-техническом, но и в производственном отношении. Процессы и продукты СВС нашли применение в различных отраслях промышленности:

- *машиностроение* (абразивы, инструментальные и конструкционные материалы, керамика и др.);
- *металлургия* (ферросплавы и лигатуры, в том числе азотирование, огнеупоры, тигли для плавки цветных металлов, лодочки для вакуумной металлзации);
- *химия и химическая промышленность* (борсодержащие тугоплавкие соединения, фосфиды и фумиганы, пигменты, фильтры для очистки жидкостей и газов, катализаторы);
- *электротехника и электроника* (высокотемпературные нагреватели, изделия из электропроводящих твердых смазок, оксидное сырье для выращивания монокристаллов, сверхпроводящая керамика, ферриты, клеи-герметики, теплопроводящие подложки из нитрида алюминия);
- *горно-металлургическая промышленность* (трубы с внутренним износостойким керамическим покрытием, переработка некоторых видов минерального сырья).

Интересно, что на первых порах развития СВС-направления в работах делали акцент на сравнение двух методов – СВС и печного – с целью доказать, что СВС по крайней мере не хуже. В настоящее время, когда СВС отвоевал собственную нишу, вопрос конкурентоспособности отошел на второй план.

Чем следует заниматься? Я думаю, что каждый опытный специалист по СВС сам знает, что надо делать. Давать советы – дело неблагодарное. Здесь я хочу лишь привести сугубо субъективный перечень интересных, с моей точки зрения, направлений и тем. К ним относятся:

- создание структурно-макрокинетических моделей;
- теоретическое (математическое) моделирование конкретных процессов;
- компьютеризация трехмерных нестационарных процессов горения;
- развитие методов неизотермической кинетики;
- создание непрерывных СВС-процессов, в том числе с преобразованием выделенного тепла в электрическую энергию (микроэлектростанций);
- разработка технологий, основанных на термически сопряженных СВС-процессах (получение двух или нескольких продуктов);
- автоматизация технологий силового СВС-компактирования;
- развитие технологий прямого получения материалов и изделий (силовое СВС-компактирование, центробежное СВС-литье, газостатические СВС-технологии и т.п.);

- совмещение процессов СВС с мощными энергетическими и механическими воздействиями;
- создание нового специализированного оборудования (квази-адиабатический реактор, совмещенный реактор-аттритор, валковый аттритор-уплотнитель и др.);
- 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;
- СВС-процессы в условиях микрогравитации или невесомости, а также многое другое.

Современный этап развития науки и техники предполагает интенсивное создание материалов с качественно новым уровнем эксплуатационных свойств, что достигается использованием для получения материалов как новых физико-химических процессов, так и новых комбинаций известных методов. Часто ошибочно считают, что с помощью СВС легко получить конечный результат, готовый к практическому использованию: для этого лишь необходимо правильно выбрать состав реагентов, смешать их и поджечь. В редких случаях, действительно, так бывает (если к продукту не предъявляется особых требований). Однако в большинстве случаев для того, чтобы получить продукт требуемого качества, необходимо провести работу по регулированию – тонкому управлению составом и структурой продукта с выбором оптимальных условий синтеза. Такая работа требует глубоких знаний и высокой квалификации.

Широкое внедрение СВС-технологий в промышленное производство подразумевает подготовку специалистов – инженеров, технологов. В настоящее время такую подготовку в России осуществляют несколько вузов: НИТУ «МИСиС», СамГТУ, АлтГТУ и др. В НИТУ «МИСиС» созданы учебные курсы «Технологии и материалы СВС», «Процессы СВС как основа синтеза неорганических материалов», «Технология получения неорганических материалов методом СВС» для подготовки специалистов, бакалавров и магистров. В то же время, несмотря на значительное количество научных статей, монографий и обзоров, учебной литературы, которая бы в доступной форме рассказывала о методе СВС и его возможностях, крайне не-

достаточно. К настоящему времени опубликовано лишь два учебных пособия: Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: БИНОМ, 1999. 176 с. и Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося синтеза материалов. М: Машиностроение-1, 2007. 567 с.

В связи с этим издание данного учебного пособия, дополненного новыми сведениями по структуро- и фазообразованию, а также синтезу новых неорганических материалов, является очень важным и актуальным событием.

Предлагаемое учебное пособие будет полезным студентам, обучающимся по направлениям «Металлургия», «Материаловедение и технологии материалов», и рассчитано на широкий круг исследователей, инженеров и технологов, работающих в области порошковой металлургии, высокотемпературных материалов, композитов, огнеупоров, ферросплавов и лигатур, материалов электронной техники, химической промышленности и др.

Академик РАН А.Г. Мержанов

ГЛАВА 1. ОБЩИЙ ВЗГЛЯД НА ПРОЦЕСС И ПРОБЛЕМУ

1.1. Общая характеристика процессов СВС

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является одним из перспективных научно-технологических направлений в современном материаловедении. Начало этому направлению было положено в 1967 г. работами А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской и В.М. Широ. В настоящее время исследования и разработки в области СВС проводятся в 49 странах, ежегодно публикуются тысячи статей в международных научных журналах, создаются новые приложения данного процесса. В англоязычной литературе появился термин «синтез горением» (combustion synthesis), который используется наряду с термином СВС (SHS – Self-Propagating High-Temperature Synthesis) как синоним. В одной книге вряд ли возможно осветить все научные, технологические и производственные аспекты метода СВС. Однако современный специалист в области материалов и методов их получения должен иметь ясное представление о физико-химической природе СВС, четко понимать возможности и ограничения данного метода.

Метод СВС основан на использовании экзотермических реакций (т.е. реакций, протекающих с выделением теплоты) для прямого синтеза различных соединений и материалов. Как известно, практически все стабильные химические соединения имеют отрицательную энтальпию образования из элементов. Это означает, что при образовании устойчивого соединения выделяется теплота. Для многих практически важных соединений, таких как карбиды, бориды, силициды переходных металлов, интерметаллиды, нитриды, количество выделяющейся теплоты настолько велико, что оно может разогреть продукты реакции до температуры 2000...3000 К. В традиционных технологиях порошковой металлургии эта теплота не используется: считается, что нагрев заготовки, например в процессе спекания или горячего прессования, должен происходить от внешнего источника, обычно электрической печи. Если процесс достаточно медленный, то внешний источник теплоты действительно позволяет нагревать и охлаждать заготовку в желаемом режиме, и это иногда рассматривается как необходимое условие управляемости процесса. Однако возможности такого «внешнего управления» зависят от размеров заготовки, требуемой температуры и темпов ее изменения, и границы этих воз-

возможностей довольно узки. Например, как равномерно прогреть заготовку размером порядка 10 см до температуры 3000 К за время менее 1 с? С использованием внешнего источника теплоты такая задача выглядит очень трудной или невыполнимой, но ее легко решить, если тепловая энергия выделяется внутри заготовки благодаря экзотермической реакции. Это и есть принцип СВС.

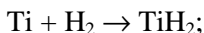
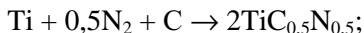
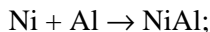
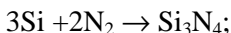
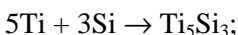
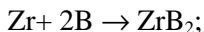
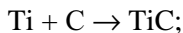
Чтобы процесс СВС стал возможен, порошки исходных компонентов, способных реагировать между собой с выделением теплоты, перемешивают при комнатной температуре (иногда из полученной смеси прессуют заготовки с пористостью 40...60 %). Затем смесь необходимо нагреть, чтобы инициировать экзотермическую реакцию. Нагревать смесь можно двумя способами. Первый заключается в однородном прогреве всей смеси (или спрессованной заготовки), чтобы температура была одинаковой во всех точках реакционной среды. Тогда теоретически реакция должна начаться одновременно и протекать синхронно во всех точках среды. Такой режим называется *объемным горением*, или *режимом теплового взрыва*. Другой подход предусматривает разогрев только небольшой части реакционной среды и инициирование реакции в этой небольшой части. Когда реакция начнется, выделяющаяся теплота будет нагревать соседние области и также инициировать в них реакцию; таким образом, реакция станет самоподдерживающейся и будет распространяться по всей среде в виде тепловой волны. Такой режим называется *реакционной волной*, или *волной горения*. На практике используются оба режима, хотя большинство СВС-технологий построено на локальном инициировании и режиме волны горения. Скорость распространения и температура реакционной волны зависят от ряда физико-химических параметров. Эти зависимости будут рассмотрены в дальнейшем.

Принципы управления процессом СВС отличаются от других методов и подходов порошковой металлургии. В СВС тепловой источник и реакция формирования целевого продукта (материала) составляют неразрывное целое, и данную взаимозависимость следует учитывать при разработке методов управления процессом синтеза. Для этого специалистам в области материалов необходимо изучить основы теории горения и теплового взрыва, познакомиться с экспериментальными зависимостями скорости и температуры горения от основных внешних параметров процесса. В учебном пособии приводятся основные понятия и закономерности горения для наиболее распространенных СВС-составов.

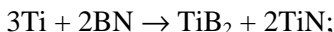
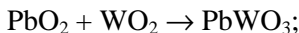
1.2. Типы химических реакций и основные классы продуктов в СВС

По типу химической реакции можно выделить три класса процессов СВС:

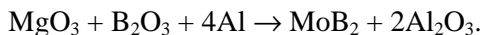
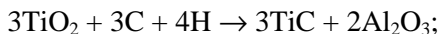
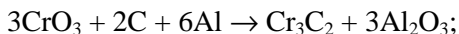
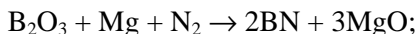
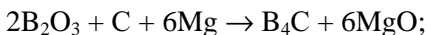
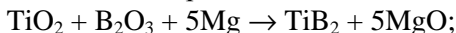
- 1) прямой синтез из элементов:



- 2) прямой синтез из соединений и обменные реакции:



- 3) металлотермический СВС (реакции с восстановительной стадией):



Метод СВС впервые был применен для синтеза тугоплавких неорганических соединений типа карбидов и боридов переходных металлов. За последующие годы круг продуктов СВС настолько расширился, что вряд ли сегодня можно назвать точное количество соединений, материалов и изделий, которые были получены методом СВС в лабораторных или промышленных условиях. Ясно лишь, что счет идет на сотни. Поэтому в современном, сильно расширенном толковании СВС представляет собой

процессы горения любой химической природы, приводящие к образованию ценных в практическом отношении конденсированных продуктов (материалов). Среда, способная реагировать в режиме СВС, может быть самой разной: твердой, жидкой, газообразной, смешанной. Важно лишь, чтобы остывший продукт горения представлял собой твердое вещество и вызывал интерес для дальнейшего использования.

Из всего многообразия процессов и продуктов СВС можно выделить следующие основные классы:

1. Карбиды: TiC_x , ZrC_x , HfC , VC , NbC , Nb_2C , TaC , SiC , WC , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Mo_2C и др.

2. Бориды: TiB_2 , TiB , ZrB_2 , ZrB_{12} , HfB_2 , VB_2 , VB , NbB , NbB_2 , TaB , TaB_2 , CrB_2 , CrB , MoB , MoB_2 , WB_2 и др.

3. Нитриды: BN , TiN , ZrN , HfN , VN , NbN , TaN , Ta_2N и др.

4. Силициды: TiSi , TiSi_2 , ZrSi_2 , ZrSi , WSi и др.

5. Халькогениды: TiSe_2 , NbSe_2 , TaSe_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 и др.

6. Твердые растворы: $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2$, TiC-WC , TiC-TiN , NbC-NbN , $\text{MoS}_2\text{-NbS}_2$, TaC-TaN , $\text{Nb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_{1-y}$ и др.

7. Интерметаллиды: Ni_3Al , NiAl , TiAl , TiNi , Cu_3Al , TiCo , CoAl , Nb_3Al и др.

8. Оксиды: алюминаты (YAlO_3 , MgAl_2O_4), ниобаты (LiNbO_3 , NaNbO_3 , BaNb_2O_6 , гранаты ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cb}_2\text{Ga}_5\text{O}_{12}$), ферриты (CoFe_2O_4 , BaFe_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$), титанаты (BaTiO_3 , PbTiO_3 и др.), молибдаты (BiMoO_6 , PbMoO_4 и др.), сверхпроводящая оксидная керамика ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, и др.).

9. Керамики в системах на основе: BN , TiC-TiB_2 , $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN-BN , AlN-TiB_2 , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-SiC}$, SiAlO_xN_y и др.

10. Керметы: TiC-Ni-Mo , $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, $\text{TiC-TiN-NiAl-Mo}_2\text{C-Cr}$, TiB-Ti и др.

Список продуктов СВС постоянно пополняется не только за счет новых химических составов, но и благодаря синтезу материалов с необычной структурой. Например, в последнее время появились сообщения о синтезе высокопористых пеноподобных материалов в условиях невесомости, о получении нанокристаллических порошков и др.

1.3. Классификация процессов СВС по агрегатному состоянию компонентов

В зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов реакции процессы СВС делят на безгазовые, малогазовые, фильтрационные и металлотермические.

Безгазовые системы. Исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном (твердом или расплавленном) состоянии. При этом газовыделение практически отсутствует (давление паров компонентов даже при максимальной температуре горения пренебрежимо мало, и газовыделение, если имеется, связано с самоочисткой от примесей). Состав продуктов и параметры горения слабо зависят от внешней атмосферы, поэтому процесс синтеза можно проводить в вакууме или в атмосфере инертного газа при разных давлениях. Основными факторами, управляющими синтезом, являются: состав смеси порошков, соотношение и размер частиц реагентов, плотность смеси, диаметр брикета и др. По схеме безгазовых синтезов получают бориды, карбиды, силициды, интерметаллиды и другие соединения, состоящие из термически устойчивых при высоких температурах элементов. На основе метода СВС решаются задачи синтеза твердых растворов, нестехиометрических карбидов, карбоборидов, твердых сплавов, пористых изделий.

Малогазовые системы. К этому классу относятся системы с легколетучими компонентами – серой, фосфором, селеном, теллуром. Основная трудность в проведении таких синтезов связана с потерями реагента в окружающую среду. Наиболее простое решение заключается в использовании герметичных сосудов, полностью заполненных шихтой. В этом случае испаряющийся реагент не покидает реакционный объем, а заполняет лишь поровое пространство. Потери реагента можно регулировать давлением внешнего газа. Таким образом получают качественные сульфиды, селениды, теллуриды, фосфиды и другие халькогениды.

Фильтрационные системы. Если один из реагентов находится в исходном газообразном состоянии, то синтез происходит в режиме фильтрационного горения. Фильтрационные синтезы проводят в гибридных системах твердое–газ. Их главная особенность – сильная зависимость состава продуктов и параметров горения от давления и состава газовой среды, от диаметра брикета и его проницаемости. Важное значение имеет способ доставки газового реагента к зоне горения: самопроизвольная фильтрация (при этом зона горения выполняет роль насоса, всасывающего газ-реагент), принудительная продувка (в том числе сверхадиабатический режим). Особенностью фильтрационных синтезов является то, что уменьшение температуры и скорости горения приводит как к увеличению количества связанного газа в продукте, так и к равномерности его распределения по объ-

ему образца. Эта особенность вызвана возможным расплавлением полупродуктов реакции, ухудшением проницаемости образца и отсутствием процессов догорания. Избежать этих нежелательных процессов и улучшить качество продуктов можно разбавлением шихты или реагирующего газа инертными продуктами и газами. Качество синтезированных продуктов в процессах данного класса зависит от соотношения характерных времен фильтрации (t_f), химической реакции (t_R) и тепловой релаксации продукта (t_0). В случае малого времени фильтрации ($t_f \ll t_R \ll t_0$) до начала основной реакции в зоне прогрева газ успевает продиффундировать на всю глубину пористого брикета. При этом процессы догорания успевают завершиться до полного охлаждения продуктов. Условию $t_f \ll t_R$ соответствует так называемый послойный режим горения. Напротив, при соотношении $t_f \gg t_R$ горение протекает в поверхностном режиме, когда центральная часть образца остается недогоревшей.

Важное значение для фильтрационных синтезов имеет процесс догорания. Поскольку для самопроизвольного распространения волны горения достаточно 30...50%-ного превращения, то последующее дореагирование возможно лишь при существовании стадии догорания. Ввиду высоких температур, развиваемых в зоне горения, может быть реализовано условие $T_r > T_m$ (T_r – температура горения; T_m – температура плавления продуктов), при котором полупродукты расплавляются и проницаемость образца существенно снижается. Газообразный реагент по механизму реакционной диффузии насыщает лишь поверхностные слои образца, а внутренняя часть остается недореагировавшей. В практике фильтрационных синтезов к исходным компонентам добавляют некоторое количество конечных продуктов горения (например, при синтезе нитрида титана по реакции $2\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN}$ к титану добавляют TiN), что позволяет избежать плавления полупродуктов синтеза и сохраняет достаточную для догорания проницаемость.

Фильтрационные факторы, важные при синтезе нитридов, играют менее существенную роль в процессах синтеза гидридов: из-за высокой диффузионной подвижности водорода условие однородности практически всегда выполняется.

Металлотермические системы с восстановительной стадией. Горение в таких системах имеет две принципиально различные химические стадии: восстановление элементов из оксидов, взаимодействие элементов между собой и с добавками. Различают магнийтермические и алюминотермические процессы СВС. Испарение легко-

плавких металлов-восстановителей, а также испарение и диссоциация некоторых оксидов приводят к значительному газообразованию и разбросу реагентов. Особенность металлотермических процессов состоит в том, что температура горения большинства систем значительно превышает температуру плавления продуктов реакции. В связи с этим продуктом горения является многокомпонентный высокотемпературный расплав. Под действием гравитации в расплаве происходит фазоразделение: легкий оксид алюминия всплывает, а тяжелое тугоплавкое соединение тонет. Поэтому в отличие от магниотермических процессов проблема выделения целевого продукта решается. Напротив, в ряде случаев стоят задачи получения литых керамик типа $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Me}_x\text{C}_y$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Me}_x\text{B}_y$. При этом затормаживают процесс фазоразделения либо уменьшают характерное время тепловой релаксации, ускоряя кристаллизацию расплава продуктов химической реакции до завершения фазоразделения.

1.4. Термодинамика СВС-систем

Как отмечалось в разд. 1.1, метод СВС основан на использовании теплоты экзотермической реакции. До какой температуры будут разогреты продукты реакции и каков будет состав этих продуктов – на эти вопросы должны дать ответ термодинамические расчеты. От их результата зависит выбор химического маршрута для синтеза. Если температура разогрева для какой-либо реакции окажется недостаточной или желаемые продукты не образуются, то придется искать другую химическую реакцию, использовать дополнительные источники нагрева (химические или иные). Таким образом, с термодинамического анализа должна начинаться разработка любого метода и технологии СВС того или иного продукта (материала).

Термодинамические расчеты процессов СВС имеют две цели: предсказать температуру продуктов после синтеза и фазовый состав конечных (т.е. равновесных) продуктов. О второй задаче будем говорить ниже, при рассмотрении фазообразования и структурообразования продуктов. Сосредоточимся на вопросе о температуре, которая достигается при синтезе того или иного материала. От ответа на этот вопрос зависит сама возможность синтеза в самоподдерживающемся режиме. Для проведения процессов СВС необходимо, чтобы при синтезе выделялось большое количество теплоты. Эта теплота разогревает зону реакции до высокой температуры и поддерживает рас-

пространение волны горения. Возникает естественный вопрос: насколько существенно ограничивает применение метода СВС это требование? Не всякая реакция сопровождается тепловыделением, значит, не любой продукт может быть получен в режиме СВС. Поэтому в самом начале исследований, более 30 лет назад, каждая новая экспериментально найденная СВС-система вызывала повышенный интерес. Когда число этих систем превысило несколько десятков, стало очевидно, что существует определенная закономерность и необходимо вести широкомасштабный поиск систем, способных реагировать в режиме СВС. Это стало одной из первых задач термодинамики процессов СВС. Было показано с помощью термодинамических расчетов и проверено экспериментально, что многие тугоплавкие соединения, устойчивые при высоких температурах, образуются из элементов со значительным тепловыделением и, следовательно, могут быть получены с помощью СВС. Таким образом, возможность реализации процесса СВС является не экзотическим исключением, а правилом для очень многих тугоплавких соединений.

Наиболее надежный способ предсказать возможность проведения СВС в какой-либо смеси – расчет адиабатической температуры ее горения. Эта температура должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить интенсивную гетерогенную реакцию. Желательно, чтобы адиабатическая температура горения была выше точки плавления хотя бы одного из компонентов. Итак, рассмотрим кратко методику и результаты расчета температуры горения. Расчет температур горения смеси различных элементов и соединений проводят, как правило, в предположении адиабатичности процесса (т.е. отсутствия теплопотерь) и полного превращения реагентов. Процессы, приводящие к неполноте превращения (диссоциация продуктов реакции или недогорание исходных веществ), также могут быть заложены в термодинамическую модель расчета и учтены. Основным условием для расчета адиабатической температуры горения $T_{ад}$ является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при температуре $T_{ад}$:

$$\sum_{i=1}^m [H(T_0)]_i = \sum_j^n [H(T_{ад})]_j \quad (1.1)$$

(суммирование ведется по всем исходным реагентам m и продуктам реакции n).

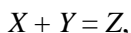
Энтальпию продуктов при адиабатической температуре горения можно записать в виде

$$\sum_{j=1}^n [H(T_{\text{ад}})]_j = \sum_{j=1}^n [H(T_0)]_j + \int_{T_0}^{T_{\text{ад}}} \sum_{j=1}^n c_j dT, \quad (1.2)$$

где c_j – теплоемкость j -го продукта (теплоемкость является функцией температуры).

Уравнения (1.1) и (1.2) означают, что все выделившееся при реакции количество теплоты идет на нагрев продуктов горения от начальной температуры T_0 до температуры горения $T_{\text{ад}}$, и на основе этих двух уравнений можно, в принципе, рассчитать адиабатическую температуру.

Рассмотрим, например, простейшую реакцию



в которой из двух реагентов образуется один продукт. Очевидно, что из уравнений (1.1), (1.2) в этом случае получим

$$H_X(T_0) + H_Y(T_0) - H_Z(T_0) = \int_{T_0}^{T_{\text{ад}}} c_Z(T) dT. \quad (1.3)$$

Зная температурную зависимость теплоемкости продукта $c_Z(T)$, которая обычно представляется в виде полинома, и подставляя это выражение в интеграл, нетрудно получить явное выражение для расчета $T_{\text{ад}}$. Еще проще предположить, что удельная теплоемкость является величиной постоянной (с разной степенью приближения можно взять теплоемкость при исходной температуре или некоторое среднее значение для интервала от начальной до адиабатической температур) и вынести ее из-под знака интеграла. Разность между суммами энтальпий исходных реагентов и продуктов часто называют *теплотой реакции* и обозначают Q . Тогда из уравнения (1.3)

$$H_X(T_0) + H_Y(T_0) - H_Z(T_0) = Q = c_Z (T_{\text{ад}} - T_0),$$

откуда

$$T_{\text{ад}} = T_0 + \frac{Q}{c_Z}. \quad (1.4)$$

Оценки по формуле (1.4) бывают полезны для предварительного решения о возможности того или иного пути синтеза заданных продуктов методом СВС, однако эти оценки дают большую погрешность, как правило, завышая значение температуры. Ошибки вызваны, прежде всего, неучетом температурной зависимости теплоемкости и теплоты фазовых переходов (плавление, кристаллизация и др.). Поэтому точный расчет температуры и равновесного состава продуктов проводится с помощью алгоритмов для поиска минимума свободной энергии системы, реализованных в компьютерных программах. Этот метод заложен, в частности, в основу программы THERMO, широко применяемой в области СВС. Рассмотрим некоторые результаты термодинамических расчетов для систем разных классов.

В табл. 1.1 приведены результаты расчета $T_{ад}$ некоторых боридов. Как видно, некоторые температуры горения довольно высоки и лежат в интервале 1400...3500 К. Наиболее высокими являются значения $T_{ад}$ для реакций образования боридов металлов IV группы Периодической системы, при переходе к металлам V и VI групп они убывают. Тепловыделение (удельное) соответствующих реакций в этом ряду также снижается. Расчетные температуры горения смесей металлов с углеродом приведены в табл. 1.2. Наибольшие температуры горения, как и в случае боридов, соответствуют реакциям с участием металлов IV группы, при переходе к карбидам металлов VI группы $T_{ад}$ снижается. Для некоторых карбидов (B_4C , SiC , WC) адиабатическая температура настолько мала, что вызывает сомнение возможность горения соответствующих смесей. Для получения этих карбидов методом СВС необходимо либо предварительно подогреть реакционную смесь, либо изменить схему реакции.

Таблица 1.1

Адиабатические температуры СВС некоторых боридов

Реакция горения (СВС)	$T_{ад}, K$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	T_m, K
$Ti + B = TiB$	3350	—	—
$Ti + 2B = TiB_2$	3190	293	3060
$Zr + 2B = ZrB_2$	3310	321	3479
$Hf + 2B = HfB_2$	3520	358	3523
$Nb + 2B = NbB_2$	2400	247	3273
$Ta + 2B = TaB_2$	2700	192	3310
$Mo + B = MoB$	1800	68	2823

Таблица 1.2

Адиабатические температуры СВС некоторых карбидов

Реакция горения (СВС)	$T_{ад}, K$	$\Delta H, кДж/моль$	T_m, K
$Ti + C = TiC$	3210	230	3530
$Zr + C = ZrC$	3400	200	3800
$Hf + C = HfC$	3900	227	4183
$Nb + C = NbC$	2800	141	3886
$2Ta + C = Ta_2C$	2600	198	3600
$Ta + C = TaC$	2700	145	4258
$Si + C = SiC$	1800	73	2813
$4B + C = B_4C$	1000	72	2723

Интересны результаты расчетов адиабатических температур реакций образования нитридов (табл. 1.3). Очень высокие температуры объясняются не только большой теплотой образования нитридов, но и тем, что при расчете не учитывалась диссоциация продуктов. Степень диссоциации и, следовательно, температура горения должны зависеть от давления азота p_{N_2} . Результаты, полученные без учета диссоциации, относятся к предельному случаю $p_{N_2} \rightarrow \infty$. Экспериментально измеренные температуры горения в фильтрационных системах значительно ниже адиабатических. Например, температура горения кремния в азоте при средних значениях давления азота составляет 2200...2400 К и ограничивается диссоциацией Si_3N_4 . Для некоторых других систем расчетные температуры горения приведены в табл. 1.4 и 1.5. Сравнение температуры горения реакций образования соединений различных классов показывает, что наибольшие значения $T_{ад}$ наблюдаются при образовании нитридов, наименьшие – силицидов. Карбиды и бориды занимают промежуточное положение. В тех случаях, когда тепловыделение при синтезе из элементов недостаточно для распространения волны горения, возможен синтез с восстановительной стадией – из оксидов или других соединений.

Таблица 1.3

**Адиабатические температуры СВС некоторых нитридов
(без учета диссоциации)**

Реакция горения (СВС)	$T_{ад}, K$	$\Delta H, кДж/моль$	T_m, K
$Ti + 0,5N_2 = TiN$	4900	336	3223
$Nb + 0,5N_2 = NbN$	3500	238	2579
$Ta + 0,5N_2 = TaN$	3360	247	3360
$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$	4300	749	–
$B + 0,5N_2 = BN$	3700	254	3300
$Al + 0,5N_2 = AlN$	2900	320	–

Таблица 1.4

Адиабатические температуры СВС некоторых силицидов

Реакция горения (СВС)	$T_{ад}$, К	ΔH , кДж/моль	T_m , К
$5Ti + 3Si = Ti_5Si_3$	2500	585	2400
$Ti + Si = TiSi$	2000	164	1843
$5Zr + 3Si = Zr_5Si_3$	2800	577	2480
$Ta + 2Si = TaSi_2$	1800	119	2473
$Mo + 2Si = MoSi_2$	1900	109	2290

Таблица 1.5

Адиабатические температуры горения некоторых СВС-систем с использованием соединений в качестве исходных реагентов

Реакция горения (СВС)	$T_{ад}$, К
$3TiO_2 + 10B = 3TiB_2 + 2B_2O_3$	1400
$6WO_2 + 11B = 3W_2B + 4B_2O_3$	2400
$WO_3 + 3B = WB + B_2O_3$	2900
$La_2O_3 + 14B = 2LaB_6 + B_2O_3$	1300
$2Ti + C_2H_2 = 2TiC + H_2$	3260
$2Ta + C_2H_2 = 2TaC + H_2$	3390

Как показывает сравнение рассчитанных по термодинамическим программам и измеренных экспериментально температур горения, приведенное в табл. 1.6, термодинамический расчет дает вполне приемлемое представление о реальной температуре горения.

Таблица 1.6

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений температур горения для некоторых СВС-систем

Реакция горения (СВС)	Значение $T_{ад}$, К	
	расчетное	экспериментальное
$Ni + Al = NiAl$	1910	1910
$Co + Al = CoAl$	1900	1880
$Ti + Si = TiSi$	2000	1850
$Ti + 2Si = TiSi_2$	1800	1770
$Nb + 2Si = NbSi_2$	1900	1880
$Mo + 2Si = MoSi_2$	1900	1920
$5Ti + 3Si = Ti_5Si_3$	2500	2350
$Nc + C = NbC$	2800	2650
$2Ta + C = Ta_2C$	2600	2550

1.5. Кинетика химических реакций

Чтобы процесс СВС стал возможен, недостаточно большой теплоты реакции. Необходимо еще, чтобы эта теплота выделялась быстро и не успевала рассеяться в окружающую среду. Скорость тепловыделения определяется кинетикой химической реакции. В данном разделе приводятся некоторые общие понятия химической кинетики, необходимые для дальнейшего анализа процессов СВС.

Рассмотрим простейшую необратимую гомогенную реакцию:



Согласно закону действующих масс, открытому Гульбертом и Ваге в 1867 г., скорость этой реакции

$$W(T, c_A, c_B) = K(T) c_A c_B.$$

Скорость реакции W имеет размерность $[1/(\text{м}^3 \cdot \text{с})]$, что соответствует числу атомов (или молекул), прореагировавших в единицу времени в единице объема. Концентрацию реагентов c_A, c_B выразим в $[1/\text{м}^3]$, следовательно, размерность множителя K есть $[\text{м}^3/\text{с}]$. Отметим, что скорость реакции является скалярной величиной, показывающей, какое количество вещества прореагировало в единице объема за единицу времени. Закон действующих масс в данном случае говорит, что скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов A и B (такие реакции называются реакциями второго порядка). Коэффициент пропорциональности K называют константой скорости реакции. Однако эта величина является константой только в случае, если реакция протекает при постоянной температуре. В действительности это функция температуры, которая и определяет температурную зависимость скорости реакции.

То, что химические реакции ускоряются при повышении температуры, люди знали давно, и недаром центральное место в каждой алхимической, а затем и в химической лаборатории занимала печь. По мере становления химии как точной науки эта зависимость обретала математическую форму. К концу XIX в. было предложено порядка десяти эмпирических формул, описывающих зависимость константы скорости реакции от температуры. Проанализировав эти зависимости и собственные результаты, шведский физико-химик Сванте Август Аррениус в 1889 г. опубликовал статью, в которой было предложено следующее уравнение:

$$K(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.6)$$

которое теперь называется уравнением Аррениуса. Помимо температуры, в этой формуле присутствуют три константы: $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации, Дж/моль; k_0 – предэкспоненциальный множитель, м³/с. Когда Аррениус предложил свою формулу, физический смысл этих констант еще не был достаточно ясен, и закон Аррениуса использовался как удобное и достаточно точное феноменологическое уравнение, справедливость которого была подтверждена опытным путем для многих процессов. В настоящее время смысл этих констант можно пояснить, основываясь на теории активных соударений. Применительно к рассматриваемому примеру бимолекулярной реакции (1.5), базовые предпосылки этой теории выглядят очень просто:

1) реакция осуществляется в момент соударения двух атомов (или молекул) A и B ;

2) соударение атомов (молекул) приводит к химическому превращению только в том случае, когда они обладают достаточно большой кинетической энергией, чтобы преодолеть силы отталкивания, проявляющиеся при их сближении.

Как известно из кинетической теории газов, число двойных соударений в единицу времени

$$\omega_{AB} = \left(\frac{8\pi kT(m_A + m_B)}{m_A m_B} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 c_A c_B, \quad (1.7)$$

где $k = R/N_A$ – постоянная Больцмана (N_A – число Авогадро); m – масса реагирующих частиц; r – их радиусы.

Оказалось, что предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (1.6) характеризует частоту столкновений атомов (молекул):

$$k_0 = \left(\frac{8\pi kT(m_A + m_B)}{m_A m_B} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2, \quad (1.8)$$

поэтому его еще называют частотным фактором. Экспоненциальный множитель $e^{-\frac{E}{RT}}$ показывает, какая доля этих столкновений приво-

дит к реакции. Энергия активации E как раз и означает, какой энергетический барьер должны преодолеть атомы, чтобы сблизиться на необходимое для реакции расстояние.

1.6. Элементы теории горения. Скорость распространения волны СВС

Наибольший интерес для синтеза материалов представляет *стационарный* режим распространения волны горения. Это режим, при котором тепловая волна движется с постоянной скоростью и профиль температуры этой волны сохраняет неизменную форму, лишь смещаясь вдоль направления распространения. В этом случае все точки среды нагреваются одинаково (но в разное время), что способствует получению однородного материала.

Задача вычисления стационарной скорости горения и температурного профиля является одной из основных в теории горения. Получить простое аналитическое решение этой задачи можно на основе уравнения теплопроводности при условии введения нескольких упрощающих допущений:

1) выделение теплоты в волне горения происходит одностадийно, например, вследствие протекания только одной химической реакции. Скорость реакции слабо зависит от количества прореагировавшего вещества;

2) скорость реакции сильно зависит от температуры: с повышением температуры реакция резко ускоряется. Ввиду сильной зависимости скорости реакции от температуры в волне горения можно пренебречь скоростью тепловыделения всюду, за исключением узкой зоны вблизи температуры горения T_r , называемой зоной реакции.

Передача теплоты в одномерном приближении описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{c\rho} F(x, t), \quad (1.9)$$

где c – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ – плотность среды, кг/м³; F – объемная мощность источников теплоты, Дж/(м³·с).

Величина $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ называется температуропроводностью и имеет размерность [м²/с].

Так как нас интересует только стационарное решение уравнения теплопроводности, при котором волна с неизменным температурным профилем движется с постоянной скоростью $U = \frac{dx}{dt} = \text{const}$, можно избавиться от переменной t и перейти к обыкновенному дифференциальному уравнению с одной независимой переменной x :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{dT}{dx} U. \quad (1.10)$$

Получим уравнение для стационарной волны горения:

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - c_p U \frac{dT}{dx} + Q \Phi(T), \quad (1.11)$$

где Q – теплота реакции; Φ – функция скорости реакции.

Если Q выражено в дж/моль, то функция Φ и есть скорость реакции ($\Phi = W$); если же теплота реакции выражена в Дж/м³, то исходя из размерности очевидно, что функция $\Phi(T)$ связана со скоростью химической реакции простым соотношением

$$\Phi(T) = W(T) V,$$

где V – объем реагирующего вещества, м³.

Чтобы задача была определена, необходимо ввести граничные условия. Предположим, что процесс распространяется в бесконечной среде, поэтому и граничные условия зададим на бесконечности:

$$\begin{aligned} x = -\infty : T &= T_0; \\ x = +\infty : T &= T_r = T_0 + \frac{Q}{c_p}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Первое из этих условий означает, что исходная смесь вдали от фронта имеет постоянную температуру T_0 ; второе – что температура продуктов реакции также остается постоянной (остыванием пренебрежем), равной T_r . Найдем значение U , при котором задача (1.11), (1.12) имеет решение.

Введем новые переменные. В качестве независимой переменной возьмем температуру T , а в качестве зависимой – тепловой поток

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}.$$

Тогда уравнение теплопроводности примет вид

$$\begin{aligned} q \frac{dq}{dT} + c_p U q + \lambda Q \Phi(T) &= 0; \\ T = T_0 : q &= 0; \quad T = T_r : q = 0. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Согласно сделанным допущениям в зоне прогрева, предшествующей зоне реакции, тепловыделение отсутствует. Пренебрежем третьим членом в уравнении (1.13):

$$\frac{dq}{dT} + c_p U \approx 0; \quad T = T_0 : q = 0. \quad (1.14)$$

Проинтегрировав от начальной температуры до T , получим

$$q \approx -c_p U (T - T_0). \quad (1.15)$$

В зоне реакции, вблизи температуры горения градиент температуры (и тепловой поток) очень быстро падает до нуля, поэтому в этой области можно пренебречь вторым членом уравнения (1.13):

$$q \frac{dq}{dT} \approx -\lambda Q \Phi(T), \quad (1.16)$$

откуда

$$q \approx -\sqrt{2Q \int_{T_0}^{T_c} \lambda \Phi(T) dT}. \quad (1.17)$$

Приравняв тепловые потоки q , задаваемые формулами (1.15) и (1.17), на границе зон прогрева и реакции (ввиду сделанных допущений в первой из этих формул можно принять $T \approx T_r$, а во второй $T \approx T_0$), получим основную формулу для скорости горения в приближении узкой зоны реакции, которую часто называют формулой Зельдовича по имени выдающегося российского физика, впервые получившего ее в 1938 г. для газовых пламен:

$$U \approx \frac{1}{c\rho(T_r - T_0)} \sqrt{2Q \int_{T_0}^{T_r} \lambda \Phi(T) dT}. \quad (1.18)$$

Вернемся к уравнению (1.14) для зоны прогрева. Проинтегрировав его с учетом определения q , получим

$$T - T_0 = C \exp\left(\frac{Ux}{a}\right),$$

где $C = T_r - T_0$ – постоянная интегрирования, которая определяется из граничных условий; $a = \lambda/(c\rho)$ – температуропроводность среды.

Отсюда

$$T = T_0 + (T_r - T_0) \exp\left(\frac{Ux}{a}\right). \quad (1.19)$$

Эта формула, полученная для пламени впервые В.А. Михельсоном, описывает стационарный температурный профиль зоны прогрева. Величина $l \sim a/U$, имеющая размерность длины, называется толщиной прогретого слоя, а интервал времени $\tau = l/U = a/U^2$ характеризует время нагрева смеси в предпламенной зоне.

Полученные выражения описывают самораспространяющийся режим синтеза (в квазигомогенном приближении). В формуле Зельдовича (1.18) конкретный вид функции $\Phi(T)$ не определен. Чтобы получить значение скорости распространения волны реакции (линейной скорости горения), необходимо в эту формулу подставить выражение для $\Phi(T)$. Как было отмечено в разд. 1.5, скорость реакции зависит от температуры по закону Аррениуса (1.6).

Подставив из формулы Аррениуса зависимость скорости реакции в уравнение (1.18) для скорости горения, получим

$$U \approx \frac{1}{c\rho(T_r - T_0)} \sqrt{2Q \int_{T_0}^{T_r} \lambda k_0 e^{-\frac{E}{RT}} dT} \approx \frac{1}{c\rho(T_r - T_0)} \sqrt{2Q \lambda k_0 \int_{T_0}^{T_r} e^{-\frac{E}{RT}} dT}. \quad (1.20)$$

Здесь мы пренебрегли зависимостью теплопроводности и предэкспоненциального множителя от температуры по сравнению с очень сильной экспоненциальной функцией. Остается взять интеграл под корнем. К сожалению, экспонента – очень неудобная для интегриро-

вания функция, так как независимая переменная (температура) стоит в знаменателе показателя степени.

Удачный приближенный способ преобразования экспоненты, который очень облегчает решение задач горения и взрыва, был предложен российским физиком Д.А. Франк-Каменецким. Этот способ основан на разложении показателя экспоненты в ряд Тейлора. Сначала выполним следующие элементарные преобразования показателя экспоненты:

$$\frac{E}{RT} = \frac{E}{R(T_r + T - T_r)} = \frac{E}{R(T_r + \Delta T)} = \frac{E}{RT_r} \frac{1}{1 + \frac{\Delta T}{T_r}}. \quad (1.21)$$

Теперь запишем разложение в ряд Тейлора для функции

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots + (-1)^n x^n + \dots, \quad -1 < x < 1.$$

Очевидно, что если значение x мало (а лучше – близко к нулю), то для хорошего приближения функции можно взять только первые члены данного разложения. Поскольку при горении основная реакция происходит вблизи температуры горения (приближение узкой зоны), то достаточно знать значение аррениусовской экспоненты только вблизи T_r , в узком температурном интервале $\Delta T \ll T_r$. Д.А. Франк-Каменецкий разложил функцию (1.21) в ряд Тейлора и ограничился только первыми двумя членами разложения:

$$\frac{E}{RT} \approx \frac{E}{RT_r} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_r} \right) = \frac{E}{RT_r} - \frac{E(T - T_r)}{RT_r^2}, \quad (1.22)$$

откуда

$$\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right) \exp\left[\frac{E}{RT_r^2}(T - T_r)\right]. \quad (1.23)$$

Таким образом, переменная интегрирования T оказывается в числителе показателя степени экспоненты, и вычисление интеграла в формуле (1.20) не вызывает трудности:

$$\int_{T_0}^{T_r} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \approx \frac{RT_r^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right). \quad (1.24)$$

Отсюда для скорости горения получим следующую формулу:

$$U \approx \frac{1}{c_p (T_r - T_0)} \sqrt{2Q\lambda k_0 \frac{RT_r^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right)} =$$

$$= \frac{T_r}{c_p (T_r - T_0)} \sqrt{\frac{2Q\lambda k_0 R}{E}} \exp\left(-\frac{E}{2RT_r}\right), \quad (1.25)$$

или

$$U \approx C \exp\left(-\frac{E}{2RT_r}\right), \quad (1.26)$$

где $C \approx \frac{1}{c_p} \sqrt{\frac{2Q\lambda k_0 R}{E}}$ – функция, слабо зависящая от температуры по сравнению с экспонентой, и ее приближенно (в ограниченном температурном интервале) можно считать константой.

Применить формулу (1.25) к расчету скорости распространения волны СВС довольно трудно, так как значения k_0 и λ в условиях СВС-волны обычно неизвестны. Однако эта формула широко применяется для определения эффективной энергии активации процесса. Прологарифмировав выражение (1.26), получим

$$\ln U = \text{const} - \frac{E}{2R} \frac{1}{T_r}. \quad (1.27)$$

Видно, что зависимость $\ln U$ от $1/T_r$ линейная, и тангенс угла наклона этой прямой равен $E/(2R)$ (рис. 1.1).

Энергия активации вычисляется по формуле

$$E = 2R \tan \alpha.$$

Следовательно, изменяя температуру горения (с помощью предварительного подогрева исходной смеси или путем разбавления этой смеси инертным продуктом) и измеряя скорость распространения волны горения, можно определить важнейшую кинетическую характеристику процесса. В настоящее время энергии активации измерены для многих СВС-систем. Их значения показаны на рис. 1.2.

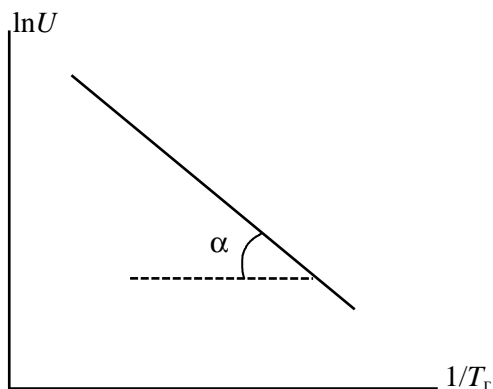


Рис. 1.1. Приближенное определение эффективной энергии активации процесса CBC

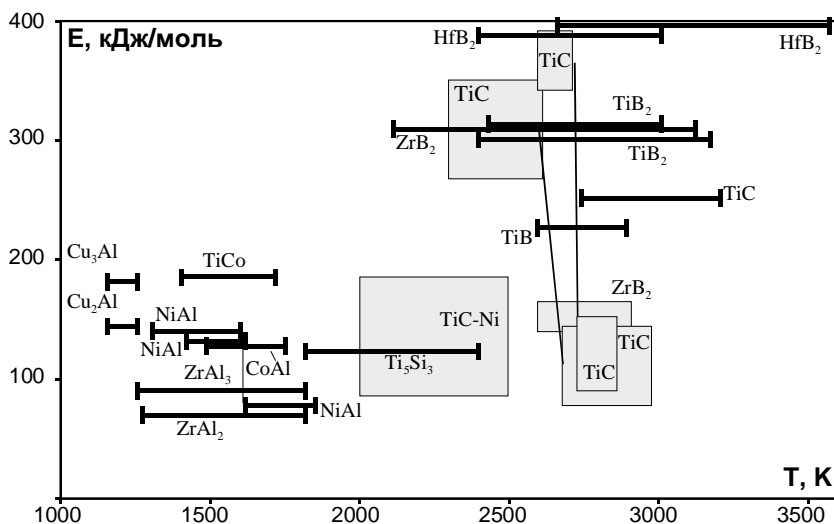


Рис. 1.2. Экспериментально определенные эффективные энергии активации для некоторых CBC-систем

Как правило, измеренную энергию активации сопоставляют с каким-либо элементарным процессом, который, как полагают, лимитирует скорость реакции и скорость тепловыделения. Это могут быть, например, диффузия в твердом продукте или в расплаве, растворение

реагентов и т.д., в зависимости от конкретного механизма реакции для данной СВС-системы. Таким образом, измерение температурной зависимости скорости горения позволяет многое узнать о процессах, которые происходят на микроскопическом уровне и определяют механизм высокотемпературного синтеза материала.

1.7. Температурные профили волны СВС

Рассмотрим подробнее вопрос о температурно-временной зависимости в волне СВС. Как показано в предыдущем разделе, температурный профиль волны в простейшем случае узких зон горения описывается формулой (1.19). Подставляя реальные значения скорости распространения волны, температуропроводности и других экспериментально определенных параметров, можно выделить следующие особенности волн СВС.

Во-первых, это чрезвычайно высокие скорости нагрева, достигающие $1 \cdot 10^6$ К/с. Другими способами получить такие скорости нагрева массивных объектов практически невозможно.

Во-вторых, температура горения T_r достигает 3000...4000 К. Получение таких температур в печах требует сложного оборудования и больших энергозатрат, поэтому зачастую оказывается экономически нецелесообразным.

В-третьих, нагрев происходит одинаково в каждой точке (в отличие от внешнего прогрева) за счет теплоты реакции, но при этом различные пространственные области заготовки (среды) нагреваются неодновременно.

Все эти особенности указывают на необходимость искать нетрадиционные способы управления процессом синтеза. При этом можно воздействовать как на участок нагрева (фронт горения), так и на длительность изотермической выдержки и скорость охлаждения. Рассмотрим сначала особенности температурных профилей волны горения, характерные для СВС-систем. Дело в том, что приведенная выше структура волны горения строго реализуется лишь в предварительно перемешанных газовых пламенах. Анализ применимости такого подхода к гетерогенным средам (особенно к СВС-смесям) был проведен Б.И. Хайкиным и А.Г. Мержановым. Было показано, что теорию тепловых волн в гомогенных схемах можно применять к гетерогенным смесям в тех случаях, когда температуропроводность среды много больше коэффициентов диффузии реагентов. Это условие означает, что температура соседних частиц реагента выравнива-

ется гораздо быстрее, чем протекает реакция между ними. Тогда можно приближенно рассматривать гетерогенную смесь как гомогенную в тепловом отношении среду. Куда же «прячутся» при этом особенности, связанные с гетерогенностью смеси? В рамках данной модели эти особенности выражаются через функции тепловыделения $F(T, \eta)$.

В общем виде эту функцию можно записать как

$$F(T, \eta) = Q\Phi(T) = Q\varphi(\eta)k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + L\psi(T, \eta). \quad (1.28)$$

Обратим внимание, что здесь учитывается зависимость скорости реакции не только от температуры (закон Аррениуса), но и от глубины превращения (функция $\varphi(\eta)$). Глубина превращения определяется как $\eta = (C_0 - C)/C_0$, где C_0 – исходная концентрация реагента; C – его текущая концентрация в ходе реакции. Кроме того, в выражении (1.12) учитывается возможность выделения или поглощения теплоты в результате фазового перехода (плавление, кристаллизация и др.); здесь L – теплота фазового перехода, функция $\psi(T, \eta)$ описывает кинетику перехода. Анализ уравнений горения с источником вида (1.28), в том числе компьютерное моделирование, и сопоставление с результатами экспериментальных исследований структуры волны горения позволили А.Г. Мержанову с соавторами предложить обобщенную формулу для скорости распространения фронта горения:

$$U^2 = A(T_*, \eta_*) \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right), \quad (1.29)$$

где T_* и η_* – некоторые промежуточные значения температуры и глубины превращения, которые определяются из дополнительных соображений в каждом конкретном случае; $A(T_*, \eta_*)$ – слабая степенная функция.

Приведем несколько примеров определения T_* , η_* и соответствующих им структур волны горения

1. Для рассмотренного выше случая горения с узкими зонами (модель Зельдовича–Франк-Каменецкого)

$$\eta_* = 1; \quad T_* = T_r \approx T_0 + Q/C, \quad (1.30)$$

т.е. скорость горения определяется конечной температурой горения. Структура волны горения с узкими зонами показана на рис. 1.3, а.

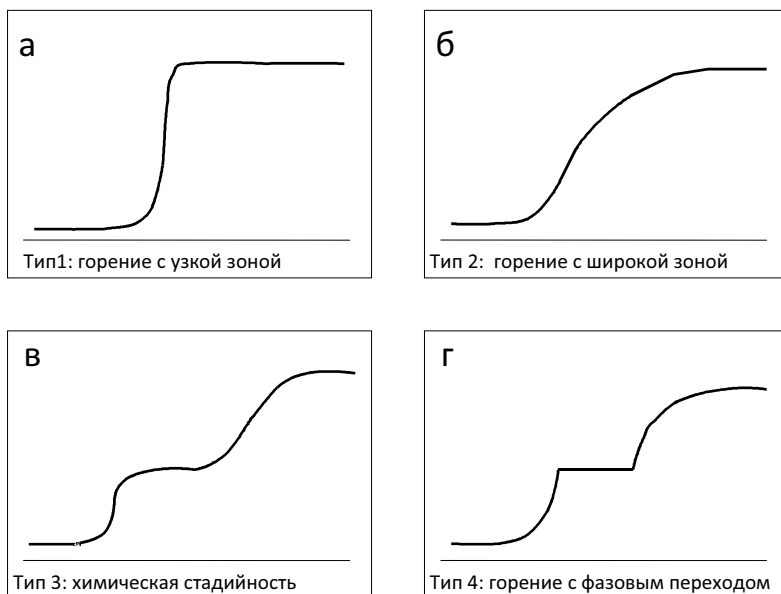


Рис. 1.3. Типы температурных профилей для волны СВС

2. Рассмотрим горение с широкими зонами. Концепция широких зон реакции предложена в 1972 г. Б.И. Хайкиным, А.Г. Мержановым и А.П. Алдушиным на основе анализа особенностей безгазового горения смесей порошков металлов и неметаллов. Сильное торможение реакции взаимодействия компонентов, полидисперсность смесей и другие особенности приводят к сильному уширению зоны реакции. В этом случае

$$T_* \approx T_0 + (Q/C) \eta_*, \quad (1.31)$$

а η_* вычисляется из условия

$$(Q/c)F'_T(T_*, \eta_*) + F'_{\eta}(T_*, \eta_*) = 0. \quad (1.32)$$

Структура волны показана на рис. 1.3, б. Ширина зоны реакции больше, чем зоны прогрева. Максимум скорости тепловыделения со-

ответствует температурам, существенно меньшим, чем T_r , и степеням превращения, существенно меньшим единицы. В результате зона реакции оказывается разбитой на две подзоны: в одной происходит быстрое тепловыделение, в другой – медленное. Параметры на границах этих зон T_* и η_* определяют скорость горения.

3. Очень часто на характер температурного профиля волны горения влияет химическая стадийность взаимодействия реагентов. Полное химическое превращение происходит в несколько стадий, каждой из которых соответствует теплота реакций Q_i и свой промежуточный продукт. Эти стадии могут быть пространственно разделены в волне горения (так называемый режим «отрыва»). Структура волны горения в этом случае имеет вид, показанный на рис. 1.3, з, для двухстадийной реакции. В этом режиме

$$\eta'_* = 1; \quad T_* = T_r \approx T_0 + Q_i/c, \quad (1.33)$$

где Q_i – тепловой эффект низкотемпературной стадии; η'_* – глубина превращения на первой стадии.

4. Еще один пример сложной структуры волны горения, характерной для многих СВС-систем, представляет горение с фазовым переходом. Остановимся на фазовых переходах первого рода, таких как плавление. Если плавление протекает одновременно с химической реакцией (что характерно для СВС-смесей), то на температурном профиле может образоваться плато (изотермическая площадка) с температурой фазового перехода $T_* = T_{пл}$. (рис. 1.3, в). Наличие площадки выражает тепловой баланс – химическое тепловыделение полностью расходуется на фазовое превращение. В этом случае T_* и η_* определяются легко:

$$T_* = T_{пл}; \quad \eta_* = (C/Q)(T_{пл} - T_0). \quad (1.34)$$

Все рассмотренные виды структур волны горения могут быть реализованы в экспериментах по СВС. В некоторых системах наблюдаются достаточно сложные температурные профили – с перегибами, изотермическими площадками и другими особенностями (измерены с помощью микротермопар), связанными с различными фазовыми переходами, образованием промежуточных продуктов и т.п., как это видно, например, на рис. 1.4.

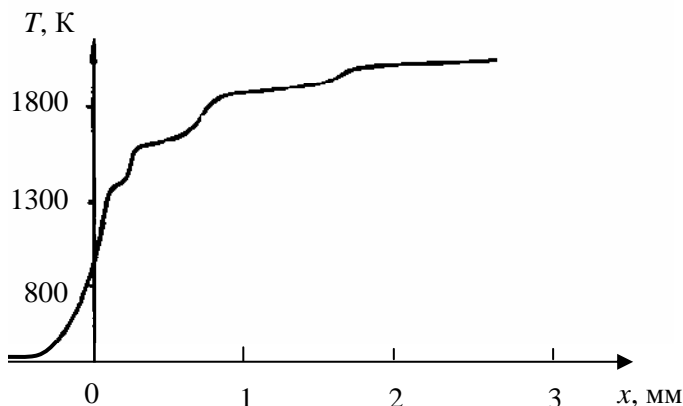


Рис. 1.4. Пример экспериментально измеренного (с помощью микротермопары) температурного профиля волны СВС в системе Ti-Si

Резюмируя содержание данного раздела, приходим к выводу о том, что нагрев реагентов в волне СВС может происходить как по простому, так и по сложному закону. Скорость нагрева в каждый момент времени может изменяться в очень широком диапазоне – от 0 до $1 \cdot 10^6$ К/с, который не доступен другим методам. Регулирование (управление) профиля нагрева возможно с помощью задания начальной температуры, пористости среды, разбавления конечным или промежуточным продуктами, подбором дисперсности реагентов и использованием реагентов различной природы. Например, можно вводить в реакционную смесь углерод в виде различных марок сажа, графита или же углеводородов. При этом в каждом конкретном случае будем получать свой температурный профиль. Не менее важную роль в синтезе играет и скорость охлаждения продукта, которую сравнительно легко можно регулировать изменением условий теплоотвода.

Таким образом, синтез в волне горения представляет собой не пожар, не хаотическое сгорание чего-то с чем-то. Это управляемый процесс, строго подчиняющийся внутренним закономерностям. Изучение этих закономерностей и разработка методов управления синтезом продукта составляют один из основных вопросов науки об СВС.

В заключение следует упомянуть о том, что в последнее время развивается *микрогетерогенный* подход к описанию и моделированию процессов СВС. Он основан на экспериментальных наблюдениях, которые показывают, что далеко не всегда реагирующую среду можно представить в квазигомогенном приближении. Во многих случаях реакция происходит настолько быстро, что теплота от сгоревшей частицы не успевает распространиться по соседним частицам. При этом распространение волны горения в гетерогенной среде происходит в виде «цепочки» вспышек, ширина зоны реакции оказывается сопоставимой с размером частиц. Такой режим горения называют микрогетерогенным, или эстафетным. Математическая модель микрогетерогенного режима горения позволяет объяснить многие особенности процессов СВС, которые не описываются в рамках «классического» квазигомогенного подхода.

ГЛАВА 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СВС-СИСТЕМАХ

2.1. Экспериментальные методы исследования процессов СВС

Первые опыты в области СВС проводились на установке, называемой бомбой постоянного давления (рис. 2.1). Многие из подобных установок в модифицированном виде используются и сегодня. Основная идея этого устройства состоит в том, что ввиду очень большого различия объемов камеры и образца давление газа при горении не изменяется. Камера рассчитана на давление до 25 МПа, но может удерживать и вакуум порядка 0,1 МПа. Оптические иллюминаторы служат для фоторегистрации скорости горения, пирометрии, спектральных измерений. Установка выпускается небольшими сериями для исследовательских лабораторий. В ней можно осуществлять горение образцов массой до нескольких десятков граммов. Сравнительно мощные электроды позволяют не только проводить измерения внутри бомбы (например, термпарные), но и нагревать образцы с помощью печей сопротивления.

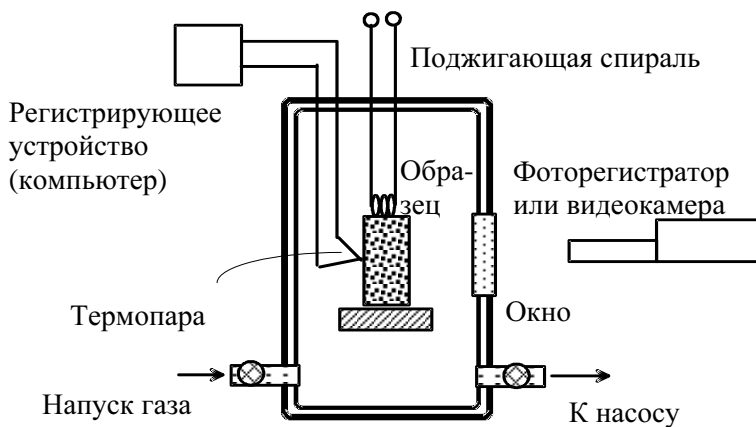


Рис. 2.1. Схема реакционной камеры для лабораторного исследования процессов СВС

Почти все исследования макроскопических характеристик горения выполнялись на установках подобного типа или аналогичных им. Это, прежде всего, зависимости средней скорости горения и максимальной температуры горения от различных параметров.

Наиболее распространенным в настоящее время является термопарный способ измерения максимальных температур горения. Применяются вольфраморениевые термопары (BP5/BP20) диаметром 100...200 мкм. В табл. 1.6 были приведены некоторые результаты термопарных измерений в сравнении с расчетными температурами горения. Как показали исследования стабильности неизолированных вольфраморениевых термопар, они обладают высокой стабильностью вплоть до 2800 К в течение короткого времени (до 15 с). Повторные измерения температуры горения, не превышающей 2800 К, с помощью одной и той же термопары дают расхождение в 30...40 К, что вполне приемлемо. При этом металлографические исследования использованных термопар показали, что заметного взаимодействия материала термопары с продуктами горения не наблюдается. Однако в случае более высокотемпературных систем, таких как Ti-C, Zr-C, Ti-B, Hf-C, происходит разрушение термопар, связанное, по-видимому, с взаимодействием материала термопары с расплавами металлов или углеродом в зоне реакции. Поэтому в высокотемпературных системах с интенсивным плавлением возможно лишь однократное использование термопары; при этом погрешность измерения оценивается в 100...200 К, если измерение вообще возможно.

Для измерения распределения температур в различных зонах волны СВС применяют микротермопарную методику. Температурный профиль, полученный этим методом, был показан на рис. 1.4. Что же касается самой методики, разработанной под руководством профессора А.А. Зенина, то, несмотря на кажущуюся простоту, она требует от экспериментатора высочайшего мастерства. Прежде всего необходимо изготовить вольфраморениевую термопару толщиной 5...7 мкм. Для этого существует специальная методика сварки и прокатки. Чтобы избежать взаимодействия термопары с окружающими реагентами, ее покрывают тонким слоем нитрида бора и лишь после этого запрессовывается в образец. Обработка результатов проводится с помощью компьютерной системы.

В области высоких температур применяют оптические методы – измерение яркостной или цветовой температуры. Оптическая пирометрия более удобна по сравнению с термопарными измерениями, но

ее погрешности больше: они связаны, во-первых, с отсутствием точных данных об излучательных способностях СВС-систем и, во-вторых, с различием температуры излучающей поверхности и температуры в области образца.

Наиболее прогрессивным методом измерения температурных полей в волне СВС следует, по-видимому, признать метод тепловидения. Тепловизоры, работающие в дальнем инфракрасном диапазоне (длина волны 2...5 мкм), способны измерять температуру от -40 до 3000 °С и выше. До недавнего времени применение тепловидения для исследования процессов СВС ограничивалось недостаточным временным и пространственным разрешением: максимальная скорость съемки достигала 30 кадров в секунду, а размер пикселя (минимального элемента изображения) составлял порядка 1 мм. В последние годы появились тепловизоры, способные производить съемку с частотой 5000 кадров в секунду, а развитие специальной инфракрасной оптики позволило получать картину тепловых полей с разрешением около 10 мкм. Такие параметры позволяют исследовать тепловую структуру волны СВС в режиме реального времени. Применение высокоскоростного тепловидения с высоким пространственным разрешением в настоящее время ограничивается, пожалуй, только высокой стоимостью соответствующего оборудования.

Важным этапом в развитии экспериментальных исследований процессов СВС стала разработка методик, позволяющих проследить за процессами фазо- и структурообразования в волне горения. Здесь прежде всего следует остановиться на использовании динамического рентгенофазового анализа на дифрактометре синхронного излучения. Схема этих экспериментов, впервые осуществленных В.В. Александровым с коллегами в Новосибирске, представлена на рис. 2.2. Источником синхронного излучения служил накопитель встречных электрон-позитронных пучков Института ядерной физики Сибирского отделения Академии наук СССР. Большая мощность излучения позволила сократить время набора рентгенограммы до 0,5...1,0 с, что позволяет проследить за динамикой фазообразования в зоне догорания. Для покадровой съемки рентгенограмм авторы использовали однокоординатный детектор с записью информации на ЭВМ. Промежуток между кадрами составлял 0,3 с.

Образцы прямоугольной формы (19×15×70 мм), помещали на платформу, закрепленную на стойке гониометра, и поджигали. Поверхность образца, с которой снимались рентгенограммы, обдували гелием. При

сближении фронта горения с точкой падения пучка (сечением 1×10 мм) включался затвор синхронного излучения, и регистрировалась последовательность дифрактограмм, отражающая динамику измерения фазового состава: своеобразное «рентгенофазовое кино».

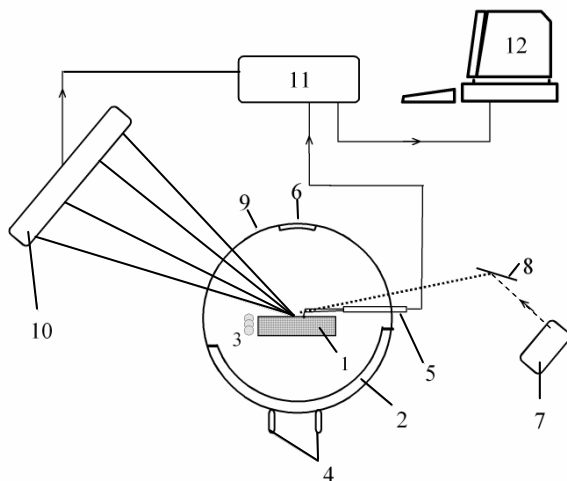


Рис. 2.2. Схема эксперимента по динамической рентгенографии процессов СВС:

- 1 – образец; 2 – реакционная камера; 3 – поджигающая спираль;
4 – вход и выход газа (He); 5 – термопара; 6 – кварцевое окно;
7 – источник излучения (синхротрон или рентгеновская трубка);
8 – монохроматор; 9 – бериллиевое окно; 10 – линейный детектор;
11 – интерфейсный блок; 12 – компьютер

Развитие метода динамической дифрактографии синхротронного излучения в последние годы шло по пути повышения пространственного и временного разрешения. На порошковых СВС-системах были получены результаты с временным разрешением 1 мс (т.е. за 1 с регистрируется 1000 дифракционных спектров), а пространственное разрешение составило 30...50 мкм. Еще более высокая скорость регистрации достигнута для тонкопленочных образцов, которые «просвечивались» пучком синхротронного излучения насквозь: время регистрации спектра не превышало 1 мкс.

Применение методики динамической дифрактографии синхротронного излучения ограничивается необходимостью использования такого далеко не всегда доступного «прибора», как синхротрон. Поэтому

принципиально важным развитием данного метода стало создание лабораторной установки для динамического рентгенофазового анализа на базе стандартной рентгеновской трубки. Эта работа выполнена в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (Черноголовка) совместно с Институтом ядерных исследований (Дубна). Таким образом, в настоящее время появилась возможность следить за изменениями фазового состава и кристаллической структуры реагирующей среды непосредственно в процессе СВС.

Не меньший интерес, чем формирование кристаллической структуры фаз, представляет вопрос об образовании микроструктуры продуктов и материалов в волне СВС. Микроструктура формируется в результате разрушения структурных составляющих исходной реакционной смеси, зарождения и роста зерен (кристаллов) продуктов, рекристаллизации, спекания и других процессов. Для исследования микроструктурных превращений методами оптической и электронной металлографии, микрозондового анализа необходимо «закалить» волну горения таким образом, чтобы зафиксировать промежуточные микроструктуры в разных зонах волны. Понятно, что «заморозить» все структурные составляющие, присутствующие в зоне реакции и догорания, практически невозможно. Например, не удастся избежать кристаллизации расплавов при охлаждении. Тем не менее существующие методы закалки процессов СВС позволяют получать достаточно достоверную картину микроструктурных превращений в волне СВС. Рассмотрим некоторые из этих методов.

Первым методом закалки СВС-волны было погружение горящего образца в жидкий аргон. После падения горящего образца в жидкий аргон процесс горения затухает, фронт как бы «останавливается», не дойдя до конца образца. Однако, как показали эксперименты А.С. Мукасяна с соавторами, скорость охлаждения в жидком аргоне невелика (≈ 100 К/с). Причина этого в том, что вокруг раскаленного образца после его погружения в жидкий аргон образуется слой газообразного аргона с низкой теплопроводностью. Поэтому закалка в сжиженных газах или других жидкостях (например, в воде) позволяет останавливать сравнительно медленные процессы структурообразования.

Гораздо выше темп охлаждения при использовании контакта с холодной металлической стенкой. На рис. 2.3 показан вариант такого метода, нашедший широкое применение, – закалка в клинообразном вырезе массивного медного блока. Реакционная смесь поджигается у широкого края этого клина, и по мере горения удельные теплотери возрастают, приводя, в конце концов, к погасанию. Таким образом

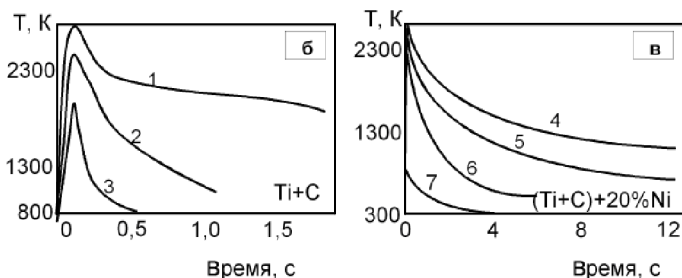
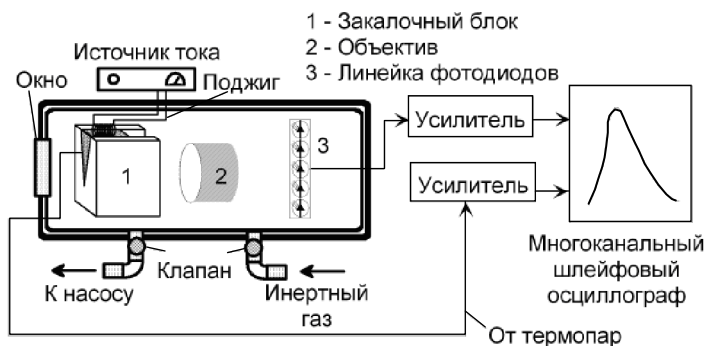


Рис. 2.3. Закалка волны СВС в медном охлаждающем блоке:
а – схема эксперимента; б, в – кривые охлаждения в разных точках
клина для систем Ti–C и Ti–C–Ni соответственно

удается достичь скоростей закалки в несколько тысяч градусов в секунду, время закалки при этом составляет десятые доли секунды. Такие параметры позволяют в принципе «замораживать» процессы структурообразования даже на начальных этапах с минимальными искажениями промежуточных микроструктур. Значительная часть экспериментальных данных по формированию микроструктуры получена именно этим методом. К его преимуществам относятся также относительные простота и дешевизна методики, возможность регулировать уровень теплотерьер, изменяя угол раствора клина или плотность реакционной смеси.

Разработка новых методов закалки продолжается в целях увеличения скорости остывания. Следует отметить методики закалки с использованием ударных волн, разрабатываемые Ю.А. Гордополовым с соавтора-

ми. Металлическая капсула с СВС-шихтой помещается в цилиндрический канал внутри заряда взрывчатого вещества. Детонация взрывчатого вещества приводит к схлопыванию металлической оболочки и резкому уплотнению реагирующей среды. Интересно, что, подбирая параметры ударной волны, можно добиться как остановки, так и ускорения процесса химического взаимодействия и структурообразования. Совершенствование данной методики продолжается.

В Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси на основании теоретических расчетов пришли к выводу, что наибольшую скорость закалки может дать использование жидкого охлаждающего агента. Чтобы избежать образования теплоизолирующей газовой прослойки, предлагается направлять сильную струю жидкости на горящий образец. Скорость струи должна быть достаточно велика для того, чтобы «сдуть» газовую прослойку и обеспечить непосредственный контакт потока жидкости с образцом. В институте проводили опыты с водяными струями, скорость которых составляет 150 м/с (540 км/ч). При этом достигнут темп закалки на образце Ti–C $1,6 \cdot 10^4$ К/с. Однако широкого распространения этот метод не получил, так как высокоскоростная струя воды зачастую приводит к разрушению образцов. Закалка в медном блоке оказалась наиболее простым и эффективным методом.

Еще одно важное направление исследования СВС связано с экспериментальным моделированием как макро-, так и микропроцессов, происходящих в волне СВС. Один из методов, получивший название *электротеплового взрыва*, основан на пропускании электрического тока через пористый цилиндрический образец из СВС-состава с одновременной регистрацией мощности тепловыделения от джоулевого нагрева и от химической реакции. Нагрев образца осуществляется электрическим током со скоростями, сравнимыми со скоростью нагрева в волне горения. Температура при этом фиксируется фотодатчиком. Когда в образце начинается реакция, теплота химического тепловыделения добавляется к электрической мощности, что проявляется в изломе на экспериментальной кривой. Компьютерная обработка этих данных позволяет судить о кинетике взаимодействия в волне горения.

В *электротермографической* методике нагреву подвергается не шихтовая смесь, а тонкая металлическая нить. С помощью этой методики можно проследить за кинетикой химического превращения по изменению электрического сопротивления нити, вызванному нарастанием слоев продукта. Закалка нитей и их металлографическое

исследование позволяют также изучать процессы формирования микроструктуры продуктов. Электротермограф позволяет работать как в режиме постоянной температуры (благодаря обратной связи и фотодатчику), так и в режиме постоянной мощности тепловыделения. Данная методика наиболее применима к системам твердое–газ. Использование этой методики позволило получить ряд интересных результатов по взаимодействию переходных металлов с азотом, водородом и углеводородами.

Дальнейшим развитием перечисленных методик стала методика экспериментального моделирования процессов взаимодействия микроскопических частиц, включая гетерогенные системы с интенсивным плавлением. На рис. 2.4 представлена схема этой методики на примере системы ниобий–бор. Частицы бора помещаются на поверхности ниобиевой фольги, которая нагревается электрическим током со скоростью, равной скорости нарастания температуры в вол-

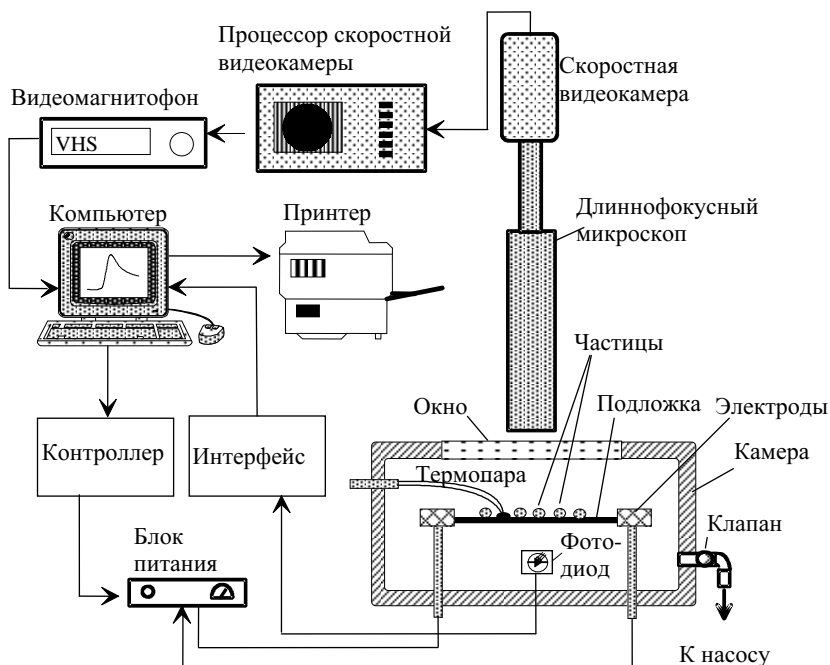


Рис. 2.4. Схема установки для экспериментального моделирования реакционной ячейки (эксперименты «частица–фольга»)

не горения. Малая толщина фольги позволяет очень быстро ее охлаждать на различных стадиях взаимодействия с тем, чтобы изучать микроструктуру продуктов на стадии их образования.

Значительную роль в экспериментальной диагностике процессов СВС играет исследование газовой выделения при синтезе и состава образующихся при горении газов. Непрерывная запись давления в камере сгорания позволила обнаружить интересный эффект: выделившиеся при горении газы сравнительно быстро поглощаются продуктом синтеза, причем скорость поглощения и количество поглощенных газов зависят от состава продукта. Состав газовых проб исследуется, как правило, с помощью масс-спектрометров. Основными газовыми примесями являются водород и оксид углерода. Непосредственно во время горения можно определить состав газов с помощью спектральных методов.

Помимо рассмотренных оригинальных методик, специально разработанных для исследования процессов и продуктов СВС, широко используются известные химические и физические методы исследований. Например, многие результаты были получены с помощью оптической и электронной микроскопии, микрозондового рентгеновского анализа, дифференциального термического анализа и гравиметрии, Оже-спектроскопии и других известных методов. При этом круг исследовательских методик постоянно расширяется, включая как новые известные методы (например, туннельной и атомно-силовой микроскопии), так и разрабатываемые специально для исследования СВС оригинальные методики.

2.2. Закономерности горения безгазовых составов

Под закономерностями горения обычно понимают экспериментально определенные зависимости скорости распространения волны горения от внешних условий и параметров, таких как состав смеси, дисперсность реагентов, пористость заготовки и т.д. Для чего важно знать эти зависимости при синтезе материалов? Скорость распространения волны СВС, наряду с температурой горения, являются основными характеристиками процесса. Экспериментально определяя зависимость скорости от условий эксперимента, решаем следующие задачи:

а) получение информации о динамике тепловыделения и теплопередачи при СВС;

- б) определение производительности процесса синтеза (кг/мин);
- в) установление наиболее эффективных путей для управления процессом;
- г) расчет времени полного превращения какой-либо заготовки, что необходимо, например, при использовании прессования для получения однородных изделий.

Как отмечалось выше, к безгазовым СВС-системам относятся такие составы, в которых все исходные реагенты, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном (т.е. в твердом или жидком) состоянии. Отметим, что закономерности и механизм горения очень сильно зависят от того, плавится или нет хотя бы один из компонентов смеси. Рассмотрим сначала случай, когда один из реагентов плавится. В качестве примера удобно взять СВС-систему Ti–C, которая достаточно хорошо изучена и в то же время представляет практический интерес. На рис. 2.5 показаны зависимости скорости распространения СВС в смесях титана и углерода от различных экспериментальных параметров (по данным работ В.М. Шкиро, И.П. Боровинской). Прежде всего видим, что в смеси титана и углерода СВС реализуется в весьма широком диапазоне концентраций.

Наиболее быстро волна синтеза распространяется по стехиометрической смеси (1 моль углерода на 1 моль титана); при этом горение стационарное, т.е. скорость продвижения фронта СВС по образцу одинакова в любой момент времени (рис. 2.5, а). В диапазоне молярных отношений C:Ti от 0,4 до 0,8 сталкиваемся с новым явлением – автоколебательным, или пульсирующим, горением. В этом режиме волна горения продвигается по реакционной смеси как бы толчками: за периодом быстрого горения следует остановка фронта, затем цикл повторяется. Более подробно рассмотрим этот режим позднее, для другой системы. При молярном отношении C:Ti, равном 0,32, наступает предел горения.

Как видно на рис. 2.5, б, скорость горения не зависит от давления инертного газа (Ar), в котором проводят процесс. Это является основным признаком безгазового режима горения, когда исходные вещества и конечные продукты в процессе горения не переходят в газовую фазу.

Скорость горения в системе Ti–C очень слабо зависит от диаметра образца (рис. 2.5, в). Это объясняется высокой теплотой реакции титана с углеродом, которая значительно превышает уровень теплопотерь даже при малых диаметрах образцов. Однако для многих других СВС-систем теплопотери начинают сказываться при размерах образца порядка 1 см и менее, приводя к снижению скорости горения и недогоранию.

Еще одна зависимость (рис. 2.5, *з*) показывает, как уменьшается скорость горения с увеличением размера частиц титана.

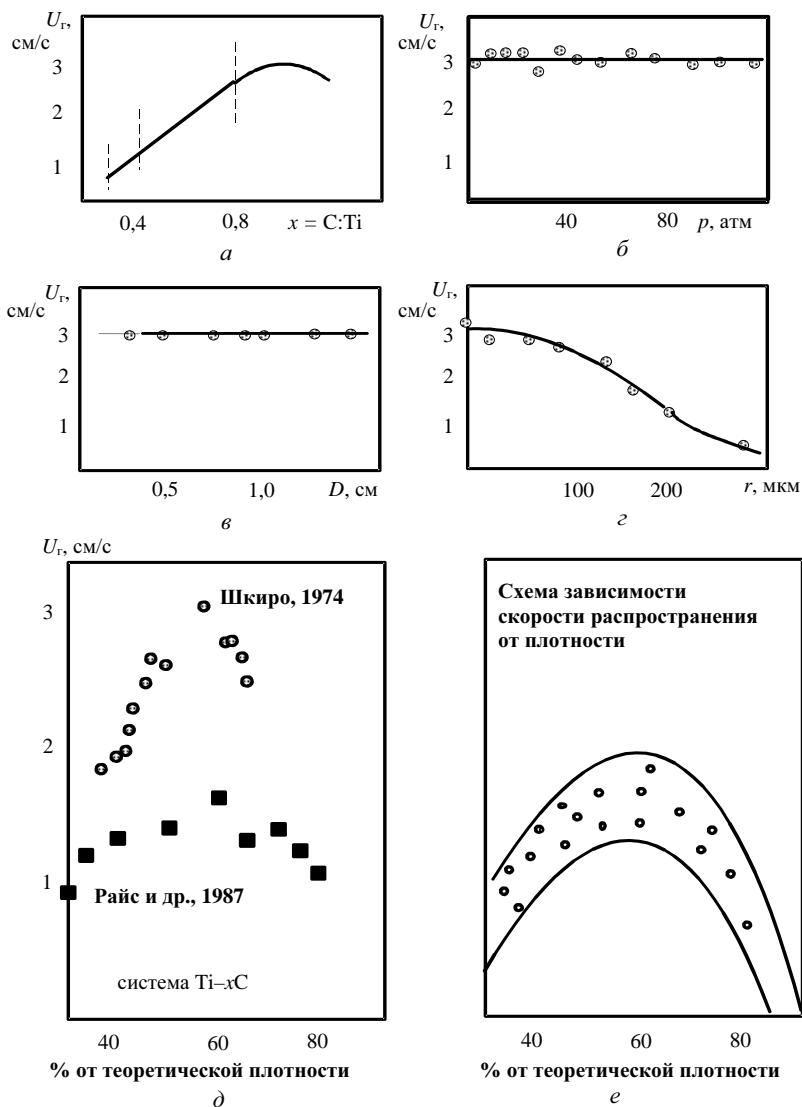


Рис. 2.5. Зависимости скорости горения системы Ti-xC от соотношения реагентов x , давления газа p , диаметра образца D , размера частиц титана r и относительной плотности

Интересно, что вплоть до размеров частиц 100 мкм скорость горения практически постоянна. Эта способность становится понятной при изучении механизмов взаимодействия: она объясняется растеканием жидкого титана в волне горения (более подробно этот эффект рассмотрим позднее). Подчеркнем еще раз, что вид приведенных здесь зависимостей характерен для многих безгазовых СВС-систем; различаются, главным образом, лишь абсолютные значения U_r .

На рис. 2.5, *д* дана зависимость скорости от плотности смеси. Она имеет максимум вблизи плотности около 60 % теоретической. Аналогичная зависимость получена позже Р. Райсом и Г. Ричардсоном с соавторами. Если увеличение скорости горения с ростом плотности легко объяснить увеличением площади контакта между компонентами и повышением теплопроводности от горячего продукта, то объяснить падение скорости горения не так просто. По-видимому, здесь сказывается резкое увеличение теплоотвода из зоны реакции в исходную реакционную смесь. Райс и Ричардсон обобщили результаты экспериментов со смесями титана, углерода и (или) бора в виде схемы, представленной на рис. 2.5, *е*. Сопоставление закономерностей горения различных смесей показало, что скорость распространения волны СВС сначала повышается с ростом плотности смеси, достигая максимума в диапазоне от 50 до 70 % теоретической плотности, и затем быстро падает при дальнейшем увеличении плотности. Образцы с большой плотностью (порядка 90 % теоретической и выше) обычно не удается поджечь либо горение в таких смесях затухает. Определение оптимальной плотности для распространения процесса СВС в пределах 50...70 % приводит к очень важному в практическом отношении выводу: при получении беспористых материалов стадия уплотнения (например, горячее прессование) должна следовать за волной СВС, так как преждевременное уплотнение среды может привести к гашению процесса синтеза.

Отметим расхождение в абсолютных значениях скорости, полученных различными авторами. Это расхождение неслучайно. На рис. 2.6 представлены зависимости скорости горения от разбавления конечным продуктом (TiC).

Абсолютные значения скорости, полученные разными исследователями, различаются в несколько раз, а именно: смеси, приготовленные С. Данмедом и Дж. Холтом с соавторами, горят в несколько раз медленнее. Между тем сопоставление дисперсностей реагентов и других условий синтеза позволяет скорее ожидать обратного эффек-

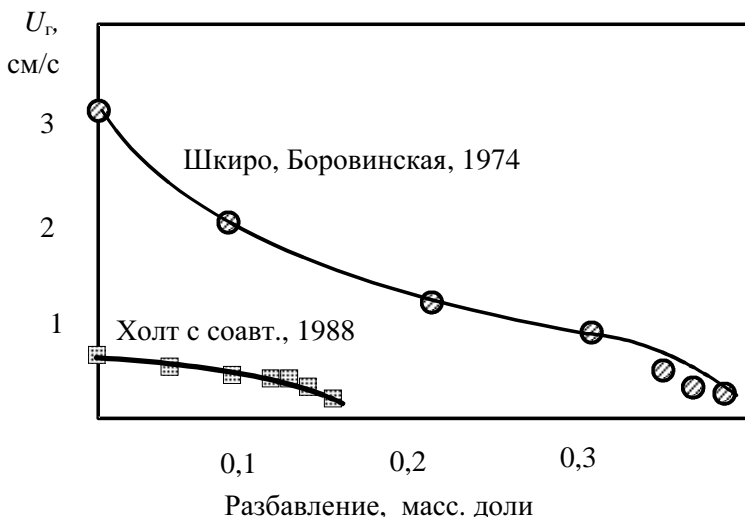


Рис. 2.6. Зависимость скорости горения состава Ti–C от разбавления конечным продуктом

та: эти смеси как более тонкодисперсные должны гореть быстрее. Возможно, причина заключается в термовакuumной обработке, которой подвергают реакционную смесь американские исследователи. Эта обработка состоит в том, что образец перед поджигом нагревают до 500 °C в вакууме при непрерывной откачке в течение 5 ч, после чего вновь охлаждают до комнатной температуры. В результате такой обработки из смеси удаляются примесные газы, в основном водород, которые содержались в исходных порошках (до 1 % по массе). Проведенные нами опыты подтвердили, что дегазация исходных порошков снижает скорость горения в несколько раз. Таким образом, примесные газы, хотя и не участвуют в реакции горения, но все же воздействуют на процесс взаимодействия реагентов.

Перейдем теперь к процессам безгазового горения в системах, в которых ни один из компонентов или продуктов не плавится вплоть до максимальной температуры горения. В качестве примера будем рассматривать систему тантал – углерод. Температура плавления тантала (3014 °C), как и температура эвтектики Ta–Ta₂C (2840 °C), ниже, чем температура горения смеси Ta–0,5C (2300 °C). Поэтому ясно, что основные реагенты и продукт реакции в волне горения находятся в твердом состоянии. Некоторые закономерности горения смеси Ta–C приведены на рис. 2.7 по данным В.М. Шкиро с соавторами.

Во всем диапазоне соотношения реагентов горение происходит в автоколебательном режиме, поэтому наряду со средней скоростью указана частота f колебаний скорости, т.е. число всплесков и депрессий за 1 с. Максимум скорости горения приходится на мольное отношение $C:Ta \approx 0,8$. При этом абсолютные значения скорости горения U_T примерно на порядок меньше в сравнении с системой $Ti-C$ (рис. 2.7, а). «Безгазовый» режим горения, когда скорость не зависит от давления инертного газа, наступает, как видно из рис. 2.7, б, при сравнительно больших значениях давления. Отметим также высокую (в сравнении с $Ti-C$) чувствительность скорости горения к уровню теплопотерь, который задается изменением диаметра образца (рис. 2.7, в). Лишь при $D \approx 2,0$ см зависимость скорости горения выходит на плато, т.е. теплопотери становятся незначительными по сравнению с тепловыделением. Критический диаметр для смеси $Ta-C$ равен 0,7 см – образцы с меньшим диаметром не горят.

На зависимости скорости горения от относительной плотности (рис. 2.7, г) присутствует только падающая ветвь. Этот результат покажется менее неожиданным, если вспомнить, что в системах с плавающим реагентом начало снижения скорости связано с переходом горения в автоколебательный режим.

Главный вывод, который возникает при сопоставлении закономерностей СВС, полученных разными авторами, – сильное различие в абсолютных значениях скорости распространения волны горения. Даже для смесей одного и того же химического состава оно может составлять от нескольких раз до нескольких порядков. На рис. 2.8 в качестве примера приведены некоторые закономерности СВС, собранные в обзорной статье Райса*.

Тем не менее оказалось, что среди всего этого разнообразия можно выделить некоторые общие закономерности, применимые если не ко всем, то к очень многим СВС-системам. Такие обобщающие зависимости были предложены А.Г. Мержановым.

На рис. 2.9 показаны обобщенные зависимости скорости горения, полученные из анализа большого количества экспериментальных работ по СВС. Приведенные зависимости качественно совпадают для различных СВС-систем безгазового типа, являясь как бы визитной карточкой этого процесса.

* Rice R.W. // J. Mater. Science. 1991. Vol. 26. P. 6533–6541.

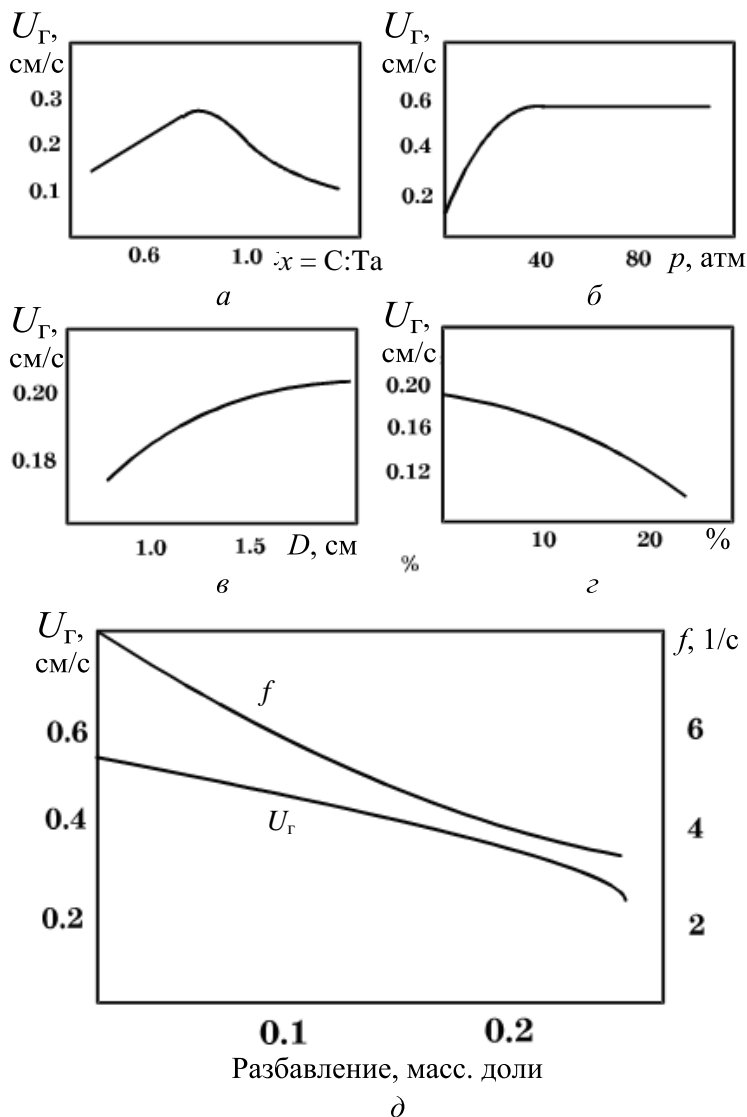


Рис. 2.7. Зависимости скорости горения системы Та-хС от соотношения реагентов x , давления газа p , диаметра образца D , содержания крупного тантала в смеси и разбавления исходной смеси инертным продуктом горения

Скорость распространения фронта как функция:

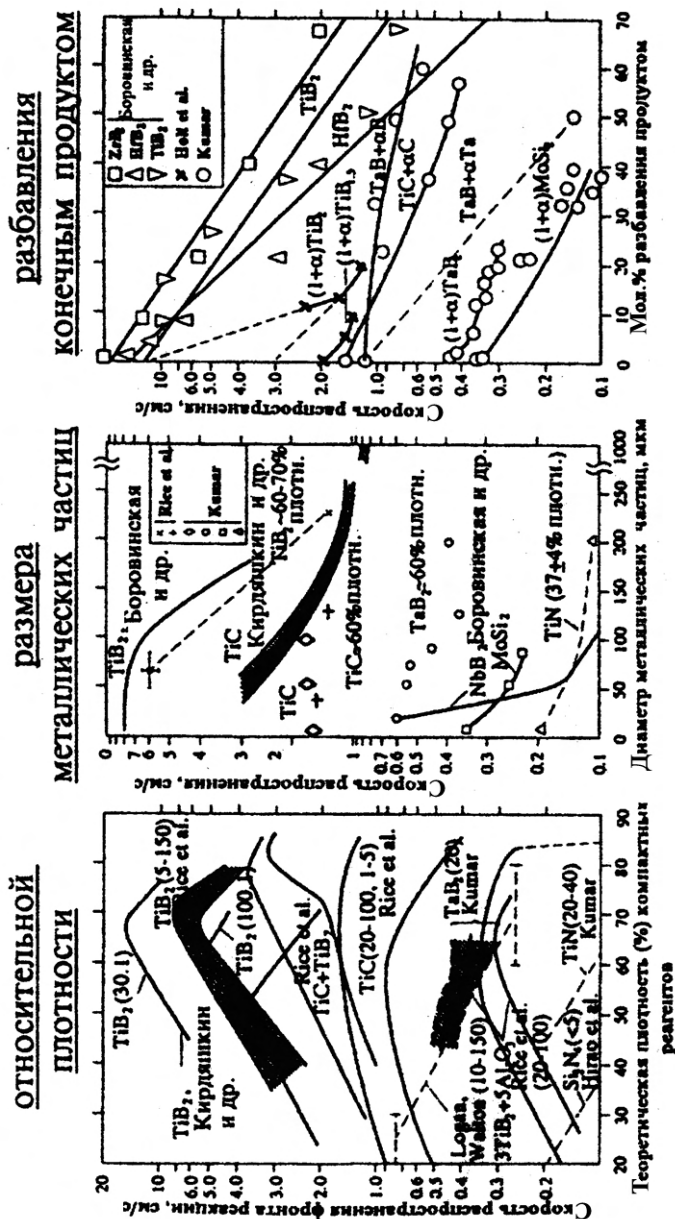


Рис. 2.8. Некоторые экспериментальные закономерности СВС

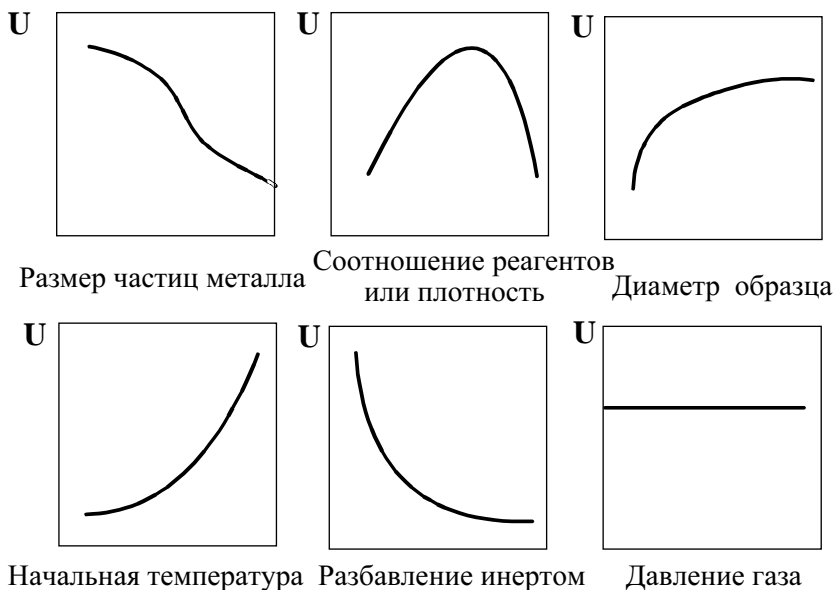


Рис. 2.9. Характерные зависимости скорости распространения волны СВС безгазового типа

Приблизительно эти зависимости можно представить следующим образом.

1. Увеличение размера частиц реагентов приводит к замедлению реакции, при этом уменьшаются скорость тепловыделения и скорость горения (в соответствии с формулой Зельдовича – Франк-Каменецкого).

2. С увеличением плотности исходной смеси скорость должна возрасти благодаря более хорошему контакту реагентов. На практике часто зависимость скорости от плотности имеет максимум: при больших значениях плотности скорость начинает падать и горение срывается. Существуют несколько объяснений этого явления, ни одно из которых не является исчерпывающим (см. задание к данной лекции).

3. Скорость не зависит от размеров образца до тех пор, пока они не становятся настолько маленькими, что начинают сказываться теплотери.

4. Скорость экспоненциально возрастает при увеличении начальной температуры смеси.

5. Температура горения падает пропорционально количеству инертного разбавителя, при этом скорость уменьшается экспоненциально.

6. Скорость безгазового горения не зависит от давления окружающего газа.

В последние годы повысился интерес к процессам, происходящим на микроскопическом уровне в волне горения. Рассмотренные выше методики позволяют определять среднюю скорость и максимальную температуру горения. Перейдем к методикам определения локальной скорости и температуры. Локальную скорость горения можно определить с помощью микровидео съемки. При рассмотрении волны горения даже с небольшим увеличением удастся увидеть, что фронт СВС почти никогда не представляет собой идеальную плоскость. Поверхность фронта искривлена, можно различить отдельные горячие очаги. Если же выделить произвольную точку на фронте и измерить ее скорость в разные моменты времени, то окажется, что эта локальная мгновенная скорость совершает очень сильные колебания относительно средней скорости горения. Эксперименты показали, что микронеоднородности волны СВС связаны с микроструктурой гетерогенной среды, по которой распространяется волна.

2.3. Системы твердое–газ

Фильтрационное горение – очень широкое понятие, охватывающее большой круг промышленных процессов и природных явлений. Например, наибольшее количество работ по моделированию фильтрационного горения выполнено применительно к внутрипластовому горению нефтенасыщенных пород. К числу объектов фильтрационного горения относятся также доменная выплавка чугуна, обжиг и агломерация руд, регенерация катализаторов методом выжигания коксовых отложений. Однако как самостоятельный раздел в науке о горении теория фильтрационного горения сформировалась именно в ходе исследований процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Этому способствовали два обстоятельства. Во-первых, в фильтрационных вариантах СВС процесс фильтрационного горения проявляется в непосредственном виде. Конечным результатом процесса является сам продукт реакции. Пространственно-временные характеристики волн горения в СВС-системах позволяют проводить их всестороннее лабораторное исследование (в отличие,

например, от горения нефтеносных пластов). Во-вторых, эти исследования с самого начала проводились с идейно-методических позиций классической теории горения. Итак, рассмотрим фильтрационное горение в СВС-системах.

По определению, фильтрационное горение представляет собой распространение волны экзотермического превращения в пористой среде при фильтрации газа. Одним из реагентов является эта пористая среда, которую обычно получают прессованием порошка соответствующего состава. В зависимости от конкретной решаемой задачи это может быть металлический порошок, кремний, бор, сплав или соединение. В качестве второго реагента (окислителя) выступает газовая атмосфера, в которую помещают пористый образец. Состав газа определяет состав продукта СВС: в азоте получают нитриды, в водороде – гидриды, в кислороде – оксиды, в СО и СО₂ – карбиды и т.д. Фильтрацию газообразного реагента в зону реакции волны горения можно организовать различным образом, как это показано на рис. 2.10.

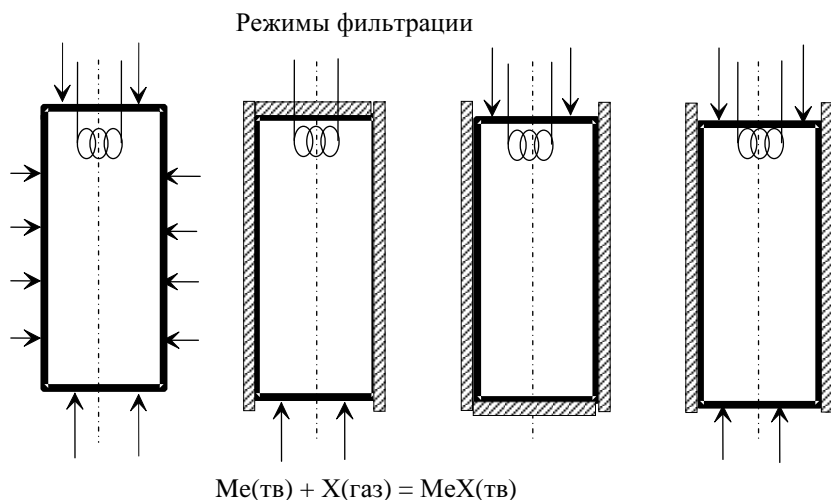


Рис. 2.10. Схемы фильтрации газа при горении систем твердое–газ

На практике чаще других, пожалуй, применяется первый вариант, когда образец с полностью открытой поверхностью помещен в среду газообразного окислителя. При этом фильтрация осуществляется как через исходную смесь, так и через продукты горения. Этот вариант

наиболее труден для теоретического анализа, так как структура волны горения здесь трехмерная. Поэтому в лабораторных условиях часто применяют три других варианта, основанных на защите части поверхности образца газонепроницаемой оболочкой. При этом реализуется плоская волна горения с одномерной структурой, а подвод газообразного реагента в зону реакции может осуществляться путем либо спутной фильтрации, либо встречной фильтрации через конденсированный реагент, либо двухсторонней фильтрации.

Многие особенности фильтрационного горения связаны с механизмом фильтрации газообразного окислителя. Различают естественную и вынужденную фильтрацию. В первом случае необходимый для течения газа перепад давлений создается в результате поглощения газа в зоне реакции. Например, при синтезе нитрида алюминия каждый грамм металла связывает половину грамма азота. Может ли такое количество газообразного окислителя находиться в порах исходного образца? При давлениях в десятки и даже сотни атмосфер ($1 \text{ атм} \approx 0,1 \text{ МПа}$) образование конденсированных продуктов (нитридов, оксидов и др.) возможно лишь при условии непрерывного подвода газа из внешней среды в зону реакции. При этом скорость подвода регулируется самой химической реакцией: если связывание газа в конденсированный продукт происходит очень быстро, давление в зоне реакции может упасть практически до нуля, и в эту зону интенсивно устремляется газ из внешней среды. Если же реакция медленная, перепад давлений меньше, соответственно, меньше и поток окислителя в зону реакции. Таким образом, как и в других СВС-системах, имеет место самоорганизующийся процесс, характеристики которого могут быть однозначно заданы регулированием экспериментальных параметров (размер частиц, давление газа, разбавление, пористость и др.).

Дополнительные возможности для управления процессом СВС предоставляет метод вынужденной фильтрации газа. Интересен случай, когда газообразный реагент продувается через пористую среду со стороны твердых и раскаленных продуктов реакции. В зависимости от скорости продувки возможна реализация двух режимов фильтрационного горения. В одном режиме имеет место нормальное распространение пламени, но с аномально высокой (сверхадиабатической) температурой горения. В этом режиме фильтрующийся газ отбирает теплоту у продуктов горения, повышая температуру во фронте волны. Если скорость продувки еще больше увеличивается, может возникнуть второй режим горения – с аномально широким

прогретым слоем и быстрой закалкой продуктов горения. При этом теплота отбирается не только у продуктов горения, но и из зоны реакции, поэтому температура горения в этом случае ниже адиабатической. Такой режим называют *инверсной волной горения*.

Экспериментальные исследования фильтрационных процессов СВС привели к обнаружению ряда интересных явлений. Рассмотрим некоторые из них. При горении спрессованных образцов металла в азоте было обнаружено, что в определенных условиях после зажигания цилиндрического образца на его боковой поверхности возникает светящееся пятно небольшого диаметра, которое движется по боковой поверхности несгоревшей части образца по спирали, оставляя за собой яркий след догорания, постепенно сливающийся с таким же следом от предыдущего витка. На рис. 2.11 показана кинограмма такого процесса, получившего название «спиновое горение». Видно, что очаг горения появляется из-за невидимой стороны цилиндрического образца, перемещается поперек главного направления распространения горения и исчезает из поля зрения. Направление вращения пятна (вправо, влево) произвольное. Иногда наблюдаются несколько пятен,двигающихся в одном направлении или навстречу друг другу, исчезающих и возникающих вновь.

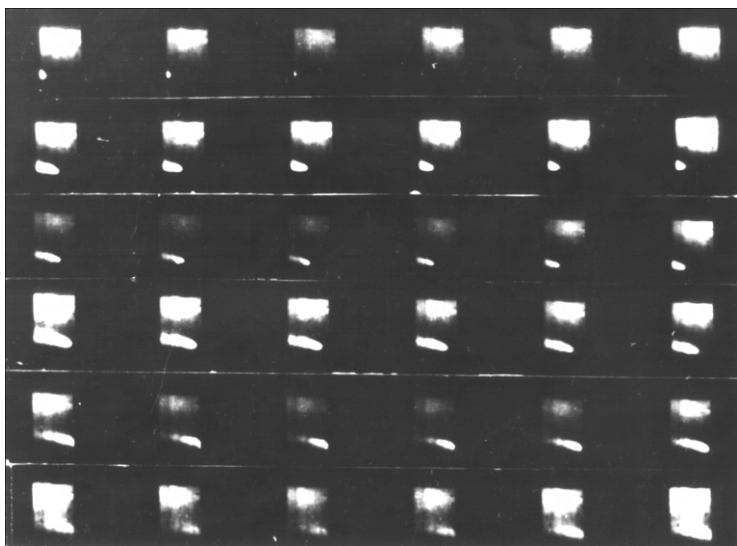


Рис. 2.11. Кинокадры спинового горения гафния в азоте

Интересный эффект раздвоения плоского фронта фильтрационно-го горения был обнаружен при изучении горения цилиндрических образцов с бронированной боковой поверхностью. Эффект раздвоения состоит в том, что от ярко светящегося фронта отрывается слабо светящийся фронт, который с ускорением «убегает» от основного фронта. Исследование закаленных образцов показали, что в первом фронте горения происходит неполное превращение реагентов. В определенных условиях этот эффект наблюдается в системах Ta–N₂, Ti–N, Hf–N.

Необычные и даже парадоксальные закономерности горения наблюдаются в системе кремний–азот. На рис. 2.12 приведены, по данным А.С. Мукасяна, зависимости скорости и температуры горения кремния в атмосфере азота от степени разбавления конечным продуктом – нитридом кремния. Как видим, температура горения не изменяется при разбавлении реакционной среды инертном, а скорость горения даже возрастает. Анализ показал, что постоянство температуры горения объясняется интенсивной диссоциацией нитрида крем-

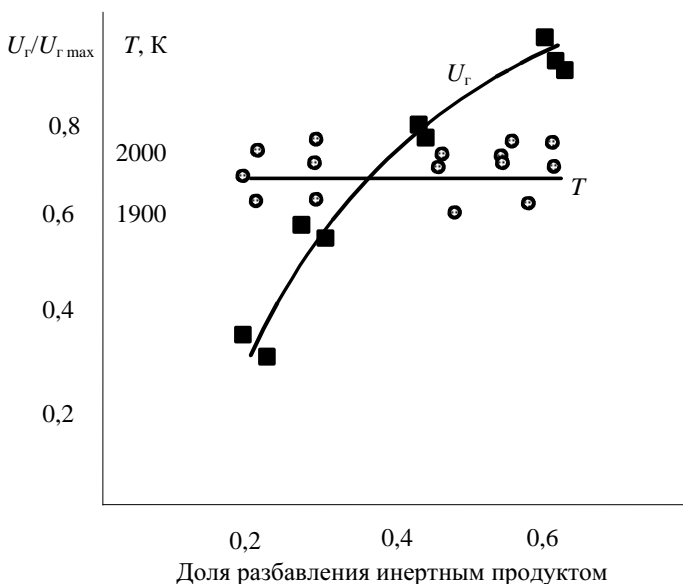


Рис. 2.12. Зависимости скорости и температуры горения кремния в азоте от разбавления кремниевого порошка конечным продуктом (нитридом кремния)

ния при температуре около 2200 К. Процесс диссоциации препятствует дальнейшему образованию продукта и росту температуры. Ведущей температурой при этом становится температура диссоциации Si_3N_4 , а глубина реагирования в зоне реакции существенно меньше единицы. Легко увидеть, что разбавление порошка кремния инертном приводит лишь к увеличению глубины превращения в зоне реакции, так как образование продукта идет до тех пор, пока вся среда не нагреется до температуры интенсивной диссоциации. Такой режим горения описывается моделью горения с высокотемпературной диссоциацией. Однако и эта модель не объясняет возрастания скорости горения.

Понять этот эффект удалось только после исследования микроструктуры «замороженной» волны СВС и учета плавления твердofазного реагента в зоне прогрева. Оказалось, что частицы кремния плавятся и коагулируют в зоне прогрева волны СВС, что существенно замедляет реакцию и уменьшает скорость горения. Разбавление конечным продуктом препятствует коагуляции, что и объясняет увеличение скорости горения.

Коагуляция капель кремния может приводить к образованию даже микроскопических пленок кремния, блокирующих фильтрацию азота и переводящих горение в автоколебательный режим. При этом продукт состоит из чередующихся слоев нитрида кремния и элементарного кремния. Первый образуется в результате горения во время вспышки, а примыкающий к нему слой кремния не прореагировал с азотом из-за интенсивной коалесценции, которая имела место во время депрессии.

Закономерности горения с другими газами – водородом, кислородом, оксидами углерода – сравнительно мало изучены. Следует отметить, что для экспериментального и теоретического исследования фильтрационное горение представляет собой более сложный объект по сравнению с безгазовым горением. Закономерности фильтрационного горения СВС-систем в настоящее время менее изучены, чем закономерности безгазового горения.

2.4. Структурообразование продуктов СВС и механизм горения

При рассмотрении в предыдущем разделе методов экспериментального исследования процессов СВС можно было заметить, что многие из них направлены на изучение структуры продуктов. Это не-

случайно: структура продукта определяет его свойства, особенно если речь идет о конструкционном или инструментальном материале. Можно без преувеличения сказать, что задача управления структурой продукта является важнейшей для развития СВС. При этом под структурой понимается широкий круг характеристик, включающих:

- макроструктуру (распределение состава, макроскопические дефекты);
- микроструктуру (взаимное расположение фаз и кристаллитов, зернистое строение продуктов, локализация примесей, пористость);
- кристаллическую структуру (тип и параметры кристаллической решетки, ее дефектность, упорядочение с образованием сверхструктур, количество и распределение дислокаций).

Для управления структурой необходимо глубокое знание закономерностей и механизмов эволюции структуры в волне горения на всех структурных уровнях: макроструктуры, микроструктуры, атомно-кристаллической структуры. Осознание этой необходимости и привело в начале 80-х годов прошлого века к возникновению нового научного направления, получившего название «структурная макрокинетика». Впервые этот термин был использован А.Г. Мержановым в его пленарном докладе «Макроскопическая кинетика и ее роль в современной химии», прочитанном на 1-м Всесоюзном симпозиуме по макрокинетики и физической газодинамике в 1984 г.

Структурная макрокинетика изучает эволюцию структуры среды в ходе химических превращений с учетом процессов тепло- и массообмена. Для наглядности можно привести следующие формулы, определяющие структурную макрокинетику и ее взаимосвязи с классической макрокинетики:

$$\text{Классическая макрокинетика} = \text{Химическая кинетика} + \text{Теория тепло- и массообмена};$$

$$\text{Структурная макрокинетика} = \text{Классическая макрокинетика} + \text{Кинетика структурных превращений}.$$

Далее рассмотрены два важнейших вопроса структурной макрокинетики: 1) эволюция структуры реагирующей среды в зонах прогрева и реакции, определяющая механизм горения; 2) формирование структуры целевого продукта.

2.4.1. Изменение структуры среды в зонах прогрева и реакции

Рассмотрим механизм безгазового горения в системах с плавящимися реагентами на примере системы Ti–C. Температура плавления титана равна 1940 К, т.е. ниже температуры горения, которая для данной системы достигает 3000 К и выше. Следовательно, частицы титана должны плавиться во фронте горения. Исследования В.М. Шкиро и И.П. Боровинской показали, что расплавленный титан очень быстро растекается по поверхности углеродных частиц. Авторы опубликованной в 1976 г. работы назвали это явление капиллярным растеканием. Приведенные на рис. 2.13 микроструктуры иллюстрируют данный эффект. Для наглядности использованы частицы титана сферической формы. Видно, что после горения в продукте на месте металлических частиц остаются поры, образовавшиеся в результате плавления и растекания титана. Форма и размеры пор соответствуют форме и размерам исходных частиц титана.

Явление капиллярного растекания приводит к резкой смене масштаба гетерогенности реагирующей смеси – от крупных частиц титана до очень мелких частиц углерода (обычно используется сажа).

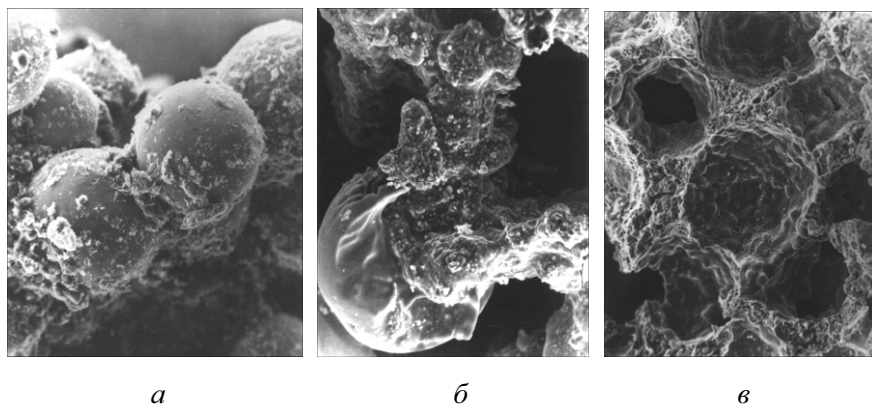


Рис. 2.13. Капиллярное растекание (впитывание) в системе Ti–C:
а – исходная смесь; б – зона реакции; в – продукт

Это приводит к интенсификации процесса горения и объясняет загадочную, на первый взгляд, природу высоких скоростей безгазового горения (которая не может быть объяснена с позиций диффузионного насыщения частиц титана углеродом). Учет капиллярного расте-

кания приводит к пониманию того, что движущей силой процесса СВС в системе Ti–C является взаимодействие частицы углерода с металлическим расплавом. В настоящее время сосуществуют несколько подходов к рассмотрению механизмов этого взаимодействия и структуры реакционной ячейки. Чаще всего для описания реакционной ячейки используется схема диффузии углерода через слой продукта, которая применяется в металлургии для описания взаимодействия графита с металлическим расплавом.

Известно, что коэффициент диффузии титана в карбиде титана на несколько порядков меньше коэффициента диффузии углерода. Поэтому поток атомов направлен в одну сторону: атомы углерода диффундируют через слой карбида титана и затем растворяются в расплаве. Условия на границах слоев устанавливаются в соответствии с диаграммой состояния титан–углерод: состав карбида по границе с углеродом стехиометрический $TiC_{1,0}$; на границе с расплавом соответствует линии солидуса, а состав расплава на границе с карбидом определяется линией ликвидуса. В соответствии с данной моделью продукт СВС образуется в виде слоя карбида на поверхности частицы углерода, а лимитирующей стадией процесса является диффузия углерода через этот слой. Возникает естественный вопрос: насколько правомерно использование этой модели для микроскопических частиц углерода? Действительно, в этой модели ничего не говорится о микроструктуре карбидного слоя. Неявно предполагается, что поликристаллическую структуру карбида можно не учитывать ввиду того, что толщина слоя многократно превышает размер кристаллитов. Это верно, когда речь идет о сравнительно крупных частицах углеродного материала (порядка 100 мкм и более). Если же рассматривать частицы углерода порядка 1 мкм и менее, то механизм воздействия может оказаться совершенно другим.

На рис. 2.14 показано взаимодействие тонких углеродных волокон с расплавом титана (волокна были использованы для получения более наглядной картины). Диаметр волокон равен 6 мкм, что соответствует размеру частиц углерода, при котором возможна реакция СВС. Видим, что карбидный слой на поверхности волокна состоит лишь из нескольких кристаллов карбида титана. Следовательно, необходимо учитывать микроструктуру этого слоя. Оказывается, что при таких размерах частиц важную роль играют, во-первых, проникновение расплава по границам зерен и, во-вторых, так называемый арочный эффект, который можно объяснить как «расталкивание»

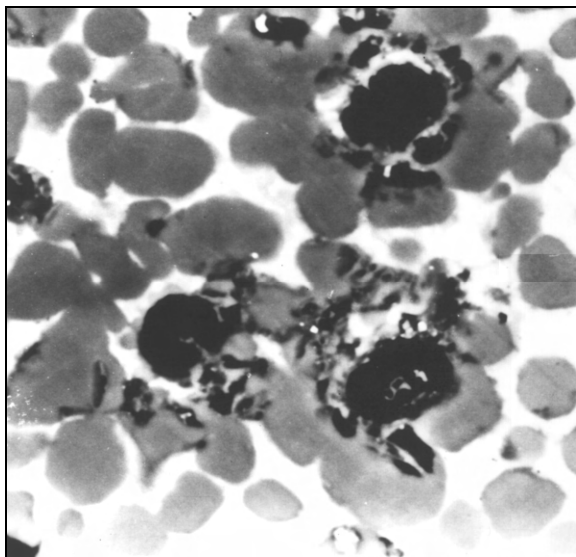


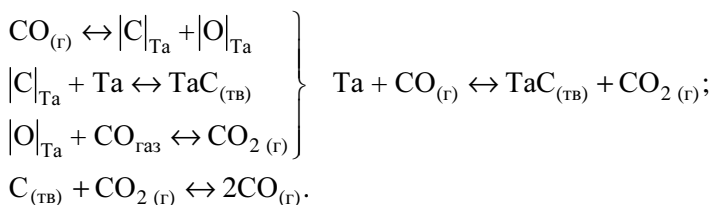
Рис. 2.14. Взаимодействие углеродных волокон с титановым расплавом

растущих кристаллов карбида, приводящее к отрыву карбидного слоя от поверхности углерода. Таким образом, кристаллы карбида периодически отрываются от поверхности углерода и переходят в расплав, а на их месте зарождаются новые кристаллы. В результате толщина карбидного слоя никогда не превышает размеров одного кристалла карбида, и микроструктура образующегося продукта принципиально отличается от ранее рассмотренной модели.

Наконец, возможен такой случай, когда карбидный слой вообще не образуется – происходит прямое растворение. О возможности реализации такого механизма говорят результаты экспериментов по определению эффективной энергии активации процесса в условиях горения и электротеплового взрыва. Установлено, что при температурах выше точки плавления титана реакция слабо зависит от температуры, т.е. термически не активирована. Следовательно, диффузия углерода в твердом слое карбида не может быть лимитирующей стадией реагирования, так как этот процесс является сильно активированным. Лимитирующая стадия при высоких температурах – растворение углерода в жидком титане, поскольку для процессов растворения в металлических расплавах характерно отсутствие термической активации и заметного автоторможения.

Таким образом, взаимодействие тугоплавкой частицы с расплавом возможно в трех режимах: взаимодействие через нарастающий слой продукта, периодическое образование и срыв этого слоя, прямое растворение в расплаве без образования твердого продукта.

В системах без плавления реагентов, казалось бы, эволюция структуры среды в зонах прогрева и реакции должна быть незначительной вследствие отсутствия плавления, капиллярного растекания и подобных эффектов. Однако исследования показали, что в реальных твердофазных системах механизм взаимодействия довольно сложен и включает, по крайней мере на некоторых стадиях, не только твердофазную диффузию. Например, при исследовании микроструктуры продуктов СВС в системе Та–С было обнаружено, что карбидообразование происходит по всей поверхности частиц тантала, а не только в местах его непосредственного контакта с углеродом. Это заставляет предположить, что существует перенос углерода на поверхность тантала через газовую фазу. Прямые эксперименты подтвердили эти предположения. Внутри образца, спрессованного из смеси Та + С, выполняли маленькие полости (диаметром 1...2 мм), в которые помещали танталовую нить (диаметром 50 мкм) без контакта со стенками полостей. После прохождения волны СВС на поверхности нити образовался продукт с характерной микроструктурой. Поверхность нити приобрела золотистый оттенок, типичный для монокарбида ТаС. Аналогичная микроструктура обнаружена в «замороженной» волне горения. Здесь эта микроструктура образуется на низкотемпературной границе зоны реакции, затем она переходит в глобулярную структуру. Таким образом, углерод переносится через газовый зазор на поверхность тантала. Каков же механизм этого переноса? Учитывая, что танталовый порошок содержит 0,3 % кислорода, а углеродный материал – от 0,4 до 2,0 % кислорода, можно предположить, что перенос происходит посредством оксидов углерода СО и СО₂. Термодинамические расчеты и кинетические оценки показали, что перенос может происходить по следующей схеме:



Первые три элементарных акта происходят на поверхности тантала и дают в сумме брутто-реакцию образования TaC и CO_2 . Протекание этой реакции в прямом направлении возможно благодаря тому, что диоксид углерода CO_2 удаляется от поверхности тантала и восстанавливается на поверхности углерода по реакции Будуара. Отметим, что, хотя предложенная схема и объясняет механизм переноса углерода на поверхность тантала, она вовсе не исключает необходимости твердофазной диффузии через слой продукта реакции. Иными словами, газофазный перенос реализует одно из условий твердофазного горения – хороший контакт реагентов. Второе условие – малые размеры частиц – достигается использованием металлических порошков с очень развитой поверхностью. Обычно используемый в процессах СВС порошок тантала имеет удельную поверхность около $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствовало бы размеру частиц менее 1 мкм , если бы все частицы были сферической формы.

Разумеется, механизм газового переноса углерода может появляться не только в системе Ta-C . Как показали эксперименты, при горении большинства конденсированных смесей металлов и неметаллов образуется газовая фаза, основными компонентами которой являются H_2 и CO . С. Адаши, И. Миямото с соавторами предположили наличие газофазного переноса при горении смесей титана с углеродными волокнами. Основанием для такого предположения послужило наличие зазора между поверхностью углеродной нити и слоем карбида титана, окружающем эту нить (диаметр углеродного волокна 7 мкм). Газообразный перенос возможен и в других системах, однако сопоставление скоростей транспорта реагентов в результате растекания расплава и газофазного переноса показывает, что в системах, где один из реагентов плавится и растекается по тонкодисперсному тугоплавкому реагенту, процессы газофазного переноса не играют существенной роли в образовании продукта реакции. Напротив, газофазный перенос начинает заметно проявляться в отсутствие интенсивного плавления.

Резюмируя вышесказанное, можно предложить схему структурных превращений в зонах прогрева и реакции (так называемого первичного структурообразования, которое будет более подробно рассмотрено в следующем разделе) для безгазовых смесей, представленную на рис. 2.15.

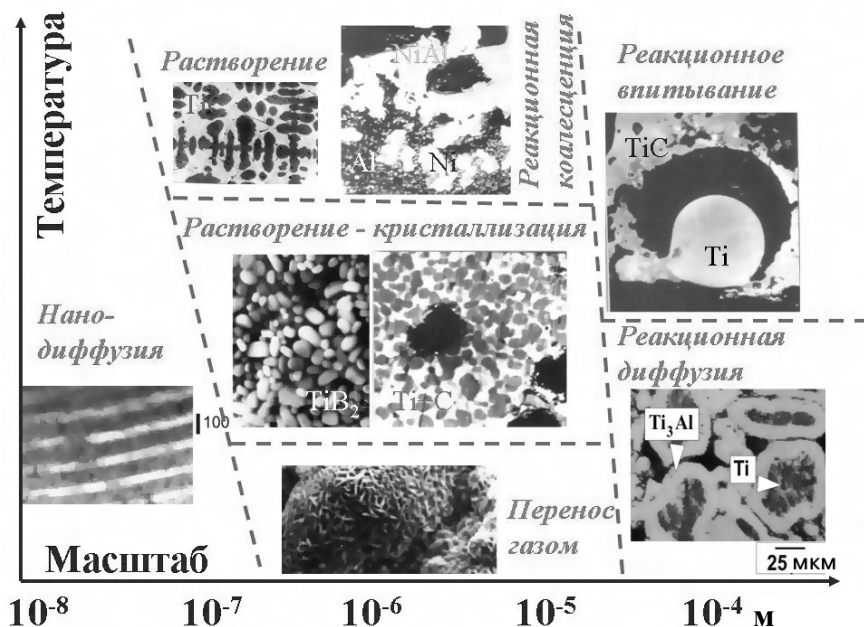


Рис. 2.15. Механизмы первичного структурообразования (эволюция микроструктуры в зонах прогрева и реакции)

Эволюция структуры в волне фильтрационного горения составов твердое–газ изучена в меньшей степени, чем для безгазовых составов. Предложенные механизмы горения переходных металлов в азоте имеют много общего с механизмами взаимодействия в системах металл–углерод. Напомним, что образование карбидов может происходить как путем нарастания карбидного слоя на границе раздела фаз, так и в результате прямого растворения углерода в металле с последующей кристаллизацией. Для систем типа металл–газ и подобных им еще в 1975 г. И.П. Боровинской был предложен и экспериментально обоснован механизм распространения волны СВС за счет прямого насыщения металлических частиц неметаллом (азотом, водородом, бором и др.), без образования фазы конечного продукта тугоплавкого соединения. Конечный продукт образуется уже в зонах догорания структурообразования. Наряду с этим может реализоваться и механизм взаимодействия газа с металлом через слой конечного продукта. Объединение этих механизмов для системы Ti–N₂ предложено в работах З. Мунира с соавторами. Они

показали, что на первых стадиях взаимодействия реагентов происходит очень быстрое образование слоя нитрида толщиной до нескольких микрометров, но тепловыделение при образовании этого слоя и обеспечивает горение. Однако затем, в зоне догорания, происходит не нарастание, а растворение нитридного слоя в металлической фазе, приводящее к объемному насыщению титана азотом. Конечный нитрид титана кристаллизуется в объеме расплава.

Пожалуй, в наиболее чистом виде механизм прямого растворения газообразного реагента в металле осуществляется при горении в водороде. Горение часто происходит в условиях очень сильной диссоциации. В волне образуется не гидрид, а только твердый раствор водорода в металле, при этом полнота гидрирования составляет всего 20 %. Исследования, проведенные С.К. Долуханяном и М.Д. Нерсесяном с соавторами, показали, что гидридная фаза образуется при остывании образца за счет смещения равновесия. Подобный механизм объясняется чрезвычайно высокой диффузионной подвижностью водорода в металлах.

Принципиально иной механизм взаимодействия имеет место при образовании неметаллических нитридов, например Si_3N_4 , в волне СВЧ. Для системы кремний–азот объемное азотирование частиц кремния невозможно вследствие пренебрежимо малой растворимости азота как в твердом, так и в расплавленном кремнии. Поэтому образование продукта происходит на поверхности конденсированных частиц. Однако и механизм нарастания пленки нитрида, через которую диффундирует азот, не позволяет объяснить наблюдаемые скорости нитридообразования. Оценки показывают, что толщина слоя нитрида, который может образоваться по данному механизму, не превышает 0,5 мкм, что значительно меньше действительно образующихся в волне СВЧ кристаллов Si_3N_4 . В работах А.С. Мукасяна и Б.В. Степанова с соавторами было предположено, что кристаллы Si_3N_4 в зоне реакции растут по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК). В пользу этого механизма говорит и микроморфология конечных и закаленных продуктов реакции. Обычно продукт представлен столбчатыми кристаллами с выраженной огранкой, нередко наблюдается двойникование кристаллов. Перенос кремния на растущую грань кристалла происходит за счет испарения кремния. Скорость испарения и газофазной диффузии паров кремния, согласно оценкам авторов этого механизма, обеспечивает рост кристаллов Si_3N_4 со скоростью порядка 1 мкм/с, что соответствует эксперимен-

тальным результатам. Реализации механизма ПЖК способствует присутствие небольшого количества примесей Fe, Ca, Zn, Al. Эти примеси образуют устойчивые капельки эвтектического расплава с кремнием, которые являются центрами образования зародышей продукта и ускоряют процесс нитридообразования.

Аналогично тому, как в безгазовом горении существуют системы твердое–твердое, в которых компоненты не плавятся при СВС, в фильтрационном горении можно найти системы твердое–газ, в котором все компоненты находятся в твердом состоянии, за исключением газообразного окислителя. Одна из таких систем, специально выбранная для реализации механизма, была исследована М.Ю. Блиновым с соавторами. Они осуществили реакцию горения SiC в азоте с образованием нитрида кремния и углерода. Частицы SiC остаются твердыми в зоне реакции, поэтому представляют достаточно удобный объект для наблюдения роста кристаллов Si_3N_4 на поверхности раздела твердое–газ. Исследования подтвердили механизм ПЖК роста столбчатых кристаллов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, аналогичный взаимодействию в системе Si– N_2 . Кристаллическая структура частиц SiC (в отличие от расплавленного Si) в зоне реакции проявляется в преимущественной ориентации растущих кристаллов Si_3N_4 , которая зависит от того, на какой кристаллической грани происходит рост.

Одним из интересных направлений в области фильтрационного горения СВС-составов является синтез высокотемпературной сверхпроводящей керамики. Рассмотрим пример образования фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в режиме СВС (рис. 2.16).

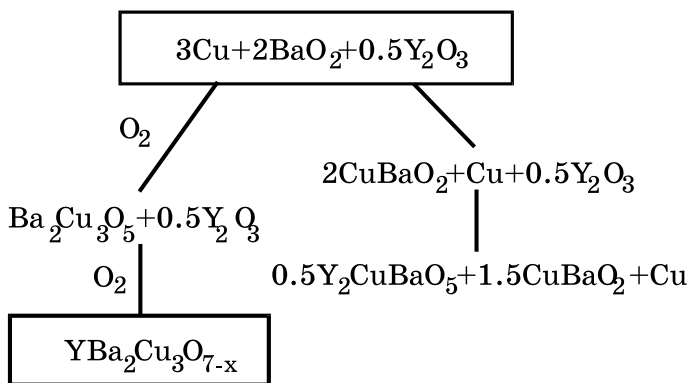


Рис. 2.16. Схема путей реакции в системе Y–Ba–Cu–O

Особенность этой системы состоит в том, что часть окислителя закладывается в шихту в твердом состоянии (кислород, содержащийся в перексиде бария), а другая часть поступает путем фильтрации из внешней среды, поскольку горение происходит в атмосфере кислорода. Поэтому механизм взаимодействия сочетает в себе особенности как безгазового, так и фильтрационного горения. Ведущей стадией горения является образование купратов бария. Эта стадия включает: растекание расплава BaO_2 с частицами BaO на поверхности металлической меди, окисление меди кислородом из расплава, компенсацию убыли кислорода в расплаве поглощением его из газовой фазы. При этом скорость фильтрации кислорода влияет на состав образующихся купратов бария. Как видно на схеме, горение может осуществляться при недостатке или отсутствии кислорода, но в этих условиях не образуется желаемый состав продуктов. Образование иттрийсодержащих фаз происходит на более поздних стадиях в сравнении с началом образования купратов бария, что обусловлено особенностями микроструктуры реагирующей среды. Конечная фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ образуется путем кристаллизации из раствора в расплаве в виде мелких монокристаллов. Интересно отметить, что указанная фаза образуется уже через 3...4 с синтеза в зоне догорания, в то время как при печных синтезах на образование этой фазы требуется гораздо большее время (десятки минут) при сравнимых температурах. По-видимому, это объясняется тем, что при печном синтезе керамику Y_{123} получают в результате взаимодействия оксидов. Даже если в исходной смеси присутствует металлическая медь, она успевает окислиться прежде, чем вступает в реакцию с другими компонентами. При быстром нагреве в волне СВЧ окисление меди не успевает произойти, в результате чего металлическая медь оказывается в зоне реакции. В результате взаимодействие происходит бурно, с тепловыделением и образованием заметного количества расплава, что многократно ускоряет реакцию.

В настоящее время появились и быстро развиваются новые классы СВЧ-систем, основанные на использовании наноразмерных реагентов. К ним относятся нанотермитные системы, многослойные реакционные нанопленки и реакционные системы золь-гель. На рис. 2.15 показана микроструктура реакционной многослойной нанопленки (нанодиффузия), которая обозначает область механизмов наногетерогенных реакций. Эти механизмы пока недостаточно изучены, и поэтому не рассматриваются здесь подробно.

2.4.2. Формирование структуры продукта

Интенсивное изучение процессов фазо- и структурообразования в процессе СВС было начато в связи с развитием научно-технологических работ по прямому получению керамических и керамико-металлических материалов в волне горения. Если на начальном этапе исследований в области СВС основное внимание уделялось получению заданных химического состава и чистоты порошковых продуктов, то второй этап – синтез материалов – выдвинул задачу исследования микро-структуры и кристаллической структуры синтезируемых материалов во взаимосвязи с их свойствами. В середине 1980-х годов А.Г. Мержановым была сформулирована концепция первичного и вторичного структурообразования в процессе СВС. Исходная реакционная среда представляет собой смесь порошков с определенными фазовым составом и микроструктурой, которые полностью или частично разрушаются в ходе химической реакции. В результате реакции образуются продукты, микроструктура и фазовый состав которых сильно отличаются от исходных. 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 0,001...0,1 с, такова же продолжительность первичного структурообразования. Тепловыделение от химической реакции приводит к саморазогреву гетерогенной среды до температуры порядка 2000...3500 К, 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 (растворения-осаждения и коалесценции зерен), жидкофазного спекания, т.е. способствуют дальнейшей эволюции структуры продукта. Все эти процессы происходят после окончания химической реакции и называются *вторичным структурообразованием*. Продолжительность такого процесса зависит от режима охлаждения образца и составляет, как правило, от нескольких до десятков секунд, но может достигать и нескольких часов, если образец остывает очень медленно. Процессы вторичного структурообразования играют решающую роль в формировании микроструктуры, кристаллической структуры и фазового состава целевого продукта синтеза.

Необходимо отметить, что деление на первичное и вторичное структурообразование условно и зачастую трудно провести четкую

границу между этими стадиями. В частности, реакция горения может быть многостадийной, следовательно, во время первичного структурообразования могут последовательно формироваться несколько продуктов, некоторые из которых могут оказаться короткоживущими. В то же время не всегда реакция проходит до конца во фронте горения. Во многих СВС-системах за зоной горения следует широкая зона дореагирования, в которой происходит медленное изменение химического состава продукта одновременно с процессами вторичного структурообразования. Учитывая это, можем тем не менее заключить, что выделение стадий первичного и вторичного структурообразования имеет большой методологический смысл для понимания динамики формирования структуры продуктов СВС. В основе этого деления лежит фундаментальное различие движущих сил структурообразования на разных стадиях СВС: сначала это химическая реакция, а затем – уменьшение поверхностной энергии и переход кристаллической структуры к равновесному состоянию. Это различие сохраняется даже в том случае, когда процессы первичного и вторичного структурообразования частично совпадают по времени.

Исследование первичного структурообразования представляет собой сложную экспериментальную задачу из-за быстротечности процесса и высокой температуры. Основными методами исследования формирования микроструктуры являются закалка волны СВС в клинообразных медных блоках и методика моделирования реакционной ячейки «частица–фольга» (см. разд. 2.1).

На рис. 2.17, *а* показана микроструктура исходной реакционной смеси $Ti + C$, на которой видно, что очень мелкие частицы углерода (сажи) заполняют промежутки между округлыми частицами титана. На увеличенном фрагменте зоны реакции «закаленной» волны СВС, представленном на рис. 2.17, *б*, видно, что частицы сажи превращаются в первичные зерна карбида титана. Как можно заключить из этого рисунка, первичные карбидные зерна имеют субмикронные размеры, а их округлая форма указывает на то, что эти зерна образуются путем кристаллизации из расплава. К аналогичному выводу приводят результаты исследований взаимодействия отдельных частиц Ti с углеродной (графитовой) подложкой, полученные по модельной методике «частица–фольга». На рис. 2.17, *в* показана «замороженная» стадия реакции. В зоне контакта реагентов наблюдаются плавление титана и химическое растекание расплава с одновременным образованием тонкого слоя субмикронных карбидных зерен на

поверхности подложки. Таким образом, при первичном структурообразовании происходят растворение тугоплавкого реагента в расплаве другого реагента (либо контактное плавление) и выпадение твердых зерен продукта из пересыщенного расплава. Распределение размеров первичных зерен TiC в зоне реакции, по данным стереологического анализа микроструктур, представлено на рис. 2.18.

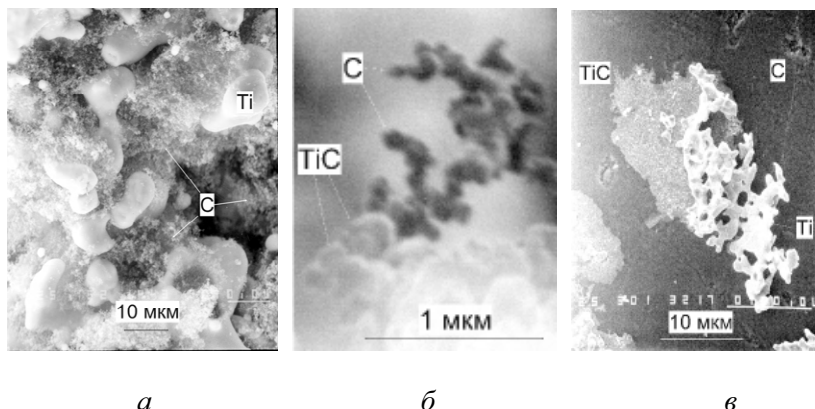


Рис. 2.17. Микроструктуры первичных продуктов системы Ti–C, полученные методом закалки волны СВС и по модельной методике «частица–фольга»:
а – микроструктура исходной смеси порошков; *б* – зона реакции в закаленной волне СВС; *в* – взаимодействие частицы Ti с поверхностью графитовой пластинки

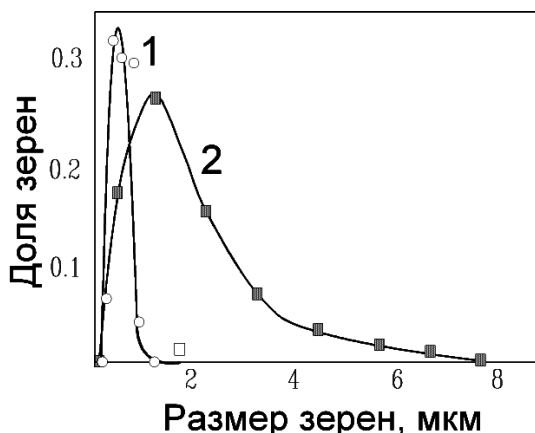


Рис. 2.18. Распределение размеров первичных зерен TiC:
 1 – закалка волны СВС; 2 – модельный эксперимент «частица–фольга»

Несколько иная картина первичного структурообразования наблюдается в интерметаллических системах. Если оба металлических реагента плавятся во фронте горения, происходит слияние множества мелких капель в крупные глобулы, внутри которых реагенты смешиваются за счет конвекции и диффузии. Такой механизм реакции получил название *реакционной коалесценции* (см. рис. 2.15). Первичным продуктом при этом может быть расплав (если температура горения превышает температуру плавления продукта) либо твердый поликристаллический материал со сравнительно однородной структурой. Известен также механизм *реакционной диффузии*, приводящий к образованию слоя твердого продукта на границе раздела реагентов. Как правило, этот механизм удастся наблюдать в системах с одним неплавящимся реагентом, размеры частиц которого превышают несколько микрон.

Несмотря на то что собственно горение завершается образованием первичного продукта, эволюция структуры этого продукта продолжается и за фронтом горения, при догорании и остывании образцов. Этому способствуют высокая температура за фронтом горения, малый размер первичных зерен (т.е. большая поверхностная энергия), наличие расплавов. Основными процессами вторичного структурообразования являются: рост зерен, упорядочение кристаллической структуры, более равномерное распределение элементов (дореагирование). Последний из упомянутых процессов имеет наибольшее значение для многокомпонентных систем, содержащих тугоплавкие добавки, которые сравнительно медленно растворяются в основных фазах.

С проблемой вторичного структурообразования непосредственно связан вопрос о равновесности СВС-продуктов. Действительно, естественное остывание небольших (толщиной до 2...3 см) образцов после безгазового горения подолжается обычно от нескольких секунд до нескольких минут. Поэтому актуальны вопросы, успевают ли за столь короткое время сформироваться равновесный фазовый состав и равновесная структура продуктов и что произойдет, если искусственно продлить время пребывания продуктов при высокой температуре. Ниже рассматриваются отмеченные аспекты вторичного структурообразования.

На рис. 2.19 приведены примеры кривых, отражающих динамику изменения состава продуктов за фронтом безгазового горения, по результатам локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) закаленных волн СВС. В каждом сечении закаленного клинообразного

образца проводилось 10–30 локальных измерений состава основной фазы, по которым определялись среднее значение и среднеквадратический разброс состава данной фазы в исследуемой области закаленного фронта. Общей особенностью при горении стехиометрических составов, будь то $\text{Ti} + \text{C}$ или $\text{Ni} + \text{Al}$, является широкий разброс концентраций на границе с зоной горения и постепенное его сужение по мере догорания. При этом средний состав продукта постепенно приближается к стехиометрическому.

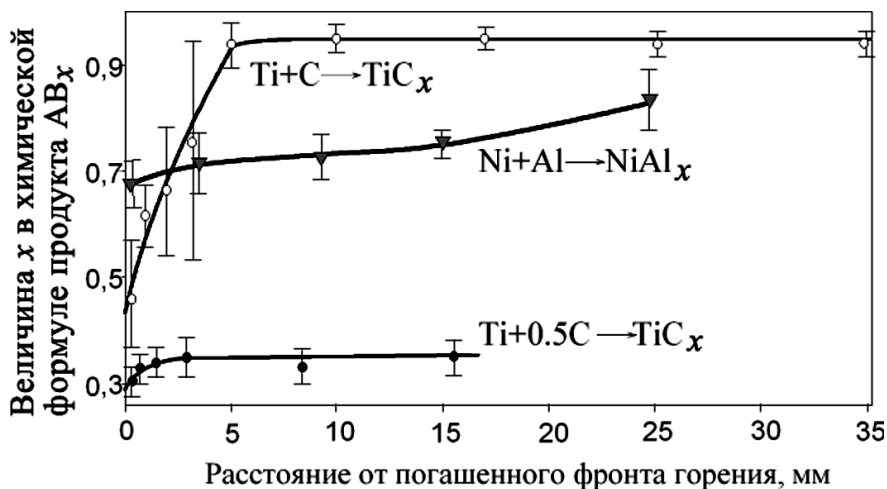


Рис. 2.19. Изменение среднего состава основного продукта за фронтом волны CBS для смесей $\text{Ti} + \text{C}$, $\text{Ni} + \text{Al}$ и $\text{Ti} + 0,5\text{C}$ по результатам закалки волны CBS

В случае нестехиометрического состава на границе области гомогенности ($\text{Ti} + 0,5\text{C}$), состав первичного продукта ближе к составу конечного, и разброс концентраций в зоне догорания не так велик. По-видимому, состав первичного продукта определяется составом матричного расплава, в котором происходит кристаллизация данного продукта. В системе $\text{Ti}-\text{C}$ зерна карбида образуются в расплаве титана (в котором растворяется углерод), поэтому карбид в зоне догорания содержит в среднем больше титана и меньше углерода по сравнению со стехиометрией. По мере дореагирования происходит выравнивание концентраций по всему объему продукта, состав фаз приближается к равновесному: TiC для смеси $\text{Ti} + \text{C}$ и $\text{TiC}_{0,5}$ для сме-

си $\text{Ti} + 0,5\text{C}$. В системе $\text{Ni}-\text{Al}$ плавятся оба реагента, и в зоне реакции происходят слияние и взаимное перемешивание расплавов (реакционная коалесценция). Закономерности этого процесса пока мало изучены, но, вероятно, кристаллизация продукта начинается сначала в тех областях расплава, которые обогащены более тугоплавким компонентом – никелем (что согласуется и с диаграммой состояний). Поэтому в зоне реакции кристаллизуется фаза моноалюминида никеля с пониженной концентрацией алюминия, а в зоне догорания происходит донасыщение твердого продукта алюминием.

Динамика роста зерен продуктов показана на рис. 2.20. 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. Необходимо отметить, что в зоне шириной 5...6 мм непосредственно за закаленным фронтом горения (время закалки 0,1...0,5 с) рост зерен происходит одновременно с догоранием, а затем продолжается при неизменном химическом составе продуктов. Для некоторых смесей, таких как $\text{Ti} + 2\text{B}$ или $\text{Ti} + 0,5\text{C}$, химический состав первичного продукта практически идентичен конечному составу, поэтому рост зерен в этих системах происходит даже без тех небольших изменений химического состава, которые характерны для зон догорания других систем.

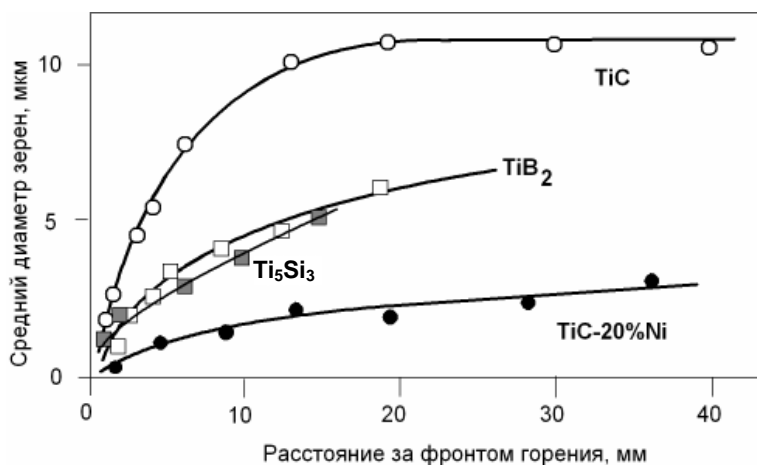


Рис. 2.20. Изменение среднего размера зерен некоторых продуктов за фронтом волны СВС (по результатам закалки)

На рис. 2.21 показаны зерна карбида титана на стадии вторичного структурообразования. Сравнивая этот рисунок с рис. 2.17, находим, что размер зерен увеличился на один-два порядка. Часть зерен в процессе роста выходит на поверхность поры, и дальнейший рост в данном направлении прекращается. В результате конечный продукт имеет поликристаллическую пористую структуру. Схожая картина наблюдалась и для составов $\text{Ti} + 2\text{B}$, $5\text{Ti} + 3\text{Si}$. Из экспериментальных данных можно заключить, что причинами прекращения роста зерен за фронтом горения являются: 1) полное израсходование 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 трех условий дальнейший рост тугоплавких зерен продуктов резко замедляется или совсем прекращается.

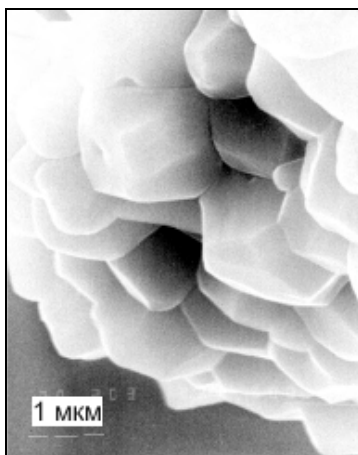


Рис. 2.21. Зерна TiC на стадии вторичного структурообразования

Дореагирование и вторичное структурообразование в многокомпонентных системах. Реакционные смеси, содержащие три реагента и более, широко используются в области СВС для получения композиционных материалов типа керметов. Основу этих материалов составляют зерна тугоплавкого карбида, борида или силицида, между которыми располагается металлическая связка, как правило, на основе никеля, железа или кобальта. При СВС волну безгазового горения ведет реакция двух основных реагентов (например, титана с углеродом или бо-

ром), поскольку взаимодействие других компонентов смеси слабозкотермично. В то же время процессы вторичного структурообразования очень сильно зависят от количества и состава расплава за фронтом горения, поэтому введение в систему дополнительных компонентов может принципиально сказаться на микроструктуре и фазовом составе конечного продукта. Исследование процессов формирования структуры многофазных материалов при СВС представляет собой обширную и пока малоизученную область материаловедения СВС-продуктов. В данном разделе рассматриваются лишь несколько специфических вопросов, относящихся к материалам типа карбид–связка и борид–связка. В частности, затрагиваются два аспекта вторичного структурообразования в многокомпонентных системах: изменение состава фаз в зоне догорания и влияние состава связки на химический состав, размер и форму зерен тугоплавких структурных составляющих.

Микроструктура многофазного СВС-продукта в зоне догорания показана на рис. 2.22 на примере системы TiC–Ni–Cr.

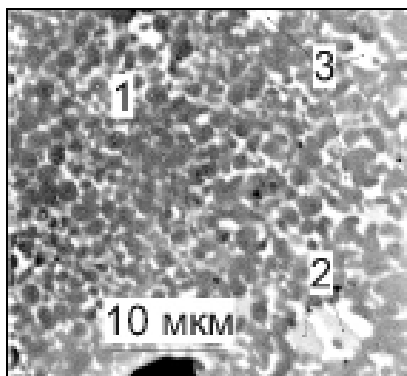


Рис. 2.22. Микроструктура многофазного СВС-продукта системы TiC–Ni–Cr в зоне догорания:

1 – зерна двойного титанохромового карбида; 2 – карбид хрома;
3 – связка на основе никеля

Продукт состоит из округлых зерен Ti(Cr)C, включений карбида хрома и металлической матрицы на основе никеля. В зоне догорания волны СВС металлическая фаза находится в расплавленном состоянии, поскольку температура плавления никеля равна 1720 К, а карбидные зерна твердые, так как TiC плавится при 3400 К (температура горения данного состава составляет 2500...3000 К).

На рис. 2.23 приведено изменение состава карбидных зерен и связки при догорании для состава TiC–Ni. Обращает на себя внимание относительно небольшое, в сравнении с системой Ti–C, отклонение состава карбидных зерен от стехиометрии на начальных стадиях дореагирования. Одновременно с этим значительное количество титана присутствует в связке непосредственно за фронтом. В конечном продукте концентрация титана в связке уменьшается до 2...4 % масс. Можно предположить, что никелевая связка, растворяя в себе часть титана, способствует смещению состава карбидных зерен в сторону большего содержания углерода. Это предположение подтверждается результатами ЛРСА продуктов безгазового горения с нестехиометрическим соотношением Ti и C, которые приведены в табл. 2.1.

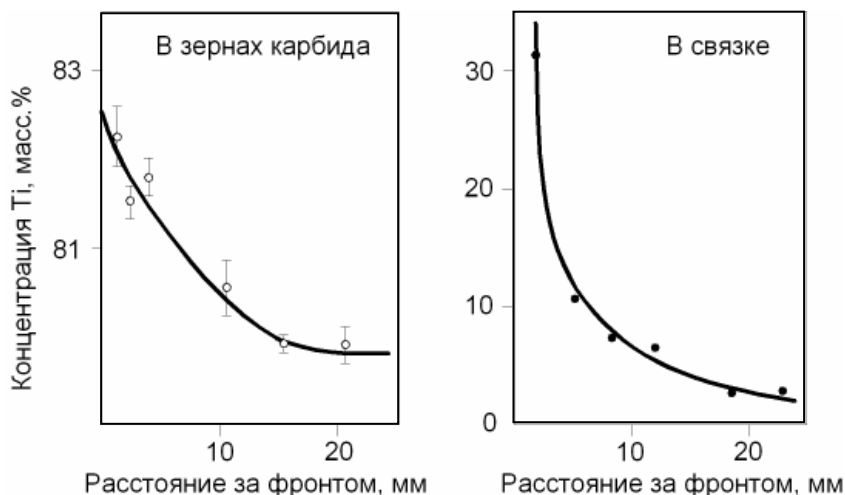


Рис. 2.23. Изменение состава карбидных зерен и связки в зоне догорания системы TiC–Ni

Таблица 2.1

Состав фаз продукта (материала TiC–Ni) в зависимости от соотношения компонентов исходной смеси $a(\text{Ti} + x\text{C}) + (1 - a)\text{Ni}$

Ti + xC	Содержание Ni в смеси, % масс.	Состав фаз продукта	
		Зёрна	Связка
Ti + 0,94C	15,7	TiC _{0,99}	TiNi _{7,6} *
Ti + 0,87C	11,0	TiC _{0,92}	TiNi ₃
Ti + 0,84C	7,6	TiC _{0,93}	TiNi ₃ , TiNi

Ti + xC	Содержание Ni в смеси, % масс.	Состав фаз продукта	
		Зёрна	Связка
Ti + 0,84C	10,0	TiC _{0,90}	TiNi ₃
Ti + 0,80C	4,0	TiC _{0,87}	TiNi
Ti + 0,76C	0	TiC _{0,73}	—
Ti + 0,67C	10,0	TiC _{0,79}	TiNi
Ti + 0,50C	10,0	TiC _{0,71}	TiNi, Ti ₂ Ni

* Средний состав: смесь твердого раствора на основе Ni с тонкодисперсной фазой TiNi₃.

Состав карбидных зерен всегда оказывается ближе к стехиометрии, чем соотношение Ti и C в исходной смеси. Часть титана при этом находится в связке, образуя интерметаллические соединения. В четырехкомпонентных системах типа Ti–C–Ni–тугоплавкий металл (Cr, Mo, Ta и др.) к рассмотренным особенностям добавляется взаимодействие тугоплавкого металла с первичным продуктом.

Динамика изменения химического состава основных фаз при догорании отражена на рис. 2.24 для системы Ti–C–Ni–Cr. Отличительная особенность этого процесса состоит в том, что первичные карбидные зерна содержат очень мало хрома и растворение данного элемента в TiC происходит сравнительно медленно, в течение нескольких или даже десятков секунд. Дело в том, что к моменту расплавления Cr и вступления его в активную реакцию успевает образоваться первичный продукт, состоящий из TiC и никелевого расплава. Дореагирование происходит через растворение Cr в жидком Ni, его диффузию к зернам TiC и растворение в них. Поэтому скорость взаимодействия невелика, в связке обнаруживается большое количество Cr (около 10 % масс.), некоторая доля Cr выпадает в виде дополнительной межзеренной фазы. Зерна основной карбидной фазы (Ti, Cr)C имеют округлую форму, как и в продукте TiC–Ni, но лучше связаны друг с другом.

Дореагирование первичных зерен TiC с тугоплавким металлом за фронтом горения имеет место и в других системах рассматриваемого типа, например в системе Ti–C–Ni–Mo. При этом чем выше температура плавления четвертого компонента системы и чем крупнее его частицы, тем медленнее происходит процесс дореагирования. В случае использования таких элементов, как Mo, W или Ta, наблюдается неоднородность карбидных зерен основной фазы в виде характерной кольцевой структуры.

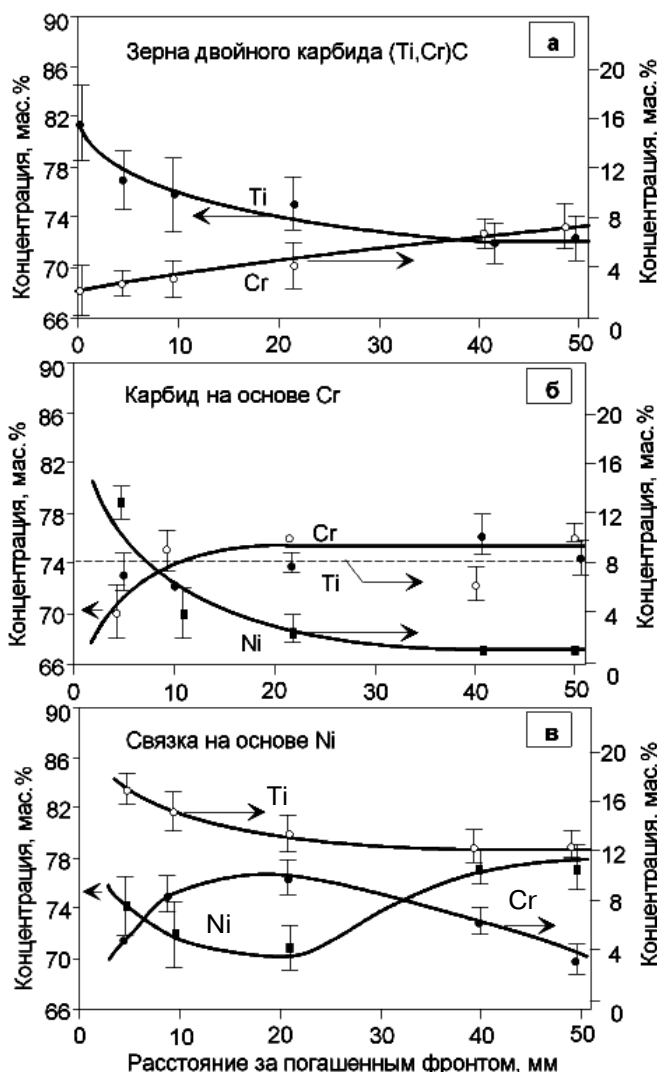


Рис. 2.24. Изменение состава основных фаз в системе Ti–C–Ni–Cr в зоне догорания

Продукт СВС в системе Ti–2B–Ni–Al состоит из зерен TiB₂, связка содержит Ni и Al, причем, изменяя соотношение Ni:Al в системе, можно воздействовать на форму боридных зерен. Для количествен-

ной оценки формы зерен использовался фактор формы, рассчитанный по Р. Уоррену: $K_{\phi} = S_{\text{пл}}/S$, где $S_{\text{пл}}$ – удельная площадь плоских межфазных границ зерно-связка, S – полная межфазная поверхность межфазных границ. Из этого определения следует, что, например, для зерен кубической формы $K_{\phi} = 1$, а для сферических частиц $K_{\phi} = 0$. Различные промежуточные формы, получающиеся в результате округления углов и искривления граней, имеют значения K_{ϕ} от 0 до 1, причем чем ближе это значение к нулю, тем более округлы зерна продукта, и наоборот. Зависимость K_{ϕ} от соотношения Ni:Al в связке показана на рис. 2.25. При соотношении Ni:Al = 3:1 зерна TiB_2 имеют наибольшую долю плоских граней. Полностью округлые частицы образуются в трехкомпонентной системе Ti–B–Al. Зависимость формы зерен от состава металлической межзеренной фазы объясняется, очевидно, изменением поверхностной энергии границы борид–расплав в зависимости от состава расплава.

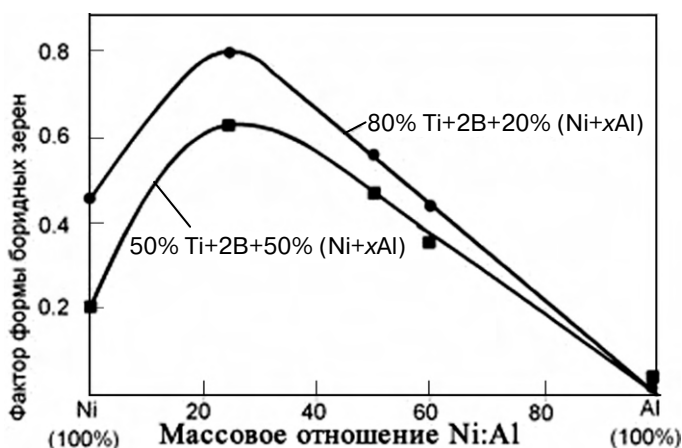


Рис. 2.25. Изменение среднего фактора формы зерен TiB_2 в кермете $\text{TiB}_2\text{--Ni--Al}$ в зависимости от соотношения Ni:Al в связке

Таким образом, процессы вторичного структурообразования очень сильно влияют на состав, форму и размер структурных составляющих. Это открывает возможности для эффективного управления структурой продуктов, поскольку воздействовать на сравнительно медленные процессы вторичного структурообразования легче, чем на экстремальные процессы во фронте волны СВС.

Рост зерен и эволюция фаз при изотермическом отжиге СВС-продуктов. Как было показано, формирование структуры СВС-продуктов происходит в течение нескольких секунд после прохождения волны горения. В связи с этим оказывается важной проблема равновесности материалов, полученных методом СВС. Эта проблема включает следующие вопросы: 1) равновесность химического состава и объемного содержания фаз в многофазных материалах; 2) равновесность формы структурных составляющих (например, карбидных зерен); 3) равновесность кристаллической структуры. В данном подразделе рассматриваются первые два вопроса.

Чтобы ответить на сформулированные вопросы, проводили длительный (до 25 ч) отжиг материалов, полученных методом СВС. Отжиг осуществляли в атмосфере аргона при давлении 0,04 МПа, температура отжига составляла 1650 и 2100 К. Благодаря длительному времени отжига и медленному остыванию в образцах устанавливалось фазовое равновесие.

На рис. 2.26 показано изменение объемного содержания фаз в материалах TiC–Ni и TiC–Ni–Cr во время отжига. Как видно, в течение первых двух часов происходит некоторое уменьшение количества никеля, затем объемные доли фаз стабилизируются. Следует отметить, что объемное содержание связки в образцах TiC–Ni–Cr в течение первых двух часов не только не уменьшается, но несколько возрастает. Это обусловлено, вероятно, тем, что за указанный промежуток времени происходит частичное растворение зерен двойного карбида (Ti, Cr)C в связующей фазе. С частичной потерей никеля связано уменьшение плотности образцов TiC–Ni. Эта величина падает с 5,34 г/см³ у неотожженного материала до 5,27...5,29 г/см³ после достаточно длительного (6 ч и более) отжига. Отметим, что пористость при этом не увеличивается. Падение плотности материала TiC–Ni–Cr менее выражено: этот параметр уменьшается с 5,35 примерно до 5,33 г/см³.

Как показали результаты количественного рентгеновского микроанализа, состав зерен карбида титана остается неизменным на протяжении всего времени отжига $\tau_{\text{отж}}$ (табл. 2.2). Связка состоит в основном из никеля (90...94 % масс.) с примесью титана, причем после отжига в течение 1 ч при 1650 К наблюдалось некоторое увеличение концентрации титана в связке (от 5 до 7 % масс.), что может соответствовать растворению карбида в пределах 4...6 % масс.

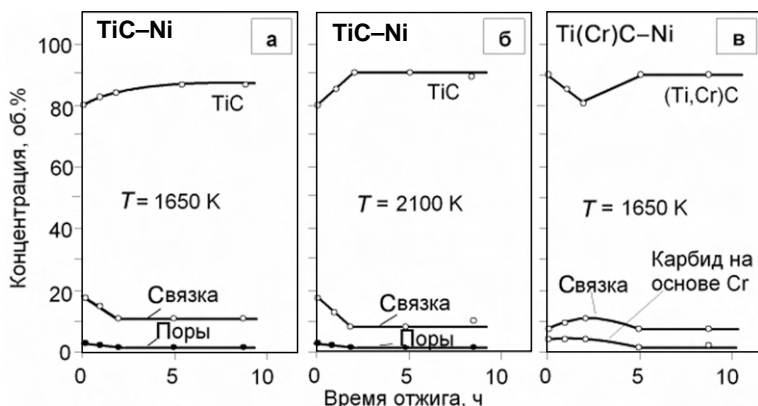


Рис. 2.26. Изменение объемной доли основных фаз в керметах TiC–Ni (а, б) и (Ti, Cr)C–Ni (в) при изотермическом отжиге

Таблица 2.2

Состав карбидных зерен в СВС-материалах после отжига

Материал	Элемент	Концентрация элемента, %, при $\tau_{\text{отж}}$, ч				
		0	1	2	6	10
TiC–Ni	Ti	80,6	80,55	80,72	80,72	80,43
	C	18,97	19,63	19,46	19,31	19,75
TiC–Ni–Cr	Ti	70,92	70,1	69,18	69,14	69,65
	C	18,92	19,51	19,89	18,93	18,41
	Cr	9,79	10,68	12,33	12,64	11,51

В процессе отжига материала TiC–Ni–Cr наблюдается повышение на 2...3 % масс. концентрации хрома в зернах двойного карбида. В течение первых двух часов происходит также резкое повышение (до 19 % масс.) концентрации титана в карбиде хрома; концентрация никеля в данной фазе остается при этом низкой (0,8...2 % масс.). После длительного отжига концентрация титана в карбиде хрома возвращается к исходной – около 6 % масс. Состав связующей фазы находится в следующих пределах, % масс.: Ti – 3...5; Cr – 8...12; Ni – основа.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о равновесном химическом составе карбида титана в СВС-продукте системы TiC–Ni, а химический состав двойного карбида (Ti, Cr)C близок к равновесному. В результате длительного отжига на 2...3 % масс. снижается концентрация хрома в зернах двойного карбида. По-видимому, это объясняется более поздним вступлением хрома в реакцию в волне горения.

Кроме того, обнаружено частичное растворение карбидных зерен в связующей фазе. Количественно оценить долю растворившегося карбида трудно ввиду того, что растворение происходит в течение первых двух часов, одновременно с частичной потерей никеля. Приближенные оценки показывают, что на первых стадиях отжига может раствориться порядка 1 % TiC и до 5 % (Ti, Cr)C.

На рис. 2.27, *a* показана зависимость среднего размера карбидных зерен (определенного методом случайных секущих) от времени отжига. Как видно, в процессе отжига происходят растворение мелких и рост более крупных зерен, вследствие чего средний размер зерна увеличивается. Скорость роста зерен сильно зависит от температуры

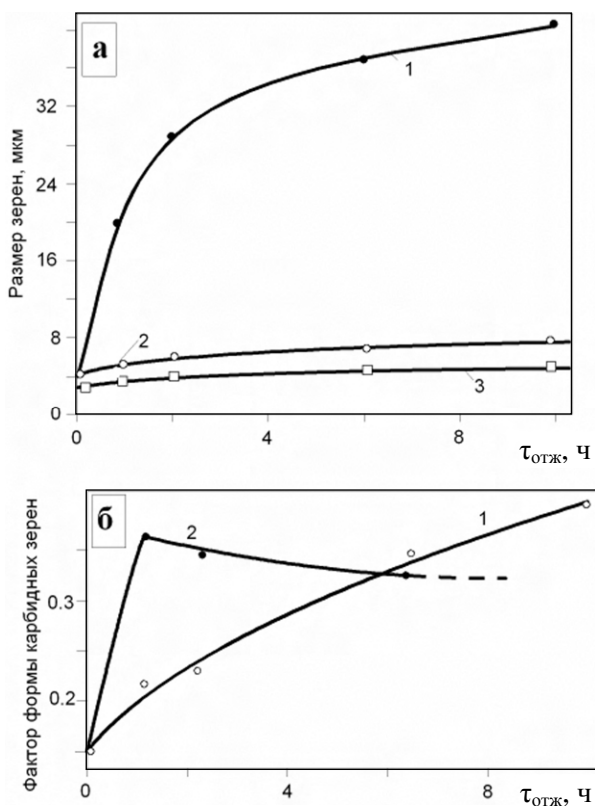


Рис. 2.27. Изменение размера (*a*) и формы (*б*) карбидных зерен в процессе изотермического отжига керметов:

1 – TiC–Ni, 2100 K; 2 – TiC–Ni, 1650 K; 3 – Ti(Cr)C–Ni, 1650 K

и по порядку величины совпадает со значениями, характерными для спеченных твердых сплавов. Увеличение размеров карбидных зерен сопровождается изменением формы. Количественное представление об этом процессе дают зависимости фактора формы (по Р. Уоррену), представленные на рис. 2.27, б. Если до отжига примерно 85 % границы зерно–связка имело округлую форму, то после отжига в течение 10 ч при 1650 К этот показатель падает до 60 %. Повышение температуры до 2100 К резко ускоряет процесс огранки зерен, однако через период времени, превышающий 1 ч, наблюдается некоторое уменьшение доли ограненных поверхностей, что обусловлено, по-видимому, необходимостью «приспособления» растущих зерен друг к другу. Доля ограненных поверхностей в сплаве TiC–Ni–Cr невелика, поэтому фактор формы для этого материала практически равен нулю.

Формирование кристаллической структуры продуктов происходит как на стадии первичного, так и на стадии вторичного структурообразования. Можно выделить три основных класса методов, которые применяются для изучения данного процесса: 1) послойный рентгеноструктурный анализ закаленных образцов; 2) динамическая рентгенография с использованием рентгеновской трубки; 3) динамическая рентгенография синхротронного излучения (см. разд. 2.1). Ниже рассмотрены некоторые результаты, полученные с помощью этих методов.

Рентгеноструктурный анализ проб, взятых на разном расстоянии от погашенного фронта горения, т.е. при разном времени заделки, позволяет судить о динамике структурообразования в зоне догорания. Локальность этого метода составляет 1...2 мм. На рис. 2.28 показано изменение относительной интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов и межплоскостных расстояний в закаленной волне горения Ti–C. Обращает на себя внимание тот факт, что все дифракционные пики продукта появляются одновременно и именно с таким соотношением интенсивностей, которое должно быть в равновесном TiC. Это показывает, что упорядочение кристаллической структуры карбида титана (по крайней мере подрешетки атомов Ti) завершается уже во фронте горения, а при догорании заметных превращений кристаллической структуры не происходит. Некоторое отклонение межплоскостных расстояний в начале зоны догорания связано, очевидно, с рассмотренным ранее отклонением химического состава карбида от стехиометрии.

Аналогичная картина структурообразования наблюдается при горении смеси Ti–2B: все дифракционные пики TiB₂ появляются одновременно, с равновесным соотношением интенсивностей. Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные позволя-

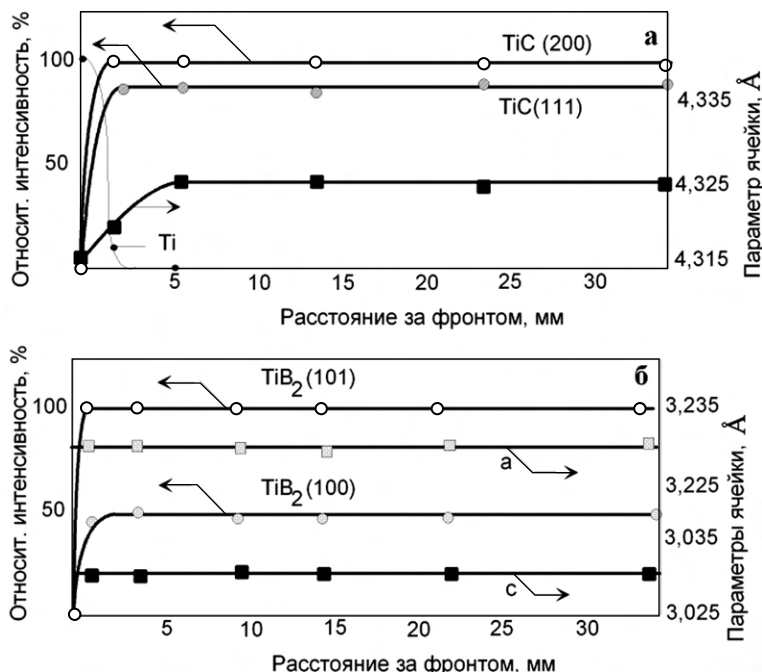


Рис. 2.28. Результаты послойного рентгенофазового анализа закаленных волн СВЧ Ti-C (а) и Ti-2В (б)

ют заключить, что тугоплавкие соединения типа карбидов и боридов переходных металлов образуются в волне горения с практически равновесной кристаллической структурой. Это связано, по-видимому, с тем, что они обладают, как правило, 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. Он дает возможность снимать дифрактограммы с небольшого участка поверхности образца непосредственно в процессе горения, с временным разрешением 0,1 с (время сканирования одной дифрактограммы). Последовательность из нескольких десятков дифрактограмм, полученных при сгорании образца, дает полную картину эволюции кристаллической структуры реа-

гентов и продуктов в процессе CBC. На рис. 2.29 представлена последовательность рентгенограмм, полученных при горении эквимольной смеси Ni–Al.

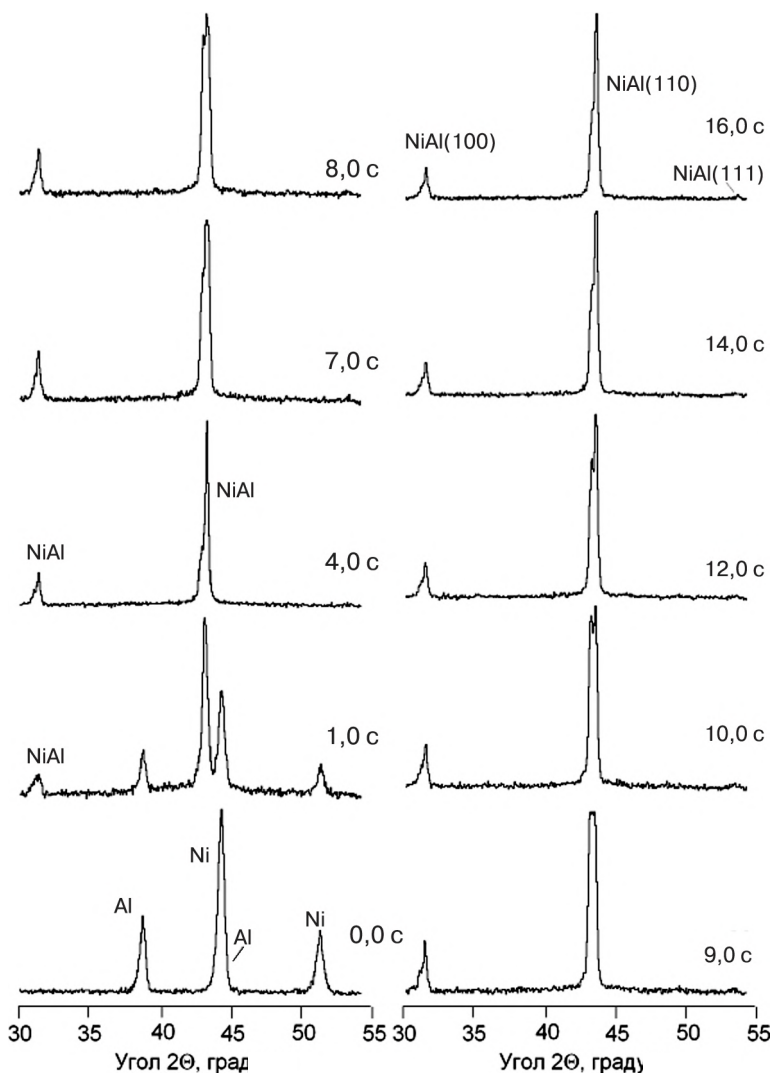


Рис. 2.29. Выборочная последовательность дифрактограмм, полученных методом динамического рентгенофазового анализа при горении смеси Ni–Al

Непосредственно после прохождения фронта горения на дифрактограмме появляются два новых пика, соответствующих межплоскостному расстоянию $\approx 2,08$ и $\approx 2,99$ Å ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм}$). Только на одной рентгенограмме ($\tau = 0$) эти пики наблюдаются одновременно с пиками Ni и Al, в следующую секунду ($\tau = 1$ с) пики исходных реагентов отсутствуют. Это свидетельствует о том, что время химической реакции не превышает 1 с. Когда же время сканирования было уменьшено до 0,1 с, оказалось, что и в этом случае пики исходных реагентов и продуктов сосуществуют лишь на одном «кадре», т.е. время реакции не более 0,1 с. Примерно через 5 с, т.е. в зоне остывания, начинается расщепление пиков. Для наиболее интенсивного пика вблизи 2 Å этот процесс в основном совпадает с трансформациями, которые были обнаружены ранее в экспериментах с использованием синхротронного излучения. Последовательность трансформации сводится к тому, что первоначально узкий пик расщепляется на два пика, после чего интенсивность правого (большие углы, меньшие расстояния d) пика увеличивается, а левого – уменьшается. Затем этот процесс повторяется, причем в течение некоторого времени наблюдается тройной пик. Важно подчеркнуть, что описанные трансформации, согласно нашим результатам, не сопровождаются появлением каких-либо неизвестных пиков на рентгенограммах (как предполагалось в более ранних работах). Однако было установлено, что пик вблизи $2,9 \text{ Å}$ расщепляется синхронно со 100%-ным пиком. Примерно на 10-й секунде становится заметен слабый пик вблизи $1,68 \text{ Å}$. Все три пика дрейфуют в сторону меньших межплоскостных расстояний по мере остывания образца, и после полного остывания (конечный продукт) занимают положения $2,86$, $2,03$ и $1,66 \text{ Å}$. Эти линии могут быть однозначно идентифицированы как линии NiAl (100), NiAl (110) и NiAl(111) соответственно.

На рис. 2.30 показана кинетика изменения межплоскостных расстояний d для двух наиболее интенсивных линий за фронтом горения. Время отсчитывается от момента прохождения фронта горения через область образца, в которой проводится измерение. Там же приведен температурный профиль волны горения, измеренный вольфраморениевой термопарой. На основании этого экспериментального профиля можно рассчитать параметр кристаллической ячейки NiAl при различной температуре и, следовательно, ожидаемые положения дифракционных линий. Видно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных положений дифракционных максимумов NiAl (100) и NiAl (110).

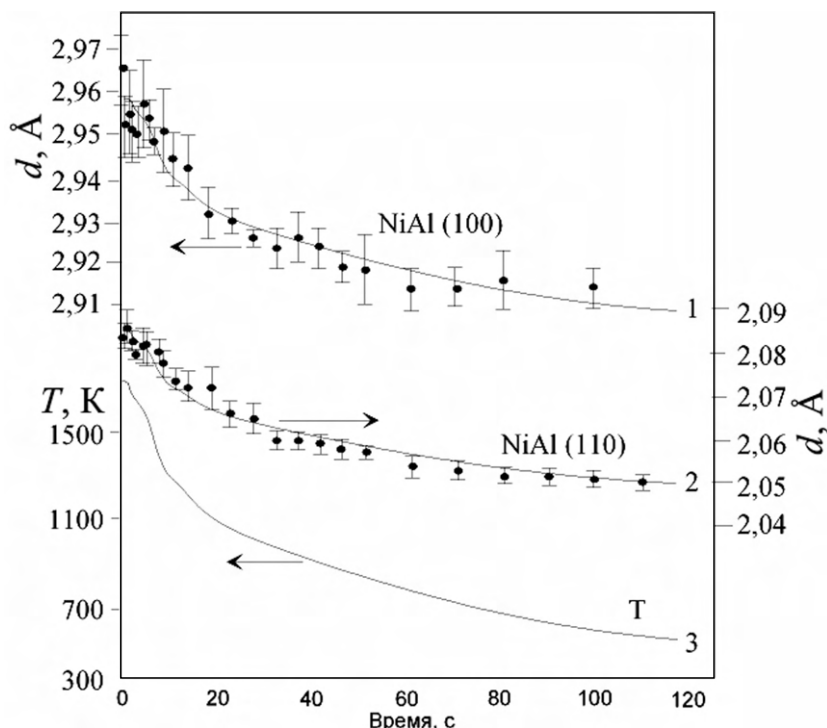


Рис. 2.30. Изменение температуры образца и межплоскостных расстояний за фронтом горения Ni–Al (по данным динамической рентгенографии): точки – экспериментальные данные; 1, 2 – расчетные положения линии NiAl (100) и линии NiAl (110) при текущей температуре образца; 3 – температура образца

Таким образом, результаты динамического рентгенофазового анализа позволяют констатировать, что химическое соединение NiAl образуется непосредственно в волне горения смеси Ni–Al. Следовательно, объяснение особенностям динамических рентгенограмм следует искать в структуре кристаллической решетки NiAl. К таким особенностям относятся: 1) смещение всех пиков в сторону больших межплоскостных расстояний относительно равновесного положения; 2) расщепление линий на два или на три пика, отстоящих друг от друга на 0,02...0,03 \AA . Как видно из рис. 2.30, смещение дифракционных пиков удовлетворительно объясняется термическим расширением NiAl. Более сложным представляется вопрос о расщеплении пиков. Причины такого перехода пока не установлены.

Подводя итоги, можно констатировать, что формирование фазового, химического состава, кристаллической структуры и микроструктуры продуктов являются сложными взаимосвязанными процессами. Исследование механизмов структурообразования для каждой конкретной системы требует привлечения комплекса экспериментальных методик, так как сопоставление результатов, полученных разными методами, позволяет воссоздать адекватную картину формирования структуры продуктов и материалов в процессах СВС.

Рекомендуемая литература к главам 1 и 2

Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / Под ред. А.Д. Коротаева. Томск, 1989. 210 с.

Левашов Е.А., Миловидов А.А., Богатов Ю.В. Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан–углерод // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27. № 1. С. 88–97.

Левашов Е.А., Петржик М.И., Тюрина М.Я. и др. Многослойные наноструктурные тепловыделяющие покрытия. Получение и аттестация механических и трибологических свойств // Metallurg. 2010. № 9. С. 66–74.

Математическая теория горения и взрыва / Я.В. Зельдович, Г.И. Баренблат, В.Б. Либрович, Г.М. Маквиладзе. М.: Наука, 1977.

Мержанов А.Г., Боровинская И.П. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 366–369.

Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.

Научные принципы получения материалов / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Юхвид, В.И. Ратников. М.: Наука, 1981.

Рогачёв А.С. Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках // Успехи химии. 2008. Т. 77(1). С. 22–38.

Рогачёв А.С., Мукасян А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 3. С. 3–30.

Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачёв, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. М.: БИНОМ, 1999. 176 с.

Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплоперенос в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 483 с.

ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ СВС

3.1. Технология как наука и принципы ее разработки

Технология – греческое слово, оно состоит из двух частей: technē – искусство, мастерство, умение и λόγος – учение. Дословно: наука мастерить, или более научно: совокупность методов обработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья, материала или полуфабриката, осуществляемых в процессе производства продукции.

По сути технология – это «рецепт» получения чего-либо или придания нового качества. Например, металлургические технологии получения металлов из руды в виде слитков или прессование, прокатка слитка какого-либо металла. Задача технологии как науки – выявление физико-химических, механических и других закономерностей в целях определения и использования на практике наиболее эффективных и экономичных производственных процессов.

Как правило, потребность в разработке технологии возникает тогда, когда есть потребитель продукции определенного вида и качества или когда надо определить свойства нового продукта в целях выявления возможного потребителя. Разработка технологии может начинаться от науки к производству или, наоборот, от конкретной практической задачи через научные исследования к лабораторному, опытному производству и затем к промышленному.

Технология неразрывно связана с производством. В настоящее время существуют три типа СВС-производств: опытное, опытно-промышленное и промышленное. *Опытное* производство тесно связано с наукой, лабораторными исследованиями, и большая часть его продукции производится вручную в единичном экземпляре. Целью этого производства является проверка новых технических решений или новых материалов в условиях самофинансирования. Примерами таких производств могут служить опытные участки НИТУ «МИСиС» и ИСМАН. *Опытно-промышленное* производство выпускает мелкосерийную однотипную продукцию и очень часто является заводским участком. Основная цель этого производства – апробация новой технологии, в том числе и с экономической точки зрения, включающей поиск постоянных заказчиков, снижение материальных издержек за счет механизации ручного труда. Такие производства в настоящее

время существуют в России, Армении, Казахстане, Японии, Китае, США и др. *Промышленное* производство является самостоятельным автоматизированным предприятием и нацелено на серийный выпуск продукции в больших объемах, оно должно быть экономически выгодным и отвечать современному техническому уровню. Промышленное производство лучше всего развито в Китае. Там находится более 30 заводов, которые выпускают стальные композитные трубы с керамическим покрытием для транспортирования абразивных материалов. В Испании совместно с ИСМАН построено предприятие по выпуску порошков нитридов кремния и бора, а также сульфата магния. Технологии СВС способны решать комплекс задач по получению:

- неорганических материалов заданного состава;
- материалов с заданной структурой;
- изделий определенной формы и размеров, в том числе с покрытиями;
- деталей и изделий определенной формы с требуемым уровнем свойств.

Путь к промышленному производству может быть длинным или коротким в зависимости от сложности решаемой задачи и мастерства исполнителей. В процессе разработки технологии необходимо решить задачи как минимум двух типов – техническую и экономическую. *Техническая* задача – это создание нового продукта с заданным уровнем свойств. Решение *экономической* задачи связано с созданием нового производства продукции, имеющей определенные спрос и цену на рынке. Поэтому разработка новой технологии является сложной научно-технической проблемой, требующей комплексного подхода с привлечением широкого круга специалистов. Суть разработки заключается в создании процесса в укрупненном варианте на основе лабораторных исследований.

Первичный анализ конкретной задачи должен ответить на следующие вопросы: возможно ли использовать для ее решения СВС и насколько это технически и экономически целесообразно? Для этого необходимо составить химико-технологическую схему процесса, провести термодинамические расчеты, подбор подходящих марок сырья, выбор и разработку основного и вспомогательного оборудования, оценку экономической эффективности и предусмотреть затраты на обеспечение техники безопасности производства.

Условно любую технологию, в том числе и СВС, можно представить в виде схемы, состоящей из трех блоков (рис. 3.1).

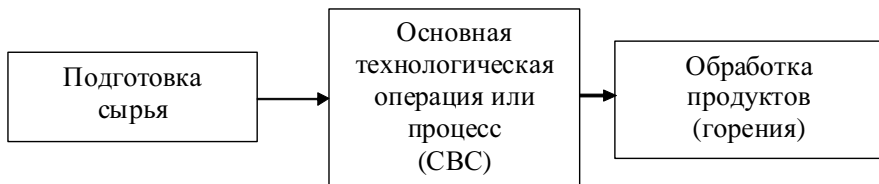


Рис. 3.1. Обобщенная технологическая схема

3.2. Шесть основных типов СВС-технологий

В настоящее время разработано более 100 технологических разновидностей СВС, объединенных, согласно классификации А.Г. Мержанова, в шесть технологических типов, краткая характеристика которых приведена ниже.

1) *технология СВС-порошков*. В результате горения шихтовых смесей или брикетов в реакторах образуются пористые продукты в виде спеков, форма которых не имеет значения. Затем спекы проходят механическую или химико-термическую обработку в целях измельчения и очистки от побочных продуктов, после чего классифицируются. Конструкция реакторов позволяет проводить СВС как на воздухе, так и в инертной атмосфере или в вакууме. По этой технологии получают порошки тугоплавких соединений, металлические, композиционные и т.п.;

2) *СВС-спекание*. Процесс осуществляют таким образом, чтобы образующийся спек продуктов горения сохранил форму и размеры шихтовой заготовки. В итоге продукт горения с пористостью 5...50 % представляет собой готовое спеченное изделие: пористое (фильтр, носитель катализаторов, заготовка для пропитки), огнеупорное (плиты и кирпичи) или плотное керамическое (металлопроводы, лопатки турбин). СВС-спекание проводят в термовакuumных камерах, на открытом воздухе и в специальных СВС-газостатах;

3) *силовое СВС-компактирование*. Идея этой технологии заключается в приложении давления к еще не остывшим продуктам горения, что позволяет получать практически беспористые изделия требуемой формы. Виды технологии различаются оборудованием и, соответственно, способами уплотнения продуктов: прессование, прокатка, экструзия, детонация. По этой технологии получают изделия из твердых сплавов (режущие пластины, фильеры, валки, электроды, мишени для осаждения покрытий);

4) *СВС-металлургия*. Продуктом горения в данном случае является расплав целевого продукта. Для этого подбирается шихта, в которой СВС-реакция протекает с большим тепловыделением, что позволяет использовать металлургические литейные технологии: литье слитков из тугоплавких соединений, наплавку, центробежное литье труб и других изделий из оксидных и композиционных материалов. Разновидности СВС-металлургии также определяются способом получения конечного продукта;

5) *СВС-сварка*. Процесс СВС осуществляется в зазоре между свариваемыми деталями и является источником энергии для сварки. Продукты горения служат сварочным материалом. Для обеспечения качественного сварного шва и, следовательно, прочного соединения деталей часто используют дополнительную энергию, для чего пропускают электрический ток через прижимное устройство и свариваемые детали. В этом случае технология называется СВС-электросваркой. Эта технология позволяет сваривать такие материалы, как твердый сплав, молибден со сталью;

6) *технология газотранспортных СВС-покрытий*. Используется для нанесения тонких (5...150 мкм) покрытий на малогабаритные детали типа втулок, фильер и т.п. Обработываемые детали размещаются в реакционной шихте, в которую вводится газотранспортный агент. По мере прохождения волны горения по шихте реализуется газотранспортный процесс и детали покрываются тонким слоем конечного продукта. Как правило, это карбиды и бориды переходных металлов – титана и хрома.

Во многом СВС-технологии опираются на методы порошковой металлургии, но благодаря преимуществам СВС получение многих материалов и изделий более выгодно экономически. К преимуществам СВС-технологий следует отнести:

- низкие затраты электроэнергии;
- простоту технологического оборудования, высокую производительность;
- способность сохранять экологическую чистоту;
- уменьшение числа технологических операций по сравнению с традиционными технологиями;
- возможность создания гибких производств, легко переходящих от получения одних материалов к получению других на одном и том же оборудовании и поддающихся механизации и автоматизации;
- возможность замены сырьевых материалов на более дешевые при производстве одних и тех же продуктов;

– высокие технические и экономические показатели по ряду ценных материалов и изделий для современной техники.

Сейчас с помощью СВС синтезировано более 1000 различных неорганических соединений, материалов и изделий. Опыт применения СВС-технологий показывает, что разнообразие приемов и широкий спектр параметров позволяют получать практически любые известные в настоящее время ценные тугоплавкие, жаростойкие, твердые, износостойкие порошки, материалы и изделия, а также композиционные материалы и изделия.

Как было сказано выше, наиболее эффективно преимущества СВС можно реализовать в технологиях тугоплавких материалов и изделий, получение которых связано с большим расходом энергии и многостадийными процессами. Поэтому основными классами неорганических соединений, получаемых методом СВС, являются бориды, карбиды, нитриды, силициды, фосфиды, гидриды, оксиды (сложные), халькогениды, а также интерметаллиды.

Первоначально СВС возник как метод синтеза тугоплавких соединений: боридов, карбидов, силицидов и нитридов. Синтез большинства этих соединений характеризуется высокой экзотермичностью, а получаемые соединения – высокой термической стабильностью. Затем методом СВС стали получать соединения с более низкими показателями экзотермичности и термической стабильности: халькогениды, фосфиды, гидриды и т.д. СВС стал полноправно считаться методом синтеза неорганических соединений. Потом в реакционных смесях взамен элементов стали использовать химические соединения, состав продуктов горения усложнился, были синтезированы сложные оксиды. От синтеза отдельных химических соединений перешли к получению материалов с одно- и многофазным составом с заданной структурой, пористостью, плотностью и распределением фаз по размерам и в объеме материала. Затем перешли к использованию СВС для прямого синтеза материалов и изделий определенной формы и размеров. Благодаря успехам в этом направлении понятие СВС расширили до метода получения неорганических материалов и изделий в режиме горения.

3.3. Принципы управления структурой и свойствами СВС-продуктов

В большинстве случаев к свойствам конечного продукта предъявляют достаточно жесткие требования. Чтобы обеспечить получение

продукции, удовлетворяющей этим требованиям, необходимо уметь управлять технологическим процессом, регулировать его. Другими словами, выбором определенных условий синтеза необходимо обеспечить требуемое качество продукта. Для этого в СВС-технологиях используются два подхода: макрокинетический и термодинамический.

Макрокинетический подход опирается на детальное рассмотрение механизма процесса с учетом кинетических, диффузионных, тепловых и гидродинамических факторов и позволяет определить возможность протекания процессов в данных условиях.

Термодинамический подход позволяет при заданных начальных условиях (соотношение компонентов в исходной смеси, начальная температура, давление или объем) рассчитать адиабатическую температуру горения, равновесный состав продуктов, исходя из которого можно найти оптимальные условия процесса. Однако для осуществления СВС в оптимальном режиме результаты термодинамических расчетов необходимо дополнить экспериментальными данными о влиянии технологических параметров на состав, структуру и свойства конечного продукта.

К технологическим параметрам, как правило, относят: характеристики исходного сырья (состав, примеси, фазовый состав, размер и морфология частиц порошков, гранулометрический состав, плотность шихтового брикета, геометрические размеры исходных заготовок), параметры и условия, при которых протекает процесс горения (температура и скорость горения, атмосфера и давление, объем реактора) и ряд технологических факторов, присущих конкретному виду технологии. На основании накопленных знаний можно разработать методологию управления качеством получаемой продукции.

Известные в настоящее время приемы (процессы) регулирования А.Г. Мержанов разделил на две группы: простейшие (тривиальные) и специальные.

Простейшие приемы – это изменение параметров, влияющих на СВС. В основном к ним относятся характеристики исходного сырья или заготовок. Они позволяют в определенных пределах регулировать скорость, температуру, глубину превращения при горении и, следовательно, состав и структуру продуктов горения.

Среди *специальных* приемов (их много) наиболее распространенными являются:

– разбавление шихты инертным (в том числе конечным) продуктом в целях снижения температуры горения, уменьшения размеров зерен и регулирования фазового состава продукта;

– дополнительный нагрев шихты для повышения температуры горения, увеличения глубины превращения и регулирования структуры и состава материала;

– введение в шихту функциональных добавок в целях регулирования маршрута реакций и структуры материала (это наиболее распространенный и тонкий подход, содержащий множество ноу-хау);

– механическое активирование исходных реагентов и смесей;

– применение внешних физических воздействий (силовых ультразвуковых, электромагнитных полей) на стадиях распространения волны горения и структурирования продуктов синтеза при остывании для повышения структурной и химической однородности, уменьшения размеров зерен образующихся фаз, увеличения глубины превращения, снижения остаточной пористости продукта и, как следствие, улучшения функциональных свойств конечных продуктов.

На рис. 3.2 приведен пример управления структурой СВС-материалов.

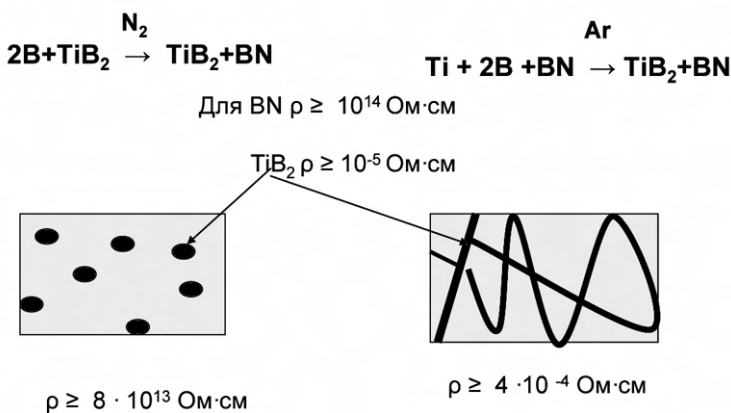


Рис. 3.2. Пример управления свойствами СВС-материалов

В зависимости от состава исходной смеси и атмосферы, в которой протекают СВС-реакции, можно сформировать принципиально различную структуру материалов с одинаковым фазовым составом $\text{TiB}_2 + \text{BN}$. Однако материал, в котором зерна TiB_2 расположены изолированно, является диэлектриком, так как его электросопротивле-

ние определяется свойствами матрицы VN. В том случае, когда между кристаллами TiB_2 образуется хороший контакт – структура каркасного типа, материал имеет хорошую электропроводность на уровне TiB_2 . Как известно, электропроводность TiB_2 соответствует проводимости чистых металлов, таких как железо.

Среди специальных приемов особо следует выделить предварительное механическое активирование исходной реакционной шихты.

3.4. СВС механически активированных смесей

Механохимический синтез в условиях интенсивного механического активирования реакционной смеси широко применяют для получения различных соединений и материалов, в том числе с использованием метода СВС.

Механохимия – это область химии, изучающая химические и физико-химические изменения веществ во всех агрегатных состояниях под влиянием механической энергии. Это термин был введен В. Оствальдом в начале прошлого столетия по аналогии с названиями других направлений химии, таких как термо-, электро-, фото- и радиационная химия. Название этих направлений соответствует виду энергии, который используется для осуществления химических реакций. Однако с механохимией человечество знакомо давно. Еще в доисторические времена люди использовали трение и удар для получения огня. Позже кремневые запалы широко применяли для поджигания в различных видах огнестрельного оружия. Также давно известно, что коррозия металлов, растворение деформированных веществ ускоряются особенно резко в условиях трения.

В настоящее время известно множество атомных, микро- и макрокопических процессов, которые происходят под воздействием механических напряжений при взаимодействии твердых веществ. Однако физико-химические процессы, происходящие при механическом воздействии, столь многочисленны, что количество механизмов, по которым инициируются химические реакции, неизвестно до сих пор. Основным подходом при изучении возможности применения механической обработки для инициирования реакций должно быть всестороннее рассмотрение характера диссипации энергии в обрабатываемых материалах.

В механохимии выделяют три основных направления – это механохимический синтез, механическое легирование и механическое активирование. Отличие направлений друг от друга заключается в

поставленной цели, для которой используют механическую обработку. Например, *механохимический синтез* применяют для получения определенных химических соединений, например интерметаллидов, сульфидов, карбидов, боридов, силицидов, нитридов. *Механическое легирование* используют для создания механокомпозитов или порошковых сплавов материалов, которые трудно получить традиционными способами. Механическое легирование было успешно применено для обеспечения эффективного распределения Al_2O_3 в алюминии, превосходящего по однородности распределение в композитах типа САП.

Целью *механического активирования* (МА) является создание запаса энергии, который затем реализуется в каком-либо процессе, например СВС. Преимущества МА в технологиях СВС связаны с быстротой протекания реакций, препятствующих аннигиляции накопленной шихтой энергии. Основная идея МА СВС заключается в повышении реакционной способности шихты.

Применительно к технологиям СВС под механическим активированием понимают начальную стадию обработки исходных порошковых реагентов и их смесей. На этой стадии протекают процессы структурной и субструктурной трансформации реагентов и шихты в целом, происходит накопление энергии. При этом важнейшей технологической задачей является поиск оптимального докритического запаса внутренней энергии системы, выше которого начинается самопроизвольная механохимическая реакция непосредственно в барабане, в том числе в режиме горения.

На рис. 3.3 приведен общий вид зависимости глубины превращения в процессе механохимического синтеза от времени обработки реакционной смеси. При этом точке K соответствует некоторое критическое время МА, при превышении которого химическая реакция протекает непосредственно в барабанах мельницы и приводит к синтезу продуктов реакции, т.е. в этом случае идет механохимический синтез. Взаимодействие компонентов под действием механических сил приводит к уменьшению накопленной энергии, и в большинстве случаев дальнейшее использование такой шихты в процессах СВС невозможно.

Характер кривых и эффективность МА в процессе СВС определяются, прежде всего, количеством переданной шихте энергии, которое зависит от типа и мощности используемого оборудования, состава и свойств активируемых материалов.

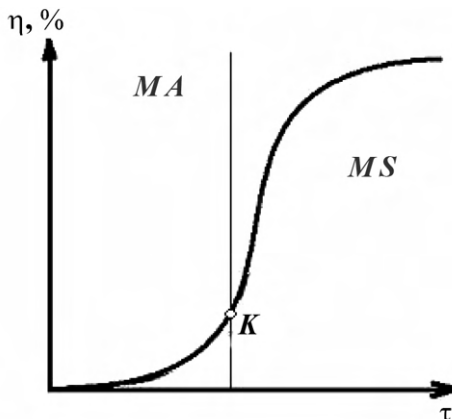


Рис. 3.3. Изменение глубины превращения η от продолжительности τ механической обработки:

MA – механическое активирование; MS – механохимический синтез;
 K – оптимальный запас механической энергии

Исследования показывают, что при правильном выборе технологического оборудования (планетарные, вибрационные, торсионные мельницы) изменения, происходящие с шихтой при МА, являются существенными, несмотря на то что до 90 % подведенной механической энергии превращается в тепловую. Эти изменения заключаются в более равномерном распределении компонентов шихты, что важно в случае многокомпонентных смесей, измельчении частиц реагентов и формировании большей реакционной поверхности смеси, увеличении плотности дефектов структуры металлических и неметаллических реагентов. Возможность материалов запасать энергию МА определяется их природой и способностью к пластической деформации. Как правило, различают три основные группы реакционных смесей: пластичный–пластичный, хрупкий–пластичный, хрупкий–хрупкий.

Механизм формирования слоистых композитов в системе, включающей два различных пластичных компонента следующий. При первичном соударении мелющих тел с частицей металла она расплющивается, т.е. увеличивается отношение площади поверхности частицы к ее объему. При этом, естественно, разрываются поверхностные пленки адсорбированных загрязнений, расплющенные частицы контактируют друг с другом атомно-чистыми плоскостями, в результате образуется слоистый композит, толщина слоев которого при дальнейшей обработке уменьшается. По мнению Бенджамина, это

идеальная комбинация материалов для механического легирования, поскольку в результате повторяющихся процессов разрушения и холодной сварки имеет место реальное легирование.

В процессе механической обработки реакционной смеси хрупкий–пластичный компоненты на начальной стадии измельчения частицы пластичного металлического порошка деформируются в результате соударений шар–порошок–шар, в то время как хрупкие фазы дробятся. Типичным примером такой системы является измельчение чистого металла в присутствии интерметаллида, например циркония Zr (пластичный) и NiZr_2 (хрупкий). Другой пример – смесь металла с оксидом.

Система хрупкий–хрупкий кажется непригодной для выполнения механического сплавления или активирования в силу того, что отсутствие пластичного компонента препятствует «свариванию» и накоплению энергии. Как известно, механическая энергия запасается вследствие пластической деформации кристаллической решетки материалов, а в хрупких материалах сколько-нибудь значительная деформация приводит к развитию трещин, т.е. таким образом происходит диссипация энергии. Однако сообщалось о легировании в таких системах, как Si–Ge, Mn–Bi. Измельчение смесей хрупких интерметаллидов также приводило к образованию аморфных фаз. Фактически хрупкие компоненты фрагментируются в процессе измельчения, и размеры их частиц непрерывно уменьшаются. Однако при очень малых размерах частицы проявляют пластичный характер, и дальнейшее уменьшение размеров невозможно – наступает так называемый предел измельчения.

В процессе измельчения системы хрупкий–хрупкий часто наблюдается, что более твердый компонент фрагментируется и внедряется в более мягкий. Например, в случае смеси Si–Ge после измельчения в течение 12 ч более твердые частицы кремния внедряются в более мягкую германиевую матрицу. Установлено, что дальнейший размол приводит к превращениям в кристаллической и аморфной фазах. Считается, что в случае хрупких материалов увеличение температуры поверхности порошка играет основную роль, так как для протекания легирования требуется термическая активация.

Какова бы ни была природа компонентов смеси, механоактивация приводит к уменьшению размера кристаллитов и накоплению дефектов в порошковых частицах, которые вводят дополнительную энергию в реакционную систему в форме межфазной (граничной) энергии и энергии деформации. Это обуславливает снижение активаци-

онных барьеров для химических реакций. Следует отметить, что при механической обработке твердых тел работа преимущественно затрачивается не столько на образование новой поверхности или структурных дефектов, сколько на создание богатых энергией активных возбужденных короткоживущих состояний. Механические силы совершают работу и деформируют межатомные связи, далее упругая энергия деформированных связей превращается в энергию разорванных связей, кинетическую энергию атомов и (или) энергию электронного возбуждения. Сначала, как правило, возникают состояния с высоким уровнем избыточной энергии и малыми временами жизни. Эти состояния неустойчивы, и избыточная энергия поверхностных несоординированных атомов сбрасывается в актах перегруппировки и замыкания связей. Возрастание дефектности наряду со снижением энергии активации химического взаимодействия приводит к увеличению вероятности образования центров кристаллизации. Последний фактор в значительной мере зависит от количества дислокаций, протяженности границ зерен, субзерен и удельной поверхности частиц, в области которых концентрируются все дефекты кристаллического строения. Благодаря избыточному свободному объему в зонах линейных и поверхностных дефектов последние являются потенциальными центрами образования зародышей новой фазы.

В итоге перечисленные структурные трансформации приводят к росту реакционной способности шихты. Очень важен вопрос, какой из этих параметров МА является ответственным за рост реакционной способности. Для этого необходимо экспериментально определить созданные в результате МА площадь реакционной поверхности и количество структурных дефектов в частицах порошков и провести их количественную оценку в зависимости от режимов МА.

Существует достаточно много методов определения площади поверхности – как удельной, так и реакционной. Сложнее обнаружить и определить количество образовавшихся дефектов.

Влияние дефектов структуры. Оценить количество запасенной энергии при разрушении твердых тел в процессе МА можно расчетным путем, выразив ее через изменение свободной энергии системы при образовании новой поверхности:

$$\Delta G' = \Delta f \cdot \sigma, \quad (3.1)$$

где $\Delta G'$ – изменение энергии при образовании новой поверхности; Δf – изменение площади поверхности в результате механического воздействия; σ – поверхностное натяжение.

При постоянном давлении изменение свободной энергии выражается уравнением

$$\partial G'/\partial T = -\Delta S, \quad (3.2)$$

где T – абсолютная температура; ΔS – изменение энтропии.

Для случая активированной смеси изменение свободной энергии можно представить в виде

$$\Delta G_M = \Delta H_M + T \cdot \Delta f (\partial \sigma / \partial T), \quad (3.3)$$

где ΔH_M – изменение энтальпии образования продуктов синтеза из смеси, подвергнутой механическому воздействию.

Учитывая тот факт, что Δf не зависит от температуры, а $\partial \sigma / \partial T < 0$, рост Δf способствует повышению изменения энергии ΔG_M .

Следует отметить, что ΔH_M больше ΔH^0 (где ΔH^0 – изменение энтальпии образования продуктов синтеза из смеси без МА) на некоторую величину Q_M .

Таким образом, общую энергию системы с учетом запасенной энергии при разрушении (измельчении) и деформировании частиц реагентов можно представить следующим образом:

$$\Delta G_M = \Delta H^0 + Q_M + T \cdot \Delta f (\partial \sigma / \partial T). \quad (3.4)$$

Косвенно вклад дефектов, образовавшихся при МА, в реакционную способность можно оценить, взяв две смеси заданного состава с одинаковой удельной поверхностью, одна из которых прошла МА. После этого экспериментально определяют количество теплоты, выделившейся в ходе СВС-реакции, а также состав продуктов синтеза.

В качестве примера можно привести результаты экспериментов в системе Ti–Si. На рис. 3.4 приведена зависимость теплового эффекта Q СВС-реакции от содержания кремния в шихте. Видно, что тепловыделение в смесях с содержанием 18 и 26 % Si, не подвергавшихся МА, ниже на 0,2...0,3 кДж/г в сравнении со смесями после МА. В ряде случаев при содержании кремния 10 и 35 % в неактивированной шихте при $t_0 = 38^\circ\text{C}$ синтез не реализуется. Поскольку смеси имели близкие значения удельной поверхности и гранулометрического состава, можно считать, что различие в значениях Q обусловлено увеличением внутренней энергии системы за счет образования дефектов и зародышей новых фаз (Ti_5Si_3 , TiSi_2 , Ti_3Si). Таким образом, вклад МА в общее тепловыделение системы оказывается значительным и

объясняет эффективность использования МА, особенно для слабоэкзотермических реакционных смесей.

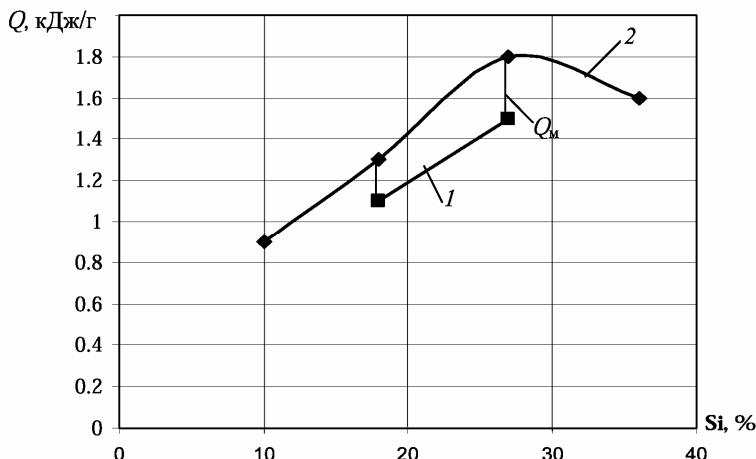


Рис. 3.4. Оценка количества запасенной механической энергии Q_m на примере смеси Ti-Si:
1 – без МА; 2 – после МА

Физический смысл величины Q_m состоит в том, что при МА в результате деформации частиц возрастает концентрация объемных и поверхностных дефектов, повышается внутренняя энергия системы, приводящая к увеличению реакционной способности смесей, возрастанию тепловыделения и его скорости.

Оценить количество запасенной механической энергии также можно, определив методом рентгеноструктурного анализа изменение размера областей когерентного рассеивания (ОКР) и степени микродеформации кристаллической решетки материалов. Для большинства изученных систем размер ОКР уменьшается с увеличением нагрузки. Так, режим 2 для смеси Mo–10 % В является более нагруженным по сравнению с режимом 1, и, соответственно, размер ОКР при том же времени МА составляет 20 и 30 нм (табл. 3.1 и рис. 3.5). В рамках одного режима и состава шихты по мере роста продолжительности МА размер ОКР уменьшается. Интересно отметить, что для пластичных компонентов (Ni–Al, Ti–Ni, Ti–Al и др.) размер ОКР и удельная поверхность уменьшаются при увеличении продолжительности МА (см. рис. 3.5).

Изменение размера ОКР D и степени микродеформации ε молибдена в смеси Мо–10 % В

Время МА, мин	Режим 1		Режим 2	
	D , нм	ε , %	D , нм	ε , %
5	60 ± 12	$0,15 \pm 0,01$	40 ± 9	$0,17 \pm 0,01$
8	36 ± 7	$0,200,02$	24 ± 4	$0,20 \pm 0,02$
10	30 ± 5	$0,22 \pm 0,02$	20 ± 3	$0,22 \pm 0,02$
12	25 ± 4	$0,25 \pm 0,02$	18 ± 2	$0,30 \pm 0,03$
15	21 ± 3	$0,30 \pm 0,03$	17 ± 2	$0,53 \pm 0,05$

П р и м е ч а н и я : 1. Размер ОКР молибдена в исходной шихте – (300 ± 20) нм, степень микродеформации – $(0,05 \pm 0,01)$ %.

2. Режим 1 соответствует соотношению масс шаров и материала 10:1, режим 2 – 20:1.

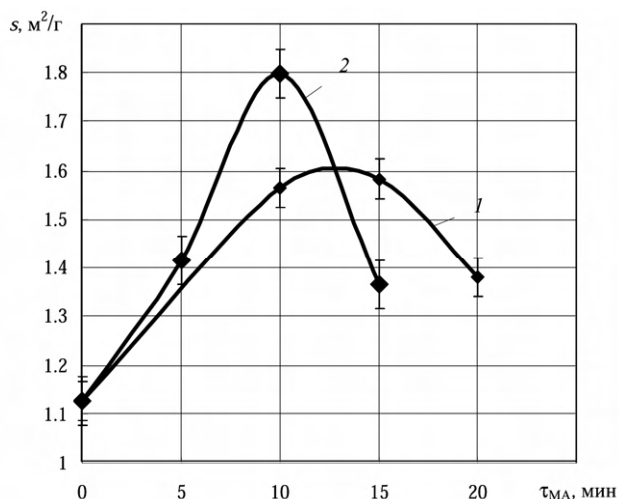


Рис. 3.5. Зависимость удельной поверхности s смеси Мо–10 % В от времени $\tau_{МА}$ и режимов МА: 1, 2 – соотношение масс шаров и материала 10:1 и 20:1

Изменение размера ОКР D и степени микродеформации ε в смеси Ni–31,4 % Al

Время МА, мин.	D , нм		ε , %	
	Al	Ni	Al	Ni
0	130 ± 5	150 ± 5	$0,10 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$
3	85 ± 7	115 ± 10	$0,14 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$
5	43 ± 5	43 ± 7	$0,24 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$
10	33 ± 5	30 ± 7	$0,32 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,02$

Зависимость степени микродеформации от продолжительности МА не так однозначна и определяется упругими характеристиками компонентов смеси. Так, в системе никель–алюминий накопление микродеформаций происходит в основном в алюминии (табл. 3.2). Степень микродеформации алюминия увеличивается в 3 раза в сравнении с исходным порошком, а никеля – лишь на 30 %. Несмотря на то что структура частиц обоих металлов меняется коренным образом, происходят значительное уменьшение размеров частиц и объединение их в слоистые агломераты. Степень микродеформации может изменяться из-за частичного отжига в локальных участках в результате ударного контакта смеси с шаром, где развиваются температуры от 800 до 1000 К. Другими словами, процесс образования дефектов при МА аналогичен динамической рекристаллизации: механическая энергия ударяющих шаров как расходуется на создание дефектов за счет пластической деформации, так и частично переходит в тепловую. Последнее способствует отжигу дефектов.

Влияние удельной поверхности. Основная работа МА затрачивается на создание новой реакционной поверхности между компонентами смеси. На этот процесс расходуется до 90 % усвоенной материалом энергии, при этом ее рост не обязательно сопровождается увеличением удельной поверхности. Одновременное увеличение удельной и контактной поверхности наблюдается в системах из хрупких реагентов или в случае, когда хотя бы один из них (сажа, аморфный бор и др.) находится в высокодисперсном состоянии (доля его удельной поверхности является определяющей), как для смесей Ti–C, Ti–B, Mo–B.

Зависимость удельной поверхности от времени и режимов МА имеет экстремальный характер (см. рис. 3.5). При $\tau_{\text{МА}} > 10$ мин для режима 2 и при $\tau_{\text{МА}} > 15$ мин для режима 1 происходит уменьшение удельной поверхности. В процессе активирования шихты первоначальный размер частиц уменьшается до критического размера, соответствующего наибольшему значению удельной поверхности. Далее происходит агломерация частиц, что видно из анализа структуры порошков (рис. 3.6). Процессы агломерации частиц порошка, как правило, инициируются частичным взаимодействием смесей в барабанах мельницы при времени активирования, превышающем оптимальное значение.

Из рис. 3.6 четко видно, что с измельчением частиц молибдена возрастает площадь контакта между частицами. После МА высоко-

дисперсный бор полностью покрывает поверхность частиц молибдена, что приводит к увеличению реакционной поверхности.

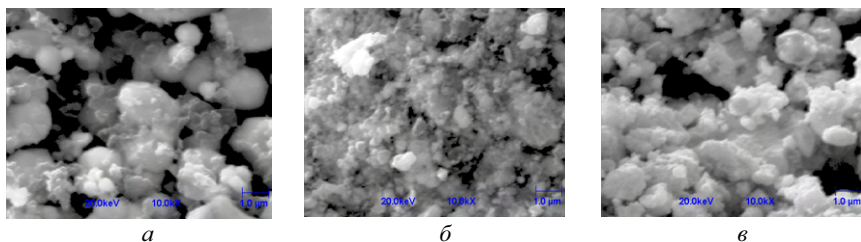


Рис. 3.6. Структура смеси Мо–10 % В:
а – без МА; *б* – после 10 мин МА (режим 2);
в – после 15 мин МА (режим 1)

Экспериментально установлено, что скорость горения механически активированной смеси Мо–10 % В заметно выше, чем исходной. Неожиданным эффектом является наличие перегиба на зависимости U_T от начальной температуры T_0 (рис. 3.7), свидетельствующее о смене механизма массопереноса реагентов и процесса горения в целом.

После МА кривая состоит из двух участков: на первом участке (при $T_0 < 570$ К) энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составляет $E_2' \approx (191 \pm 6)$ кДж/моль, на втором – $E_2'' \approx (780 \pm 90)$ кДж/моль. Следует отметить, что полученное значение E_2' меньше, чем для исходной шихты (без МА), для которой $E_1 \approx (229 \pm 14)$ кДж/моль. Разность $\Delta E = E_1 - E_2'$ составляет 30 кДж/моль.

Рост скорости горения на втором участке можно объяснить, с одной стороны, значительным увеличением удельной поверхности (см. рис. 3.5) в результате сильного измельчения частиц молибдена под воздействием размольных тел, а с другой – повышением концентрации связанного и адсорбированного кислорода на частицах молибдена. Массоперенос через газовую фазу вносит вклад в увеличение скорости горения по известному механизму благодаря присутствию в шихте некоторого количества MoO_3 . Это приводит к усилению роли экзотермической реакции $3\text{V}_{(\text{ТВ})} + \text{MoO}_{3(\text{Г})} \rightarrow \text{MoV}_{(\text{ТВ})} + \text{V}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$, протекающей одновременно с основной химической реакцией взаимодействия молибдена с бором.

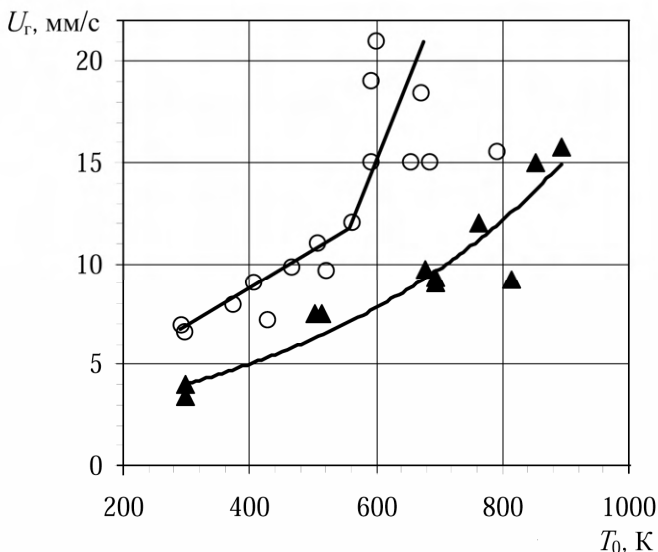


Рис. 3.7. Зависимость скорости горения U_r от начальной температуры T_0 смеси Mo–10 % В

Для систем, состоящих из пластичных компонентов (например, Ni–Al, Ti–Ni и др.), удельная поверхность в процессе МА, как правило, уменьшается вследствие агломерации частиц (рис. 3.8 и 3.9). При МА происходит деформационное течение компонентов с образованием многослойных агломератов. Более пластичный материал служит цементирующим слоем, обволакивающим и скрепляющим более твердые частицы. В результате образуются крупные агломераты размером до 700 мкм. Казалось бы, следовало ожидать, что реакционная поверхность в такой смеси также должна уменьшаться, а СВС-реакция должна быть затруднена. Однако исследования показали, что внутренняя структура агломерированных частиц состоит из множества слоев (рис. 3.9, б) толщиной несколько микрометров, а горение протекает с более высокой скоростью и носит ступенчатый квазистационарный на микроуровне характер (рис. 3.10): быстрое продвижение фронта горения по многослойному агломерату, затем остановка, прогрев следующего агломерата, дальнейшее движение фронта и т.д. Горизонтальные участки, во время которых фронт неподвижен, соответствуют прогреву агломерата. Вертикальные участки соответствуют скачкообразному горению. Длина такого скачка фронта Δx_i близка к размеру агломерата.

$s, \text{ м}^2/\text{г}$

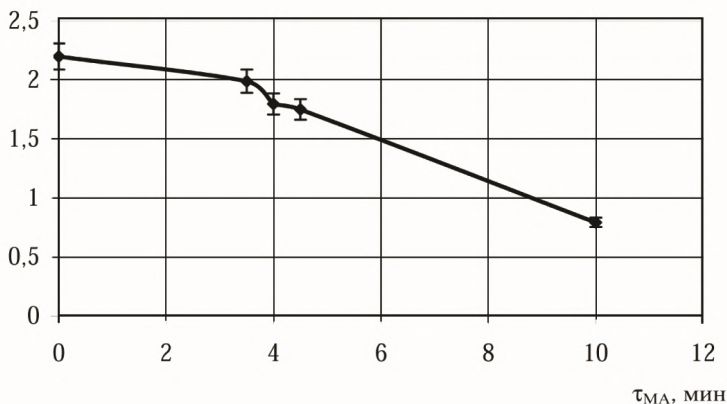


Рис. 3.8. Зависимость удельной поверхности s смеси Ni – 31,4 % Al от времени МА $\tau_{\text{МА}}$

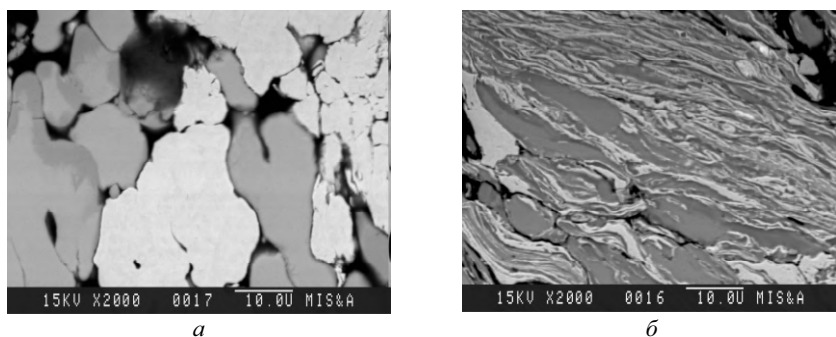


Рис. 3.9. Структура смеси Ni–31,4 % Al:
а – без МА; б – после 3 мин МА

Результаты исследований показали, что происходящие в процессе МА измельчение порошков, формирование агломерированной структуры частиц и увеличение площади контакта между частицами существенно влияют на скорость и характер распространения волны горения и тем самым на состав и свойства конечных продуктов.

Наиболее корректными критериями оценки эффективности использования МА в процессах СВС являются количество выделяющегося теплоты и изменение энергии активации реакции образования целевого продукта.

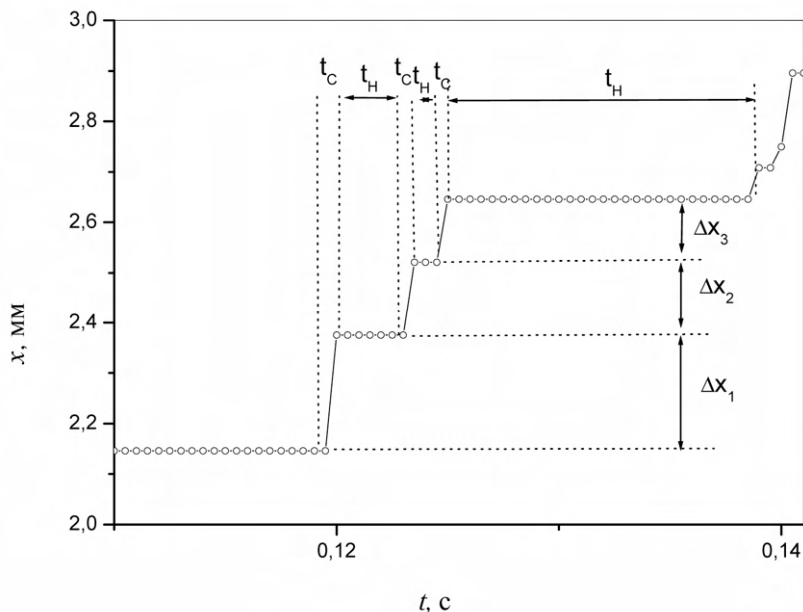


Рис. 3.10. Увеличенный фрагмент типичной для активированной шихты Ni–31,4 % Al зависимости координаты фронта x от времени t с обозначением измеряемых локальных параметров процесса

При допущении протекания процесса горения по механизму реакционной диффузии через слой образовавшегося продукта изменение энергии активации процесса горения можно выразить следующим образом:

$$\Delta E = RT \ln(\Phi_2/\Phi_1), \quad (3.5)$$

где ΔE – изменение энергии активации; R – газовая постоянная; T – адиабатическая температура горения; Φ_1 – функция скорости тепловыделения неактивированной шихты; Φ_2 – функция скорости тепловыделения шихты, механически активированной в оптимальных условиях.

Эта методика с использованием быстродействующей калориметрии была апробирована для расчета изменения энергии активации процесса горения в системах Mo–B, Cr–B, Ti–C, Ti–B и др. Так, снижение энергии активации процесса горения шихты Mo–10 % B, предварительно активированной в оптимальных условиях, составляет (24 ± 5) кДж/моль. Механическое активирование твердофазных

реагентов значительно увеличивает тепловыделение в реакции горения и повышает скорость тепловыделения (Φ), которая возрастает более чем в 3 раза в сравнении с шихтой без МА.

Скорость тепловыделения можно определить по термограммам калориметрического анализа. На рис. 3.11 приведены две кривые тепловыделения, снятые на быстродействующем калориметре сжигания марки БКС-4. Первый пик отвечает охлаждению реакционной камеры, предварительно нагретой в термостате до постоянной температуры 38 °С, второй – тепловыделению в результате горения смеси молибдена с бором. Скорость тепловыделения рассчитывалась из термограмм как тангенс угла ($\text{tg}\alpha$) между касательной ко второму пику и осью времени.

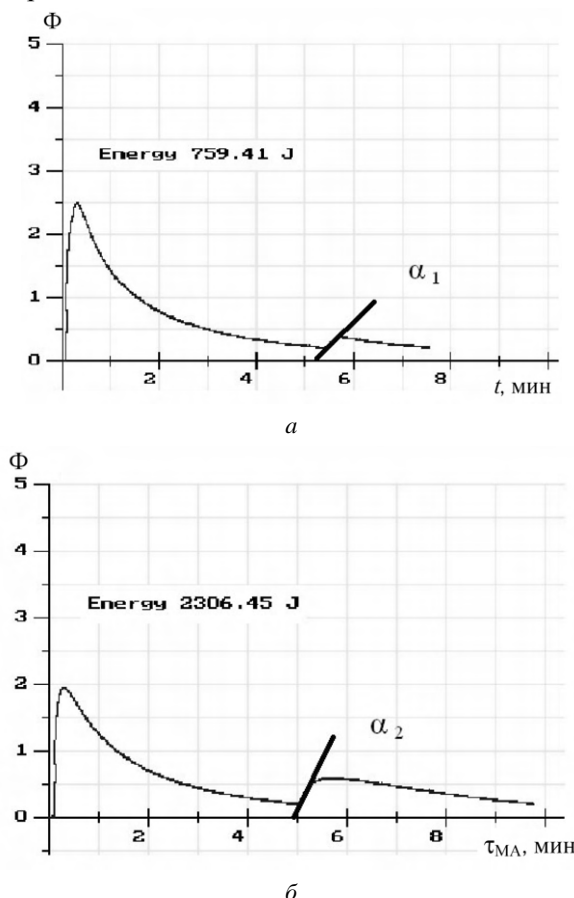


Рис. 3.11. Термограммы активированной (а) и неактивированной (б) шихты

Сравнение данных, полученных по уравнению (3.5) и по классической методике из уравнения Аррениуса

$$K(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.6)$$

показало, что изменение энергии активации шихты Мо–10 % В на первом участке по уравнению (3.6) составляет (30 ± 5) кДж/моль и хорошо согласуется с величиной, рассчитанной по уравнению (3.5), – (24 ± 5) кДж/моль. Аналогичные результаты были получены и для систем Cr–В, Ti–С, Ti–В. Однако методика оценки вклада МА в энергию активации СВС-реакции по изменению скорости тепловыделения более проста и дает сопоставимые результаты с известными способами расчета.

Рекомендуемая литература к главе 3

Аввакумов В.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.

Егорычев К.Н., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Перспективы применения механического активирования низкоэкзотермических материалов для синтеза композиционных материалов СВС // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1996. № 6. С. 49–52.

Егорычев К.Н., Курбаткина В.В., Нестерова Е.Ю. Влияние механического активирования на взаимодействие в системе Мо–Si // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1996. № 1, С. 71–74.

Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Рогачёв А.С. и др. Получение композиционного материала МоВ способом силового СВС-компактирования из предварительно активированной шихты Мо–10 % В // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 197–204.

Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2000. № 6. С. 61–67.

Ляхов Н.З., Талако Е.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008. 168 с.

Рогачёв А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В. и др. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных

смесей. Ч. 1. Высокоскоростная микровидеосъемка состава Ni+Al // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 4. С. 61–70.

Хайнике Г. Трибохимия: Пер. с англ. М.: Мир, 1987.

Bernard F., Souha H., Gaffet E., et al. MASHS Process Applied to the Cu₃Si Formation. Kinetic Study of the Reaction between Cu₃Si and CuCl // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2000. Vol. 9. No. 1. P. 1–14.

Boldyrev V.V., Tkasova A.K. Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects // J. Mater. Synth. Process. 2000. Vol. 8. No. 3/4. P. 121–132.

Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deida C., et al. Role of Mechanical Activation in SHS Synthesis of TiC // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 5227–5230.

ГЛАВА 4. ПОРОШКОВЫЕ И СПЕЧЕННЫЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ

4.1. СВС-технология порошков

Технология основана на сжигании порошковой шихты в специальных реакторах объемом до 30 л (рис. 4.1). СВС-продукт, получаемый в таких условиях, представляет собой бесформенную массу – спек или слиток, имеющий практическое значение. Затем проводят химическую или механическую обработку спека для удаления побочных продуктов, примесей и измельчения. По этой технологии получают тугоплавкие порошки неорганических соединений, которые потом могут использоваться, например, как сырье для порошковой металлургии, азотированные лигатуры для введения азота в сталь, полученные сжиганием ферросплавов в азоте. Синтезом шихтовых брикетов, прошедших термовакуумную обработку, в вакууме получают пористые заготовки с размером и формой этих брикетов. Данный технологический прием позволяет изготавливать широкую гамму простых и сложных пористых изделий, в том числе фильтров, поршней, пар трения электроконтактов, катализаторов из интерметаллидов. Материал пористого изделия выбирают исходя из конкретных требований к его эксплуатации.

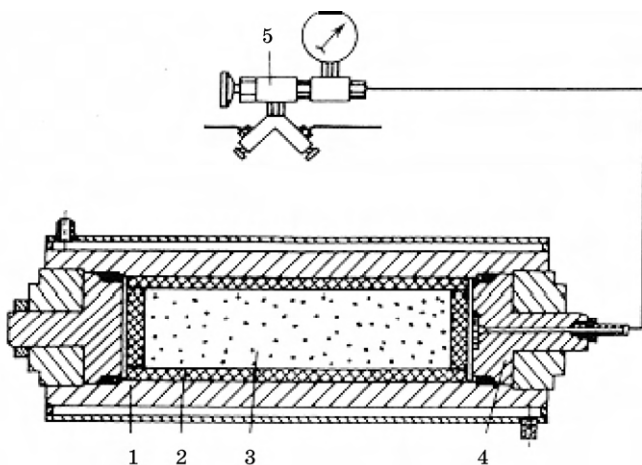


Рис. 4.1. Общая схема СВС-реактора:

- 1 – корпус; 2 – графитовая футеровка; 3 – реакционная шихта;
4 – грибовидный затвор; 5 – газораспределительный узел

Реактор (см. рис. 4.1) представляет собой толстостенный сосуд из стали 12X18H10T с водоохлаждаемой рубашкой и затворами. Внутреннее устройство реактора отвечает специфическим требованиям, зависящим от вида синтезируемых СВС-продуктов. Для синтеза карбидов, боридов и силицидов внутренняя поверхность реактора футеруется графитом. Для синтеза нитридов, карбонитридов и гидридов реактор комплектуется специальным устройством, позволяющим обеспечить фильтрацию реагирующих газов в зону реакции. В случае синтеза халькогенидов, фосфидов и магнийтермических процессов оснастка позволяет исключить испарение компонентов шихты и конденсацию на внутренней поверхности реактора.

После загрузки шихты реактор закрывают и в зависимости от целевой задачи вакуумируют либо заполняют инертными или реакционными газами. Локальное иницирование СВС осуществляют с пульта управления подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль, касающуюся исходной шихты. Протекание СВС контролируют по изменению давления газа в реакторе и температуре охлаждающей воды.

СВС-технология порошков является самой востребованной из аналогичных и имеет широкое распространение не только в России, но и за рубежом. В настоящее время производится около 50 различных марок порошков, которые отличаются от аналогов как по структуре, так и по чистоте. Высокая химическая чистота, пониженное содержание примесей обеспечиваются высокой полнотой превращения в оптимальных условиях синтеза. Кроме того, процессу присущ эффект самоочистки от примесей за счет высокой температуры горения и быстрого охлаждения. Отсутствует также загрязнение продуктов горения контейнерными материалами. Изменяя условия горения с помощью различных физико-химических и технологических параметров, можно решать задачи по регулированию структуры и свойств порошков.

Общая технологическая схема получения порошков СВС-продуктов включает следующие операции (рис. 4.2): подготовка шихты (рассев, измельчение, сушка компонентов, смешивание); заполнение реактора шихтой и газами; непосредственно синтез после кратковременного теплового иницирования; последующий передел продуктов синтеза (измельчение, кислотное обогащение, рассев, сушка).

По данной технологии в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН налажено производство различных

порошков: β - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , TiC , TiB_2 , TiN , TiC_xN_y , SiC , B_4C , AlN , SiAlO_xN_y и др. Опытные производственные участки по производству СВС-порошков нитридов, интерметаллидов и изделий из них имеются во многих технических университетах: СамГТУ, Томском ГТУ, Алтайском ГТУ и др.

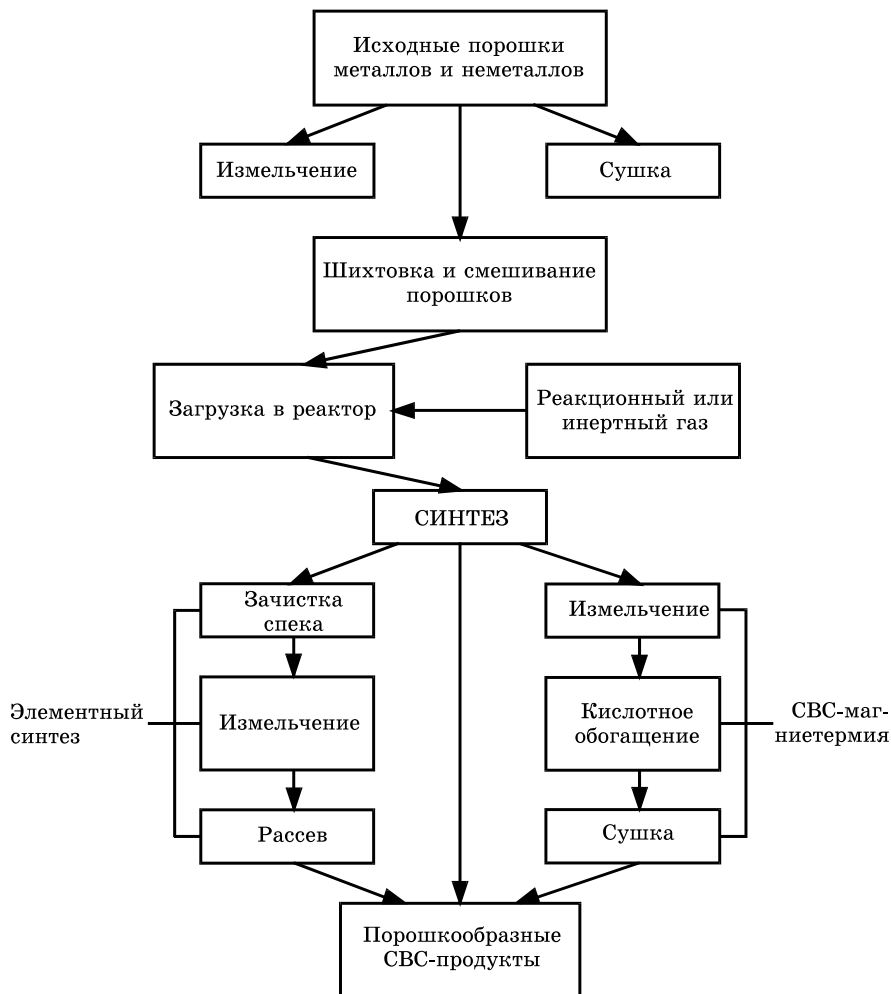
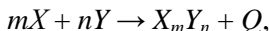


Рис. 4.2. Схема СВС-технологии порошков

4.1.1. Основные химические схемы получения СВС-порошков

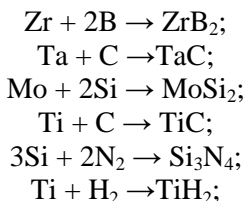
В основе технологии синтеза порошков лежат три основные химические схемы:

1) *элементный синтез*

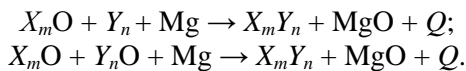


где X – элемент-горючее (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, B, Be, Si); Y – элемент-окислитель (B, C, N₂, Si, S).

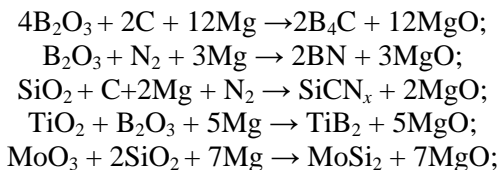
Например,



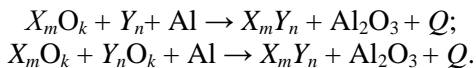
2) *синтез со стадией магнийтермического восстановления*



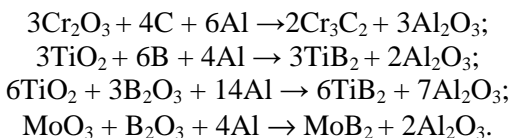
Например,



3) *синтез со стадией алюминотермического восстановления*



Например,



4.1.2. Получение порошков

Выбор химической схемы синтеза зависит от требований, предъявляемых к порошку: химический и фазовый состав, содержание примесей, размер частиц, гранулометрический состав, удельная поверхность, форма частиц, стоимость. Химическая схема синтеза порошков тугоплавких соединений в свою очередь определяет особенности конкретной технологии. Так, при получении порошков из элементов, естественно, обеспечивается их более высокая чистота, отсутствуют операции по кислотному обогащению или отмывки порошков от примесей. Однако стоимость исходных элементных порошков очень высока по сравнению с порошками того же состава, полученными по реакциям с участием оксидов. Это часто делает синтез из элементов экономически невыгодным. Трудности возникают при синтезе нитридов и гидридов, т.е. при горении в азоте и водороде, так как в этом случае необходимо обеспечить подвод газореагента по порам ко всему объему шихтового брикета. Размер и распределение пор, а также соотношение открытой и закрытой пористости оказывают сильное влияние на качество продукта горения. Как правило, стремятся понизить температуру и скорость горения в целях увеличения времени пребывания компонентов в зоне реакции для повышения степени реагирования.

Снижение температуры горения имеет два положительных аспекта. Во-первых, это препятствует спеканию продукта – порошка. Во-вторых, уменьшает количество жидкой фазы, что мешает фильтрации газообразного реагента. С этой же целью используют разбавление шихты конечным продуктом в виде крупнодисперсного порошка.

Решением вышеуказанных проблем является проведение синтеза при высоких давлениях газа – порядка 6...14 МПа. Перепад давлений обеспечивает подвод газа-реагента (азот, водород) в зону реакции.

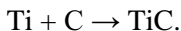
В основе технологий получения порошков по химическим схемам с алюминотермическим или магниотермическим восстановлением лежат реакции СВС с восстановительной стадией, в которых в качестве исходного сырья используются не сами элементы, а их оксиды вместе с алюминием или магнием в качестве металловосстановителя. Выбор этих схем подразумевает многостадийность процесса горения (имеются как минимум две стадии). На первой стадии происходит восстановление оксида целевого металла или металла и неметалла, на второй – взаимодействие восстановленного металла с неметаллом. Продукт горения представляет собой двухфаз-

ный спек, состоящий из целевого продукта и оксида-восстановителя. Из него после механической (размол или дробление) и химической (выщелачивание раствором кислоты или щелочи) обработки получают порошок тугоплавкого неорганического соединения. В большинстве реакций с окислительно-восстановительной стадией температура горения выше температуры плавления образующихся продуктов. Особенно это характерно для реакций с алюминотермической стадией. Это обусловлено высокой экзотермичностью процесса. Количество теплоты, выделяющейся при образовании 1 моля MgO и Al_2O_3 , составляет 602 и 1677 кДж/моль соответственно. В результате образуется расплав, в котором под действием гравитационных сил происходят расслоение и последующая независимая кристаллизация обоих продуктов, так как плотности продуктов различаются. После остывания порошки легко отделяются друг от друга.

Если температура горения ниже температуры плавления продуктов реакции, то расплав не образуется и разделение на фракции не происходит. В результате после размолла получают композиционные керамические порошки, состоящие из тугоплавкого соединения и оксида. Порошок тугоплавкого соединения выделяется при химической обработке. Выбор восстановителей алюминия и магния обусловлен их дешевизной и распространенностью. В продаже имеется большое количество алюминиевой и магниевой стружки – отходов обработки соответствующих сплавов. Плотность и температура плавления этих оксидов меньше плотности и температуры плавления многих целевых продуктов, например карбида и диборида титана, что способствует разделению фаз. Расплавы этих оксидов имеют низкую вязкость.

Объединение восстановительной стадии с синтетической дает экономический эффект, в результате порошки, полученные по этим технологиям, более дешевы, чем при элементном синтезе и традиционных порошковых технологиях. Основными технологическими параметрами технологии СВС-порошков являются размер частиц и чистота исходных реагентов, качество смешивания компонентов шихты, температура и скорость горения, атмосфера, в которой осуществляется процесс.

Примером, демонстрирующим влияние этих параметров на качество получаемого продукта, может служить технология получения карбида титана из порошков титана и углерода (элементный синтез) по реакции



Шихтовая смесь состоит из 80 % Ti и 20 % C. Для приготовления смесей берут исходные компоненты – порошки титана и сажи разных марок и сравнивают полученные результаты. Критерием качества являлось содержание связанного углерода, так как свойства карбида титана сильно зависят от его степени стехиометричности. Содержание связанного углерода в стехиометрическом продукте – карбиде титана – теоретически должно составлять 20 %. На практике содержание связанного углерода $C_{\text{связ}}$ обычно меньше. Кроме того, в продукте, как правило, содержится некоторое количество свободного, непрореагировавшего углерода $C_{\text{своб}}$. Сумма содержаний связанного и свободного углерода дает общее содержание углерода в продукте $C_{\text{общ}}$. Чем ближе содержание связанного углерода в продукте к теоретическому и чем меньше содержание свободного углерода в нем, тем качественнее продукт синтеза. На качество продукта негативно влияет кислород, поэтому стремятся уменьшить его содержание в исходных реагентах и не допустить его появления в продукте во время синтеза. С этой целью синтез проводят в атмосфере инертного газа или в вакууме.

В табл. 4.1 приведены данные о влиянии состава исходных порошков на состав синтезированного карбида титана.

Таблица 4.1

Химический состав титановых порошков и полученного карбида титана

Способ получения	Марка порошка Ti	Содержание, %, в порошке Ti		Содержание, %, в TiC			
		Ti	[O]	Ti	$C_{\text{общ}}$	$C_{\text{своб}}$	$C_{\text{связ}}$
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	0,10	19,8
	ПТС		0,15...0,52	80,0	19,6	0,10	19,5
Натрий-термический	–	99,80	0,08...4,5	79,8	19,6	0,70	18,9
Электролитический	ПТВЭД-1	–	0,85...2,44	80,1	19,0	0,40	18,6
	ПТВЭД-2		0,37...7,53	80,0	19,1	0,30	18,8
	ПТЭМ-1		0,27	80,1	18,7	1,90	16,8

Как видно, химический состав карбида титана сильно зависит от чистоты исходного титанового порошка. В наиболее окисленных порошках титана получается карбид титана с наименьшим содержанием связанного углерода $C_{\text{связ}}$. Содержание углерода в карбиде титана

приближается к единице при использовании порошка титана, полученного гидридно-кальциевым способом.

При СВС взаимодействие между компонентами исходной шихты происходит в достаточно узкой (0,1...5,0 мм) волне горения, распространяющейся с высокой (0,10...0,15 см/с) скоростью по шихте. В связи с этим неоднородность шихты приводит к неоднородности конечного продукта, поэтому качество смешивания существенно влияет на состав продукта горения.

Данные, приведенные в табл. 4.2, отражают влияние продолжительности смешивания на удельную поверхность, средний размер частиц шихты и содержание углерода в продукте синтеза.

Таблица 4.2

Влияние времени смешивания в шаровой мельнице на удельную поверхность, средний размер частиц шихты и содержание углерода в продукте синтеза

Время смешивания, ч	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, мкм	Содержание, %, в TiC _x	
			С _{общ}	С _{связ}
5	0,44	3,9	19,7	19,32
10	0,56	3,04	19,6	19,35
15	0,45	3,79	19,5	19,30
20	0,51	3,34	19,8	19,72

Установлено, что увеличение времени смешивания приводит к повышению содержания углерода в карбиде титана. В то же время влияние этого параметра на удельную поверхность и размер частиц при выбранном способе смешивания неоднозначно. Это связано с низкой точностью методов определения удельной поверхности и размера частиц. Точность химического анализа на порядок выше.

Анализ влияния дисперсности исходного титанового порошка показал, 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, газифицирующимися в процессе синтеза и значительно ухудшающими условия карбидизации. В случае крупных фракций титана (более 160 мкм) начинает сказываться большое различие между размерами частиц металла и сажи, что приводит к увеличению неоднородности шихты по составу. Как показало исследование влияния марок углерода, его удельной поверхности и размеров частиц на условия горения и образование конечного продукта – карбида титана, чем больше удельная поверхность сажи, тем хуже

она смешивается с порошком титана, что выражается в неоднородности и расслоении шихты. Самый чистый по содержанию кислорода карбид был получен на основе сажи П804-Т (ПМ-15ТС), которая и была рекомендована для технологии СВС. Эта сажа, кроме того, содержит наименьшее количество серы, способствующей при горении нежелательному дополнительному газовыделению.

Газовая среда в реакторе также влияет на свойства синтезируемого карбида титана (табл. 4.3). Установлено, что содержание кислорода в карбиде при синтезе в вакууме ниже, а количество связанного углерода выше, чем в случае синтеза в аргоне и водороде. Очевидно, сами газы содержат кислород и влагу, поэтому вносят кислород в карбид титана. Проведение дополнительной сушки исходных порошков в вакууме дало возможность избавиться от адсорбированных газов и влаги, повысило содержание $C_{\text{связ}}$ до 19,63 %.

Таблица 4.3

Влияние атмосферы синтеза на свойства TiC

Атмосфера	Содержание, %, в TiC		
	Ti	$C_{\text{связ}}$	O_2
Аргон	79,55	19,05	0,28...0,32
Водород	80,00	19,55	0,35
Вакуум	79,90	19,48	0,04...0,20
Вакуум с дополнительной сушкой исходных порошков	79,96	19,63	–

Кроме перечисленных параметров на качество карбида титана влияют такие факторы, как избыток сажи, разбавление конечным продуктом, плотность шихтового брикета, объем загрузки реактора. Полный анализ всех факторов позволяет разработать технологию получения порошка карбида титана высокого качества.

4.1.3. Получение порошков по азидной СВС-технологии

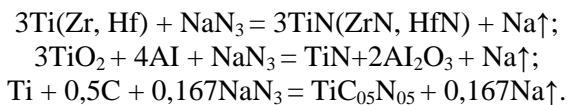
В 1978 г. В.Т. Косолаповым и А.Г. Мержановым была предложена идея использования в процессах СВС в качестве азотирующего реагента не газообразного или жидкого азота, а твердых неорганических азидов, которые могут служить эффективными источниками высокочистого азота. Азидами называют соли азотисто-водородной кислоты HN_3 . Содержание азота в этой кислоте составляет 75 % ат., или 93,3 % масс. Энергия активация реакций с азидами ниже, чем реак-

ций с молекулярным азотом. Отличительными особенностями азидной СВС-технологии являются значительно более низкие температуры и скорости горения, чем в технологиях с участием газообразного азота, но они вполне достаточны для превращения исходного элемента в нитрид. При этом после синтеза целевой продукт представляет собой неспеченный порошок с частицами, близкими по размеру к исходному порошку азотируемого элемента. Кроме того, в этой технологии используются низкие давления внешнего газа – порядка 2...4 МПа, в то время как для систем «элемент–азот» значения внешнего давления в несколько раз выше.

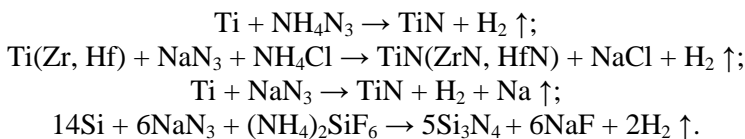
В результате применения систем «элемент–азид» появилась возможность повышения концентрации азота до требуемого уровня в любом месте образца, в том числе и в центре, за счет твердофазного смешивания компонентов исходной шихты, что привело к исчезновению фильтрационных затруднений, практически полному прохождению химической реакции и получению конечных продуктов синтеза высокой чистоты: нитридов, карбонитридов или их смесей в виде порошков. Например, мелкодисперсный порошок кубического нитрида тантала содержит в составе 7,16...7,22 % азота (теоретическое содержание азота в TaN 7,18 %). В азидных технологиях можно не только использовать реакции с участием чистых (элементных) порошков азотируемого металла, но и проводить их восстановление из оксидов, а также получать более сложные соединения, например карбонитриды.

Однако большинство неорганических азидов относятся к взрывчатым веществам. Особенно ярко выражены взрывчатые свойства у азидов тяжелых металлов. Азиды щелочных металлов, за исключением азид лития LiN_3 , уже не относятся к взрывчатым веществам, так как не обладают способностью детонировать. Поэтому именно взрывчатые свойства неорганических азидов являются ограничивающим фактором с точки зрения использования их для получения азотсодержащих тугоплавких соединений в процессах СВС.

Среди неорганических азидов наибольшее практическое значение имеет азид натрия NaN_3 , который производится в промышленных объемах. Азид натрия негигроскопичен и нелетуч, при термическом разложении образует металлический натрий и вместе с молекулярным азотом имеет большое количество свободного атомарного азота. Похожими свойствами обладает азид калия KN_3 , но из-за большой предрасположенности к гидролизу в водной среде он имеет ограниченное использование. Примеры химических реакций приведены ниже:



Азид аммония NH_4N_3 занимает особое место в ряду неорганических азидов. Высокое содержание азота и отсутствие в молекуле других элементов, кроме водорода, позволяют его использовать в качестве эффективного азотирующего реагента при получении различных азотсодержащих тугоплавких соединений повышенной степени чистоты. При разложении NH_4N_3 объем газообразных продуктов составляет 1148 л/кг. Азид аммония мало чувствителен к удару, однако при нагреве легко сублимирует с диссоциацией на NH_3 и HN_3 и последующим самопроизвольным взрывом азотисто-водородной кислоты. В результате достигается сравнительно низкая температура взрыва, не достаточная для полного разложения аммиака. Поэтому промышленного применения технологии с участием азид аммония не нашли. Примеры химических реакций:



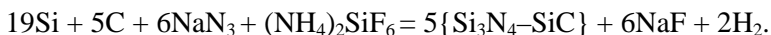
В работах А.П. Амосова с соавторами показано, что наиболее эффективным с точки зрения взрывобезопасности, химической активности и степени чистоты целевого нитрида или карбонитрида является азид натрия. В результате его разложения при горении исходной шихты образуется азот в активной форме (радикал N_3) и натрий. При этом натрий способен удалять оксидную пленку на поверхности частиц порошка исходного элемента, например SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , а азидогруппа (N_3) более эффективно по сравнению с молекулярным азотом азотирует исходный элемент до получения соответствующих тугоплавких соединений Si_3N_4 , TiN , BN , TiC_xN_y , а также композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--AlN}$, BN--AlN и др. Кроме того, азид натрия, в отличие от азидов аммония и бария, не является взрывчатым веществом и поэтому более безопасен в обращении.

К недостаткам азид натрия следует отнести его высокую токсичность и более высокую стоимость по сравнению с газообразным азотом. Получение тугоплавких азотсодержащих соединений по реакциям с участием азид натрия имеют один общий и достаточно значительный недостаток, связанный с выделением пожароопасного на-

трия. Примерно в 30 % случаев происходит самовозгорание образцов после их извлечения из реактора, а также наблюдается интенсивная коррозия различных устройств и узлов реактора. Кроме того, кислотно-щелочной баланс продуктов этих реакций практически всегда больше 14, что требует нейтрализации выделяющегося натрия. Для этого было предложено вводить в исходную систему «элемент–азид натрия» какую-либо галоидную соль, в результате чего целевой продукт синтеза содержал уже не натрий, а нейтральную галоидную соль, например NaCl или NaF. Установлено, что содержание галогенида натрия в продуктах реакции тем меньше, чем выше температура горения. Остатки побочного продукта синтеза можно легко удалить водной промывкой продуктов синтеза в результате его растворения в воде. Таким образом, после проведения этой технологической операции получается чистый порошок нитрида, карбонитрида или их композиции. Использование галоидных солей в исходных шихтах марки СВС-Аз (разработка СамГТУ) не менее эффективно, чем самого азидна натрия. Однако следует отметить, что размер исходных частиц металлов должен быть не более 80 мкм, так как специфика процессов СВС-Аз не позволяет проазотировать такие частицы на всю глубину. Синтез в среде аргона приводит к получению степени азотирования 0,75...0,85, в то время как при использовании продувки внешнего азота степень азотирования близка к единице. Прирост степени азотирования обусловлен стадией догорания раскаленного образца в азоте.

Для практической реализации наилучшими из азидных СВС-технологий оказались системы с использованием галоидных солей. Со временем роль галоидной соли была существенно расширена, как в случае гексафторсиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при синтезе нитрида кремния. Ионы фтора катализируют процесс азотирования, аммонийная группа является источником азота и восстановителем, а не имеющий оксидной пленки кремний, азотируясь в газовой фазе, способствует образованию волокон Si_3N_4 . Применение комплексных галоидных солей, имеющих в составе аммонийную группу, таких как $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, может приводить к образованию волокон целевых нитридов (рис. 4.3).

Использование азидной СВС-технологии дает возможность синтезировать наиболее широко применяемую композицию $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$, которую можно получить по уравнению реакции



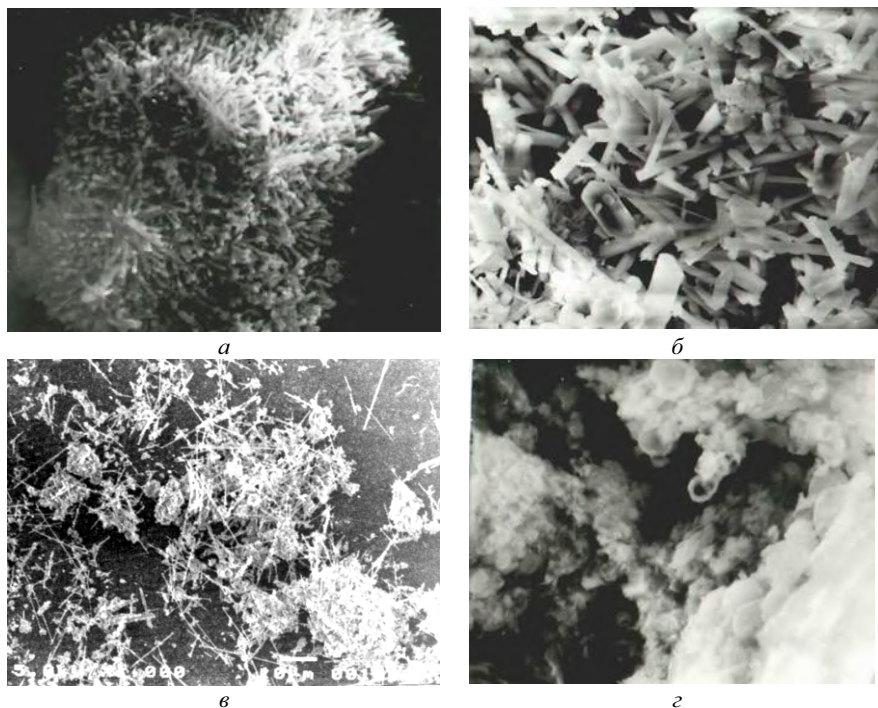
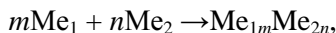


Рис. 4.3. Морфология СВС-порошков, полученных по азидной технологии:
а – частицы Si_3N_4 , синтезированные в системе $\text{Si-NaN}_3\text{-SiO}_2$ ($\times 4000$);
б – частицы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, синтезированные в системе $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ($\times 2600$);
в – частицы Si_3N_4 , синтезированные в системе $\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ($\times 2000$);
г – частицы BN , синтезированные в системе $\text{B-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F}$ ($\times 8000$)

4.1.4. Получение порошков интерметаллидов

Интерметаллидами называют химические соединения металлов между собой:



где Me_1 и Me_2 – металлы; m , n – стехиометрические коэффициенты.

Интерметаллиды – уникальный класс материалов, которые обладают высокой прочностью, коррозионной стойкостью, жаростойкостью, низкой плотностью, что делает их перспективными конструкционными материалами для различных областей техники. Они занимают промежуточное место между металлами и керами-

ческими соединениями как по типу химической связи, так и по свойствам. Имеют лучшую обрабатываемость, чем керамические соединения, хорошие антикоррозионные и антифрикционные свойства, в чем значительно превосходят обычные металлы. Интерес к интерметаллидам с точки зрения промышленного производства обусловлен прежде всего такими их свойствами, как тугоплавкость, высокая жаропрочность вплоть до $0,7...0,8$ от $T_{пл}$, жаростойкость до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, низкая плотность интерметаллидов на основе Al, Ti, Si, что приводит к высокой удельной прочности (прочность на единицу массы). Интерметаллиды Nb_3Al , Nb_3Sn являются сверхпроводниками. Многие соединения (TiNi , AuCd , CuAlNi , CuZnAl , FeMnSi и др.) обладают эффектом памяти формы, который используется в машино- и приборостроении, медицине в качестве тепловых датчиков сигнализации, реле, пружин, стентов, имплантантов.

На рис. 4.4 показана втулка, разработанная и внедренная фирмой «Рейхем Корпорейшн» (США) для соединения труб гидравлической системы военных самолетов. В современном военном истребителе содержится более 300 тыс. таких соединений, но никогда не поступало сообщений об их неисправности. Принцип работы втулок заключается в следующем. Втулку в исходном состоянии при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ помещают в криостат, где при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ плунжером развальцовывают внутренние выступы. Холодная втулка становится изнутри гладкой. Специальными клещами втулку вынимают из криостата и надевают на концы соединяемых труб. Комнатная температура является температурой нагрева до полиморфного превращения для сплава данного состава. Дальше все происходит «автоматически»: внутренние выступы «вспоминают» свою исходную форму, выпрямляются и врезаются во внешнюю поверхность соединяемых труб. Получается прочное герметичное соединение, выдерживающее давление до 80 МПа . По сути этот тип соединения заменяет сварку и предотвращает такие недостатки сварного шва, как неизбежное разупрочнение металла и накопление дефектов в переходной зоне между металлом и сварным швом.

Несмотря на то что интерметаллиды обладают ценными свойствами и являются перспективными материалами в самых разнообразных отраслях науки и техники, их практическое применение сдерживается сложностью традиционных методов их получения и обработки.



Рис. 4.4. Втулка для соединения труб гидравлической системы военных самолетов

Обычно интерметаллиды получают металлургическими способами (дуговой переплав, электронно-лучевая, бестигельная или индукционная плавка) и методами порошковой металлургии (твердофазное спекание или спекание с жидкой фазой). Основными недостатками этих методов являются низкая производительность и высокие энергозатраты, при этом получаемые материалы характеризуются химической и структурной неоднородностью. При индукционной плавке, несмотря на однородность по объему слитка, как правило, образуется крупнозернистая структура, снижающая характеристики прочности и пластичности. Методы порошковой металлургии не позволяют получить плотные материалы и изделия, так как температура спекания ниже температуры плавления соединения.

Метод СВС лишен недостатков традиционных способов получения интерметаллидов, таких как высокая температура, большая длительность и многостадийность процессов, загрязнение продуктами побочных реакций и примесями, высокие энергетические и материальные затраты.

Особенностью реакций образования интерметаллических соединений из элементов является их сравнительно невысокий тепловой эффект и невысокие адиабатические температуры реакций в сравнении с другими СВС-системами. Из-за этого некоторые смеси для синтеза интерметаллидов оказываются неспособными гореть при комнатной температуре. Для осуществления синтеза интерметалли-

дов в режиме горения необходимо повысить начальную температуру синтеза путем предварительного подогрева шихты. Начальная температура шихты служит одним из основных параметров для управления синтезом интерметаллидов в СВС-технологии. При низких начальных температурах происходит спекание порошков разнородных элементов за счет диффузионных процессов, которые могут приводить к незначительному повышению температуры. Если начальная температура достигает температуры плавления легкоплавкого элемента или эвтектики, отмечается скачкообразное возрастание температуры – явление саморазогрева, которое приводит к повышению скорости взаимодействия. При медленном нагреве наблюдается двухстадийный характер взаимодействия, при этом количество теплоты, выделяющейся на первой стадии, снижает количество теплоты, выделяющейся на второй. Двухстадийный характер взаимодействия приводит к образованию промежуточных фаз и неоднородному фазовому составу продуктов горения. При высоких скоростях нагрева первая стадия твердофазной диффузии отсутствует, вторая стадия становится единственной и соответствует режиму СВС.

Другими важными параметрами являются пористость шихтовой заготовки, степень разбавления шихты конечным продуктом и дисперсность исходных порошков. При изменении перечисленных параметров получают продукты двух видов – в виде слитка и пористого штабика, сохраняющего форму исходного образца.

Исследованные реакции интерметаллидов условно можно разделить на три группы по соотношению значений расчетной адиабатической температуры горения $T_{ад}$ и температуры плавления продуктов горения $T_{пл}$. К первой группе относят системы, в которых $T_{ад} < T_{пл}$, например Ti–Al, Ti–Ni. В этом случае горение при комнатной температуре маловероятно. Необходимо обеспечить либо нагрев, либо предварительное механическое активирование.

В системах второй группы (Ni–Al, Co–Al, Zr – 3Al) $T_{ад} = T_{пл}$ и СВС возможен в обычных условиях.

В третью группу входят системы с $T_{ад} > T_{пл}$. В таких системах, как Cu – 2Al, Pt – Al, горение протекает в обычных условиях со значительным перегревом, в результате чего возможны частичное испарение реагентов смеси и диссоциация образовавшихся продуктов.

Исследование зависимости скорости и температуры горения от начальной температуры позволило сформулировать основное правило получения интерметаллидов: *для синтеза соединений в режиме объемного горения необходимо создать такие условия, при которых*

расчетные адиабатические температуры горения, развиваемые при образовании, были бы равны или превышали $T_{пл}$ этих соединений.

На рис. 4.5 и 4.6 представлены зависимости скорости и температуры горения от начальной температуры и скорости горения от температуры горения соответственно.

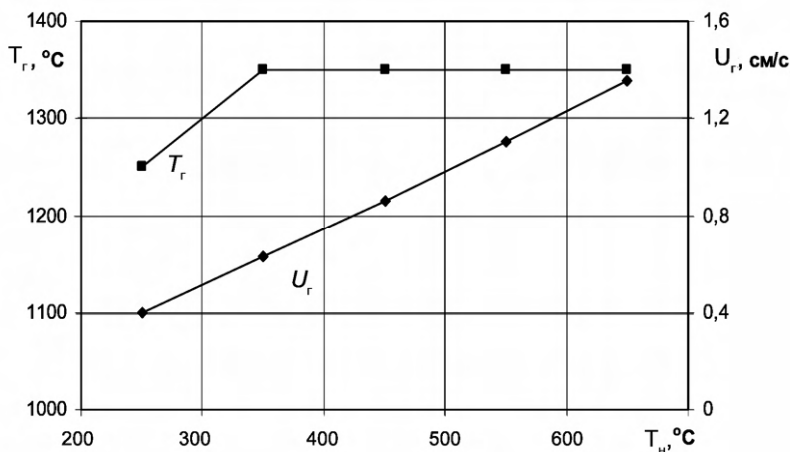


Рис. 4.5. Зависимость температуры и скорости горения от начальной температуры для системы Ni–Al

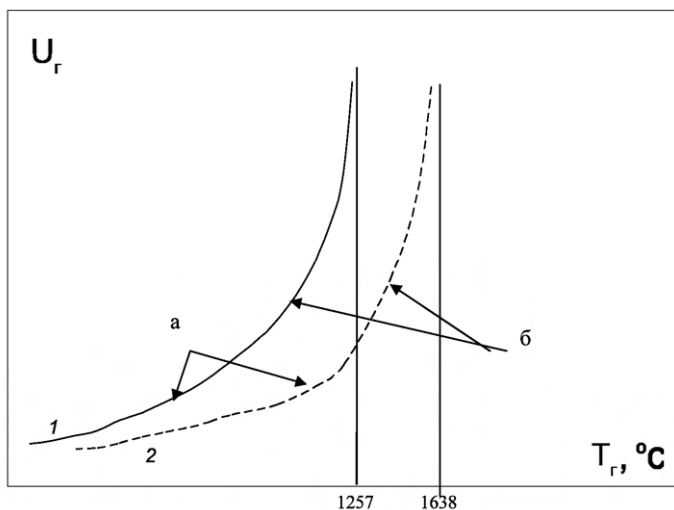


Рис. 4.6. Зависимость скорости горения от температуры горения для систем Ti–Ni (1) и Ni–Al (2)

Из рис. 4.5 видно, что при определенных значениях начальной температуры T_n температура горения остается постоянной, в то время как скорость горения продолжает увеличиваться. На рис. 4.6 в области *a* скорость горения зависит от температуры горения, т.е. с ростом температуры горения растет и скорость. В области *b* температура горения достигает максимума, близкого к температуре плавления продукта синтеза. Резкое увеличение скорости горения обусловлено появлением жидкой фазы и интенсификацией процессов массопереноса в расплаве.

Схема структурообразования в системе Ni–Al и оптимальные технологические параметры синтеза интерметаллидов приведены на рис. 4.7. В системе Ni–Al образуются пять интерметаллических соединений: Al_3Ni , Al_3Ni_2 , $AlNi$, $AlNi_3$, Al_3Ni_5 . Задача синтеза тугоплавкого соединения $AlNi$ является достаточно сложной. Для ее решения необходимо проанализировать механизм образования этой фазы в волне горения.

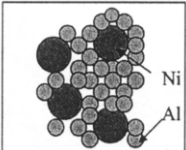
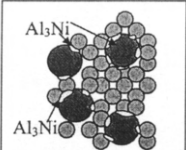
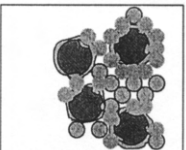
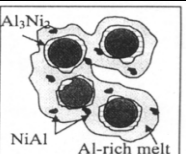
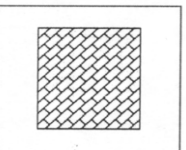
	Исходные порошки никеля и алюминия
	Образование Al_3Ni при контактном плавлении
	Слияние мелких частиц, на поверхности частиц Ni и образование пленки Al_3Ni_2
	Начало образования фазы NiAl
	Кристаллизация фазы NiAl

Рис. 4.7. Схема структурообразования в системе Ni–Al

Исследования механизма горения позволили установить, что взаимодействие в системе Ni–Al осуществляется по следующему механизму: на первой стадии при плавлении алюминия в зонах контакта с никелем по эвтектической реакции образуется фаза Al_3Ni . При дальнейшем повышении температуры выше $660^\circ C$ (температуры плавления алюминия) количество расплава увеличивается, наблюдается слияние мелких частиц и за счет реакционного растекания на поверхности частиц Ni образуется пленка Al_3Ni_2 . Дальнейшее взаимодействие происходит по механизму диффузии через продукт постоянной толщины. Когда температура превышает $854^\circ C$, в расплаве начинаются процессы массопереноса, связанные с увеличением концентрации Ni и образованием фазы NiAl. Постепенно частицы Ni уменьшаются в результате растворения, и происходит рост фазы NiAl (температура близка к $1133^\circ C$); при температуре выше $1133^\circ C$ образуется NiAl.

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

- начальные температуры шихты для получения в режиме послойного горения пористого штабика и слитка – соответственно $0,2...0,4$ и $0,5...0,7$ температуры плавления конечного продукта;
- начальная температура шихты для осуществления синтеза в режиме теплового взрыва должна быть близка к температуре плавления низкоплавкой эвтектики или легкоплавкого компонента;
- давление инертного газа – $0,1...0,2$ МПа;
- диаметр шихтовой заготовки – не менее 3 см (в целях уменьшения теплопотерь и выполнения адиабатических условий синтеза);
- начальная пористость шихтовой заготовки – примерно $0,3...0,5$ 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 в целях получения материала с заданными составом и свойствами.

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

- 1) подготовка исходных материалов (дозирование, сушка, смешивание и брикетирование);
- 2) проведение СВС (загрузка в реактор, продувка инертным газом или подключение вакуумной системы, предварительный нагрев,

инициирование реакции или самовозгорание, охлаждение и выгрузка продуктов СВС);

3) переработка продукта СВС в порошок или другой полуфабрикат по специально подобранным режимам для каждого интерметаллида.

4.1.5. Материалы, получаемые по технологиям порошков

По технологии порошков в настоящее время получают различные тугоплавкие соединения: карбиды, бориды, нитриды, силициды, интерметаллиды, сульфиды, селениды, гидриды.

Производство СВС-порошка MoSi_2 стало первым в мире промышленным производством. Оно было начато в 1979 г. в Кировакане (Армения) и заменило традиционно используемый дисилицид молибдена в производстве высокотемпературных нагревателей. Переход на СВС-порошок MoSi_2 позволил уменьшить производственные площади в 10 раз, повысить производительности труда в 5–6 раз, сократить численность производственного персонала в 4 раза, снизить затраты на электроэнергию в 5 раз. За счет повышения качества порошка ресурс нагревателей увеличился в 1,3 раза, а число теплосмен – в 14 раз. Технологические характеристики электронагревателей на основе СВС-порошка дисилицида молибдена: рабочая температура – до 1700 °С; ресурс – более 8700 ч; число теплосмен от рабочей температуры до 800 °С – 700...840. Этим нагревателям была присуждена высшая категория качества. Объем производства в 1983 г. на Кироваканском заводе составляла 51 т.

Основное назначение СВС-порошков – сырье для порошковой металлургии. Как правило, порошки используют в зависимости от их крупности, или среднего размера частиц: порошки с размером частиц менее 3 мкм – в технологиях спекания, 3...10 мкм – горячего прессования, 20...60 мкм – детонационного нанесения покрытий, 40...100 мкм – плазменного нанесения покрытий, 500...1000 мкм электродуговой наплавки, 1...500 мкм – для изготовления абразивных паст.

Ниже приведены химический состав, дисперсность порошков, полученных методом СВС.

1. Карбиды. *Абразивный карбид титана* имеет следующий химический состав, % масс.: Ti – 77,0...79,5, C_{связ} – 18,0...19,8, C_{своб} – 0,2...2,0, O – не более 0,5; примеси: Mg – 0,06, Fe – 0,1, Al – 0,05; полидисперсность – 1...200 мкм; классификация: 1/0, 2/1, 3/2, 5/3, 7/5,

10/7, 14/10, 20/14, 28/20, 40/28, 60/40, 63/50, 80/63, 100/80, 125/100, 160/125.

Карбид бора. Химический состав, % масс.: $V_{\text{общ}}$ – не менее 74,0, $C_{\text{общ}}$ – 20,0...20,3, B_2O – не более 0,5, Mg – не более 0,5; удельная поверхность – 3,9 м²/г.

Карбид ниобия. Химический состав, % масс.: $C_{\text{общ}}$ – 11,0...11,1, $C_{\text{своб}}$ – не более 0,1, O – не более 0,2; полидисперсность – 1...100 мкм.

Карбид титана. Химический состав, % масс.: $C_{\text{связ}}$ – 19,2...19,5, $C_{\text{своб}}$ – не более 0,8; средний размер зерна – 3...5 мкм.

Двойной титанохромовый карбид $TiC-Cr_3C_2$. Химический состав, % масс.: $C_{\text{общ}}$ – 17,0...17,1, $C_{\text{своб}}$ – не более 0,5, Ti – 55,9...56,0, Cr – 24,0...25,0; полидисперсность – 1...125 мкм; однофазный твердый раствор – $TiC-Cr_3C_2$.

Карбид кремния β -SiC. Химический состав, % масс.: $C_{\text{общ}}$ – 27,0...27,8, $C_{\text{своб}}$ – 0,8...0,3, N – 2,0...4,0, O – не более 1,0, Fe – не более 0,2; β -фаза – не менее 95 %; удельная поверхность – 8...10 м²/г.

2. Бориды. *Диборид титана (полидисперсный).* Химический состав, % масс.: Ti – 69,5...69,7, $V_{\text{общ}}$ – 29,0...29,5, O – не более 0,5; полидисперсность – 1...200 мкм.

Диборид титана (высокодисперсный). Химический состав, % масс.: Ti – 66,9...67,0, $V_{\text{общ}}$ – 30,4...30,6, B_2O_3 – не более 0,2; примеси: Mg – не более 0,3; дисперсность – 1...10 мкм.

3. Силициды. *Дисилицид молибдена.* Химический состав, % масс.: Mo – 61,9...62,5, $Si_{\text{общ}}$ – 35,5...36,5, $Si_{\text{своб}}$ – не более 0,3, O – не более 0,3; примеси: Fe – не более 0,1; полидисперсность – 1...50 мкм.

Дисилицид титана. Химический состав, % масс.: Ti – 44,0...44,5, $Si_{\text{общ}}$ – 51,9...52,0, O – не более 0,1; примеси: Fe – не более 0,1; полидисперсность – 1...100 мкм.

4. Нитриды. *Нитрид титана.* Химический состав, % масс.: Ti – 77,0...78,5, $N_{\text{связ}}$ – 21,5...20,3, O – не более 0,5; примеси: Fe – более 0,2; полидисперсность – 1...200 мкм.

Нитрид кремния α -SiN. Химический состав, % масс.: N – 38,5...39,0, O – не более 0,5, $Si_{\text{своб}}$ – не более 0,5; примеси: Fe – не более 0,3, C – не более 0,3; удельная поверхность – 1...3 м²/г.

Нитрид гафния. Химический состав, % масс.: Hf – 92,0...94,0, $N_{\text{связ}}$ – 5,9...6,0, O – не более 0,5; полидисперсность – 1...50 мкм.

Нитрид кремния-A (содержание α -фазы выше 80 %). Химический состав, % масс.: N – 38,6...39,2, $Si_{\text{своб}}$ – не более 0,1, O – не более 0,8; примеси: Fe – не более 0,2, C – не более 0,05; удельная поверхность – 1...3 м²/г.

Нитрид тантала (кубическая модификация). Химический состав, % масс.: Ta – 91,7...92,2, N – 7,6...7,3, O – не более 0,3; удельная поверхность – 0,06 м²/г; микротвердость – 32 ГПа; электропроводность – 300 См.

Нитрид бора (высокодисперсный, гексагональный). Химический состав, % масс.: N – 53,0...53,6, B_{своб} – не более 0,5; примеси: Fe – не более 0,3, C – не более 0,1, Mg – не более 0,5; удельная поверхность – более 10 м²/г.

Нитрид алюминия. Химический состав, % масс.: N – 29,8...31,5, Al_{своб} – не более 0,5; примеси: Fe – не более 0,3; дисперсность – менее 40 мкм; удельная поверхность – 0,2...20,0 м²/г.

5. Гидриды. *Гидрид титана.* Химический состав, % масс.: H – не более 3,8; дисперсность – менее 40 мкм.

Гидрид тантала. Химический состав, % масс.: Ta – 98,1...98,2, H – не более 0,9, O – не более 0,2; примеси: Fe – не более 0,1; полидисперсность – $r < 40$ мкм.

6. Халькогениды. *Диселенид вольфрама.* Химический состав, % масс.: W – 72,5...74,5, Se_{общ} – 26,4...24,0, Se_{своб} – не более 1,0; дисперсность – менее 100 мкм.

Диселенид молибдена. Химический состав, % масс.: Mo – 37,0...38,5, Se_{общ} – 26,4...24,0, Se_{своб} – не более 1,0; полидисперсность – 1...250 мкм.

Дисульфид вольфрама (ниобий со смазкой). Химический состав, % масс.: S_{общ} – 25,5...24,7, S_{своб} – не более 0,5, W_{своб} – не более 0,5; полидисперсность – 1...100 мкм; удельное сопротивление – не более $4 \cdot 10^{-5}$ Ом·м; коэффициент трения: на воздухе – не более 0,2, в вакууме – не более 0,1.

Дисульфид молибдена. Химический состав, % масс.: Mo – 59,0...61,0, S_{общ} – 38,0...41,0, S_{своб} – не более 0,6; полидисперсность – 1...40 мкм.

7. Интерметаллиды. *Алюминид никеля.* Химический состав, % масс.: Ni – 68,0...71,0, Al – 29,0...31,0.

Алюминид титана. Химический состав, % масс.: Al – 40,5...36,0, Ti – 63,0...68,0.

Карбиды используют для абразивной обработки цветного металла в производстве двигателей, в автомобиле-, кораблестроении, в пищевой промышленности наравне с алмазосодержащими пастами и порошками. Это позволяет увеличить производительность труда в 1,5–2,0 раза, улучшив качество поверхности. Наибольший интерес потребителей вызывают композитные многофазные порошки и порошки сложных карбидов, которые методом СВС можно получать в рамках одной тех-

нологии, например такие, как $\text{TiB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C--Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiC--Mo}_2\text{C}$, $\text{TiC--Cr}_3\text{C}_2\text{--Ni}$, TiC--(Ni--Mo) , TiC_xN_y , SiC_xN_y . Эти порошки нашли применение в технологиях порошковой металлургии получения твердых сплавов, керамических материалов и изделий из них. СВС-порошки близки по гранулометрическому составу к порошкам, получаемым традиционными способами порошковой металлургии, но по химическому составу они лучше, более чистые, с меньшим содержанием примесей и в большинстве случаев более дешевые, как, например, Si_3N_4 , AlN , Si_3N_4 – огнеупорная, диэлектрическая керамика, высокоплотная керамика из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с пористостью менее 1 %, AlN – теплопроводный наполнитель кремнийорганического клея-герметика «Эластосил». В Японии крупный СВС-порошок AlN производится и используется как наполнитель в полимерной упаковке.

Порошки B_4C , BN , TiB_2 , $\text{B} + \text{Mg}_3\text{B}_2$, полученные по магниитермической СВС-технологии, по характеристикам не уступают порошкам, изготовленным по технологиям порошковой технологии; при этом их стоимость в 1,5–3,0 раза ниже, чем аналогов. По этой же технологии был получен «термобор» (80 % B , $\leq 14\%$ Mg), который успешно заменяет дорогостоящие элементный бор и полиборид магния во многих процессах и технологиях при производстве изделий из боридной керамики. Борсодержащие СВС-материалы предназначены для использования в качестве биозащиты в ядерной технике, абразивных порошков и паст, жаропрочных керамических изделий, твердых смазок (BN гексагональный) и присадок к маслам.

СВС-порошок нитрида хрома CrN используют в качестве лигатуры для сталей, при производстве твердых сплавов, сварочных и наплавочных электродов, для получения защитных и износостойких покрытий. СВС-технология, разработанная в Томском научном центре Сибирского отделения РАН, позволяет синтезировать однофазный нитрид хрома без затрат на электроэнергию. Продолжительность процесса сокращается в десятки раз. Данная технология обеспечивает постоянный состав и стабильные свойства (состав: хром – 80 %, азот – не менее 19 %; плотность – $6,1 \text{ г/см}^3$). Этот порошок нерастворим в кислотах и щелочах, не окисляется на воздухе до 900°C . Торговая марка – «Нитрохром-СВС». Выпускается в виде кусков размером 1,0...10 см, порошка с размером частиц 0,5 мм для выплавки сплава, порошков крупностью 1, 10, 45 мкм для порошковой металлургии.

Характеристики порошков марки СВС-Аз отличаются разнообразием формы частиц и широким диапазоном дисперсности. Например, порошок нитрида кремния может содержать от 40 до 95 % нитридной фазы в виде анизотропных нитевидных кристаллов диаметром

<1 мкм, образующих волокнистую структуру. Частицы порошка нитрида бора являются ультрадисперсными и имеют дискообразную форму, причем диаметр дисков в 10–15 раз превышает их толщину, имеющую линейный размер порядка 20 нм, а кристаллическая решетка BN имеет деформации турбостратного типа со степенью трехмерной упорядоченности 0,4...0,5. Порошок карбонитрида титана состава $TiC_{0,5}N_{0,5}$ отличается от аналогичных порошков традиционных технологий синтеза более разветвленной структуры, характерной для образования соединений в газовой фазе. Для всех порошков, синтезированных по азидной СВС-технологии, характерна высокая степень чистоты, которая составляет, как правило, не менее 97 %.

В табл. 4.4 представлена характеристика некоторых порошков тугоплавких соединений, синтезированных в системе «элемент–азид натрия–галоидная соль».

Таблица 4.4

Характеристика порошков тугоплавких соединений марки СВС-Аз

Порошок	Химический состав, % масс.	Удельная поверхность, м ² /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
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	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
Si_3N_4 –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 – 0,1...0,5 [*] ; микропримеси – в сумме не более 0,5	6...12
Si_3N_4 –AlN (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.

Свойства керамических образцов из порошков СВС-Аз, изготовленных методом горячего прессования, приведены в табл. 4.5. Характеристики образцов горячепрессованной керамики на основе композиции того же состава $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$, полученные по другим технологиям, имеют более низкие значения. Это объясняется тем, что, как правило, по традиционным технологиям синтеза порошковой композиции конечный продукт представляет собой спек, требующий дробления и измельчения. В этом случае исходный порошок для горячего прессования керамики не обладает анизотропными волокнами и имеет в составе нежелательные примеси мелющих тел и кислорода.

Таблица 4.5

Свойства горячепрессованной керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ марки СВС-Аз

Состояние образца	Температура испытаний, °С	Микротвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Вязкость разрушения, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
Без ТО	20	15...18	337	540...590	$10,41\pm 0,10$
Без ТО	1200	—	316	—	$7,75\pm 0,08$
ТО (1400 °С, 10 ч)	1200	—	316	—	$7,26\pm 0,11$
ТО (1300 °С, 10 ч)	1200	—	316	—	$7,61\pm 0,06$

Высокая степень чистоты тугоплавких порошков марки СВС-Аз и их анизотропная или разветвленная форма частиц позволили эффективно использовать их для получения высокоплотной керамики. Так, анизотропные волокна Si_3N_4 в процессе горячего прессования армируют керамику, повышая ее физико-механические характеристики. Применение аппаратуры высокого давления позволило получить беспористую нитридокремниевую керамику без активаторов спекания с вязкостью разрушения $K_{IC} = 8...12 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Порошки СВС-интерметаллидов систем Al--Ni , Ti--Al , Fe--Ti используют для газотермического нанесения жаростойких и износостойких покрытий на детали, работающие в агрессивных средах. Как известно, интерметаллид TiNi обладает эффектом памяти формы. В Сибирском физико-техническом институте из пористого спека этого материала были изготовлены заменители костной ткани и стимуляторы 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. Созданный 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...40 °С) – от –200 до +150 °С. Обработка давлением и переплав пористого никелида титана позволяют получать плотные материалы (проволоку, ленту, прутки, листы) и изделия из них технического и медицинского назначения.

4.1.6. Пористые материалы и изделия

Порошковые материалы по СВС-технологии, как правило, получают в виде пористого спека. Это послужило основой для разработки технологии получения пористых изделий, прежде всего фильтров. Эта возможность обусловлена тем, что в процессе СВС образуется прочный каркас вследствие высоких температур синтеза, а также низкого содержания примесей по границам зерен благодаря явлению самоочистки. Прочность спеков СВС-порошков в 2–3 раза выше, чем спеченных материалов при той же пористости. Если в обычных вакуумных технологиях для увеличения доли открытой пористости проводят за счет повышения исходной пористости и введения газифицирующих добавок, то в СВС-технологиях появляется дополнительная возможность увеличить открытую пористость за счет смены режима горения. Для получения материалов с максимальным содержанием открытой (сквозной) пористости синтез порошкового материала проводят в режиме не послойного горения, а объемного теплового взрыва. Пористая структура СВС-продуктов зависит от 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. Обычно пористость СВС-материалов находится в пределах от 40 до 70 %.

К настоящему времени реализован способ изготовления пористых изделий простой и сложной формы из следующих соединений: TiC, TiB₂, MoB, MoSi₂, TaC, NiAl, TiAl и др. Преимуществом пористых

СВС-изделий является то, что доля открытой пористости может достигать 99,7 %; изделия с пористостью 50 % во много раз прочнее своих аналогов; введение в исходную шихту небольших (до 10 %) добавок элементов (Ni, Fe, Co) позволяет управлять инфильтрующими свойствами изделия. Фильтры из керамических материалов используют для разделения газов, фильтрации, проведения различных электрохимических процессов при высоких температурах и в агрессивных средах. Другие материалы не могут работать в таких условиях. Большие перспективы для очистки питьевых и промышленных вод имеет разработанный в ИСМАН СВС-фильтр на основе карбида титана с градиентным распределением пор по объему, что достигается за счет использования в качестве исходного компонента графита разной крупности. Было установлено, что размер пор в карбиде титана определяется размером частиц углерода. СВС-фильтр диаметром 80 мм и толщиной 5 мм для очистки воды в жилых помещениях имеет производительность 250 л/ч. Сертификационные испытания показали, что такие фильтры эффективно очищают питьевую воду от повышенного содержания Fe, Mn, Ba, Ce, Zn, U и др., в несколько раз снижают содержание растворенного суммарного углеводорода, а также таких соединений, как ацетон, толуол, фенол, атразин, симезин, фенол, дибромхлорметан. Эти 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.

Разработана также безвакуумная СВС-технология получения крупногабаритных фильтров на основе интерметаллидов Ni_3Al , TiAl , TiNiAlCr , ZrAl и металлокерамики. В последнем случае применяются промышленные порошковые отходы и недефицитные оксиды с незначительными добавками металлических порошков. При низкой стоимости эти фильтры обладают высокой жаростойкостью (до 1000 °С на воздухе), высокой температурной устойчивостью к действиям агрессивных газов и достаточной механической прочностью.

Пористые СВС-образцы могут успешно использоваться в технологиях пропитки при получении высокожаропрочных композиционных материалов, а также при изготовлении фильтров, электроконтактов, катализаторов.

Метод СВС успешно применяется при получении азотированных ферросплавов для сталеплавильного производства. Это наиболее эффективный способ введения азота в сталь. На рис. 4.8 показана схема

технологической линии азотирования ферросплавов, которая внедрена на ряде заводов России.

Технологическая линия состоит из размольного оборудования, устройства для рассева и классификации порошка ферросплавов, СВС-реактора и транспортеров.

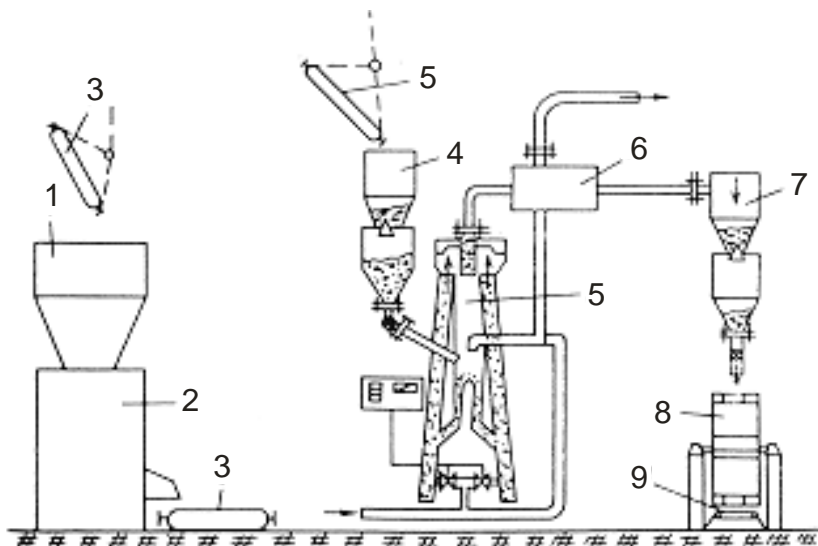


Рис. 4.8. Схема технологической линии азотирования ферросплавов:
1 – бункер; 2 – молотковая дробилка; 3 – воронка; 4 – бункер-измельчитель; 5 – пневматический измельчитель; 6 – системы классификации и пылеотделения; 7 – расходный бункер; 8 – СВС-реактор; 9 – транспортер

4.2. СВС-спекание

4.2.1. Получение керамических материалов в газостатах

Одна из перспективных задач – организация спекания образующегося в ходе СВС твердого продукта в целях получения изделий заданной формы и размеров.

Традиционные способы спекания керамических изделий (горячее прессование, горячее изостатическое прессование) отличаются высокими материальными и энергетическими затратами.

Большой интерес представляет получение керамических материалов и изделий за одну стадию прямым синтезом металла или неметалла с газом в режиме горения, минуя стадию предварительного приготовления керамических порошков и последующего уплотнения до заданной формы и размеров. Такой вариант реализуется в специальных газостатах, позволяющих проводить синтез и формирование изделий при давлениях активного газа до 800 МПа и температурах 1000...3000 °С, развивающихся за счет теплоты экзотермической реакции. При этом синтез нитридной фазы продуктов горения сопровождается их спеканием, что позволяет сразу получать компактный материал. Замена многостадийного процесса традиционной керамической технологии на одностадийный процесс прямого синтеза керамических изделий и материалов является преимуществом технологии газостатического СВС-спекания.

Основные технологические параметры технологии СВС-спекания – давление газа-реагента и степень разбавления шихты конечными продуктами. Эти параметры позволяют обеспечить режим послойного фильтрационного горения и требуемую пористость материала. Пористость может варьироваться в широких пределах от 10 до 50 %. Характерными особенностями СВС-процессов при высоком давлении азота является высокая глубина превращения в волне горения, слабая роль процессов догорания, подавление диссоциации нитридов. В задачи получения СВС-керамики при высоких давлениях газа входит не только синтез соединений, но 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 др.

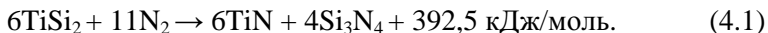
Основная технологическая проблема при газостатировании состоит в уменьшении регулировании остаточной пористости, что должно обеспечить повышение прочностных характеристик материала. Обычно СВС-керамика обладает достаточно высокой остаточной пористостью (не менее 5 %), что является ее недостатком. Уменьшить пористость можно, но достаточно сложно. Сложность заключается, например, в том, что к процессу формирования материала или изделия при СВС-газостатировании предъявляют взаимоисключающие требования: необ-

ходимость 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. Положительный объемный эффект реакции приводит к уменьшению пористости образца.

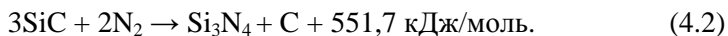
Одной из первых работ, положившей начало технологии СВС-спекания, была работа И.П. Боровинской по синтезу нитридов переходных металлов и бора при горении пористых образцов в газообразном азоте. В дальнейшем были проведены подробные исследования влияния высоких давлений азота на химический, фазовый состав и структуру материалов на основе нестехиометрических и близких к стехиометрии нитридов титана, циркония, тантала, а также разработан метод прямого синтеза в режиме СВС изделий заданного состава и требуемой формы.

Примерами газостатической технологии СВС-спекания являются получение материалов из бескислородной керамики на основе нитрида кремния β - Si_3N_4 , высокожаропрочной керамики Si_3N_4 - SiC , производство изоляционных втулок из BN для печей направленной кристаллизации, лопаток турбин из Si_3N_4 -TiN-TiC, металлопроводов из керамики на основе TiB_2 -AlN для разлики сталей и шлаков.

Использование положительного объемного эффекта реакции азотирования сыграло принципиальную роль в решении 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 – коэффициенты. Исходными компонентами здесь являются TiSi_2 и SiC . Реакция дисилицида титана с азотом обладает не только большим объемным, но и большим 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 при изгибе – 280...320 МПа. Уплотнение только за счет объемного эффекта реакции (без усадки) наблюдается при следующем составе «черной керамики», % масс. 47...50 Si_3N_4 ; 26...27 SiC ; 15,5...17 TiN ; 4...5 C .

Линейная и объемная усадка реакционной массы в процессе горения – другой, не менее важный фактор получения высокоплотных керамических изделий прямым синтезом. Усадка наблюдается при горении систем, содержащих легкоплавкие исходные компоненты или промежуточные продукты, а при правильном использовании дает возможность синтезировать материалы и изделия с низкой пористостью. При синтезе рассмотренной выше «черной керамики» усадка наряду с объемным эффектом реакции может также играть значительную роль. Это явление особенно ярко выражено при горении смесей с повышенным содержанием TiSi_2 (55 %) при высоких давлениях азота (300 МПа). Зависимость линейной усадки образцов от содержания TiSi_2 и давления азота показана на рис. 4.9. Однако при концентрации TiSi_2 более 55 % горение переходит в нестационарный режим и сопровождается появлением дефектов на сгоревших образцах. В результате исследований установлена оптимальная область давления азота и содержания TiSi_2 , позволившая использовать явление усадки для уменьшения пористости до значений менее 2,5 % и повышения предела прочности при изгибе до 640 МПа. Фазовый состав такой керамики отличается от приведенного выше меньшим количеством Si_3N_4 (33...40 %) в пользу TiN (28...31 %).

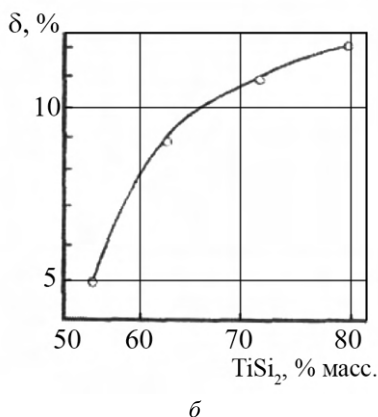
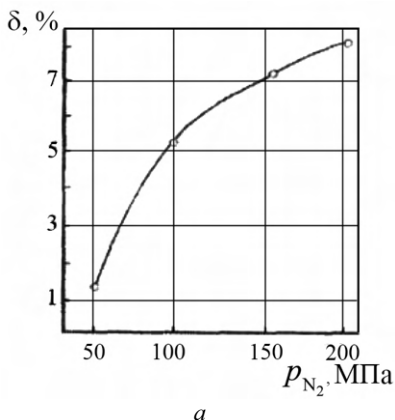


Рис. 4.9. Зависимость линейной усадки «черной керамики» от давления азота (а) и содержания TiSi_2 (б)

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) $\alpha = 2,75 \cdot 10^{-6}$ и $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно, 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, которые препятствуют развитию магистральной трещины.

На рис. 4.10 представлены зависимости механических свойств «черной керамики» состава $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC--TiN}$ от содержания нитрида титана. Видна тенденция к росту предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{и}}$, твердости по Виккерсу HV и коэффициента трещиностойкости K_{IC} с увеличением содержания TiN в керамике. Использование дисперсионного упрочнения частицами TiN позволило достичь следующих максимальных значений свойств «черной керамики»: $\gamma = 3400 \text{ кг/м}^3$; $\Pi < 1 \%$; $\sigma_{\text{и}} = 650 \text{ МПа}$; $E = 300 \text{ ГПа}$; $93,5 \%$ HRA; $\text{HV} = 20 \text{ ГПа}$; $K_{\text{IC}} = 6,0 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$.

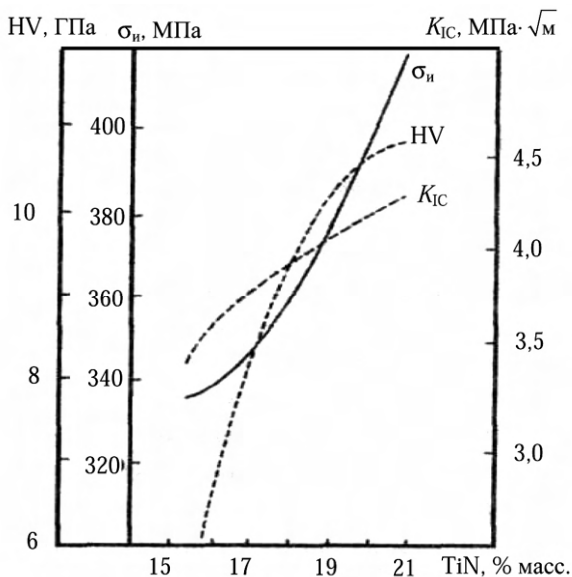


Рис. 4.10. Зависимость механических свойств «черной керамики» от содержания TiN

Известно, что керамические порошки плохо спекаются, поэтому применяют добавки – некоторые оксиды, способствующие спеканию. Однако при высокой температуре добавки расплавляются, что приводит к снижению прочности спеченной керамики. «Черная керамика», полученная путем газостатирования, свободна от этих недостатков и способна сохранять свои характеристики вплоть до 1400 °С в атмосфере воздуха, в то время как прочность реакционно-спеченных нитридокремниевых материалов при нагреве выше 1200 °С, как правило, начинает снижаться.

При использовании газостатической технологии решают несколько принципиальных вопросов для создания изделия, прежде всего это получение геометрически правильной формы, заданной пористости и состава продуктов. Примерами применения данной технологии является изготовление коррозионно-стойких тиглей из BN, TiN с пористостью от 40 до 13 %, керамики на основе Si₃N₄. CBC-материал из нитрида кремния, состоящий из игольчатых частиц β-Si₃N₄ с отношением длины к диаметру 100, при П = 40 % имеет при 1400 °С предел прочности 120...150 МПа.

Ниже приведены некоторые свойства керамики на основе нитрида и карбида кремния, предназначенной для работы при высоких температурах в агрессивных средах:

Плотность, кг/м ³	3,02...3,25
Пористость, %	8...15
Модуль упругости, ГПа:	
динамический	180...194
статический	200
Твердость по Роквеллу HRA	85...93
Твердость по Виккерсу, ГПа	6,1...11,3
Предел прочности на изгиб, МПа:	
при 20 °С	300...430
при 1400 °С	300...430
Критический коэффициент интенсивности напряжения, МПа·√м	2,5...4,9
Термостойкость при термоциклировании (нагрев до 1250 °С и обдув воздухом с $t = 10$ °С), циклов	40...60

Из керамики Si₃N₄–SiC изготавливают детали двигателей внутреннего сгорания.

В CBC-газостатах получены изоляционные втулки из нитрида бора для печей направленной кристаллизации. При небольшой механической прочности ($\sigma_{\text{и}} = 30$ МПа, $\sigma_{\text{сж}} = 50$ МПа) материал имеет высокие электроизоляционные свойства: напряжение пробоя составляет

1 кВ/мм при температуре $\leq 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении около 0,01 МПа в среде паров металлов.

4.2.2. Получение огнеупорных материалов

К направлению СВС-спекания относится технология производства огнеупорных СВС-материалов и оксидов. Выбор состава исходной шихты осуществляется исходя из требований, предъявляемых к огнеупорам (огнеупорность, термостойкость), и требований достаточной экзотермичности шихты, небольшой усадки и малой потери массы во время горения. *Огнеупорность* – это способность материалов и изделий противостоять воздействию высоких температур без потери формы. *Термостойкость* характеризует способность огнеупорного материала выдерживать без разрушения резкие колебания температур и оценивается числом теплосмен (нагрев до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – резкое охлаждение в воде $18\text{ }^{\circ}\text{C}$) до разрушения.

Огнеупорные изделия изготавливают из смеси хромата щелочно-земельного металла (MgCrO_4 , CaCrO_4 , BaCrO_4), металла-восстановителя (Al, Mg) и огнеупорного оксида (Al_2O_3 , MgO, CaO). Смесь формируют, размещают в специальные формы и инициируют реакцию горения на воздухе. Таким способом получают огнеупорные кирпичи с пористостью 30...40 % и огнеупорностью до $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В Институте проблем горения Казахского национального университета им. Аль-Фараби под руководством Г.И. Ксандопуло разработана серия огнеупорных СВС-материалов марки «Фурнон», которые могут применяться как кладочные растворы для высокоогнеупорных и шамотных изделий, огнеупорный бетон (набивная масса), огнеупорная обмазка.

Получение некоторых материалов основано на использовании хромитовой руды, в коммерческом концентрате которой содержится более 50 % Cr_2O_3 и менее 5 % SiO_2 . Большое содержание фазы SiO_2 нежелательно, так как ухудшается огнеупорность материала. Такие СВС-огнеупоры по показателям превосходят традиционные огнеупоры.

В качестве примера можно привести состав соответствующего СВС-огнеупора, % масс.: хромитовый концентрат – 52,0; железная окалина – 25,0; алюминиевый порошок (ПА-4) – 13,0; сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 10,0.

Хромитовый концентрат является основным окислителем в реакции СВС. Железная окалина выполняет роль энергетической добав-

ки, обеспечивающей надежное прохождение синтеза по всему объему материала. Алюминиевый порошок служит восстановителем. Сульфат магния является связующим компонентом, который придает кладочному раствору необходимую пластичность, а в процессе естественной сушки до проведения СВС обеспечивает всей конструкции футеровки печи необходимую строительную прочность.

Кладочный СВС-раствор готовится по следующей технологической схеме. Компоненты сушат при температуре 400 °С в течение 2 ч. Затем их измельчают в шаровой мельнице в течение 30 мин до фракции < 100 мкм, причем остаток на сите 100 мкм не должен превышать 15 %. В смеситель с принудительным перемешиванием в соответствии с рецептурой засыпается сульфат магния и заливается вода до полного его растворения при перемешивании. Затем засыпаются все остальные компоненты в соответствии с рецептурой и перемешиваются в течение 40...60 мин до получения однородной пластичной массы консистенции густой сметаны. После этого кладочный раствор готов к применению в течение 3 сут. Если он загустевает, то добавлением небольшого количества воды при перемешивании его приводят в работоспособное состояние.

Приготовленный кладочный СВС-раствор используют при кладке кирпичей в футеровке печи. Сложенная футеровка сначала сушится естественным образом. Затем начинается нагрев печи по стандартному режиму. При достижении температуры 800...950 °С происходят 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, то футеровка набирает необходимые параметры в течение 1...5 мин. Полученная футеровка имеет высокие термостойкость, шлакоустойчивость, теплоизоляционные свойства и повышенный (в 1,4–3,0 раза) срок службы.

Таким образом, технология СВС-спекания позволяет исключить самую продолжительную и энергоемкую стадию получения огнеупоров – обжиг материала. Роль обжига в данном случае выполняет горение, что обеспечивает высокую производительность и эффективность всего процесса.

Достижением данного направления явилась возможность нанесения огнеупорных покрытий на поверхности сложного профиля, а также разработка технологий получения пористых плит из композиционных материалов (по реакции типа $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}_2 + \text{Al}$) и

сложных оксидов (титанаты, цирконаты, ниобаты, ферриты и т.д.) для электронной техники.

Сущность технологии производства огнеупорных защитных покрытий заключается в приготовлении смеси, ее увлажнении раствором связки (обычно используются водные растворы минеральных солей), нанесении увлажненной массы на защищаемую поверхность, сушке и иницировании процесса горения в смеси. Выбор связки определяет режимы сушки, характеристики формовки и свойства (прочность, пористость) конечных изделий.

По технологии СВС-спекания с использованием хромата щелочно-земельного металла, металла-восстановителя (Al, Mg) и огнеупорного оксида получены огнеупоры и покрытия из них со свойствами, приведенными в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Свойства огнеупорных покрытий

Система	Характеристика покрытия			
	Пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Прочность сцепления, МПа	Огнеупорность, °С
$\text{MgCrO}_4\text{--Al--Al}_2\text{O}_3$	14	28,5	3,3	1900
$\text{MgCrO}_4\text{--Mg--MgO}$	16	31,5	3,5	2000
$\text{CaCrO}_4\text{--Al--Al}_2\text{O}_3$	18	31,0	3,3	1900
$\text{CaCrO}_4\text{--Al--CaO}$	15	30,5	3,5	1900
$\text{BaCrO}_4\text{--Al--Al}_2\text{O}_3$	20	18,5	2,8	1800
$\text{CaCrO}_4\text{--Mg--MgO}$	20	30,0	3,2	1950

Применение природного сырья (хромитовой руды), что экономически целесообразнее, позволило получить огнеупорные материалы высокого качества для футеровки больших объемов печей. Характеристики этих огнеупоров даны ниже:

Огнеупорность, °С	1800...1850
Предел прочности при сжатии, МПа	40...80
Пористость, %	40...65
Коэффициент термического расширения, K^{-1}	$9 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,5...1,1
Термостойкость (900 °С – вода), теплосмен	До 22

По технологии СВС-спекания получены пористые плиты из композитов типа $\text{MeB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. В экзотермическую смесь вводят легколетучие связки, увеличивающие пористость до 85 %. Свойства пористых плит приведены в табл. 4.7.

Свойства пористых керамических плит

Система	Связка	Характеристика продукта		
		γ , г/см ³	П, %	$\sigma_{сж}$, МПа
TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al	—	—	50	90,0
TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al	Спирт	—	72	6,7
V ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ -Al-ZrO ₂	Na ₂ HPO ₄	1,1	75	11,0
V ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ -Al-ZrO ₂	Na ₆ P ₆ O ₁₈	1,6	60	15,0
Cr ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Al-ZrO ₂	Спирт	1,1	55	24,0

4.2.3. Получение керамической пены

Изучение закономерностей получения керамической и металлокерамической пены (высокопористых материалов, образующихся за счет большого увеличения первоначального объема синтезируемого образца) показало, что в волне горения можно выделить два основных процесса, непосредственно приводящих к увеличению объема образца: плавление легкоплавкого реагента и разложение газифицирующей добавки. В связи с этим при синтезе пеноматериала необходимо выполнять следующие условия:

- 1) образование в конечном продукте требуемого количества жидкой фазы;
- 2) выделение примесного газа на тех же участках волны горения, где образуется жидкая фаза;
- 3) высокая скорость горения.

Указанным условиям удовлетворяют СВС-системы, в которых в качестве легкоплавких реагентов используются порошки металлов Ti, Ni, Mo, Al и др., а в качестве газифицирующей добавки – бура Na₂B₄O₇·H₂O.

В частности, для СВС-системы Ti- x C \rightarrow TiC _{x} содержание жидкой фазы в продукте горения составляет 40...80 % объем. в зависимости от коэффициента стехиометрии x , а для системы Ni-Al-Ti- x C \rightarrow NiAl-TiC _{x} содержание расплава составляет 70...90 % объем. 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: $P_k = P_{откр} + P_{закр}$. Такие характеристики для некоторых СВС-систем представлены в табл. 4.8.

Характеристики керамической и металлокерамической пены

СВС-система	Конечный продукт	Параметры			Пористость, %		
		$\Delta d/d_0$	$\Delta l/l_0$	ε	$P_{\text{к}}$	$P_{\text{откр}}$	$P_{\text{закр}}$
Ti-0,6C	TiC _{0,6}	0	6	6,0	95	90	5
2Ti-C-2B	TiC-TiB ₂	0	6	6,0	95	90	5
Ti-C-Ni-Mo	TiC-NiMo	0	4	4,0	85	80	5
Ni-Al-Ti-0,6C	NiAl-TiC _{0,6}	0,5	6	6,5	90	10	80

При горении смеси 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), конечный объем при этом увеличивается в 10 раз, а пористость достигает 90...96 %. Длина сгоревшего образца зависит от содержания в шихте газифицирующего агента. Наибольшее удлинение $\Delta l/l_0 = 6$ достигается при содержании буры в количестве 6 %. 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 % объем. Это приводит к формированию качественно иной структуры пористого материала. Поры принимают форму, близкую к сферической. Средний диаметр пор составляет 0,5...0,6 мм, а толщина перегородок – 0,2...0,3 мм. В ходе горения образец расширяется как в осевом, так и радиальном направлении. Длина увеличивается в 3–4 раза, а диаметр – на 40...50 %. В отличие от рассмотренных выше высокопористых керамических материалов (TiC_x и TiC-TiB₂) металлокерамические высокопористые материалы NiAl-TiC содержат в основном закрытые поры, поэтому и могут называться пеноматериалами. При массовом соотношении NiAl и TiC как 4:1 объем конечного продукта увеличивается до $\varepsilon = 5$, а плотность уменьшается до 0,58...0,60 г/см³, что меньше плотности воды. 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 газифицирующей добавки. Наибольшее увеличение объема ($\varepsilon = 5$) достигается при содержании буры в количестве 1 %. Проведение

СВС в условиях невесомости увеличивает пористость и однородность пеноматериалов.

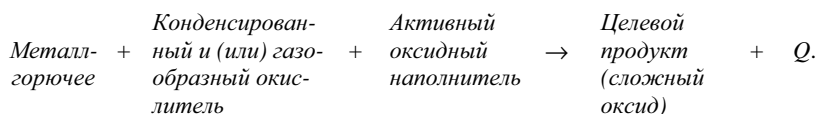
4.2.4. Получение материалов для электроники

Анализ существующих способов получения соединений для электроники методом СВС показал, что в основном существует два типа реакций.

Реакции первого типа – это реакции с участием пероксидов, являющихся источником активного кислорода, необходимого для горения исходной смеси. По реакциям этого типа осуществляется синтез ниобата лития и титаната бария.

Реакции второго типа – это реакции, протекание которых возможно только при подаче внешнего кислорода. К таким реакциям относится получение гранатов, алюминатов, ванадатов, ферритов и других сложных оксидов – высокотемпературных сверхпроводников и путем горения исходных смесей в среде газообразного кислорода.

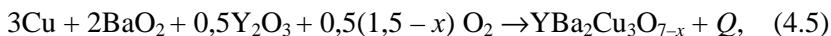
Схему химического синтеза можно представить в виде следующей обобщенной реакции:



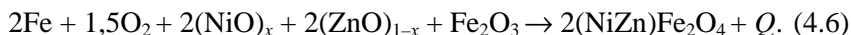
Например, синтез ниобата лития и титаната бария осуществляется по следующим реакциям:



синтез высокотемпературных сверхпроводников – по реакции



синтез никель-цинкового феррита – по реакции



Первые две реакции протекают в режиме горения благодаря низкой температуре диссоциации пероксидов лития (4.3) и бария (4.4). Реакция окисления металла ниобия или титана является основной, она обеспечивает необходимое для СВС количество 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 выполняет функцию активного наполнителя, способствуя формированию конечного продукта и 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 к зоне горения может подаваться из двух источников: внутреннего (твердый, легко разлагающийся пероксид, нитрат и т.п.) и внешнего (кислород воздуха или кислород из баллона).

Рассмотрим технологию получения ниобата лития по реакции (4.3). Подробные исследования позволили установить полную картину взаимодействия исходных компонентов, образования промежуточных и конечных продуктов и составить схему СВС с выделением различных зон формирования состава и структуры продуктов горения (рис. 4.11).

Температура и скорость горения этой системы невысокие: 1200...1260 °С и 0,2...0,4 мм/с, что указывает на необходимость дополнительного нагрева. 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 с.

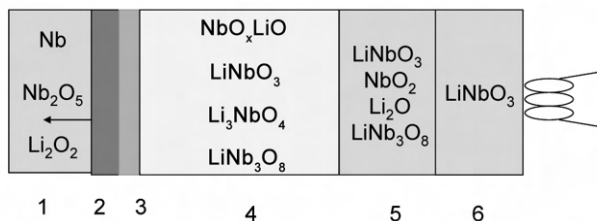


Рис. 4.11. Структура волны горения и фазообразование при синтезе ниобата лития из смеси Nb–Nb₂O₅–Li₂O₂:

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

В качестве промежуточных фаз в зоне 5 обнаружены фазы LiNb₃O₈ и Li₃NbO₄. Окончательное формирование стехиометрического продукта LiNbO₃ происходит в зоне догорания и зоне остывания в результате диффузионных процессов.

Технология синтеза ниобатов, танталатов, титанатов характеризуется высокой производительностью и простым аппаратным оформлением, поскольку синтез ведется в открытых емкостях на воздухе. По сравнению с технологией порошковой металлургии (ПМ), как видно по дан-

ным табл. 4.9, СВС-технология увеличивает производительность до готовому продукту от 0,04 до 1,0 кг/ч, сокращает число технологических операций с 12 до 5, а длительность технологического цикла – с 52 до 5 ч, резко уменьшает расход электроэнергии – с 80 до 0,017 кВт·ч.

СВС-технология ниобата лития 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 .

Указанные сложные оксиды применяют в электронной технике в основном в качестве монокристаллов. Например, ниобат и монокристаллы танталата лития – оптические модуляторы, высокочастотные фильтры, электромеханические преобразователи, высоко- и низкочастотные резонаторы.

Следует отметить, что методом СВС получен практически весь ряд ниобатов и танталатов щелочных и щелочно-земельных металлов, включая бариево-натриевый ниобат $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и его аналоги. Кроме того, пероксиды щелочно-земельных 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.

Таблица 4.9

Сравнение показателей технологий СВС и ПМ при получении LiNbO_3

Показатель	Технология СВС	Технология ПМ
Исходное сырье	$\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Nb} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$
Относительная плотность продукта, %	50...80	20...40
Число технологических операций	5	12
Скорость горения, мм/с	0,2...0,4	–
Температура процесса, °С	1200...1600	1000...1500
Выход массы продукта к массе сырья	0,91	0,51
Длительность технологического цикла, ч	5*	52
Продолжительность выдержки при $T_{\text{пр}}$, ч	0,5	24,0
Производительность, кг/ч	1,0	0,04
Расход электроэнергии, кВт·ч/кг	0,017	80
Трудозатраты	1	3

* Включая охлаждение.

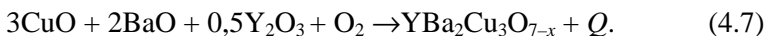
Получение высокотемпературных сверхпроводников. Технологическая схема синтеза в режиме горения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) более сложная, отличается от вышеизложенной тем, что используется продувка газом (кислородом), который является участником реакции образования сложного оксида и представляет собой совокупность следующих операций:

- 1) выбор сырья;
- 2) приготовление компонентов;
- 3) смешивание;
- 4) подготовка шихты;
- 5) СВС в среде кислорода;
- 6) синтез спека;
- 7) переработка спека;
- 8) порошок Y_{123} .

Рассмотрим технологию получения ВТСП на примере иттрий-бариевого купрата $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

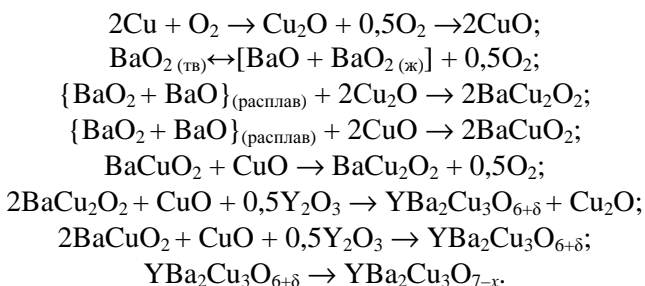
Это соединение было открыто сравнительно недавно. В 1986 г. И.Г. Беднорцем и К.А. Мюллером обнаружили способность керамики на основе оксидов меди, лантана и бария $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ переходить в сверхпроводящее состояние при 30 К. Сложные купраты аналогичного состава были синтезированы в 1978 г. Лазаревым, Кахан и Шаплыгиным, а также французскими исследователями двумя годами позже. К сожалению, электропроводность этих образцов была измерена лишь до температуры кипения азота (77 К), что не позволило обнаружить эффект сверхпроводимости. Важнейшей чертой открытия ВТСП можно назвать то, что сверхпроводимость была обнаружена не у традиционных интерметаллидов, органических или полимерных структур, а у оксидной керамики, обычно проявляющей диэлектрические или полупроводниковые свойства. Это разрушило традиционные представления и позволило в течение короткого времени создать новые, более совершенные поколения металлоксидных сверхпроводников почти одновременно в США, Японии, Китае и России.

В феврале 1987 г. С.W. Chu и др. (США) синтезируют СП-керамику из оксидов бария, иттрия и меди – $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y_{123}) с критической температурой 93 К, т.е. выше точки кипения азота, по технологии порошковой металлургии, используя реакцию спекания смеси оксидов при температуре 800...900 °С в течение 15...60 ч в атмосфере кислорода при давлении 1 МПа:



Однако эта технология имеет ряд недостатков. К числу основных следует отнести трудность обеспечения равномерного температурного поля по объему печи, что является критичным. При температуре 910 °С идет полиморфное превращение фазы Y_{123} из орторомбической в тетрагональную, которая не является сверхпроводящей, а при температуре ниже 830 °С ортофаза Y_{123} не образуется. Кроме того, условия синтеза являются агрессивными и опасными: высокая температура, высокое давление кислорода при длительности процесса до нескольких суток.

В СВС-технологиях используют реакцию (4.5). Эта реакция является слабозкотермической, а процесс многостадийный:



Движущей силой реакции является окисление меди в результате разложения BaO_2 и взаимодействия с внешним кислородом. В отличие от реакции (4.7) при СВС Y_{123} используется продувка кислородом при давлении 0,1 МПа. Синтез осуществляется в режиме горения. Скорость горения составляет 0,5...1,0 мм/с, температура горения не превышает 950 °С. 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 , одновременно с этим происходит растворение Y_2O_3 . Тетрагональная фаза Y_{123} формируется на завершающих стадиях синтеза и кристаллизуется из расплава в виде мелких ограниченных 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 про-

дукта, происходит одновременно, 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 их слабой зависимости от параметров горения. 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. Другими параметрами, влияющими на скорость, температуру горения и свойства конечных продуктов являются: давление кислорода, плотность шихты, однородность смешивания, дисперсность и химическая чистота реагентов (особенно меди), диаметр брикета.

Синтез проводится при температурах 800...950 °С в течение нескольких минут. Невысокая экзотермичность реакции образования ВТСП требует детального изучения влияния указанных параметров на кинетику процесса и свойства продуктов синтеза. Основным критерием качества конечных продуктов можно назвать концентрацию сверхпроводящей фазы $Y_{123}^{орто}$.

Давление кислорода в реакторе обычно поддерживают на уровне 0,1...1,0 МПа, так как его дальнейшее увеличение приводит к росту конвективных тепловых потерь и заметному уменьшению температуры, скорости горения и глубины превращения.

Критический диаметр стационарного горения трехкомпонентной смеси порошков близок к 20 мм. Для получения качественных продуктов диаметр должен превышать 20 мм, а относительная плотность брикета не должна быть выше 50 %.

Основными преимуществами СВС-технологии ВТСП являются: высокая производительность (до 20 кг материала за один синтез), отсутствие энергозатрат и сложного оборудования, удовлетворительное качество порошков.

Порошки, полученные методом СВС, обладают сверхпроводящими свойствами, не уступающими известным маркам порошков Y_{123} производства США. В табл. 4.10 приведены некоторые свойства сверхпроводящих порошков, полученных по различным технологиям (первые семь марок – производства США, а SHS-J1, SHS-J2 получены методом СВС в России).

Сравнение характеристик порошков Y_{123}

Образец	Содержание кислорода, ат. единиц (7 - x)	Температура перехода, К	Содержание ортофазы Y_{123} , %	Основные примеси	Средний размер частиц, мкм
SC5-F6,5	6,88	90,5	97	BaCuO ₂	6,8
SC5-P	6,87	93,5	99	CuO	8,2
SC5-F7	6,85	92,5	99	CuO	5,7
SC5	6,92	93,5	98	CuO	40,0
SCPA-1203	6,85	92,0	99	BaCuO ₂	3,0
SSC03-0065	6,89	92,0	99	—	6,5
SHS-J1	6,90	92,0	97	CuO, BaCuO ₂	11,3
SHS-J2	6,93	93,5	99,5	—	8,0

* П р и м е ч а н и е . Измерения выполнены в ИСМАН при одинаковых условиях.

Основные преимущества СВС-технологии оксидных композиций: высокая производительность, особая чистота, малые энергозатраты и др.

СВС-технология оксидных материалов позволяет производить порошки и изделия из высокотемпературных сверхпроводников типа $LnBa_2Cr_3O_{7-x}$ (где $Ln = Y, La, Eu$, другие РЗМ) с содержанием кислорода 6,90...6,95 атомных единиц и орторомбической фазы более 95 %. Размер частиц обычно изменяется от 1 до 50 мкм. В процессе синтеза между зернами сверхпроводящей фазы возникает много мостиков и перешейков. В результате образуется сплошной каркас, который пронизан крупными порами. Данные спеки обладают сверхпроводимостью.

Получение ферритов. *Ферриты* – это сложные оксиды: химические соединения оксида железа с оксидами других металлов, обладающие особыми магнитными свойствами. В качестве примера можно привести магнитомягкий никель-цинковый феррит $(NiZn)Fe_2O_4$. Благодаря уникальному сочетанию высоких показателей магнитных свойств и низкой электропроводности ферриты не имеют конкурентов среди других магнитных материалов в технике высоких частот (более 100 кГц). Ферриты используют в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти, постоянные магниты и т.д.). Объем производства ферритов в России составляет десятки тысяч тонн, ус-

тулая среди оксидных материалов только огнеупорам. Поэтому применение СВС в технологии ферритовых материалов может иметь большое значение для экономики страны.

Традиционно ферритные порошки получают 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. Ферритизацию проводят в окислительной или инертной среде, не допуская процесса восстановления. Температуру ферритизации и изотермическую выдержку подбирают в зависимости от химического состава феррита: 700 °С – для феррита никеля, 600 °С – для феррита цинка, 850 °С – для феррита марганца в инертной среде и 1000...1100 °С на воздухе.

Полученный ферритный порошок используется далее для формирования и спекания заготовок изделий. Так как ферритный порошок не обладает необходимой пластичностью, то при формировании 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 температурах 900...1500 °С. Изотермическая выдержка при спекании длится от нескольких минут до нескольких часов.

Синтез ферритовых материалов методом СВС в большой технологической цепочке получения изделий заменяет лишь одну стадию – ферритизирующий обжиг. Однако этого оказалось достаточно для получения большого технико-экономического эффекта за счет резкого снижения длительности ферритизации при ее проведении во время горения в простой установке с высокой производительностью, исключения большого количества электропечей с высоким 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.

Как правило, источником теплоты для синтеза ферритов в режиме СВС служит окисление железа в кислороде $2\text{Fe} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, как, например, при получении никель-цинкового феррита по реакции (4.6).

Наряду с внешним газообразным кислородом в этих реакциях может использоваться и внутренний кислород, содержащийся в твердом окислителе, например в пероксиде BaO_2 или SrO_2 , при синтезе соответствующих магнитотвердых ферритов. 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 сам состав синтезируемого феррита. Основными технологическими параметрами, обеспечивающими качество продукта, являются: размер частиц железа, соотношение компонентов, плотность шихты и скорость подачи кислорода.

После завершения СВС-процесса спек размалывают в вибромельнице до удельной поверхности порошка не менее $1,0 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве среды помола используют дистиллированную воду. После измельчения шликер прессуют в магнитном поле напряженностью $350...400 \text{ кА/м}$ до относительной влажности 20 %. В качестве связующего при формовании заготовок применяют поливиниловый спирт. Температура и продолжительность спекания формованных заготовок в зависимости от необходимых свойств изделий изменяется в пределах $1180...1230 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1,5...4,0 \text{ ч}$ соответственно. Во избежание растрескивания полученных магнитов их не рекомендуется извлекать из печи при температуре выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 по технологии СВС-спекания получено множество ферритов: никель-цинковые, марганцево-цинковые, иттриевые, кобальтовые, магниевые, свинцовые и т.д. Организовано промышленное производство следующих СВС-ферритов: $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,42}\text{Cu}_{0,13}\text{-Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{-Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Mn}_{0,72}\text{Zn}_{0,26}\text{Ni}_{0,02}\text{-Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Mn}_{0,725}\text{Zn}_{0,275}\text{Ni}_{0,02}\text{-Fe}_2\text{O}_4$; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

На Кузнецком заводе ферритов и приборов внедрено промышленное производство никель-цинковых и марганцево-цинковых ферритов с объемом производства 1000 т 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 я шнековым питателем из бункера непрерывно засыпается шихта. В нижний конец трубы подается газообразный кислород. При движении шихты самотеком вниз по наклонной трубе инициируется СВС-реакция, и начинается синтез феррита. За время движения шихты в трубе синтез должен пройти полностью. Полученный конечный продукт высыпается из нижнего конуса наклонной трубы.

Такая простая СВС-установка в 50 раз увеличила производительность традиционной единицы оборудования – печи, 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.

Методом СВС синтезированы более 50 сложных оксидов, перспективных для применения в электронике: титанаты, цирконаты, ниобаты, гранаты, ферриты. Для электронной техники перспективными являются сложные оксиды из семейства висмутсодержащих слоистых соединений (сегнетомагнетики, сегнетополупроводники). Эти соединения получают в режиме горения металлов в кислороде. Их электрофизические свойства приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Электрофизические свойства висмутсодержащей оксидной керамики

Соединение	Удельное электросопротивление, Ом·см	Диэлектрическая проницаемость
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	$1,45 \cdot 10^9$	82
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	$1,90 \cdot 10^{10}$	70
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	$1,90 \cdot 10^{11}$	92
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$4,7 \cdot 10^9$	63
$\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	$2,1 \cdot 10^{11}$	107

Основные преимущества СВС-технологии оксидных композиций: высокая производительность, особая чистота, малые энергозатраты и др.

Рекомендуемая литература к главе 4

Азидные технологии СВС / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, В.М. Ерин и др. // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. 432 с.

Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося синтеза материалов: Учеб. пособие / Под науч. ред. В.Н. Анциферова. М: Машиностроение-1, 2007. 567 с.

Бирюков А.С., Булатов Е.Д., Гридин С.А. Элементарные процессы при термическом разложении азидов натрия // Химическая физика. 1985. Т. 4. № 1. С. 79–87.

Бичуров Г.В. СВС тугоплавких нитридов с использованием азидов натрия и галоидных солей // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2001. № 2. С. 55–61

Боровинская И.П. Особенности синтеза СВС-керамики при высоких давлениях газа // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. 432 с.

Майдан Д.А., Бичуров Г.В. СВС нитридов металлов IV, V и VIII групп с использованием азидов натрия и галоидных солей аммония // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2001. № 2. С. 76–80.

Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / Под ред. В.Т. Телы, А.В. Хачояна. Черноголовка: ИСМАН, 1998. 512 с.

Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.

Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. 81 с.

Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. М.: БИНОМ, 1999. 176 с.

Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова и др.: Справ. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

Biswas A., Roy S.K. Comparison between the Microstructural Evolutions of Two Modes of SHS of NiAl: Key to Common Reaction Mechanism // Acta Materialia. 2004. Vol. 50. No. 2. P. 257–270.

Biswas A., Roy S.K., Gurumurthy K.R. et al. A Study of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of NiAl in Thermal Explosion Mode // Acta Materialia. 2002. Vol. 50. No. 4. P. 757–773.

Borovinskaya I.P. Chemical Classes of the SHS Process and Materials // Pure and Appl. Chemistry. 1992. Vol. 64. No. 7. P. 919–940.

Filonov M.R., Levashov E.A., Shulzhenko A.N., et al. Industrial Application of SHS Heat-Resistance Materials // Int. J. of SHS. 2000. Vol. 9. No. 1. P. 115-122.

ГЛАВА 5. СВС АЗОТИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ

Одним из наиболее эффективных направлений повышения качества металла и сокращения его расхода является расширение сортамента и увеличение производства сталей, легированных азотом.

Азот служит неизменным легирующим элементом большого класса современных высококачественных сталей. Например, в энергетике во всем мире используется высокоазотистая сталь, содержащая 0,4...0,6 % масс. азота, из которой изготавливают бандажные кольца генераторов. В автомобильной промышленности много лет успешно эксплуатируется жаропрочная клапанная сталь, содержащая 0,3...0,6 % масс. азота. В электроэнергетике в последнее десятилетие многие страны перешли на трансформаторную сталь, содержащую 0,009...0,12 % масс. азота. Во многих странах в больших объемах выплавляют экономно легированные коррозионно-стойкие стали аустенитного и аустенитно-ферритного классов для химической, нефтехимической и пищевой промышленности, в которых часть марганца заменена на азот. Кроме того, в огромных объемах выплавляются азотсодержащие рельсовые, трубные и коррозионно-стойкие стали.

Современное производство азотированных сталей основано на легировании их азотсодержащими ферросплавами. Такую лигатуру производят в печах обработкой азотом либо жидких, либо твердых сплавов. При азотировании в твердом состоянии получают сплавы с высоким содержанием азота, но с низкой плотностью. При азотировании жидких сплавов удается достигнуть высокой плотности продукта, но при этом он имеет неудовлетворительно низкое содержание азота.

Производство азотированных ферросплавов является одним из наиболее энергоемких производств в металлургии. Расход электроэнергии в печах при производстве азотсодержащей лигатуры на 1 т составляет от 5000 до 10 000 кВт.

Решением проблемы создания энергосберегающей технологии производства лигатур с высоким содержанием азота является СВС-технология. Такая технология разработана совместными усилиями ИСМАН и Томского научного центра СО РАН на базе фундаментальных исследований процессов горения металлов и сплавов в азоте. Суть технологии сводится к тому, что исходные ферросплавы из-

мельчают и загружают в реактор СВС, который заполняют азотом до давления 10...15 МПа. При инициировании реакции фронт горения распространяется по порошковой среде со скоростью 0,1...1,0 см/с. Азот поступает в зону реакции из объема реактора путем фильтрации через пористую засыпку за счет перепада давлений, возникающего при поглощении азота в зоне горения. Процесс горения осложняется доазотированием всей массы после прохождения фронта.

Помимо фильтрационных особенностей горения металлов на процесс азотирования сплавов влияют такие факторы, как сродство компонентов сплава к азоту, полиморфное превращение в волне горения, соотношение коэффициентов диффузии в сплаве и в продукте реакции и др. Поэтому для каждой марки ферросплава существуют свои оптимальные условия синтеза, которые подбирают опытным путем.

СВС-технология позволяет значительно снизить потребление энергии. Расход электроэнергии при производстве лигатур методом СВС составляет всего 0,1 кВт на 1 т. Кроме того, сплавы, полученные по СВС-технологии, содержат азота в 2–3 раза больше, чем аналоги, что позволяет в несколько раз снизить расход лигатуры при выплавке стали.

Впервые разработанная СВС-технология была внедрена в металлургии на производственном объединении «Ижсталь» (ПО «Ижсталь») в 1981 г. Относительно недавно технологические процессы по СВС азотсодержащих лигатур были внедрены на ряде предприятий Урала.

С распадом СССР многие ферросплавные заводы остались за пределами России. Кроме того, проблемы с нехваткой электроэнергии усугубили состояние по выпуску азотсодержащих ферросплавов. СВС-технология, не требующая электроэнергии, позволила получать лигатуры с повышенным содержанием азота и в короткий срок решить эту проблему.

5.1. Горение металлов в азоте

5.1.1. Общие особенности горения металлов в азоте

Изучение механизма горения металлов в азоте является необходимым шагом для разработки более сложных схем синтеза в волне горения с участием сплавов в качестве реагентов.

Взаимодействие металлов с азотом в режиме горения относится к фильтрационному горению, основы которого были заложены в работах А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской, А.П. Алдушина.

Экспериментальные исследования, выполненные И.П. Боровинской с сотрудниками, выявили общие особенности горения порошков Zr, Ti, Ta, Si, Nb и других металлов в азоте при различных значениях параметров, характеризующих процесс: давление газа, плотность и диаметр образцов, размер частиц металла. Основные выводы по горению металлов в азоте сводятся к следующему.

Механизм горения пористых металлических образцов существенно различен при низких и высоких давлениях. При низких давлениях (до 10 МПа) количество газа в порах образца гораздо меньше, чем требуется для горения. В этом случае реагенты разделены в пространстве и продукты азотирования с большим количеством поглощенного азота могут быть получены только при подводе газа к фронту реакции из окружающей образец среды. Газ подводится к фронту горения гидродинамически, путем фильтрации по пористому образцу. Фильтрация происходит за счет возникшей разности давлений в результате поглощения азота во фронте горения.

Важным фактором, влияющим на процесс горения, является скорость фильтрации газа в образце. В зависимости от ее значения возможны два предельных режима – поверхностный и послойный. Поверхностное горение наблюдается в тех случаях, когда скорость фильтрации мала и газ не проникает внутрь образца; при послойном горении скорость фильтрации велика, пористое тело не оказывает сопротивления фильтрации перепад давлений в образце и объеме реактора мал. Режим горения пористых образцов в газе можно характеризовать критерием

$$\Pi = \frac{u_m d}{k p_0^2} \frac{4\nu R T_0}{\pi^2 \mu},$$

где u_m – скорость поглощения азота в образце, г/см²; d – диаметр образца, см; k – коэффициент проницаемости, см²/(с·атм); p_0 – давление азота в окружающей среде, атм; ν – показатель степени в законе $u_m \approx p^\nu$; R – универсальная газовая постоянная; T_0 – температура «холодного» торца, К; μ – молекулярная масса, г/моль;.

Критерий P по существу выражает отношение масштабных времен фильтрации и химической реакции. При $P \ll 1$ имеет место сплошной режим, при $P \gg 1$ – поверхностный.

Основной характеристикой при исследовании горения металлов в азоте является степень азотирования m – безразмерная величина, характеризующая отношение количества азота, поглощенное образцом в процессе горения, к количеству азота, необходимому для полного превращения металла в нитрид.

Степень азотирования рассчитывается по формуле

$$m = 2 \frac{\mu_{\text{Me}}}{\mu_{\text{N}_2}} \cdot \frac{\Delta m^1}{m_{\text{Me}}},$$

где m_{Me} – масса исходного металла; Δm^1 – количество поглощенного азота; μ_{Me} – атомная масса металла; μ_{N_2} – молекулярная масса азота.

Как показали исследования, взаимодействие металлов с азотом возможно и после прохождения фронта горения по образцу.

Один из важных вопросов механизма горения – возможность протекания реакции взаимодействия после прохождения фронта горения. Этот вопрос был исследован на примере горения Zr в азоте.

На рис. 5.1 изображены кривые азотирования Zr, полученные непрерывным взвешиванием образцов; для сравнения приведена кривая азотирования Nb. Как видно, прирост массы m образцов происходит в две стадии. Первая стадия (быстрая) соответствует перемещению фронта горения по образцу. Излом на кривой азотирования отображает момент, когда фронт горения дошел до нижнего торца образца. Это стадия распространения фронта горения с глубиной азотирования m_t . Вторая стадия (медленная) характеризует протекание объемных процессов доазотирования. На рис. 5.2 приведена зависимость глубины азотирования Zr во фронте горения m_t и после прохождения фронта горения m_k от давления азота p_{N_2} . При $p_{\text{N}_2} < 4$ МПа ясно различимы процессы горения и догорания; при более высоких значениях p_{N_2} догорание отсутствует. Исследование продуктов сгорания, в частности измерение проницаемости образцов до и после горения, позволяет сделать вывод, что отсутствие догорания при $p_{\text{N}_2} > 4$ МПа связано с потерей проницаемости из-за спекания (или сплавления) образцов Zr во фронте горения.

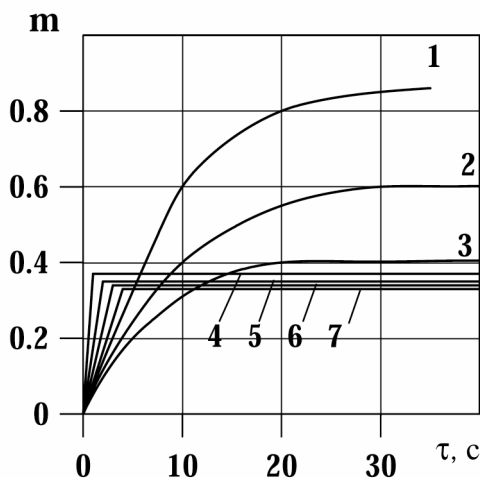


Рис. 5.1. Гравиметрические кривые азотирования при горении ниобия (1) и циркония (2 – 7) в азоте:

1 – $p_{N_2} = 3$ МПа; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 10; 5 – 7; 6 – 3; 7 – $p_{N_2} = 5$ МПа

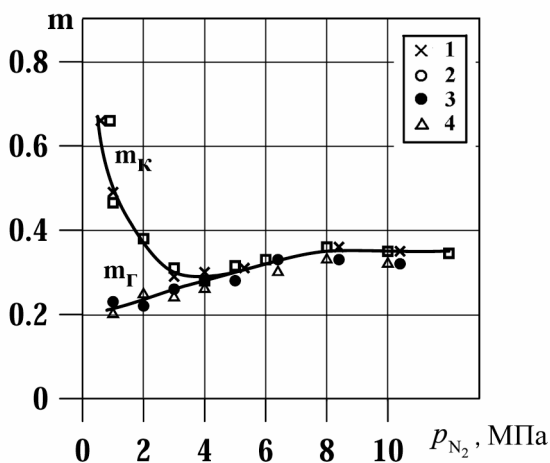


Рис. 5.2. Зависимость глубины азотирования циркония во фронте горения (m_{Γ}) и после прохождения фронта горения (m_{κ}) от давления азота: 1 – полный привес (весы); 2 – полный привес (химический анализ); 3 – привес на стадии горения (весы); 4 – привес на стадии горения (химический анализ закаленных образцов)

Агрегатное состояние металла во фронте горения оказывает большое влияние на характер протекания процесса. С этой точки зрения исследованные металлы можно разделить на две группы. К первой группе относятся металлы, у которых максимальная термодинамическая температура горения примерно равна температуре плавления (Nb, Ta). При горении в азоте эти металлы не расплавляются, их азотирование протекает по твердофазному механизму с сохранением проницаемости образца в течение всего процесса. Стадия догорания играет существенную роль при азотировании, и глубина азотирования велика во всем диапазоне давлений. В вторую группу входят металлы, у которых максимальная термодинамическая температура горения намного (примерно в 2,5 раза) выше температуры плавления (Zr, V, Ti). В зависимости от давления азота и других параметров у этих металлов имеют место два режима азотирования – твердофазный и жидкофазный. Твердофазное азотирование наблюдается при низких давлениях азота и, как следствие, малых и, соответственно, низких реальных температурах горения (меньше температуры плавления металла). В этом режиме закономерности горения Zr и Ti такие же, как у тугоплавких металлов Nb и Ta. Жидкофазное азотирование имеет место при больших m_r и характеризуется отсутствием стадии догорания. Введением в исходный материал различных добавок можно переводить процесс азотирования из одного режима в другой.

Существенную роль играет характер подвода газа к образцу. При подводе азота только через несгоревшую часть образца скорость горения и глубина превращения зависят от расстояния до открытого торца. Это объясняется тем, что с уменьшением расстояния фильтрационные затруднения при подводе азота уменьшаются, скорость подачи азота к фронту возрастает, что приводит к повышению глубины превращения и, соответственно, к большему тепловыделению и увеличению скорости горения. Таким образом, скорость фильтрации азота через несгоревшую часть образца лимитирует процесс распространения волны горения.

При подводе азота через продукты реакции средняя скорость горения существенно ниже, чем при встречном подводе азота. Это объясняется значительным уменьшением плотности газа, подводимого к зоне горения. При значительном уменьшении скорости подвода азота тепловыделение при реакции не может компенсировать теплотери, поэтому горение прекращается.

В общем случае горение пористых металлических образцов, не плавящихся при горении, сопровождается существенным увеличением сте-

пени азотирования после прохождения волны горения. Догорание имеет место лишь при низких давлениях и встречном подводе азота. Доазотирование может проявляться в виде второго и обратного фронтов, которые возникают при неполном превращении в зоне горения. С увеличением давления сильно возрастает содержание азота в порах, что приводит к увеличению глубины превращения во фронте и, соответственно, скорости горения. При $p_{N_2} \geq 50$ МПа реализуется кинетический режим горения. Скорость подвода азота перестает лимитировать скорость распространения волны горения, азота в порах становится достаточно для горения с полной глубиной превращения, поэтому условия подвода азота не оказывают влияния на закономерности горения.

Результаты исследования горения порошков металлов в азоте позволили перейти к изучению горения в азоте ферросплавов. К этому времени наибольшее распространение в металлургии получили такие азотсодержащие сплавы, как феррованадий, ферросилиций, феррохром, феррониобий и др., получение которых методом СВС открывало новые возможности и в повышении качества ферросплавов, и в экономии технологии их получения.

5.1.2. Азотирование феррованадия

Азотированный феррованадий используют при создании быстрорежущей стали, рельсов с низкотемпературной надежностью и повышенной ударной вязкостью, конструкционных сталей для машиностроительной, горно- и нефтедобывающей промышленности с различным климатом.

Для введения в эти сплавы азота применяют различные способы, в частности:

- твердофазное насыщение металлических систем Fe–V, Fe–Mn–V, Fe–Cr и других азотом при 900...960 °С (сплавы содержат 4...8 % N);
- насыщение металлических расплавов продувкой (3...5 % N);
- плазменное азотирование металлических расплавов (0,3...1,0 % N).

Интересный вариант получения азотсодержащих ванадиевых сплавов разработан компанией Stractor (США). Сначала во вращающейся печи путем восстановления пентоксида ванадия в твердом состоянии углеродом из газовой среды, содержащей углеводороды, получают сплав карбида ванадия, называемый карбованом (10...16 % С, 86...80 % V). Полученный продукт брикетируют в сме-

си с коксом или графитом и при обработке в вакууме азотом при температуре до 1500 °С производят азотсодержащий сплав нитрован. Этот способ имеет преимущества: сплав изготавливают непосредственно из пентоксида ванадия, исключая промежуточную стадию получения феррованадия; высокая чистота состава сплава при очень низком содержании примесных элементов; высокое усвоение ванадия и азота; быстрое растворение в жидкой стали. Нитрован используют при производстве сталей, микролегированных ванадием и азотом, широкого круга назначения в различных странах мира. В России производство V–N-содержащих сплавов методом СВС было освоено в конце 1970-х годов. Разработанная технология до сих пор не имеет аналогов в мировой практике.

Прежде чем перейти к рассмотрению азотирования феррованадия методом СВС, рассмотрим горение в азоте порошка ванадия.

Фронт горения порошка ванадия распространяется за счет образования твердого раствора азота в ванадии. В продуктах сгорания обнаружены три известные фазы: $V_{16}N$, β -фаза V_3N и δ -фаза $VN_{0,7...1,0}$, причем образование нитридов ванадия и формирование конечной структуры продукта происходит в основном за фронтом горения.

Система ванадий–азот относится к плавящимся системам, что накладывает ряд особенностей на закономерности горения и формирования продуктов реакции. Увеличение размеров частиц ванадия приводит к резкому снижению скорости горения и потуханию (рис. 5.3). При относительной плотности выше 0,58 (размер частиц 140 мкм, давление 3...10 МПа) горение протекает в автоколебательном режиме. С увеличением дисперсности повышается содержание азота в продукте, что объясняется возрастанием влияния объемного доазотирования на глубину превращения.

Зависимость скорости горения ванадия от давления азота представлена на рис. 5.4. Там же для сравнения приведены данные по горению титана и тугоплавкого ниобия. Видно, что скорость горения ванадия сильно зависит от давления азота. Это обусловлено тем, что в условиях гидродинамического подвода реагента с повышением внешнего давления улучшаются условия фильтрации газа и возрастает скорость растворения азота в жидком ванадии.

Зависимость глубины превращения ванадия от давления азота (рис. 5.5) ближе к аналогичной зависимости для титана – обе кривые проходят через минимум. Последнее можно объяснить тем, что ванадий, как и титан, при горении плавится (в отличие от неплавящегося в волне горения ниобия, глубина превращения которого остается прак-

тически постоянной). Заметное оплавление ванадия проявляется уже при $p_{N_2} = 1$ МПа, и с повышением давления доля оплавленной части образца увеличивается. Однако в широком интервале давлений оплавленная часть имеет усадочные поры, поэтому условие для доазотирования сохраняется. О вкладе доазотирования можно судить по зависимости глубины превращения от давления медленно остывавших и закаленных образцов (рис. 5.6).

На различных участках фронта горения, зафиксированного закалкой, обнаруживаются в основном α -твердый раствор азота в ванадии и продукты его распада, что говорит о послойном характере горения образцов и о том, что ведущей стадией является растворение азота в ванадии.

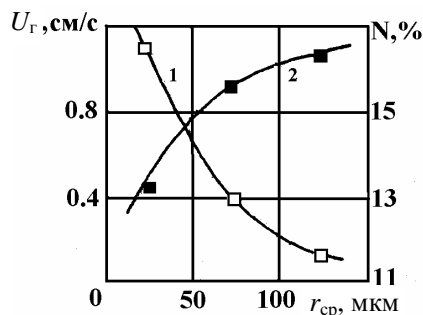


Рис. 5.3. Зависимость скорости горения U_T ванадия (1) и содержания азота N (2) от дисперсности исходного порошка r_{cp}

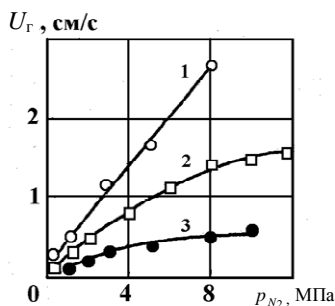


Рис. 5.4. Зависимость скорости горения U_T от давления азота p_{N_2} :
1 — титан; 2 — ванадий; 3 — ниобий

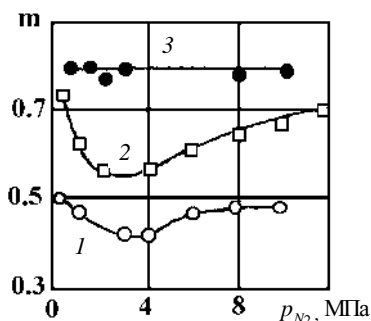


Рис. 5.5. Зависимость глубины превращения от давления азота:
1 — титан; 2 — ванадий;
3 — ниобий

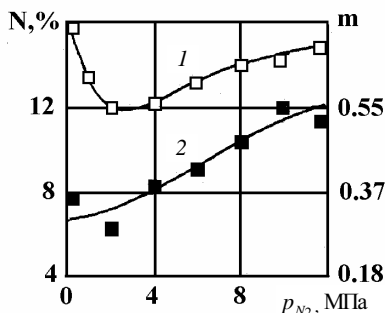
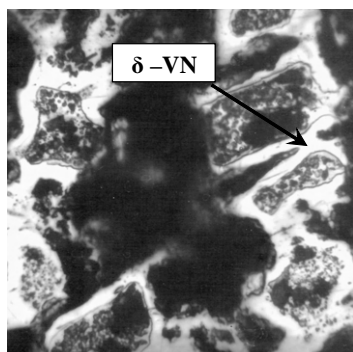
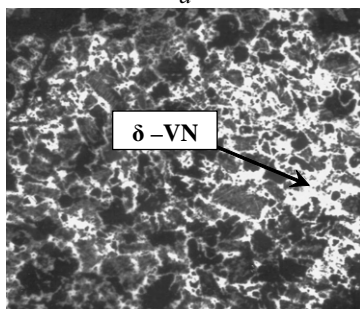


Рис. 5.6. Зависимость глубины превращения ванадия от содержания и давления азота:
1 — медленно остывавшие образцы;
2 — закаленные образцы

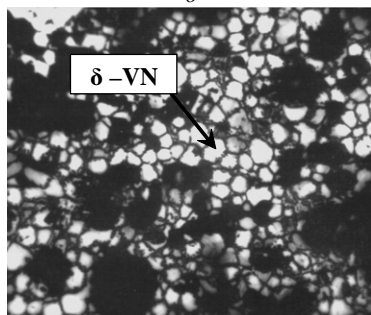
Структуры закаленного образца на разном расстоянии от фронта горения приведены на рис. 5.7 (горение проводили при $p_{N_2} = 9$ МПа).



a



б



в

Рис. 5.7. Макроструктура закаленного образца ванадия по мере удаления от фронта горения ($p_{N_2} = 9$ МПа):

a – область твердофазного растворения азота в объеме зерна, образование нитридного слоя ($\times 1000$); *б* – промежуточная область между начальной и конечной стадиями азотирования ($\times 340$);

в – микроструктура конечного продукта ($\times 450$)

Видно, что во фронте горения (рис. 5.7, *а*) происходит твердофазное растворение азота в объем зерна с образованием вокруг зерна белого нитридного слоя, который очень пластичен. В дальнейшем это способствует интенсивному слипанию отдельных частиц порошка (рис. 5.7, *б*). Со временем происходят полное слипание ансамбля частиц порошка и выравнивание концентрации азота по всему объему. На рис. 5.7, *в* показана микроструктура участка, еще более удаленного от фронта горения. Здесь произошла полная перекристаллизация усредненного по азоту сплава. Выделились зерна γ -фазы и вдоль ее границ – β -фазы. В общем случае после прохождения фронта горения происходит доазотирование (догорание) образцов; при этом структура продукта усложняется тем, что в центре образцов возникают оплавленные области, которые при затвердевании дают типичную литую структуру.

Качественно иную картину можно наблюдать при взаимодействии сплава ванадий–железо в азоте. Тепловой эффект образования VN равен 240 кДж/моль, а образования нитридов железа – 3,6...12,0 кДж/моль. Если учесть, что максимальная температура устойчивого состояния нитридов железа составляет 680 °С, можно заключить: фронт реакции будет распространяться за счет тепловыделения при взаимодействии ванадия с азотом. Таким образом, с увеличением содержания железа в сплаве скорость горения должна уменьшаться. Однако, как показали исследования, подобная зависимость имеет место только до содержания железа 40 %. При переходе концентрации железа через фазовую границу 40 % (рис. 5.8) происходит резкий рост скорости горения – более чем в 3 раза. Дальнейшее разбавление сплава железом вновь ведет к снижению скорости горения.

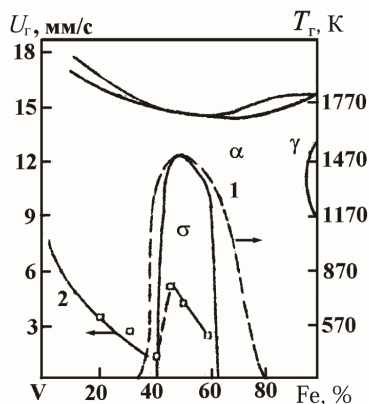


Рис. 5.8. Диаграмма состояния Fe–V (1) и зависимость скорости горения от состава сплава (2)

В зависимости от соотношения компонентов в сплаве горение может протекать с различным вкладом догорания (рис. 5.9 и 5.10). График на рис. 5.9 иллюстрирует вклад догорания в общее содержание азота в конечном продукте. Кривая 1 соответствует суммарному содержанию азота в конечном продукте, кривая 2 построена без учета догорания – образцы сплава после сжигания сразу же закаливали в воде. Таким образом, при изменении концентрации железа в сплаве до 40 % процесс азотирования протекает со значительным вкладом догорания, при концентрации железа больше 40 % догорание отсутствует.

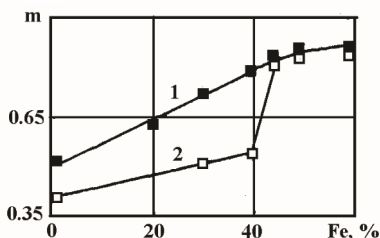


Рис. 5.9. Зависимость глубины превращения незакаленных (1) и закаленных (2) сплавов от содержания железа

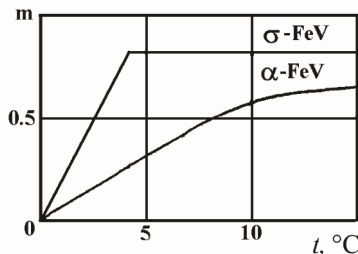


Рис. 5.10. Гравиметрические кривые азотирования феррованадия

Причина увеличения скорости горения состава σ -FeV заключается в фазовом превращении при достижении во фронте температуры $T_f = 1500$ К. Зависимость скорости горения сплава от содержания железа при давлении $p_0 = 6$ МПа приведена на фоне диаграммы состояния (см. рис. 5.8). Видно, что скачок скорости горения соответствует границе раздела фаз α и σ .

На рис. 5.11 даны штрихдиаграммы нескольких закаленных слоев волны горения σ -FeV; закалка осуществлялась сбрасыванием горящих образцов в воду. К каждой штрихдиаграмме приведена соответствующая фотография микроструктуры слоя. Первый слой представляет собой частично спекшиеся порошинки. Это еще σ -фаза. Вторым слоем характеризуется тем, что частицы порошка претерпели фазовый переход и покрыты густой нитридной сеткой. На штрихдиаграмме этого слоя видны линии α -твердого раствора ванадия в железе и линии нитрида ванадия (σ -фаза выявляется в виде слабых следов). Третий слой соответствует окончательной структуре конечного продукта, состоящего только из VN и α -Fe.

Таким образом, существует прямая связь между бурным азотированием и фазовым переходом $\sigma \rightarrow \alpha$.

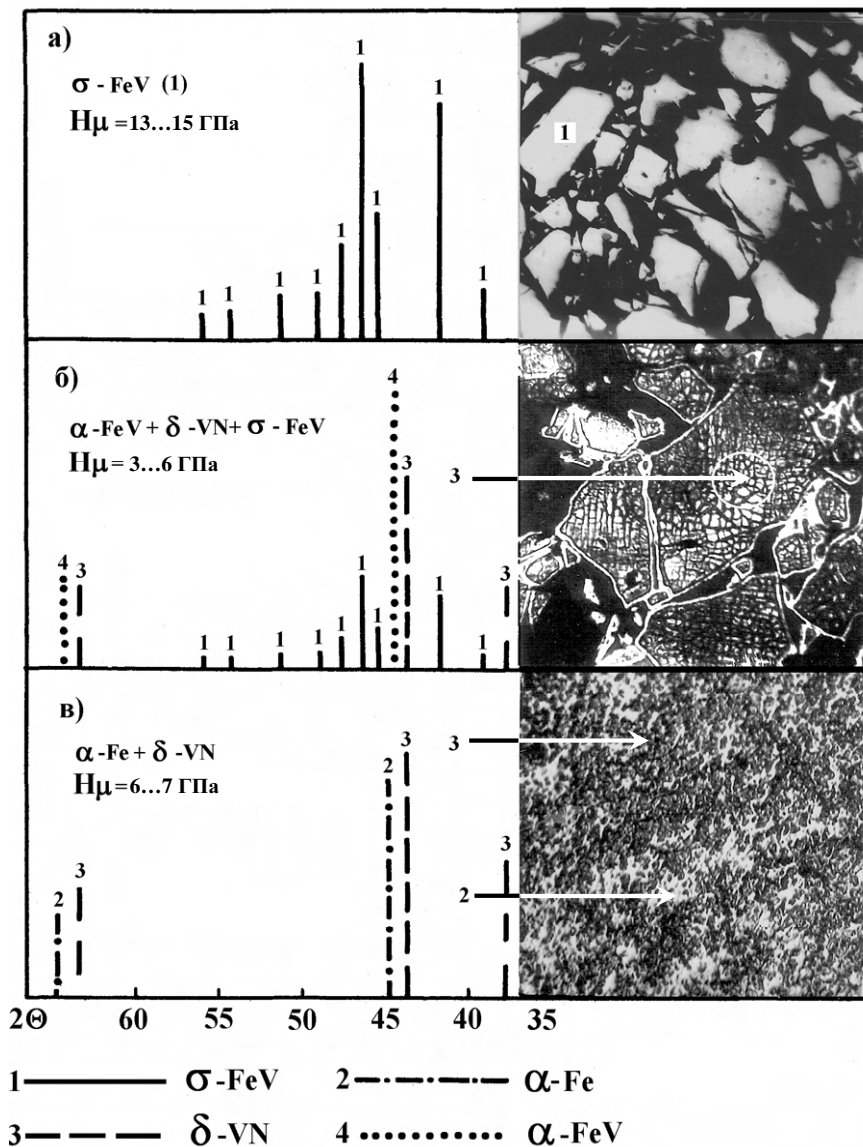


Рис. 5.11. Фрагменты штрихдиаграмм и микроструктура ($\times 600$) закаленных слоев азотированного феррованадия:
 а – исходный σ -FeV; б – δ -нитридная сетка из VN
 в ($\sigma + \alpha$)-феррованадии; в – конечный продукт: VN (темные области)
 и α -FeV (светлые области)

С макрокинетической точки зрения влияние указанных факторов можно трактовать как увеличение эффективных коэффициентов диффузии и уменьшение масштаба гетерогенности системы при фазовом переходе. Рассмотрим оба случая.

Теоретическое описание смены диффузионной обстановки в ходе разупорядочения и ее влияния на процесс горения выполнено для модельной реакции замещения $A(N) + BC(FeV) \rightarrow AB(VN) + C(Fe)$, описывающей брутто-процесс взаимодействия в системе $FeV-N$. Схема диффузионной зоны приведена на рис. 5.12. Скорость взаимодействия здесь определяется процессами диффузии в продукте AB и сплаве BC , который обогащается оттесненным в центр частицы элементом C , поскольку другой его компонент, диффундируя к границе r_1 , расходуется в реакции с веществом A .

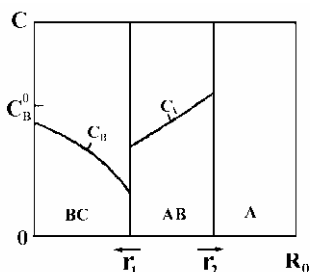


Рис. 5.12. Схема диффузионной зоны

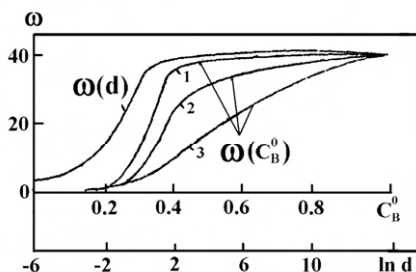


Рис. 5.13. Зависимость скорости горения ω от коэффициентов диффузии d при $C_n^0 = 0,5$ и от состава сплава C_B^0 при $d = 40$ (1), 15 (2) и 0,5 (3)

Совместное решение уравнений теплопроводности и диффузии, описывающих стационарную волну горения, показало, что в зависимости от соотношения между коэффициентами диффузии в сплаве и продукте $d = D_{BC}/D_{AB}$ существуют два качественно различных режима горения. В области $d \ll 1$ (рис. 5.13) скорость волны реакции определяется процессами диффузии в сплаве. В случае $d \gg 1$ скорость фронта лимитируется диффузией в продукте и соответствует скорости горения двойной системы ω_{AB} (например, ванадия в азоте), разбавленной определенным количеством инертного компонента C . Увеличение содержания B в сплаве BC асимптотически приближает скорость фронта к значению ω_{AB} независимо от соотношения между параметрами диффузии. Последнее влияет только на величину C_A^0 ,

при которой наступает асимптотика. Поэтому процесс разупорядочения, приводящий к резкому увеличению скорости взаимной диффузии (росту D_{BC}), может влиять на скорость горения, если она определяется именно коэффициентом D_{BC} . Кроме того, при горении упорядоченной фазы помимо изменения D_{BC} происходит скачок концентрации. Например, для σ -FeV

$$C_V(x, r, 0) = \begin{cases} C_1, T \leq T_\phi; \\ 0, T > T_\phi, \end{cases}$$

поскольку образовавшаяся в результате перехода α -фаза представляет собой непрерывный ряд твердых растворов. Здесь T_ϕ – температура фазового перехода; C_V – концентрация ванадия на нижней границе области гомогенности σ -фазы. Результаты расчета скорости горения α - и σ -сплавов в азоте показаны на рис. 5.8.

Налицо качественное соответствие теории и эксперимента. Скачок скорости горения при переходе $\sigma \rightarrow \alpha$ в рамках рассмотренной модели обусловлен изменением D_{BC} и сменой диффузионной обстановки в результате падения до нуля концентрации ванадия $C_V(x, r, 0)$. Это приводит к существенному возрастанию потока ванадия к границе с монокристаллом и, стало быть, к резкому увеличению тепловыделения и глубины превращения, а в итоге – к росту скорости горения.

Резкая смена масштаба гетерогенности хорошо прослеживается при изучении закаленных слоев системы σ -FeV (см. рис. 5.11). На начальных этапах взаимодействия идет образование нитридного слоя на поверхности частицы. Под нитридным слоем обнаруживается еще один, более обедненный ванадием сплав. Вследствие перехода $\sigma \rightarrow \alpha$ начинается образование нитридов внутри частицы. При этом диффузия азота идет по макро- и микротрещинам, по границам зерен и субзерен исходной частицы порошка. На фотографии закаленного фронта видны выделения нитридов вдоль дефектов частиц, которые были выявлены в результате травления шлифа. При достижении температуры плавления железа жидкая фаза диспергирует частицу порошка. Частицы порошка превращаются в твердожидкие капли, состоящие из мельчайших нитридов ванадия и жидкого железа, которые, сливаясь, образуют единый расплав.

Горение α -FeV происходит значительно медленнее. В конечном продукте наряду с участками с высокой степенью диспергирования сохраняются участки с неоднородной структурой материала.

Влияние давления на глубину превращения сплавов σ -FeV (50 % Fe) и α -FeV (30 % Fe). Повышение давления приводит к увеличению концентрации азота в продуктах (рис. 5.14) и глубины превращения сплавов (рис. 5.15). Во фронте горения α -феррованадий поглощает меньше азота, чем σ -феррованадий. Однако благодаря доазотированию количество азота в продуктах горения α -феррованадия (10,5...13,4 %) заметно выше, чем в продуктах горения σ -феррованадия (9,6...11,6 %).

Необходимо отметить, что, несмотря на отсутствие дореагирования, глубина превращения α -феррованадия очень высока. Например, если при сравнительно низком давлении (6 МПа) глубина превращения σ -феррованадия составляет 0,85, то в этих же условиях глубина превращения α -феррованадия без учета доазотирования значительно меньше 0,51 (с учетом доазотирования – 0,72).

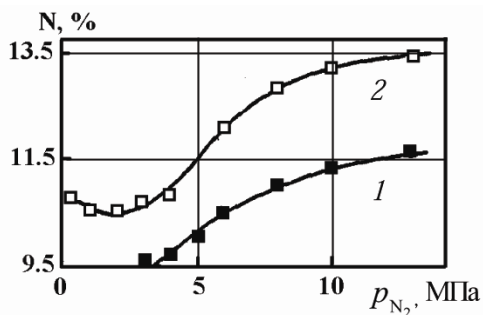


Рис. 5.14. Зависимость содержания азота в продуктах горения феррованадия от давления азота ($p_{отн} = 0,51$; $r \leq 0,05$ мм):
1 – σ -феррованадий (50 % V); 2 – α -феррованадий (70 % V)

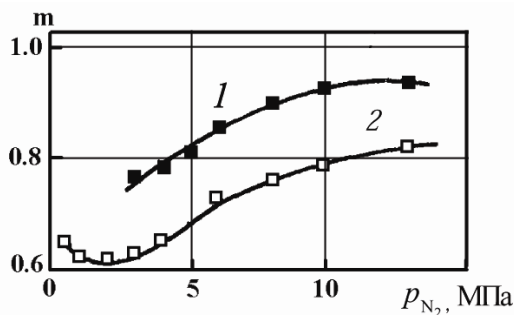


Рис. 5.15. Зависимость глубины превращения феррованадия от давления азота ($p_{отн} = 0,51$; $r \leq 0,05$ мм):
1 – σ -феррованадий (50 % V); 2 – α -феррованадий (70 % V)

Наличие доазотирования α -FeV является основной причиной многофазности продуктов горения. Аналогично ванадию продукты горения α -FeV содержат β' -V₈N, β -V₃N, γ -V₃N₂ и δ -VN нитриды ванадия и дополнительно α -Fe. При низких давлениях (до 4 МПа) основной фазой продуктов горения является β -нитрид. При давлении выше 4 МПа появляется новая γ -фаза. В интервале давлений 10...13 МПа конечный продукт содержит в основном γ - и δ -нитриды ванадия.

В отличие от α -FeV, продукты горения σ -FeV при всех исследованных значениях параметров остаются двухфазными и содержат α -Fe и δ -VN. Немаловажное значение имеет тот факт, что азотированный σ -FeV представляет собой практически беспористый материал с плотностью 6,2...6,5 г/см³ (для сравнения, азотированный феррованадий вакуумно-термическим способом имеет плотность 4,5 г/см³).

Механизм спекания феррованадия в азоте. Спекание продуктов горения σ -FeV происходит непосредственно в волне горения в существенно неизотермических условиях, и в отличие от изотермических условий основную роль здесь играет слияние твердожидких капель, состоящих из расплавленного железа и нитридных частиц. Время слияния капель, согласно решению Френкеля, можно определить как

$$t = \frac{\eta a}{\sigma},$$

где η – динамическая вязкость; a – радиус капли; σ – поверхностное натяжение.

Применительно к феррованадию размер твердожидкой капли a соответствует размеру исходной частицы. Поверхностное натяжение σ определяется поверхностным натяжением железа (хотя в действительности он несколько меньше из-за наличия в расплаве твердых частиц).

Гораздо труднее определить динамическую вязкость твердожидкой капли η , которая зависит от объемной доли твердых нитридов и их размеров. Экспериментальным путем установлено, что объемная доля нитридов ванадия в сплаве с содержанием железа 50 % равна 0,620, что близко к предельной упаковке шаров в объеме (0,637). Капли с таким коэффициентом заполнения можно представить в виде поликристаллического твердого тела с аморфизированными границами, где зернами являются частицы нитрида ванадия VN, а границами – прослойки жидкого железа. Такое состояние твердожидкой капли близко к «сверхпластичному» состоянию поликристаллического твердого тела в момент плавления, когда границы зерен уже

расплавились, а само зерно остается твердым. Границы плавятся раньше вследствие пересыщения примесями. Для случая, когда границы пересыщены вакансиями (что, по Френкелю, эквивалентно жидкому состоянию) и очень велика роль граничной диффузии, получено выражение для динамической вязкости η при условии $D_{\text{гp}}/D_0 \geq 1 \cdot 10^4$

$$\eta = \frac{kTl^3}{150\Omega D_{\text{гp}}\delta},$$

где $D_{\text{гp}}$ – коэффициент зернограничной диффузии; D_0 – коэффициент самодиффузии атомов твердых зерен; k – константа Больцмана; T – температура процесса; l – диаметр зерна; Ω – атомный объем зерен; δ – ширина граничной зоны.

Это выражение можно применить для вычисления η твердожидкой капли со следующими допущениями: δ – ширина прослойки расплавленного железа; l – диаметр частиц VN; T – температура горения; Ω – атомный объем нитрида ванадия.

Коэффициент зернограничной диффузии $D_{\text{гp}}$ можно заменить на произведение коэффициента диффузии ванадия в железе при 1820 К $D_{V \rightarrow \text{Fe}}$ на его равновесную растворимость в жидкой фазе x_V . Тогда

$$D_{\text{гp}} = D_{V \rightarrow \text{Fe}} x_V.$$

Выразив δ через объемную долю и размер нитридных частиц, получим

$$\eta = \frac{kT_r l^2}{150\Omega_V D_{V \rightarrow \text{Fe}} x_V} \frac{m_V^{1/3}}{1 - m_V^{1/3}}.$$

Время слияния

$$t_c = \frac{kT_r l^2 a}{150\Omega_V D_{V \rightarrow \text{Fe}} x_V \alpha} \frac{m_V^{1/3}}{1 - m_V^{1/3}}.$$

Приняв $m_V = 0,620$, $T_r = 1820$ К, $l_k = 1$ мкм, $a = 25$ мкм, $D_{V \rightarrow \text{Fe}} = 4,12 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $x_V = 0,5$ ат. долей, $\Omega = 13,81 \cdot 10^{-30}$ м³, $\alpha = 1,8$ Н·м, получим $\eta = 3,41 \cdot 10^4$ Па·с. Время слияния каплей для рассматриваемого случая $t_c = 0,5$ с, что близко к значению $t_c = 0,1$, определенному экспериментально.

Несмотря на приближенный характер вычислений, данный подход позволяет сделать важные качественные выводы относительно получения в волне горения компактных сплавов. Во-первых, в волне горения должна существовать достаточно большая доля жидкости –

порядка 0,5. Во-вторых, важнейшим условием для спекания конечного продукта является достижение высокой степени диспергирования твердых компонентов твердожидкой капли. Оба условия выполняются при горении σ -феррованадия.

Отметим, что эффект активирования процесса горения при фазовом переходе был обнаружен также при азотировании сплавов ванадий–никель. В этой системе сплав эквиатного состава также является σ -фазой и при взаимодействии с азотом в режиме горения образует двухфазные хорошо спеченные продукты.

Закономерности горения промышленных сплавов V–Fe и модельных составов феррованадия хорошо совпадают. Таким образом, для получения азотсодержащего феррованадия методом СВС целесообразно использовать стандартный феррованадий с содержанием ванадия 46...53 %. В этом случае удастся стабильно получать сплавы, содержащие 9...11 % азота, с плотностью 5,8...6,4 г/см³. Другими известными в настоящее время способами получить сплавы с такими характеристиками не удастся.

5.1.3. Азотирование кремния и ферросилиция

Важным свойством нитрида кремния является его исключительная химическая стойкость. Нитрид кремния устойчив к действию кислорода, хлора и фтора, отличается высокой стойкостью по отношению к расплавленным сплавам алюминия, магния и др. Известно много способов получения нитрида кремния: нагрев кремния в среде азота или аммиака, нагрев смеси кремнезема и угля в среде азота и т.д.

С открытием метода СВС появился новый способ получения нитрида кремния – синтез в режиме горения. Благодаря высокому тепловому эффекту образования Si_3N_4 (≈ 700 кДж/моль) и его большому содержанию в промышленных ферросплавах, метод СВС был легко перенесен на азотирование ферросилиция, который используется в черной металлургии как легирующий материал при выплавке трансформаторной азотсодержащей стали. Кроме того, добавление в исходный ферросплав различных тугоплавких компонентов позволяет получать в режиме горения широкий класс материалов с уникальными свойствами, в том числе огнеупоров, твердых сплавов, химически стойких изделий, носителей катализатора, материалов с высокими резистивными свойствами и др.

Кремний образует с азотом одно химическое соединение Si_3N_4 , существующее в двух модификациях – α - и β - Si_3N_4 . Горение порис-

тых образцов кремния в азоте изучалось в диапазоне давлений от 6 до 200 МПа. Основные выводы по закономерностям горения кремния сводятся к следующему.

Устойчивого горения образцов неразбавленного кремния не наблюдается. Кремний горит устойчиво при разбавлении его конечным продуктом до значений $\alpha = 0,2 \dots 6,5$, где α – относительное массовое содержание нитрида кремния в исходной смеси (рис. 5.16). С ростом давления скорость горения растет (рис. 5.17). Установлено, что температура горения T_g не зависит от α и равна 1977 °С. С увеличением α наблюдается значительный рост скорости горения (рис. 5.18). Глубина превращения η закаленных образцов линейно растет с увеличением давления азота, в то время как для естественно остывших образцов в диапазоне давлений 20...80 МПа наблюдается максимум, что связано с догоранием образцов (рис. 5.19).

Характерной особенностью нитрида кремния является его диссоциация. Нитрид кремния разлагается на жидкофазный кремний и газообразный азот. Температура горения кремния ограничена температурой диссоциации нитрида при давлении азота. Важным фактором в механизме азотирования кремния является процесс фильтрации газа в зону горения и плавления кремния в зоне прогрева. Внешний азот участвует в реакции как на стадии распространения волны, так и на стадии догорания. Расчеты показывают, что даже при $p_0 = 50$ МПа и разбавлении шихты $\alpha = 0,6$ количество азота в порах образца составляет 0,3.

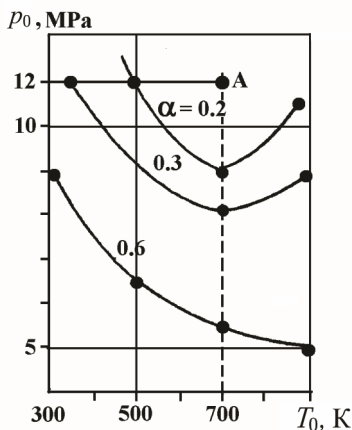


Рис. 5.16. Пределы горения системы Si-N на параметрической плоскости $T_0 - p_0$ для разных α

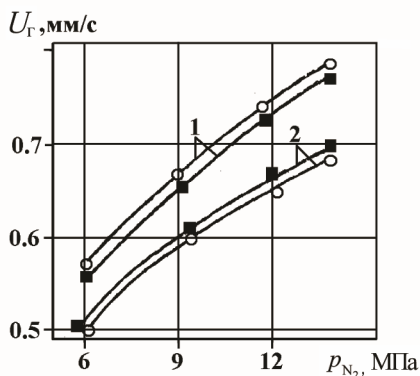


Рис. 5.17. Зависимость скорости горения U_g от p_0 при $T_0 = 700$ К:
1 – $\alpha = 0,6$; 2 – $\alpha = 0,45$

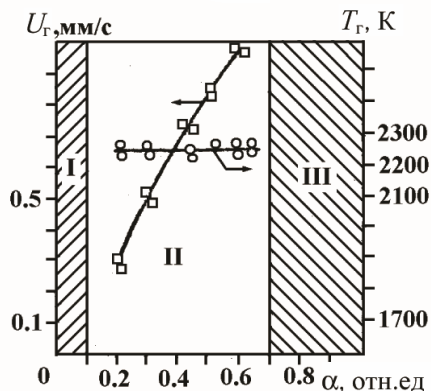


Рис. 5.18. Зависимость скорости и температуры горения от разбавления конечным продуктом Si_3N_4

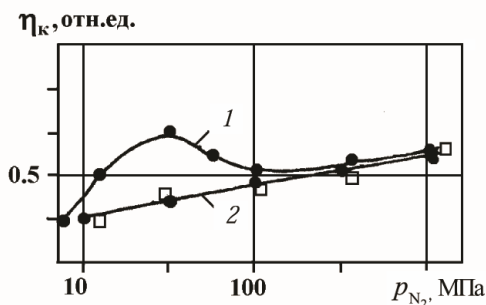


Рис. 5.19. Зависимость глубины превращения от p_{N_2} для незакаленных (1) и закаленных (2) образцов

Поскольку азота в порах образца недостаточно, газ проникает через несгоревшую часть образца, т.е. навстречу фронту.

Горение может протекать либо в режиме полного превращения ($\eta = 1$) при $U_g^2 / U_\phi^2 < 1$, либо в режиме неполного превращения ($\eta < 1$) при $U_g^2 / U_\phi^2 > 1$. В последнем случае фильтрация лимитирует процесс азотирования.

В системе Si–N наряду с диссоциацией существует еще один фазовый переход – плавление кремния при $T_{\text{пл}} = 1415^\circ\text{C}$. Плавление Si

в зоне прогрева приводит к коагуляции исходных частиц реагента. Увеличение характерного размера частиц Si вызывает затруднение в протекании реакции азотирования.

В работе Л.Н. Чухломиной с сотрудниками исследовано азотирование ферросилиция с содержанием кремния 75 % (сплав ФС75). Ферросилиций представляет собой двухфазный материал, состоящий из кремния и лейбоита. В системе Fe–Si существует ряд силицидов: Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2 .

При азотировании ферросилиция тепловыделение осуществляется за счет взаимодействия кремния с азотом. Однако железо не только играет роль инертной добавки, которая забирает на себя часть выделившейся теплоты. Известно, что железо служит катализатором азотирования кремния, поскольку, являясь акцептором электронов, оно разрывает довольно прочную тройную связь $\text{N}\equiv\text{N}$ за счет образования линейного комплекса $\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{N}$.

Кроме того, влияние железа на кинетику азотирования связано с образованием жидких фаз состава FeSi_2-Si (1206°C), которые способствуют образованию нитрида кремния за счет ускоренной диффузии азота в расплаве. Одновременно силициды железа облегчают удаление оксидных пленок и тем самым активируют процесс испарения кремния и его монооксида, что повышает скорость образования нитрида через газовую фазу.

Азот при горении ферросилиция, так же как и при азотировании чистого кремния, поступает в зону горения из окружающего объема путем фильтрации по порам образца. Основные зависимости скорости горения и глубины превращения ферросилиция от давления газа качественно повторяют аналогичные зависимости для горения кремния в азоте (рис. 5.20).

Эффективным способом увеличения глубины превращения является разбавление исходной шихты конечным продуктом.

Во всех приведенных примерах глубина превращения ферросилиция в нитрид была меньше единицы. Продукты горения помимо Si_3N_4 и Fe содержали также свободный кремний и силициды железа FeSi_2 , FeSi , Fe_5Si_3 , Fe_3Si . Одним из эффективных примеров, повышающих глубину превращения, является разбавление исходной шихты различными добавками, например азотированным ферросилицием (рис. 5.21). Введение в исходный сплав азотированного ферросилиция препятствует коагуляции частиц в зоне горения, что ведет к увеличению скорости горения и глубины превращения.

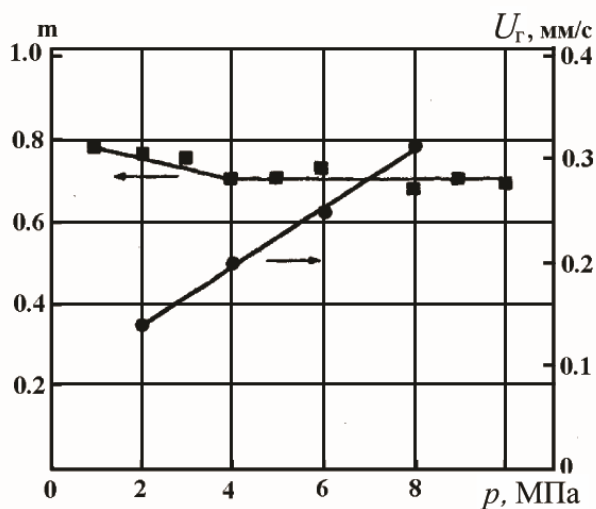


Рис. 5.20. Зависимость глубины превращения и скорости горения ферросилиция от давления

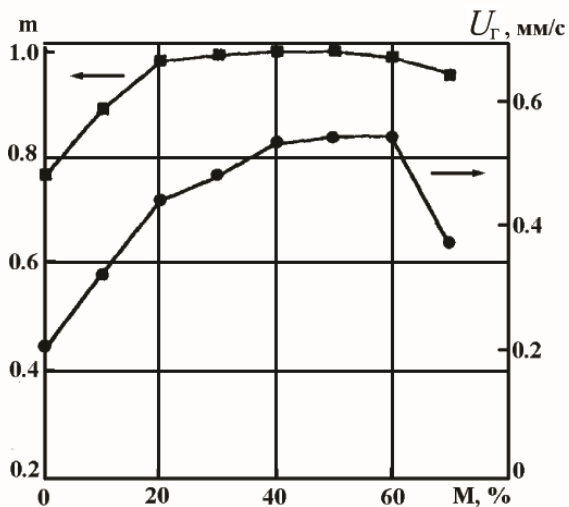


Рис. 5.21. Зависимость глубины превращения и скорости горения ферросилиция от разбавления исходной смеси азотированным ферросилицием ($p = 4 \text{ МПа}$)

Использование в качестве добавок галоидных солей аммония также приводит к увеличению глубины превращения. В присутствии солей аммония аморфный нитрид кремния образуется уже при температуре 1000 °С, а при 1200 °С кристаллизуется с образованием α - Si_3N_4 до начала плавления эвтектики FeSi_2 – Si (1206 °С).

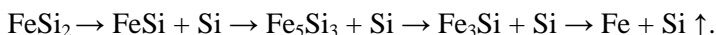
Введение в исходную шихту 1 % MgF_2 расширяет пределы горения ферросилиция по давлению с 1,0 до 0,4 МПа.

Механизм азотирования сплава Fe – Si может отличаться от механизма азотирования кремния, поскольку компоненты исходного сплава взаимодействуют друг с другом и образуют ряд силицидов (Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi и FeSi_2), которые различаются термической стойкостью, температурой плавления и скоростью взаимодействия с азотом.

В волне горения ферросилиция в азоте осуществляются следующие превращения:

- 900...1200 °С – эвтектоидное разложение α -лейбоита и азотирование выделившегося кремния;
- 1200...1350 °С – плавление эвтектик, образование расплава силицидов железа и кремния; азотирование за счет образования свободного кремния с азотом;

- 1350 °С и выше – начало диссоциации силицидов железа по схеме

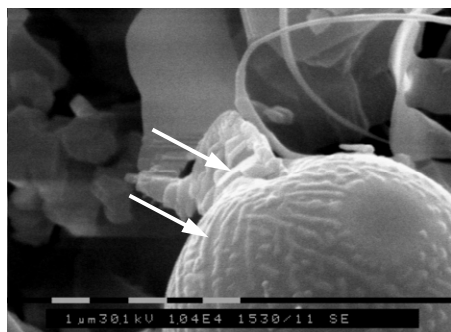


На последнем этапе процесс азотирования определяется взаимодействием азота и кремния, образовавшегося в результате диссоциации силицидов.

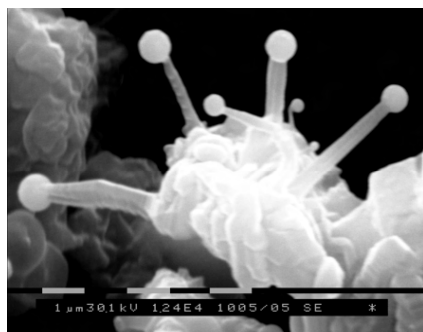
Процесс нитридообразования при горении ферросилиция в азоте осуществляется по четырем механизмам: твердое–газ, жидкость–газ, пар–газ, пар–жидкость–кристалл. Поглощение азота путем взаимодействия твердое–газ не превышает 2...3 %. Этот тип взаимодействия реализуется в зоне прогрева, и его вклад в процесс нитридообразования минимален. Поскольку СВС проходит при температуре ≈ 2100 °С, значительно превышающей температуру появления жидкой фазы в системе Fe – Si – N (1206 °С), то кремний находится либо в жидком, либо в газообразном состоянии.

Изучение микроструктуры образцов показало, что капли железокремниевых расплава имеют поверхность с многочисленными зародышами и кристаллами нитрида кремния (рис. 5.22). Основным механизмом образования нитридов кремния является пар–жидкость–кристалл (ПЖК) и газ–пар. На рис. 5.23 представлена схема образования нитрида кремния в процессе горения ферросилиция в азоте.

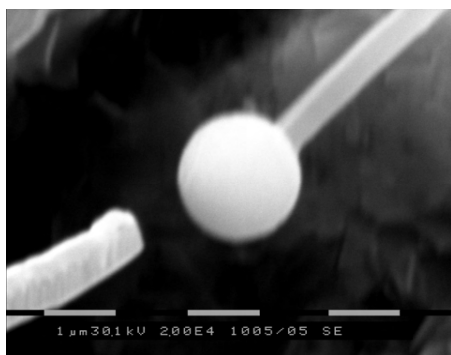
Таким образом, рост кристаллов нитрида кремния осуществляется по механизму ПЖК и через кристаллизацию из железосилиевого расплава, в то время как при горении кремния в азоте рост кристаллов происходит только по механизму ПЖК.



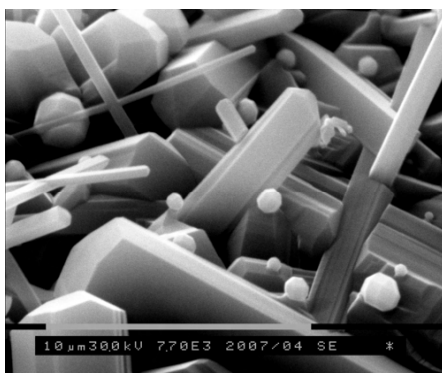
a



б



в



г

Рис. 5.22. Электронно-растровые снимки продуктов горения ферросилиция в азоте:

- a* – затвердевшая капля железосилиевого расплава со «стекающими» кристаллами нитрида кремния, образующими крупный кристалл (на заднем плане), взаимодействие жидкое–газ;
- б, в* – кристаллы нитрида кремния с шаровидной глобулой на вершине, растущие по механизму ПЖК;
- г* – кристаллы нитрида кремния в виде шаровидных многогранников, образовавшихся по механизму пар–газ

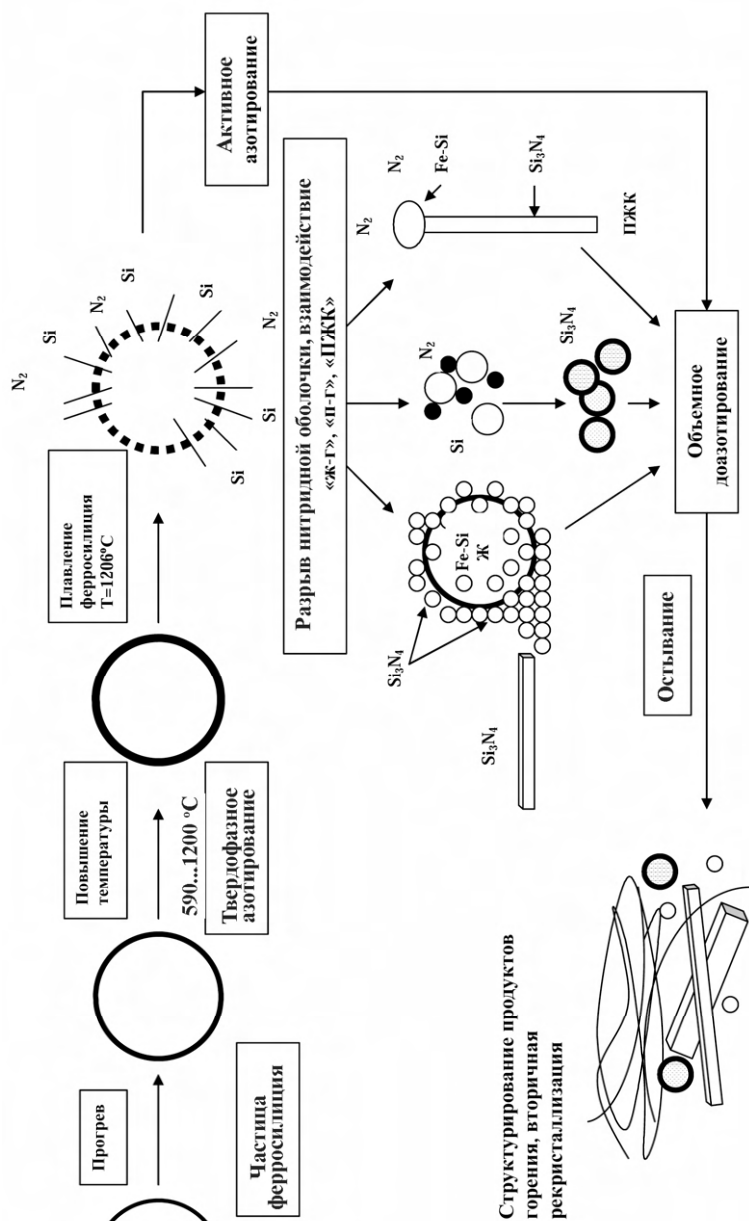


Рис. 5.23. Физико-химическая модель образования нитрида кремния в процессе горения ферросилиция в азоте

5.1.4. Азотирование хрома, феррохрома, феррониобия и ферромарганца

Азотированный феррохром и хром используют в качестве лигатуры при выплавке коррозионно-стойких азотсодержащих сталей. Легирование сталей азотированным хромом и феррохромом позволяет сократить применение никеля. Кроме того, введение азота при легировании повышает прочность стали, сохраняет её пластичность. Обычно азотированный феррохром получают по вакуумно-термической технологии, которая требует высоких энергетических затрат и отличается длительностью процесса. Метод СВС позволяет получать азотированные хром и феррохром с низкими затратами электроэнергии за короткое время. Этим методом СВС изготавливают сложные азотсодержащие легирующие сплавы с добавлением в феррохром марганца, никеля и других металлов, что расширяет класс выпускаемых сталей.

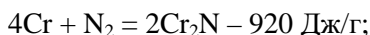
Хром образует с азотом два нитрида – Cr_2N и CrN . Для этой системы характерна низкая расчетная адиабатическая температура горения (2063°C). Синтез нитридов хрома в волне горения осложняется низкой температурой устойчивости CrN . Зависимость температуры диссоциации от давления описывается выражением

$$T_d = 10,620(13,03 - \lg p)^{-1}.$$

Обычно максимальное давление, используемое в процессах СВС, составляет 10 МПа. При этом давлении $T_d = 1439^\circ\text{C}$, что на 573°C ниже адиабатической температуры горения. Поскольку продукт реакции CrN диссоциирует, то глубина превращения в волне горения меньше единицы, а температура горения не превышает температуру диссоциации.

Из экспериментальных исследований (закалка фронта реакции, изучение температурных профилей горения) следует, что горение хрома в азоте является двухстадийным процессом:

1) реакция образования Cr_2N



2) реакция образования CrN



Скорость распространения фронта определяется скоростью первой реакции, максимальная температура ограничена температурой диссоциации CrN . За фронтом горения происходит дореагирование хрома. Основные зависимости горения хрома в азоте представлены на рис. 5.24.

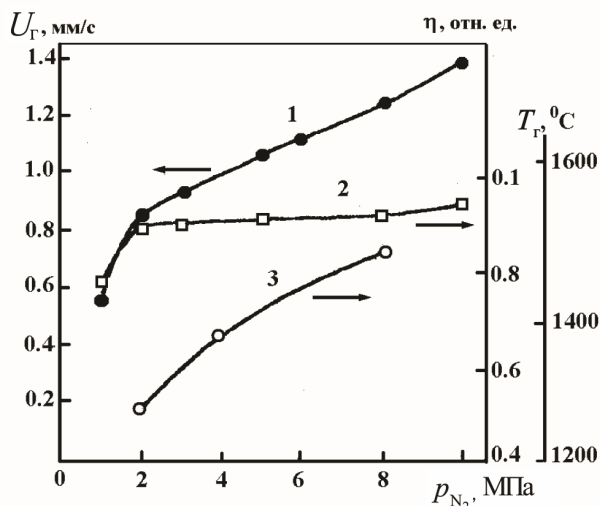


Рис. 5.24. Влияние давления азота на скорость горения (1), глубину превращения (2) и температуру горения (3) хрома (диаметр образца 30 мм)

При азотировании хрома методом СВС объем материала увеличивается. Объем частиц хрома при их превращении в Cr_2N возрастает на 27 %, а при превращении Cr в CrN – на 49 % (по изменению объема по сравнению с чистым металлом нитриды хрома превосходят нитриды других металлов). При распространении волны горения по прессованному образцу перед фронтом возникают напряжения, которые приводят к образованию трещин в этой зоне. Трещины являются каналом ускоренной фильтрации, по которым распространяется очаг химической реакции. Таким образом, нестационарность в данном случае обусловлена образованием трещин перед фронтом горения.

Азотирование феррохрома методом СВС возможно, если использовать предварительный подогрев сплава до 300 °С. Предварительное механическое активирование ферросплава позволяет проводить

азотирование без подогрева. На рис. 5.25 приведена зависимость скорости горения и степени азотирования сплава, предварительно измельченного до 15 мкм в высоконапряженной планетарной мельнице МПВ. Видно, что содержание азота в продуктах горения увеличивается с повышением давления. Стабильное горение активированного порошка феррохрома удается организовать даже при низких значениях давления азота (0,5 МПа).

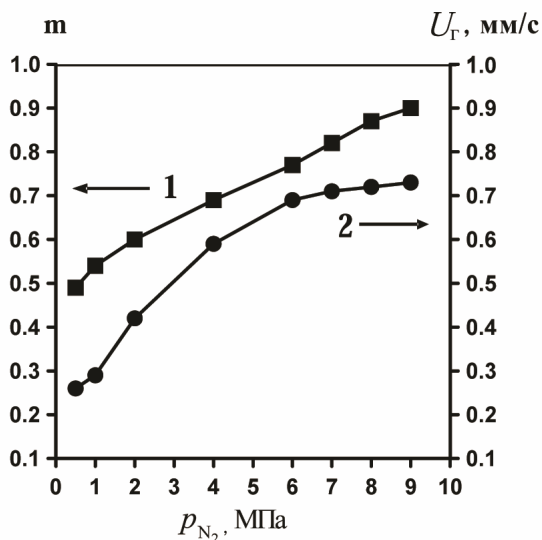


Рис. 5.25. Зависимость степени азотирования (1) и скорости горения (2) феррохрома от давления азота (феррохром с содержанием хрома 78,6 %)

Фазовый состав продуктов горения зависит от давления азота. При давлении азота выше 6 МПа основной фазой является CrN, при давлении 4...6 МПа преобладает фаза CrN, при $p_{N_2} < 4$ МПа фазовый состав представлен Cr₂N.

Помимо рассмотренных выше азотированных ферросплавов в металлургии используют азотированные феррониобий, ферромарганец и феррованадий (табл. 5.1).

Введение в сталь ниобия и азота повышает прочностные характеристики стали. Азот повышает коррозионную стойкость и износостойкость стали, является заменителем углерода и никеля.

Сравнительные характеристики азотированного феррованадия, полученного различными методами

Характеристика продукта	Метод получения феррованадия			
	CBC	Вакуумно-термический (ЗФ)	Нагрев в атмосфере азота (ФРГ, Electrometallurgie GmbH)	Нагрев в атмосфере азота (США, Shieldalloy Corp.)
Содержание ванадия, % масс.	42...50	34	50...70	78...82
Содержание азота, % масс.	10...11	2...11	3...11	4...12
Плотность, г/см ³	6.2...6,5	4...5	3.5...4,5	3...4
Пористость, %	1...3	30...50	30...40	30...40
Количество пыли, г/м ³	0	10...20	–	–
Расход сырья на 1 т продукта, т	0,91	0,995	–	–
Расход электроэнергии на 1 т продукта, кВт·ч	0,1	1200	–	–
Продолжительность одного цикла азотирования, ч	1	66	–	–

Марганец в виде ферромарганца применяют для раскисления стали при её плавке, т.е. для удаления из нее кислорода. Кроме того, марганец связывает в стали серу, что также улучшает свойства стали. Азот присутствует в стали в виде раствора внедрения, а не в форме нитридов, и существенно сильнее, чем углерод, упрочняет сталь.

В промышленности азотирование ферромарганца сводится к нагреву порошка металла в среде азота при температуре 850...900 °C или к насыщению металлического расплава азотом. Данные методы позволяют получать содержание азота в металле на уровне 6 и 2 % соответственно. CBC-азотирование позволяет производить азотированные ферросплавы с содержанием азота до 11 %, что особенно актуально при выплавке высокоазотистых коррозионно-стойких марганцовистых сталей.

5.2. CBC nano- и композиционных керамических порошков на основе нитридов

В исследованиях Л.Н. Чухломиной из азотсодержащих сплавов были получены нанопорошки Si₃N₄ (70 % α-Si₃N₄) со средним разме-

ром частиц 30 нм, BN с размером частиц 100...150 нм до кислотного обогащения и 30 нм после него. Автором были использованы следующие методы сохранения образующихся в волне горения первичных частиц и уменьшения процессов рекристаллизации:

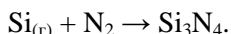
- 1) в исходные ферросплавы вводили газифицирующие добавки;
- 2) для устранения коагуляции расплавленных частиц во фронте горения и снижения температуры горения в исходный порошок добавляли конечный продукт;
- 3) для выделения наноразмерных фракций применяли химическую обработку конечного продукта.

При добавлении в ферросилиций сажи, циркона, глинозема, топаза, ильменита высокий тепловой эффект образования Si_3N_4 позволяет получать различные керамические композиции: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--ZrO}_2\text{--Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN--Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Si--Al--N--O , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$.

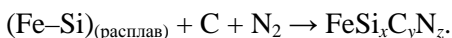
5.2.1. Синтез композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$

Этот композиционный материал обладает высокими теплопроводностью, термостойкостью, химической стойкостью в агрессивных средах.

Без добавок в ферросилиций сажи при горении сплава рост кристаллов нитрида кремния осуществляется по двум механизмам – ПЖК и через расплавленную кристаллизацию. В волне горения происходит плавление эвтектики $\text{FeSi}_2\text{--Si}$ и лейбоита (FeSi_2). Процессы азотирования проходят за счет реакции азота и кремния, находящегося в эвтектическом расплаве. Кроме того, кремний испаряется из расплава и образует нитрид кремния в газовой фазе:



В присутствии сажи при температуре горения, равной температуре плавления эвтектики, происходит вторичный процесс – растворение сажи в железокремниевом расплаве с образованием промежуточного соединения переменного состава по схеме



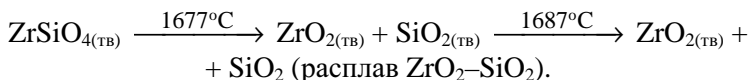
Этот железокремниевый расплав является промежуточным соединением. В дальнейшем образуется карбид кремния, который влияет на первичный процесс – образование нитрида кремния, замедляя его. Таким образом, первичный и вторичный процессы взаимно влияют друг на друга. Результаты РЭМ-исследований показали, что реакция

происходит по механизму жидкость–кристалл, а не через парогазовую фазу.

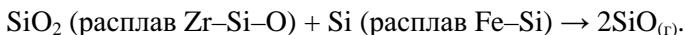
Создание условий, при которых возможен баланс между скоростями двух процессов (нитридо- и карбидообразования), позволяет осуществить синтез $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC--Fe}$ методом CBC. Удаление железа из композиции кислотным обогащением осуществляется после измельчения.

5.2.2. Синтез керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--ZrO}_2$

Введение в нитрид кремния диоксида циркония увеличивает трещиностойкость и температурную стойкость материала. Из нитрида кремния и диоксида циркония изготавливают изоляционный материал с высоким уровнем эксплуатационных характеристик, композицию на основе нитрида кремния и диоксида циркония используют в медицине в качестве имплантантов для замены суставов, поскольку этот материал обладает хорошей совместимостью с биологическими организмами. Диоксид циркония получают из цирконового концентрата, что связано со значительными трудозатратами, поскольку ZrO_2 является самым стойким материалом. Азотированием смеси ферросилиций – ортосиликат циркония в режиме горения можно получить композиционную керамику $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--ZrO}_2$. Теплота, выделяющаяся от реакции образования нитрида кремния, вызывает эндотермический процесс диссоциации ортосиликата циркония по схеме

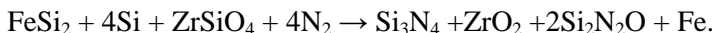


В данной реакции ортосиликат циркония разлагается на ZrO_2 и SiO_2 . Диссоциация начинается при температуре 1677°C и протекает с образованием диоксида циркония в расплаве (Zr--Si--O). В процессе CBC циркониево-силикатный расплав взаимодействует с железокремниевым расплавом:

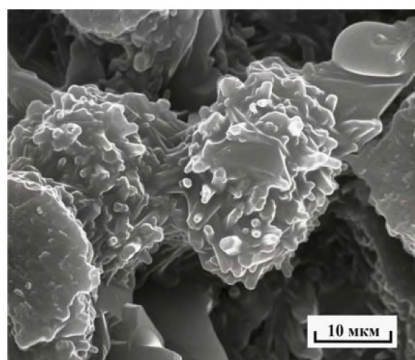


В результате взаимодействия образуется газообразный монооксид кремния, который азотируется в газовой фазе и конденсируется в виде оксинитрида кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были зафиксированы протекающие химические и физические процессы.

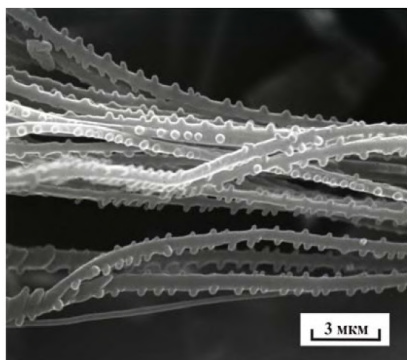
Процесс азотирования ферросилиция в присутствии ортосиликата циркония для максимально возможной степени превращения в виде брутто-реакции можно представить в виде



Продукты азотирования смеси ферросилиций-ортосиликат циркония (рис. 5.26) представлены нитевидными кристаллами – вискерами – диаметром около 0,5 мкм и длиной более 100 мкм. Перпендикулярно к основной нити расположены мелкие кристаллы-отростки, размер которых меньше диаметра вискера. Эти нитевидные кристаллы образованы при конденсации из газовой фазы по механизмам ПЖК и кристалл–газ. По данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), кристаллы представляют собой $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Второй тип структуры – кристаллы, которые в сечении являются шестигранниками. По результатам РФА, продукты горения состоят из $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, ZrO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-Fe}$.



а



б

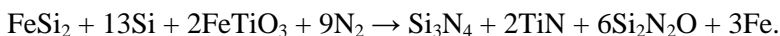
Рис. 5.26. Электронно-растровые снимки продукта горения в азоте смеси ферросилиций-ортосиликат циркония:

а, б – наружная и центральная части образца

5.2.3. Синтез композиции на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ с использованием ильменитового концентрата

Введение нитрида титана в композиционные материалы на основе нитрида кремния повышает механическую твердость и стойкость. Резцы на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ применяют при точении и фрезеровании сталей, чугунов. При получении композиционных материалов на основе Si_3N_4 и TiN используют механическую смесь порошков нитри-

дов при многочасовом перемешивании предварительно азотированных нитридов. Эту задачу можно решить за одну технологическую стадию, применяя в качестве исходных реагентов дешевые ферросилиций и ильменитовый концентрат. Проведенные исследования по изучению основных параметров горения смеси ферросилиций–ильменит показали, что для увеличения степени азотирования исходную смесь порошков необходимо разбавлять предварительно азотированным ферросилицием. Были определены оптимальные параметры процесса с максимальным выходом. Общую реакцию азотирования смеси методом СВС для максимального превращения можно представить в виде



Тепловыделение реакции образования нитрида кремния индуцирует реакцию с участием ильменита, включая: плавление ильменита, восстановление оксидов железа, образование промежуточных соединений ферротитана, восстановление диоксида титана, азотирование интерметаллического соединения с образованием TiN и Fe, взаимодействие диоксида кремния с железокремниевым расплавом, образование оксинитридов кремния.

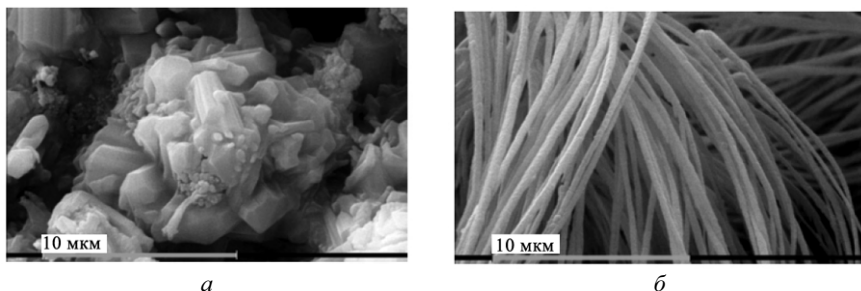


Рис. 5.27. Электронно-растровые снимки продуктов горения азотирования смеси ферросилиций–ильменит

Проведение СВС в азоте смеси порошков ферросилиций–ильменит в оптимальных условиях позволяет получить композиционный материал состава $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN--Si}_2\text{N}_2\text{O--Fe}$. Микроструктура продуктов горения представляет собой несколько морфологических разновидностей (рис. 5.27) – мелкие ограниченные и нитевидные кристаллы.

Кроме рассмотренных композиций методом СВС были синтезированы также β -сиалон типа $\text{Si}_{6...2}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8...2}$ с использованием в качестве реагентов ферросилиция, азота, глинозема $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и топаза $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ – природного фторалюмосиликата; проведен синтез композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$.

Таким образом, высокий тепловой эффект образования нитрида кремния позволяет проводить сопряженные процессы, трудно реализуемые в обычных условиях. Первичный процесс – взаимодействие ферросилиция с азотом (образование $\text{Si}_3\text{N}_4\text{Fe}$) – обеспечивает создание в волне горения различных композиций.



Рис. 5.28. Схема получения нитридсодержащих порошков, композиционной керамики и технологии с использованием нитридсодержащих продуктов СВС

На рис. 5.28 представлена схема получения нитридов и нитридно-оксидных композиций. Технологический процесс включает: подготовку порошкообразных реагентов, СВС, измельчение полученных продуктов, классификацию и кислотное обогащение. После кислотного обогащения остаточное содержание железа в композициях не

превышает 0,5 %. Образующийся продукт может быть использован в качестве абразивных гранул и композиционного материала на их основе, огнеупоров, различного резистивного материала и др.

5.3. Горение порошков металлов и сплавов при вынужденной фильтрации азотсодержащего газа

Существующая технология азотирования металлов и сплавов основана на проведении процесса при давлении азота в реакторе, равном 5...10 МПа. Повышенное давление усложняет технологический процесс и повышает опасность производства. Поэтому представляет интерес азотирование порошка при давлении, близком к атмосферному, в спутном потоке при вынужденной фильтрации азотсодержащего газа.

Вынужденную фильтрацию создают, продувая газ через пористую шихту. Поток газа при этом является не только носителем реагента, но и теплоносителем, осуществляющим перераспределение теплоты между горячими продуктами и шихтой, что позволяет сжигать слабоэкзотермические смеси. Помимо этого поток газа может использоваться в качестве средства оперативного воздействия на процесс синтеза. Изменяя параметры потока, можно менять скорость распространения фронта реакции, температуру горения и глубину превращения во время горения.

Перенос теплоты фильтрующимся газом от горячих продуктов к зоне горения приводит к повышению температуры горения выше адиабатической (сверхадиабатический разогрев). Известно выражение для температуры горения в спутном потоке:

$$T_r = T_0 + \frac{Q\rho_{f0}U_r}{U_r C_s - c_g G_0},$$

где T_0 – начальная температура; Q – тепловой эффект реакции; ρ_{f0} – начальное содержание твердого топлива в единице объема; U_r – скорость горения; $C_s = c_f \rho_f + c_i \rho_i + c_p \rho_p + c_g \rho_d$ (c_f , c_i , c_p , c_g – удельные теплоемкости твердого горючего, твердого инертного компонента, продукта и газа соответственно; ρ_f , ρ_i , ρ_p , ρ^d – плотности твердого горючего, твердого инертного компонента, продукта и газа соответственно); G_0 – начальный расход газа.

Адиабатическая температура

$$T_{\text{ад}} = T_0 + \frac{Q_{\text{р}f0}}{C_s}.$$

Из формул видно, что температура горения в потоке должна быть выше адиабатической температуры. Последнее подтверждается экспериментальными исследованиями на ряде систем. Такие исследования были проведены на примере горения феррованадия.

На рис. 5.29 приведен график изменения скорости распространения зоны реакции и максимальной температуры феррованадия при изменении скорости спутного потока азота. Нижний предел определяется минимальным потоком, при котором удастся осуществить горение порошка в азоте, а верхний предел – максимальным допустимым повышением давления на входе в реактор, которое составляло 0,01 МПа.

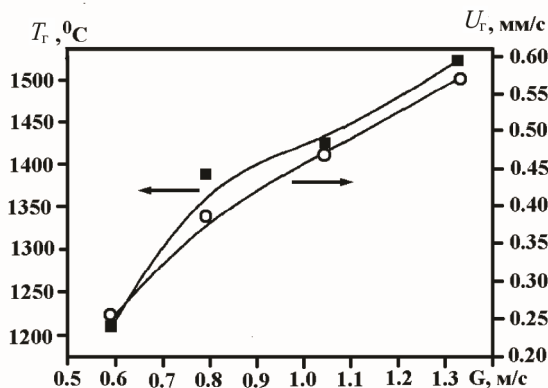


Рис. 5.29. Зависимость температуры и скорости горения феррованадия от скорости спутного потока азота

Разбавление шихты 20 % масс. конечного продукта позволяет получать железованадиевый сплав, содержащий 8,9 % масс. азота, что близко к концентрации азота (~10 % масс.) в сплавах, получаемых в условиях естественной фильтрации при повышенных давлениях.

Таким образом, экспериментально были подобраны условия для получения азотированного феррованадия горением сплава в спутном потоке азота при атмосферном давлении. Однако такой процесс возможен не для всех ферросплавов.

При фильтрационном горении в потоке важно, чтобы газопроницаемость сохранялась в течение всего процесса горения, что не все-

гда соблюдается, так как во фронте горения обычно происходит плавление или спекание исходных реагентов и продуктов реакции.

Действенным методом является разбавление исходной шихты конечным продуктом, но в этом случае снижение температуры в зоне горения приводит к уменьшению тепловыделения и уменьшению глубины превращения. Кроме того, получить этим методом лигатуру с высокой плотностью и низкой пористостью часто бывает невозможно. Подбор таких условий, при которых температура процесса была бы достаточно высокой и при этом не происходило бы уменьшения пористости, является основной проблемой, затрудняющей разработку и внедрение проточных реакторов для получения азотированных ферросплавов.

Поэтому для азотирования ферросплавов используется метод сжигания ферросплавов в реакторе при повышенном давлении при естественной конвекции азота к фронту горения из объема реактора.

5.4. Опытно-промышленная технология получения азотсодержащих лигатур

Совместными исследованиями НИИ прикладной математики и механики (НИИПММ, Томск) и ИСМАН (Черноголовка) был разработан широкий класс азотсодержащих ферросплавов: никель–ванадий, железо–ванадий, железо–ниобий, железо–кремний, железо–алюминий–хром, железо–марганец–хром, железо–бор–титан, железо–бор–кремний и др.

В 1979 г. в НИИПММ был создан первый опытный участок по азотированию промышленных ферросплавов производительностью 100 т сплава в год. Участок 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 складировать готовая продукция (рис. 5.30 и 5.31).

Процесс азотирования ферросплавов состоит из двух последовательных стадий: приготовление порошка и синтез. Приготовление порошка включает измельчение исходного сырья, классификацию полученного порошка, дозирование и загрузку его в тигли для синтеза. Вторая стадия начинается с установки тигля в реакторе и герметизации рабочего объема реактора. Далее реактор заполняется азотом, проводятся зажигание порошка и азотирование в режиме горения, завершается процесс выгрузкой готового продукта.

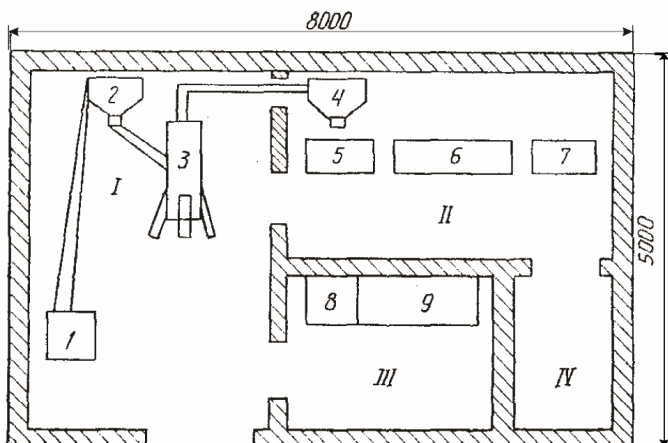


Рис. 5.30. Схема технологического участка синтеза нитридов:

- I* – участок приготовления порошка (*1* – щековая дробилка;
 2 – бункер; 3 – пневмоизмельчитель; 4 – бункер-накопитель);
II – участок синтеза (5 – загрузочный стол; 6 – реактор;
 7 – разгрузочный стол); *III* – пультовая (8 – пульт управления
 измельчением; 9 – пульт управления реактором);
IV – склад готовой продукции



Рис. 5.31. Участок СВС НИИПММ с реактором объемом 20 л

Исходный ферросплав поставляется в кусках массой не более 5 кг, которые сравнительно легко дробятся в щековых дробилках. После щековой дробилки ферросплав, измельченный до крупности 10 мм,

поступает на тонкий помол в импульсный измельчитель. Устройство работает следующим образом. Исходный материал, находящийся в бункере, под действием силы тяжести ссыпается через патрубок в нижнюю часть разгонной трубы, образуя в ней порцию определенного объема. При включении электромагнитного вентиля сжатый газ поступает в разгонную трубу. Порция материала разгоняется в трубе и измельчается при ударе об отбойную плиту. Измельченные частицы увлекаются газовым потоком в пылеприемное устройство (циклон), а неизмельченные под действием силы тяжести попадают в нижнюю часть корпуса для последующего измельчения. В момент выхода поршневой массы из разгонной трубы электромагнитный клапан перекрывает подачу сжатого газа в эту трубу и открывает вход в следующую трубу и т.д. Блок управления обеспечивает периодическое включение электромагнитного вентиля с заданным режимом работы.

На рис. 5.32 представлены принципиальная схема и общий вид шеститрубного измельчителя УИП-6П. Аппарат представляет собой газопроточную установку пневмоимпульсного измельчения, в которой загрузка исходного ферросплава, его измельчение, сепарация, пылеулавливание осуществляются потоком рабочего газа в единой технологической линейке.

Ферросплав загружается в тигель, затем проводится подсыпка воспламеняющего состава у одного из торцов тигля. Далее тигель по рольгангу подается в реактор и устанавливается там в горизонтальном положении.

Реактор конструкции ИСМАН (объемом 30 л) представляет собой толстостенный герметичный сосуд, способный работать при повышенных давлениях. Реактор снабжен системами охлаждения, ввода и сброса азота и зажигания (рис. 5.33). После установки тигля к электродам реактора прикрепляют спираль из молибденовой или вольфрамовой проволоки диаметром до 1 мм.

В качестве воспламеняющего состава можно использовать порошки железоалюминиевого термита. Навеска воспламеняющей смеси равна 50...100 г. После прикрепления спирали и засыпки воспламенителя реактор герметизируется. Для удаления воздуха из рабочего объема осуществляют предварительную продувку реактора азотом.

По окончании продувки реактор заполняется азотом до 13...15 МПа и на поджигающую спираль подается напряжение, после чего в исходной засыпке формируется фронт горения, который распространяется со скоростью 0,5 см/с.

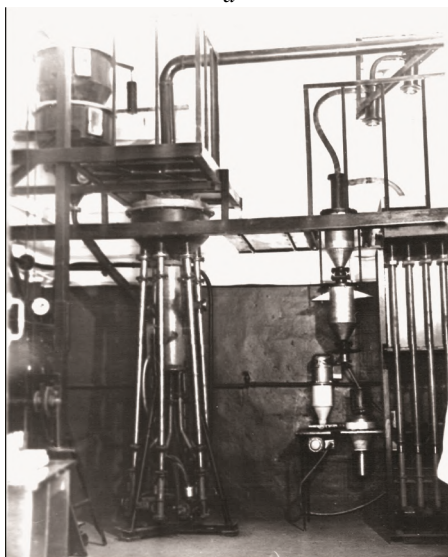
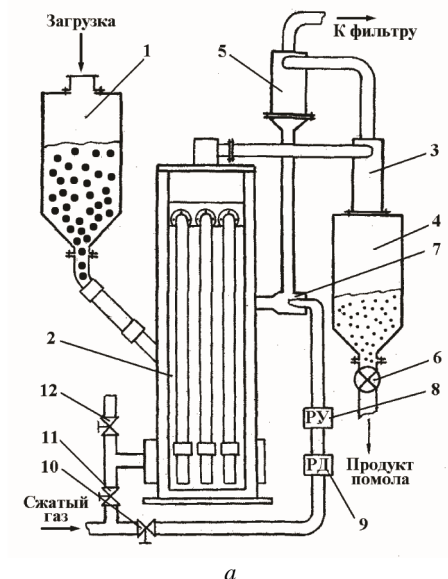


Рис. 5.32. Принципиальная схема (*a*) и общий вид (*б*) установки пневмоимпульсного измельчения УИП-6П:

1 – бункер исходного материала; 2 – пневмоимпульсный измельчитель; 3, 5 – циклоны; 4 – приемный бункер; 6 – секторный дозатор; 7 – эжектор; 8 – расходомер; 9 – редуктор давления; 10–12 – вентили



Рис. 5.33. Реактор СВС объемом 30 л

Первым азотсодержащим ферросплавом, который синтезировали в реакторе СВС, был азотированный феррованадий в виде плотных, практически беспористых, брикетов. Химический анализ показал, что содержание азота по сечению образцов одинаково. Характеристики азотированного феррованадия в сравнении с феррованадием вакуумно-термического производства Запорожского завода ферросплавов (ЗЗФ) и лучшими зарубежными аналогами приведены в табл. 5.1. Видно, что по таким важнейшим показателям, как плотность, пористость и количество пыли, азотированный феррованадий, полученный методом СВС, 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 перспективной.

Сочетание высокой плотности азотированного феррованадия, полученного методом СВС, с высоким содержанием азота выгодно отличают его и от лучших зарубежных аналогов. Если СВС-материал 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 методом СВС, в сочетании с компози-

ционной структурой обеспечивают высокую прочность сплава. Такой материал при транспортировании, хранении и применении не разрушается, полностью исключается образование пыли и мелких частиц, что очень важно с точки зрения охраны труда и окружающей среды, так как соединения ванадия токсичны. Кроме того, отсутствие пыли полностью исключает потери материала при его эксплуатации.

По исходным данным, полученным в 1980 г. НИИПММ и НИИМ, в институте «Гипросталь» (Харьков) был разработан рабочий проект опытного участка азотирования ферросплавов методом СВС с объемом производства 200 т в год. В состав оборудования участка входят шесть реакторов. Для измельчения материалов была предусмотрена установка щековой дробилки, шаровой мельницы и пневмоизмельчителя УИП-6П. Участок рассчитан также на синтез безгазовых систем. Предварительно технология азотирования отрабатывалась на опытном участке НИИПММ, где по заданию НИИ металлургии было синтезировано более 2 т азотированного феррованадия плотностью $6,4 \text{ г/см}^3$, содержащего 42,3 % ванадия, 9,5 % азота. Полученный в виде брикетов по 5...10 кг сплав испытывался на Златоустовском металлургическом заводе при выплавке 400 т азотсодержащей стали АР6М5. Степень усвоения азота из азотированного феррованадия составила 86...95 %.

В 1981 г. производственное объединение «Ижсталь» ввело в эксплуатацию промышленную линию по производству азотированного феррованадия и феррохрома методом СВС производительностью 300 т в год. В состав линии входило объединенное в единую технологическую цепочку оборудование для измельчения, размол, транспортирования и отгрузки готового продукта. Азотирование феррованадия проводилось в специальных реакторах. Для обеспечения линии азотом давлением до 15 МПа в состав линии были введены два компрессора мембранного типа, соединенные с автоматизированной системой. Измельчение кусков исходного феррованадия в состоянии поставки осуществлялось в молотковой дробилке СМД-12. Размол порошка и его транспортирование в приемные бункеры проводились в установке УИП-6М конструкции НИИПММ.

Конечный продукт в зависимости от типа реактора представлял собой цилиндрические слитки массой от 6 до 65 кг с плотностью $6,3 \text{ г/см}^3$. Содержание азота в слитках составляло 9,6...10,8 %. Колебания в содержании азота по сечению и высоте слитков находилось в пределах ошибки анализа.

Производимый на производственном объединении «Ижсталь» азотированный феррованадий использовался при выплавке стали АР6М5 в дуговых электропечах.

С учетом результатов исследований, выполненных специалистами НИИПММ на Чусовском металлургическом заводе (ЧусМЗ), в 1978 г. был введен в эксплуатацию участок производительностью 100 т азотированного феррованадия в год (табл. 5.2). В технологии используются вертикальные реакторы СВС объемом 30 л. Давление азота в реакторе составляет 0,5...0,8 МПа. В процессе поглощения азота в реакторе поддерживается давление до начального уровня.

Таблица 5.2

Химический состав, % масс. азотированного СВС-феррованадия, выпускаемого на Чусовском металлургическом заводе по ТУ 14-115-24-96

Марка	V	N	C	Mn	Si	Al	P
			не более				
ФВД45Н10МнЗ	40...45	9...11	0,75	0,3	2,0	1,0	0,1
ФВД40Н8Мнб	35...40	8...10	1,00	6,0	2,5	1,5	0,1
ФВД35Н6Мнб	32...35	6...8	1,00	6,0	3,0	3,0	0,1

Содержание азота в сплаве в зависимости от продолжительности синтеза составляет от 6...8 до 10...11 %. Готовый продукт выдерживают в реакторе в течение 30...50 мин для охлаждения. Выгружают азотированный феррованадий после сброса остаточного давления газа и разгерметизации реактора при температуре материала не выше 300 °С. Плотность азотированного феррованадия составляет 5,3–6,4 г/см³, температурный интервал плавления – 1400...1600 °С, химический состав представлен в табл. 5.2.

В ТНЦ СО РАН в 1993 г. после проведения исследований были разработаны методы получения азотированных ферросплавов (ванадия, хрома, феррохрома, ферросилиция и др.) и создан лабораторный участок с объемом производства 100 т в год. В табл. 5.3 приведена номенклатура опытной продукции, выпускаемой на этом участке.

В 2001 г. ТНЦ СО РАН поставил на Магнитогорский металлургический комбинат (ММК) 3 т азотированного методом СВС ферросилиция. Азотированные ферросплавы были успешно испытаны в промышленных условиях ММК при легировании стали. Впоследствии технология СВС была внедрена на НТПФ «Эталон» при ММК, где был создан цех по выпуску азотированных ферросплавов, который включает измельчение исходного сплава и его классификацию до 5 мкм. При подготовке

сплавов также используются щековая дробилка, вибромельницы, импульсный пневмоизмельчитель. Участок СВС состоит из 16 реакторов с объемом 150 л каждый. Годовая производительность по азотированному продукту на предприятии составляет 1000 т (рис. 5.34 и 5.35).

Таблица 5.3

Номенклатура опытной продукции азотсодержащих ферросплавов, выпускаемых Томским научным центром СО РАН

Сплав	Содержание основного элемента, % масс., не менее	Содержание элементов, % масс.					
		минимум	максимум				
		N	C	Si	Al	S	P
Нитрид хрома–нитрохром	Cr–80	19	0,30	0,3	0,3	0,01	0,01
Азотированный марганец	Mn–85	10	0,10	0,8	–	0,10	0,05
Азотированный феррохром	Cr–65	13	0,05	0,5	0,5	0,01	0,01
Азотированный феррониобий	Nb–50	8	0,10	1,0	3,0	0,03	0,03
Азотированный феррованадий	V–40	10	0,30	2,0	2,5	0,1	0,03
Азотированный ферросилиций	Si–50...60	25...30	0,10	–	–	0,02	0,05

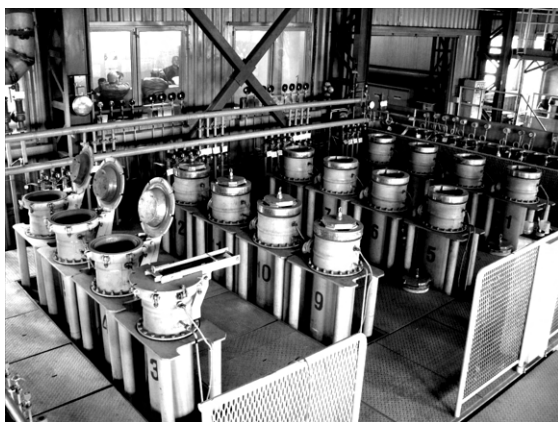


Рис. 5.34. Реакторный зал СВС на НТПФ «Эталон» (Магнитогорск)

В настоящее время НТПФ «Эталон» является единственным предприятием, выпускающим азотированные ферросплавы в промышленных масштабах (табл. 5.4).



Fe-Si-N



Fe-V-N



Cr-N

Рис. 5.35. Азотированная лигатура, полученная методом СВС

Таблица 5.4

Составы лигатур выпускаемых по СВС технологии на ИТПФ «Эталон»

Наименование продукции	Содержание основного компонента, %	Область применения
Нитрид ферросилиция $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe(Si)}$	50...80	Сталь электротехническая, неформованные огнеупоры
Нитрид феррохрома $\text{CrN-Cr}_2\text{N-Fe}$	75...80	Сталь коррозионно-стойкая
Нитрид хрома $\text{CrN-Cr}_2\text{N}$	95...9	Суперсплавы
Нитрид феррованадия VN-Fe	55...68	Сталь низколегированная, рельсовая
Нитрид силикомарганца $\text{Mn}_4\text{N-Si}_3\text{N}_4$	90...95	Сталь марганцовистая
Борид ферротитана $\text{TiB}_2\text{-Fe(Ti)}$	50...65	Сталь борсодержащая трубная
Борид феррониобия $\text{NbB}_2\text{-Fe}$	70...80	IF-сталь
Сульфид ферромарганца MnS-Fe	50...60	Сталь автоматная

Выпускаемые предприятием азотированные хром и феррохром используются металлургами для легирования высокохромистых коррозионно-стойких сталей, азотированные марганец и феррованадий – при выплавке низколегированных сталей, азотированный ферросилиций – для легирования электротехнических и других марок сталей, содержащих кремний.

Всего по технологии СВС было выпущено несколько тысяч тонн различных азотированных ферросплавов, применение которых при легировании позволило получить сотни тысяч тонн качественных сталей с азотом. Метод открывает и другие возможности. Использо-

вание в качестве исходных реагентов ферросплавов и природного сырья позволяет синтезировать в азоте композиционные керамические материалы на основе нитридов, получать двухфазные сплавы и после кислотного обогащения выделять чистые нитриды металлов основных элементов.

Рекомендуемая литература к главе 5

Алдушин А.П., Мержанов А.Г., Сеплярский Б.С. // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12. № 3. С. 323–332.

Браверман Б.Ш., Зиатдинов М.Х., Максимов Ю.М. Горение хрома в азоте. // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 5. С. 40–45.

Ванадий в черной металлургии. Н.П. Лякишев, Н.П. Слотвинский, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо. М.: Металлургия, 1983. 192 с.

Зиатдинов М.Х., Шатохин И.М. Перспективы производства и применения СВС-нитрида ферросилиция // Сталь. 2008. № 1. С. 26–31.

Зиатдинов М.Х., Шатохин И.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррохрома // Сталь. 2009. № 9. С. 48–53.

Максимов Ю.М., Зиатдинов М.Х., Расколенко Л.Г., Лепаква О.К. Спекание продуктов реакции горения сплавов в азоте. // Порошковая металлургия. 1985. Т. 24. № 12. С. 44–49.

Максимов Ю.М., Смоляков В.К., Некрасов Е.А. Распространение волны реакции замещения в трехкомпонентных системах с конденсированными продуктами взаимодействия. // Химическая физика. 1985. Т. 14. № 10. С. 1427–1433.

Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.С. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. Вып. 4. С. 905–908.

Мукасян А.С., Степанов Б.В., Гальченко Ю.А., Боровинская И.П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте. // Физика горения и взрыва. 1990. № 1. С. 45–51.

10. *Росляк А.Т., Бирюков Ю.А., Пачин В.Н.* Пневмоимпульсные методы и аппараты порошковой технологии. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1990. 273 с.

Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1985. 344 с.

Чухломина Л.Н. Синтез нитридов элементов III–VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения: Дис. д-ра техн. наук: 05.17.11. Томск, 2009.

Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М. Механизм роста кристаллов нитрида кремния при горении ферросилиция в азоте. // Стекло и керамика. 2007. № 8. С. 18–21.

Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Витушкина О.Г. и др. Голобоков Н.Н., Верещагин В.И. Фазовый состав и морфология продуктов горения ферросилиция в азоте // Стекло и керамика. 2007. № 2. С. 28–30.

Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Китлер В.Д., Витушкина О.Г. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 3. С. 71–78.

6. СИЛОВОЕ СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ

6.1. Общая характеристика технологии

Для получения беспористых изделий разработан комплекс приемов, в которых разогретый волной горения СВС-продукт подвергается уплотнению путем обработки давлением.

В основу рассмотрения положена следующая временная диаграмма процесса:



Условием однородности и сохранности заготовки из компактных продуктов синтеза является выполнение неравенств

$$t_1 \ll t_2; t_2 - t_1 \ll t_p,$$

где t_p – время тепловой релаксации образца.

Условия получения материалов и изделий с наименьшей пористостью при сохранении формы и размеров:

$$t_{3.п} = t_3 - t_2 = (t_{\text{опт}})_1;$$

$$t_v = t_4 - t_3 = (t_{\text{опт}})_2,$$

где $t_{3.п}$ – время задержки прессования; t – время выдержки под давлением.

Количественные соотношения характерных времен силового СВС-компактирования приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Временные характеристики технологии силового СВС-компактирования

Параметр	Диапазон, с
Время инициирования t_1	0,3...0,7
Время горения $t_2 - t_1$	0,5...15,0
Время задержки прессования $t_3 - t_2$	1...10
Время прессования и выдержки под давлением $t_4 - t_3$	30...80
Время разгрузки пресс-формы	3...120
Общее время процесса	35...225

Наиболее важной характеристикой процесса для достижения минимальной пористости является время задержки $t_{3.п}$. Зависимость ос-

таточной пористости от $t_{3,п}$ носит явно экстремальный характер. Имеет место кривая с минимумом при некотором оптимальном значении $(t_{опт})_1$. Рост пористости при $t_{3,п} > (t_{опт})_1$ связан с потерей пластичности продукта при переходе в упругое состояние.

Поиск оптимальных значений времени задержки, времени выдержки и давления является конкретной прикладной задачей исследований. Каждый из этих параметров влияет на структуру и свойства компактного СВС-материала. Наиболее сильное влияние на твердость и прочность сплавов оказывает время задержки.

Способ силового СВС-компактирования представляет большой интерес при решении проблемы создания уникальных материалов, особенно синтетических твердых инструментальных материалов (СТИМ) с метастабильной структурой. Разработан ряд новых составов в широком диапазоне физико-механических свойств. Сплавы марки СТИМ имеют высокую химическую чистоту, совершенную монокристалличность зерен.

Преимуществом указанного способа является его простота. Принципиальные схемы процесса силового СВС-компактирования приведены на рис. 6.1.

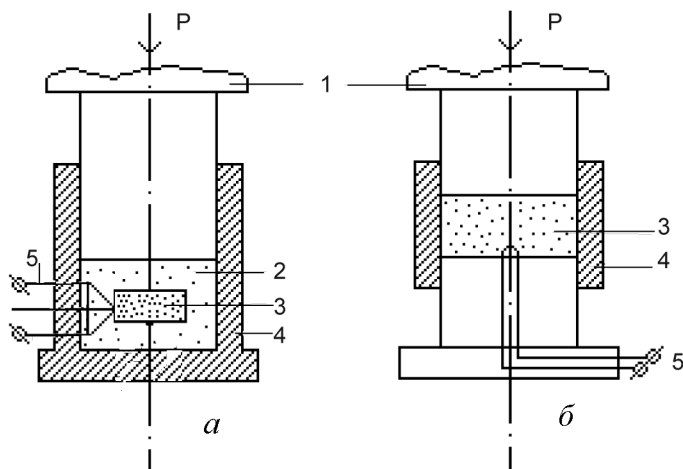


Рис. 6.1. Принципиальные схемы осуществления технологии силового СВС-компактирования:

- а* – «песчаная» пресс-форма для получения тонких заготовок;
- б* – «жесткая» пресс-форма для получения крупногабаритных заготовок;
- 1* – пуансон; *2* – теплоизолирующая среда, передающая давление;
- 3* – СВС-шихта; *4* – пресс-матрица; *5* – инициирующее устройство

После приложения к продуктам горения внешнего давления прессования происходит уплотнение (усадка). Механизм уплотнения продуктов синтеза принципиально определяется составом конечных продуктов. Очевидно, что наибольшее уплотнение происходит в случае прессования продуктов, содержащих расплав, по меньшей мере одной из фаз. Наличие в составе продуктов синтеза сравнительно легкоплавкой металлической связки значительно ускоряет процесс скольжения зерен тугоплавкого соединения (карбидов, боридов, нитридов и др.), а расплав в этом случае выполняет роль смазки. Если в процессе горения не образуется жидкая фаза, исходные реагенты и продукты синтеза находятся в твердом агрегатном состоянии (как в случае $Ta + C \rightarrow TaC$), то уплотнение возможно только за счет скольжения карбидных зерен и диффузионного залечивания пор. Наконец, при компактировании продукта синтеза, который некоторое время находится в твердом, но вязкопластичном состоянии, уплотнение может осуществляться в несколько стадий: 1) скольжение зерен; 2) пластическая деформация или течение по механизму межзеренного проскальзывания; 3) диффузионное залечивание пор.

Технология силового СВС-компактирования, развитая в работах И.П. Боровинской, В.И. Ратникова, А.Н. Питюлина, В.Л. Кванина, Н.Т. Балихиной, Е.А. Левашова, успешно применяется сегодня для получения уникальных ответственных изделий, таких как твердосплавные валки, фильеры, пресс-оснастка, неперетачиваемые режущие пластины, мишени для магнетронного и катодного распыления, электроды для электроискрового легирования и др.

6.2. Сплавы марки СТИМ

В зависимости от поставленных задач разработаны несколько принципиальных марок сплавов СТИМ, различающихся физико-механическими и эксплуатационными свойствами (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Свойства сплавов марки СТИМ

Марка сплава	Плотность, г/см ³	Средний размер зерна, мкм	Твердость HRA	Предел прочности при изгибе, МПа	Область применения
СТИМ-ИБ/3	4,94	5...7	93,5	700..800	Режущие пластины, мишени
СТИМ-2	5,50	5...7	90	1000...1100	Износостойкие защитные покрытия

СТИМ-2А	6,40	1...2	87	1600...1800	Штамповый инструмент
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	1000...1200	Стойкие к тепловому удару
СТИМ-5	5,70	1...2	90...91,5	1200...1400	Режущие пластины

Недостатком твердых сплавов системы TiC–TiN–Ni–Mo–..., изготовленных по традиционной технологии прессования-спекания, является сложность получения заданного содержания азота в связи с интенсивным деазотированием поверхностных слоев карбонитридных зерен при спекании, что впоследствии приводит к потере стабильности работы инструмента.

Для демонстрации возможностей конструирования сплавов марки СТИМ возьмем в качестве примера сплав СТИМ-5 на основе карбидов титана и молибдена – уникального представителя дисперсно-твердеющих керамических материалов.

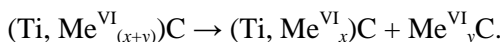
СТИМ-5 – это сплав с эффектом одновременного дисперсионного упрочнения карбидных зерен и металлической связки в результате протекания управляемого концентрационного расслоения пересыщенных твердых растворов, образующихся в волне горения.

При быстром переохлаждении СВС-продуктов от температуры горения до 3000 °С до комнатной можно получить твердые растворы карбидов, находящиеся в неравновесном состоянии. Это позволяет при высоких температурах волны горения в решетке карбида титана целенаправленно растворять переходные металлы (и карбиды) IV–VI групп Периодической системы элементов, а после быстрого охлаждения получить пересыщенные твердые растворы.

При последующей термической обработке в режиме старения происходит распад – концентрационное расслоение пересыщенных твердых растворов с выделением избыточной фазы.

Создание сплава СТИМ-5 стало возможным благодаря наличию градиента концентрации азота и молибдена в зерне износостойкой составляющей. Введение в исходную экзотермическую смесь высокодисперсного порошка нитрида титана (размер частиц менее 1 мкм) позволяет существенно модифицировать структуру продуктов синтеза, поскольку зарождение и рост карбидной фазы из расплава осуше-

ствляются на этих частицах нитрида титана. Гетерогенное зародышеобразование приводит к формированию мелких (1...2 мкм) пересыщенных молибденом карбидных зерен $(\text{Ti}, \text{Mo})_{(x+y)}\text{C}$, у которых центральная часть зерен обогащена азотом. Процесс концентрационного расслоения пересыщенных молибденом карбидных зерен проходит с образованием внутри карбидных зерен избыточной гексагональной фазы карбида молибдена по следующей схеме:



На рис. 6.2 приведена схема структурообразования в волне горения смеси Ti–Mo–C.

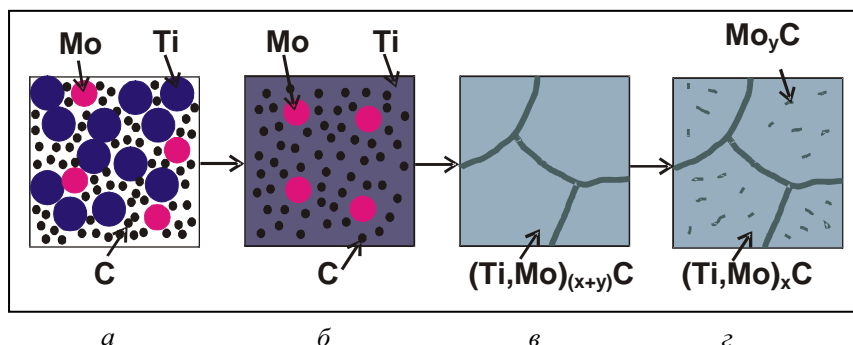


Рис. 6.2. Схема структурообразования в волне горения смеси Ti–Mo–C: а – исходная шихта; б – зона прогрева после расплавления титана и его капиллярного растекания по поверхности углерода; в – продукт синтеза после охлаждения (пересыщенный твердый раствор); г – продукт синтеза с выделившейся избыточной фазой

Экспериментально установлено, что в случае легирования карбида титана металлом Me^{V} или Me^{IV} процесс концентрационного расслоения проходит с образованием внутри карбидных зерен и вдоль границ раздела избыточной металлической β -фазы твердого раствора титана в легирующем металле по схеме



В качестве примера на рис. 6.3 приведена схема структурообразования в волне горения смеси Ti–Ta–C.

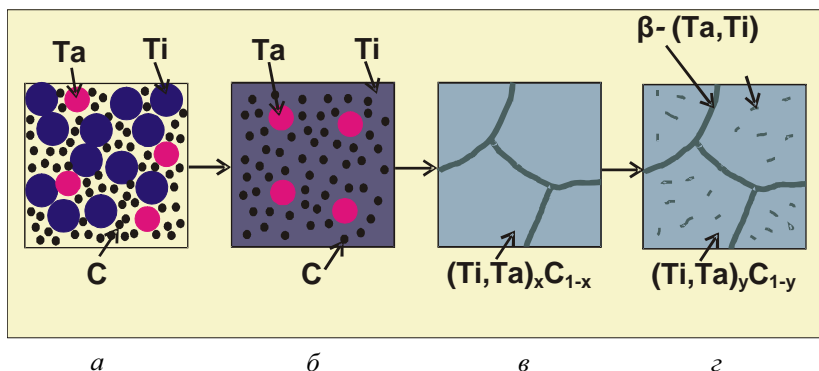


Рис. 6.3. Схема структурообразования в волне горения смеси Ti–Ta–C:
a–г – то же, что и на рис. 6.2

Для упрочнения никелевой связки и повышения жаропрочности сплава СТИМ-5 связку легируют алюминием, что (по аналогии с жаропрочными никелевыми сплавами типа ЖС6У) в процессе термообработки старением приводит к распаду – концентрационному расслоению пересыщенного твердого раствора в результате протекания необратимого $\gamma \rightarrow \gamma'$ -превращения. При этом γ' -фаза (Ni_3Al) образуется в виде мельчайших выделений, упрочняющих металлическую связку.

Микроструктура сплава СТИМ-5 с эффектом одновременного дисперсионного упрочнения карбидных зерен за счет выделения внутри зерен карбонитрида титана избыточной фазы в виде наночастиц карбида молибдена, а внутри металлической связки – γ' -фазы, показана на рис. 6.4.

Для повышения стабильности прочностных свойств в сплав в небольших количествах также вводят ниобий или карбид ниобия. Такое влияние ниобия связано с увеличением пластичности карбидной составляющей при растворении в ней ниобия, а также с упрочнением связующей фазы.

Дополнительное легирование хромом и кобальтом ставит своей целью повышение износостойкости СТИМ-5 при обработке резанием со скоростью до 500 м/мин. Добавка нитрида титана в сплавы системы TiC–Ni–Mo препятствует их высокотемпературной деформации независимо от температуры и напряжения. Наиболее ярко эффект повышения прочности при ползучести проявляется при температурах около 1000 °C.

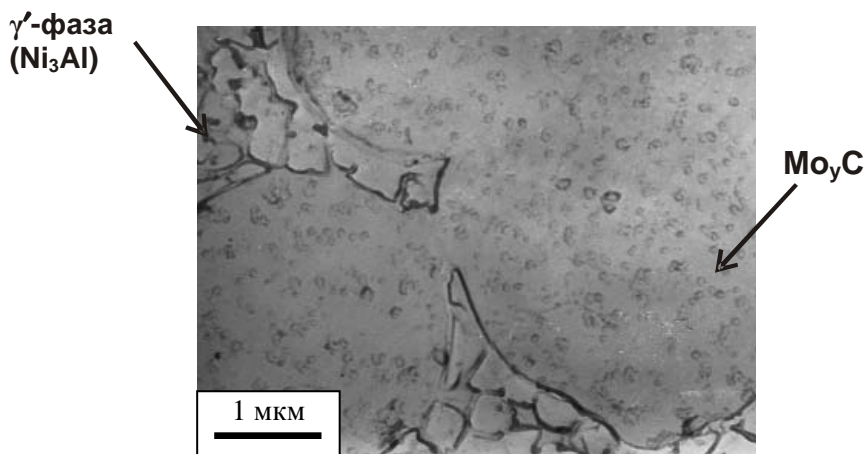


Рис. 6.4. Микроструктура сплава СТИМ-5

На примере сплава СТИМ-5 рассмотрим влияние времени задержки $t_{з.п}$, времени выдержки t_b , давления компактирования p_k и дисперсности порошка титана на структуру и свойства сплава. На рис. 6.5 представлены зависимости скорости звука $c_{зв}$ (кривые 1, 2), плотности ρ (кривые 3, 4) и критической скорости резания $v_{кр}$ (кривые 5, 6) от времени задержки при синтезе с использованием порошка титана дисперсностью менее 50 мкм (кривые 1, 3, 5) и 90...160 мкм (кривые 2, 4, 6). Время выдержки составляло 20 с, давление компактирования – 11,6 кН/см². Видно, что в исследуемом диапазоне с ростом времени задержки для двух серий образцов происходит уменьшение плотности, а соответственно, скорости звука и критической скорости резания. Это, вероятно, связано с ухудшением пластических свойств материала в результате охлаждения продуктов синтеза.

Необходимо отметить, что сплав СТИМ-5, полученный из крупнозернистого порошка титана, обладает меньшими плотностью и скоростью звука по сравнению со сплавом, исходным компонентом которого служил ПТОМ. Последний имеет более высокие режущие свойства при одинаковой плотности. В результате структурных исследований также установлено, что средний размер карбидных зерен в исследуемом диапазоне значений $t_{з.п}$ слабо зависит от параметров синтеза и равен 2,8 мкм для образцов, полученных из титана 90...160 мкм и 2,1 мкм – из титана менее 50 мкм. Структура сплава из титанового порошка ПТК является более однородной по размеру структурных составляющих, чем структура сплава, полученного с использованием титана марки ПТОМ.

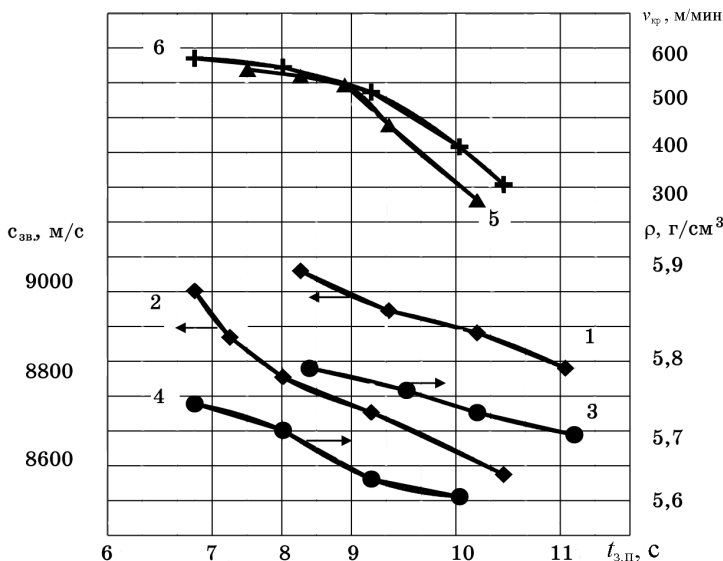


Рис. 6.5. Зависимости скорости звука c_{zv} (1, 2), плотности ρ (3, 4) и критической скорости резания $v_{кр}$ (5, 6) от времени задержки $t_{3,п}$ при синтезе с использованием порошка титана дисперсностью менее 50 мкм (1, 3, 5) и 90...160 мкм (2, 4, 6)

Напротив, продукты синтеза, полученные из шихты с порошком ПТК, в основном представлены относительно мелкими карбидными зернами с характерной бикольцевой структурой. Бикольцевая структура, наблюдаемая с помощью электронного микроскопа, объясняется тем, что сердцевина зерна обогащена азотом, а наружная часть – молибденом.

На рис. 6.6 представлены аналогичные зависимости от времени выдержки при синтезе с использованием мелкозернистого (кривые 1, 3, 5) и крупнозернистого порошка титана (кривые 2, 4, 6). При этом давление компактирования составляло $11,6 \text{ кН/см}^2$, а $t_{3,п} = 8,2 \text{ с}$ для сплава, синтезированного из мелкозернистого порошка титана, и 7 с для сплава из крупнозернистого порошка. Установлено, что значения c_{zv} и ρ остаются неизменными при увеличении времени задержки от 5 до 35 с. Это указывает на хорошую компактируемость продуктов горения. Однако критическая скорость резания с ростом времени выдержки увеличивается. Этот рост связан с изменением структуры сплава.

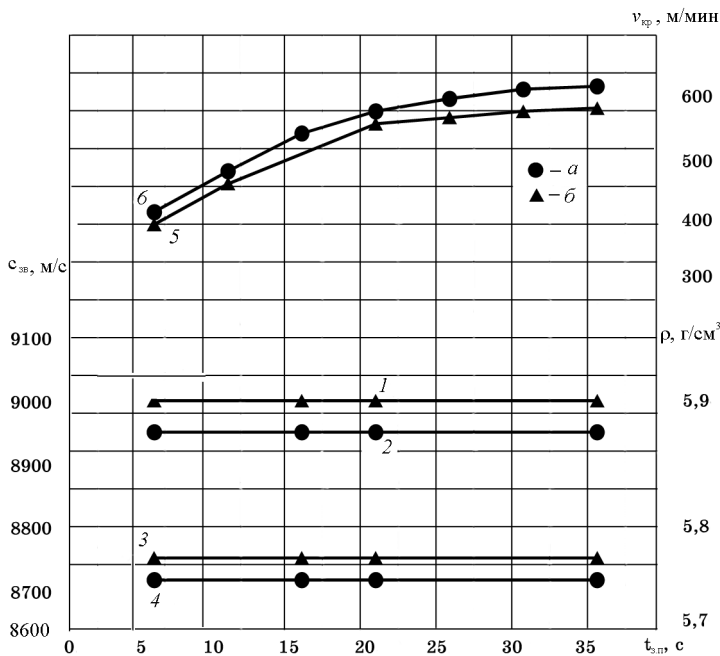


Рис. 6.6. Зависимости скорости звука $c_{зв}$ (1, 2), плотности ρ сплава СТИМ-5 и критической скорости резания $v_{кр}$ (5, 6) пластин СТИМ-5 от времени задержки $t_{з.п}$ при синтезе с использованием титана марок ПТОМ (а) и ПТК (б)

Зависимости скорости звука $c_{зв}$ (1, 2), плотности ρ сплава СТИМ-5 (3, 4) и критической скорости резания $v_{кр}$ (5, 6) от давления компактирования p_k при синтезе шихтовых партий с порошком титана марки ПТОМ (1, 3, 5) и марки ПТК (2, 4, 6) приведены на рис. 6.7. Время задержки выбиралось оптимальным и составляло 8,2 с для кривых 1, 3, 5 и 7 с для кривых 2, 4, 6. Время выдержки равно 20 с.

Видно, что скорость звука и плотность образцов из мелкозернистого титана при варьировании давления от 8,7 до 17,4 кН/см² сначала увеличиваются, а затем выходят на насыщение, достигая 9030 м/с и 5,8 г/см³ соответственно. Зависимости скорости звука и плотности несколько иные при использовании порошка ПТК. Кривые $c_{зв}$ и ρ монотонно приближаются до значений 9050 м/с и 5,8 г/см³ во всем интервале давлений.

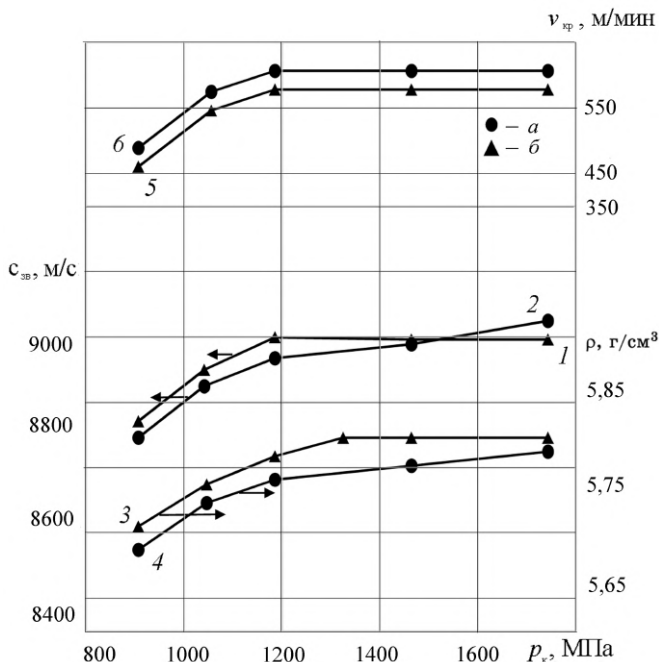


Рис. 6.7. Зависимости скорости звука c_{zv} (1, 2), плотности ρ (3, 4) и критической скорости резания v_{kp} пластин СТИМ-5 (5, 6) от давления компактирования p_k при синтезе с использованием титана марок ПТОМ (а) и ПТК (б)

Режущие свойства образцов обеих серий довольно сильно зависят от давления компактирования в интервале $8,7 \dots 11,6 \text{ кН/см}^2$ и изменяются незначительно.

Исходя из представленных результатов можно сделать вывод, что структура и свойства сплава СТИМ-5 во многом определяются дисперсностью исходного титанового порошка.

Влияние на структуру и свойства непосредственно технологических параметров синтеза, таких как давление компактирования и время выдержки, довольно слабое в исследованном диапазоне варьирования. Оптимальное время задержки соответствует времени сгорания всей шихтовой заготовки и зависит от скорости горения. Скорость горения, измеренная микротермопарным методом, для шихтовых смесей на основе ПТК и ПТОМ оказалась соответственно равна 1,2 и 1,0 см/с. Это определило оптимальные значения времени задержки 7,0 с для шихты с титаном ПТК и 8,2 с для шихты с ПТОМ.

Применение магнийтермического титанового порошка марки ТМ-1 с дисперсностью частиц порядка 10 мкм позволило увеличить скорость горения на 20...25 %, существенно уменьшить размер карбидных зерен (до 1 мкм и менее), повысить физико-механические и эксплуатационные характеристики сплава СТИМ-5.

Морфология карбидных зерен в сплаве СТИМ-5 сохраняется вплоть до $T_{\text{отж}} = 900^\circ\text{C}$ включительно. Отжиг при 1100°C приводит к рекристаллизации структуры. Происходит сращивание карбидных зерен и нарушение их сферичности. Термическая обработка приводит к увеличению объемной доли выделений избыточной фазы карбида молибдена внутри зерен тугоплавкой фазы. Максимальное количество частиц наблюдалось после старения при 900°C . Средний размер выделений составляет 90 нм.

Высокотемпературные измерения твердости сплава показали, что старение существенно влияет на этот показатель. Характер изменения твердости от температуры представлен на рис. 6.8. Максимальные значения твердости во всем исследованном интервале температур наблюдались для сплава, состаренного при 900°C (кривая 3).

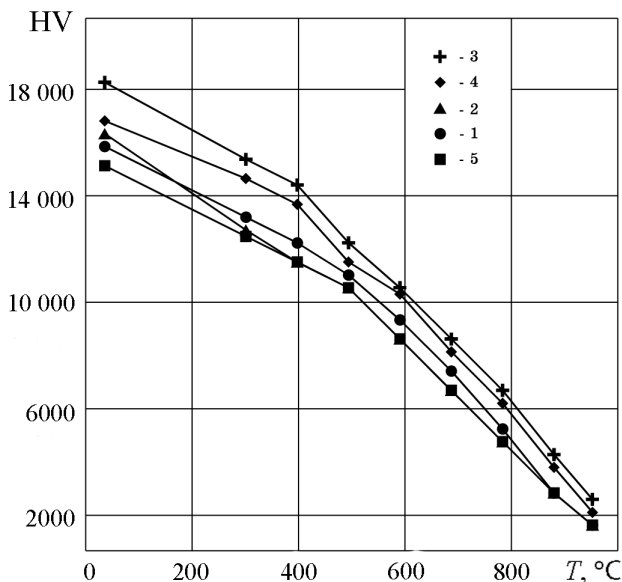


Рис. 6.8. Температурная зависимость твердости по Виккерсу HV сплава СТИМ-5 в исходном состоянии (1) и после термообработки при температурах 700 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 $^\circ\text{C}$ (5)

Отжиг при 1100 °С приводит к смещению зависимости $HV = f(T)$ вниз даже относительно исходного состояния сплава (без термической обработки). Различия в твердости связаны с увеличением объемной доли избыточных фаз дисперсной γ' -фазы в металлической связке и нанодисперсного Mo_3C в карбидных зернах. Дальнейшее повышение температуры старения способствует росту зерен и коалесценции частиц γ' -фазы, в результате чего твердость сплава снижается.

Сравнительные испытания режущих свойств, выполненные на токарном станке точением стали 12Х2Н4А при скорости резания $v = 150$ мм/мин, подаче $s = 0,2$ мм/об и глубине резания 1 мм, позволили установить закономерности влияния температуры старения на стойкость T (время работы) режущей кромки пластины, которую фиксировали при износе по задней поверхности $h_s = 0,3$ мм.

Результаты испытаний приведены на рис. 6.9. Видно, что старение сплава при 900 °С увеличивает износостойкость более чем в 4 раза. При этом стойкость пластин СТИМ-5 в 3–5 раз превышает стойкость Т15К6 и в 1,5 раза – пластин марки Т80 фирмы «Дурокабр» (Нидерланды). Низкотемпературный отжиг при 700...750 °С также способствует улучшению режущих свойств сплава, но менее существенно. Напротив, при более высокотемпературном отжиге работоспособность резцов резко падает, достигая уровня контрольных образцов (без термообработки).

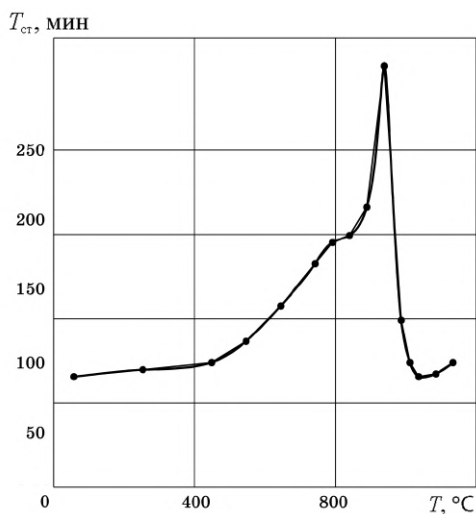


Рис. 6.9. Зависимость стойкости режущего инструмента из сплава СТИМ-5 от температуры старения

Таким образом, применение старения при 900 °С в течение 4 ч позволило значительно увеличить стойкость инструмента. Связка сплава упрочняется за счет выделения частиц интерметаллидной γ' -фазы (Ni_3Al), а тугоплавкая фаза – за счет частиц карбида молибдена.

Режущие пластины из сплава СТИМ-5 отличаются высокой износостойкостью при обработке конструкционных и легированных сталей. На рис. 6.10 приведена диаграмма режущих свойств СТИМ-5 в сравнении с вольфрамсодержащим сплавом МС 2210.

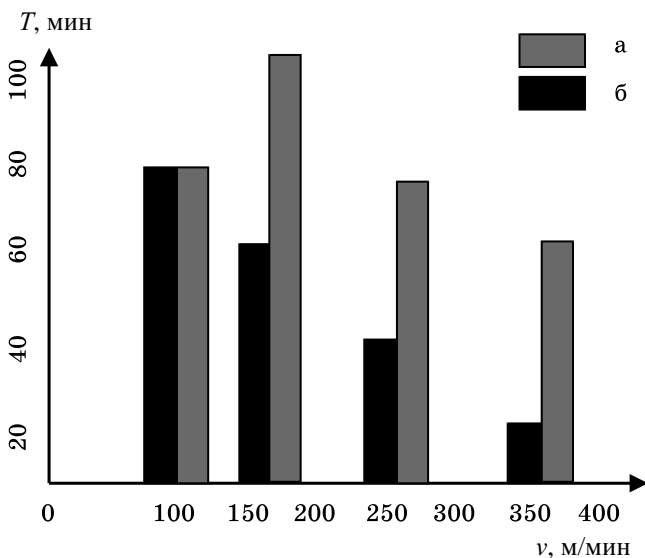


Рис. 6.10. Диаграмма режущих свойств сплава СТИМ-5 (а) в сравнении со сплавом МС 2210 (б). Время резания T определялось до износа 0,5 мм

Подробное описание особенностей структуры и свойств сплава СТИМ-5 проведено для того, чтобы показать уникальные возможности метода СВС при создании новых материалов.

Для интенсификации процессов СВС-компактирования используют ультразвуковое поле. Ультразвук интенсифицирует все три стадии компактирования: ускоряет скольжение зерен, снижает предел текучести материала, ускоряет массоперенос в результате повышения концентрации объемных вакансий кристаллической решетки и линейных дефектов – дислокаций.

В качестве примера можно привести некоторые эффекты ультразвукового воздействия на процесс СВС-компактирования твердых сплавов марок СТИМ-2 и СТИМ-3 (табл. 6.3). Ультразвук приводит к уменьшению размеров карбидных зерен, снижению дисперсии твердости по объему твердосплавной заготовки, увеличению предела прочности при изгибе.

Таблица 6.3

Влияние ультразвукового поля на свойства сплавов СТИМ

Марка сплава	Свойства сплавов, полученных без ультразвукового поля				Свойства сплавов, полученных в ультразвуковом поле			
	Размер зерна, мкм	Дисперсия твердости HRA	$\sigma_{изг}$, МПа	Износостойкость при резании, усл. ед.	Размер зерна, мкм	Дисперсия твердости HRA	$\sigma_{изг}$, МПа	Износостойкость при резании, усл. ед.
СТИМ-2	6,0	0,18	1100	—	3,5	0,07	1300	—
СТИМ-3	3,2	—	880	1	2,5	—	1100	1,7

6.3. Композиционные мишени для технологий ионно-плазменного распыления

Повышение эксплуатационных характеристик различных деталей машин и инструмента является одной из ключевых инженерно-технических задач, решение которой напрямую связано с внедрением в промышленность принципиально новых функциональных материалов и покрытий с повышенными свойствами.

Важным, бурно развивающимся направлением науки о наноматериалах и нанотехнологиях является инженерия поверхности применительно к созданию функциональных наноструктурных пленок с характерным размером кристаллитов от 1 нм до нескольких десятков нанометров. Высокая объемная доля границ раздела с прочной энергией связи, отсутствие дислокаций внутри кристаллитов, возможность получения пленок с контролируемым соотношением объемных долей кристаллической и аморфной фаз, изменение взаимной растворимости элементов в фазах внедрения позволяют получить многофункциональные наноструктурные пленки с уникальными свойствами, что проявляется в высоких значениях твердости, модулей упругости, прочности, термической стабильности, жаростойкости и коррозионной стойкости. Многокомпонентные наноструктурные покрытия (МНП) находят применение для защиты поверхности изделий и инструмента, подвергающейся одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред

и различным видам износа. Это, прежде всего, режущий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна и др. МНП также незаменимы для создания нового поколения биосовместимых материалов – ортопедических и дентальных имплантантов, имплантантов для черепно-челюстной и лицевой хирургии, фиксации шейного и поясничного отделов позвоночника и т.п.

Для получения МНП в настоящее время широко используют методы химического осаждения, в том числе активируемые плазмой, и физического осаждения, такие как магнетронное распыление, конденсация с ионной бомбардировкой, электронно-лучевое и ионно-лучевое распыление. Это позволяет осаждать покрытия практически на любые материалы. Кроме того, благодаря данной технологии можно наносить твердые и сверхтвердые МНП с различным уровнем упруго-пластических характеристик.

Возможности метода магнетронного распыления могут быть существенно расширены за счет использования композиционных многокомпонентных катодов-мишеней, полученных по технологии силового СВС-компактирования. Эта технология дает возможность получать широкий спектр мишеней на основе керамики, металлокерамики и интерметаллидов. Принципиальное отличие процесса распыления композиционных мишеней от распыления металлических мишеней состоит в том, что в первом случае перенос вещества осуществляется однородным потоком металлических и неметаллических атомов и ионов. При этом все необходимые для формирования покрытия элементы, в том числе неметаллические элементы, такие как С, О, N, Р, могут распыляться из одной мишени. В распылительных устройствах могут быть использованы как дисковые, так и планарно-протяжённые прямоугольные сегментные СВС-мишени.

Используются и другие методы получения композиционных многокомпонентных мишеней, например горячее изостатическое прессование (ГИП), плазменное искровое спекание (spark plasma sintering – SPS). Однако в отличие от этих известных методов получения композиционных мишеней СВС-технология обладает неоспоримыми и проверенными временем преимуществами. Прежде всего к ним относится самоочистка продуктов, что обеспечивается высокими значениями температуры, скорости горения и температурным градиентом в волне горения. Это позволяет быстро и эффективно удалить адсорбирован-

ные и растворенные легколетучие примеси. Кроме этого, за счет малых характерных времен СВС (единицы секунд) представляется возможным сохранить (без деструкции и испарения) в составе продуктов синтеза заданную концентрацию специально введенных в исходную шихту функциональных легирующих добавок, таких как фосфатные и кальциево-фосфатные соединения и др.

СВС-мишени прошли успешные испытания в установках разных типов – в магнетронных системах прямого тока, высокочастотных и импульсных магнетронных системах, магнетронных системах с дополнительной индуктивно-связанной плазмой, дуговых испарителях. За последние несколько лет с помощью магнетронного распыления СВС-мишеней были получены различные покрытия, в том числе Ti–Si–N, Ti–B–N, Ti–Si–B–N, Ti–Si–C–N, Ti–Al–C–N, Ti–C–N, Ti–Mo–C–N, Ti–Al–B–N, Ti–Al–Si–B–N, Ti–Cr–B–N, Cr–B–N, Ti–Zr–C–O–N, Ti–Ta–Ca–P–C–O–N, Ti–Cr–Al–C–N и др. Рассмотрим в качестве примеров особенности синтеза некоторых востребованных составов СВС-мишеней, различающихся по механизмам горения и структурообразования.

6.3.1. Мишени на основе макс-фаз в системе Ti–Cr–Al–C

Среди них класс тугоплавких бескислородных соединений, со слоистой структурой и с уникальным сочетанием свойств металла и керамики, описываемых в общем виде химической формулой $M_{n+1}AX_n$, где М – переходный металл; А – преимущественно элемент IIIA или IVA подгруппы Периодической системы; X – углерод или азот. Такие соединения называются макс-фазами по первым буквам химической формулы. В работах М. Барсума показано, что материалы на основе макс-фаз обладают низкой плотностью, высокими тепло-, электропроводностью и прочностью, пониженным модулем упругости в сравнении с другими керамическими материалами, а также характеризуются превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных внешних средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам. Благодаря слоистой структуре и по аналогии с гексагональным нитридом бора и графитом данные материалы легко подвергаются механической обработке. Как и керамические материалы, они имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при повышенных температурах вплоть до 2000 °С.

Основная проблема при получении макс-фаз заключается в присутствии в конечных продуктах синтеза примесных фаз, таких как TiC , $TiAl_3$, Cr_2Al , Cr_7C_3 , которые негативно влияют на эксплуатационные характеристики. Главными причинами фазовой неоднородности при синтезе подобных соединений являются многостадийность процессов твердофазного взаимодействия, когда на промежуточных стадиях образуются термодинамически устойчивые соединения, такие как карбид титана, а также происходят локальные нарушения стехиометрического состава, связанные, например, с частичным испарением алюминия при высоких температурах. Тем не менее варьирование фазового и гранулометрического составов исходных компонентов смеси позволит расширить диапазон эксплуатационных свойств и области применения материалов на основе макс-фаз.

Технологию силового СВС-компактирования успешно применяют для получения керамических материалов на основе макс-фаз, например, в трехкомпонентных системах Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC и т.п., а также в четырехкомпонентной системе $Ti_{2-x}Cr_xAlC$. Для синтеза могут использоваться порошки титана марки ПТС (ТУ 14-1-3086–80), хрома ПХ-1С (ГОСТ 5905–79), алюминия АСД-1 (ТУ 48-5-226–87 и сажу П804Т (ТУ 38-1154–88) и другие компоненты. Все составы исследуемых материалов описываются общей формулой $Ti_{2-x}Cr_xAlC$, где x – параметр зашихтовки. Экспериментальный состав смесей дан в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Состав шихтовых смесей

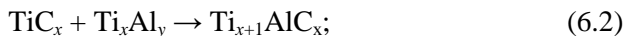
Исходный компонент	Состав шихты, % масс.				
	Ti_2AlC	$Ti_{1,5}Cr_{0,5}AlC$	$TiCrAlC$	$Ti_{0,5}Cr_{1,5}AlC$	Cr_2AlC
x^*	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Ti	69,6	51,5	33,8	16,7	–
Cr	–	18,6	36,7	54,2	71,3
Al	21,6	21,3	21,0	20,8	20,5
C	8,7	8,6	8,5	8,4	8,2

* Параметр зашихтовки.

С помощью метода дифференциально-термического анализа при медленном нагреве были выделены две основные стадии формирования сложных карбидов в системе $Ti-Al-C$ в интервале температур 25...1400 °С. Первая стадия связана с образованием интерметаллидных соединений Ti_xAl_y и описывается общей формулой



На второй стадии образуется карбид титана с последующим его взаимодействием с интерметаллидами по уравнению (6.2) и расплавом алюминия по уравнению (6.3) с образованием тройных соединений $\text{Ti}_{x+1}\text{AlC}_x$:



Механизм формирования соединений $\text{Ti}_{x+1}\text{AlC}_x$ при синтезе в режиме горения несколько отличается от описанного выше, что связано с более высокими значениями скорости $U_{\text{г}}$ и температуры горения $T_{\text{г}}$. Поскольку при $T_0 = T_{\text{комн}}$ адиабатическая температура $T_{\text{ад}} = 1500^\circ\text{C}$ ниже температуры плавления титана (1660°C), то взаимодействие титана с углеродом протекает медленно, через расплав алюминия, который является по сути диффузионным ускорителем. Однако для увеличения температуры и скорости горения необходим предварительный подогрев шихтовой смеси. Одним из эффективных способов нагрева является использование «химической печки». В этом случае спрессованный шихтовый брикет окружается со всех сторон высокоэкзотермической смесью порошков «химической печки», состоящей, например, из титана, углерода и бора. СВС-реакция протекает сначала в «химической печке», а затем распространяется и на весь брикет.

При использовании «химической печки» начальная температура T_0 увеличивается и вместе с ней растет $T_{\text{ад}}$, достигая 2000°C . После расплавления титана происходят формирование реакционной поверхности путем растекания титаноалюминиевого расплава по поверхности сажи, насыщение этого расплава углеродом и последующее выделение из расплава зерен карбида титана. При этом фазы $\text{Ti}_{x+1}\text{AlC}_x$ формируются из расплава как на стадии первичного, так и на стадии вторичного структурообразования.

Скорость горения $U_{\text{г}}$ и адиабатическая температура горения $T_{\text{ад}}$ в зависимости от параметра зашихтовки представлены в табл. 6.5. Там же даны адиабатические температуры горения, рассчитанные по программе THERMO с учетом тепловыделения от «химической печки» ($T_{\text{ад}}^*$), необходимой для протекания процесса горения в стационарном режиме, а также начальная температура T_0 .

Таблица 6.5

Параметры горения

Состав шихты из расчета образования макс-фазы	X	T_0 , К	U_r , см/с	$T_{ад}$, К	$T_{ад}^*$, К
Ti_2AlC	0	1000	2,1	1775	2282
$Ti_{1,5}Cr_{0,5}AlC$	0,5	1050	1,5	1773	2290
$TiCrAlC$	1,0	1100	0,9	1776	2289
$Ti_{0,5}Cr_{1,5}AlC$	1,5	1550	1,5	1235	2284
Cr_2AlC	2,0	2100	1,8	861	2157

При увеличении содержания хрома в шихте (составы $Ti_{0,5}Cr_{1,5}AlC$ и Cr_2AlC) скорость горения снижается. Максимальное значение скорости горения (2,1 см/с) наблюдается при синтезе Ti_2AlC . Введение в состав смеси порошка хрома до соотношения $Ti : Cr = 1 : 1$ ведет к снижению скорости горения до 0,9 см/с, а увеличение начальной температуры T_0 – к росту скорости горения в ходе синтеза смесей с $X = 1,5$ до 1,5 и 1,8 см/с соответственно.

Фазовый состав продуктов синтеза, полученных по технологии силового СВС-компактирования, приведен в табл. 6.6. При $X = 0$ он включает две макс-фазы – Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , имеющие гексагональную кристаллическую решетку, в количестве 80 и 16 % соответственно. Обе фазы образуются в результате химического взаимодействия карбида титана с расплавом алюминия и титана. В продуктах содержится небольшое количество (4 %) нестехиометрического карбида титана TiC_x с периодом решетки 0,4312 нм, а также следы свободного алюминия (около 1 %), наличие которых свидетельствует о неполном превращении по реакциям (6.2) и (6.3) в результате многостадийности процессов твердофазного взаимодействия термодинамически устойчивых соединений.

Таблица 6.6

Результаты РФА компакных продуктов синтеза в системе $Ti-Cr-Al-C$

Состав шихты из расчета образования макс-фазы	Фазовый состав	Массовая доля, %	Период решетки, нм
Ti_2AlC	TiC	4	$a = 0,4312$
	Ti_3AlC_2	80	$a = 0,3069$, $c = 1,8524$
	Ti_2AlC	16	$a = 0,3062$, $c = 1,3644$
$Ti_{1,5}Cr_{0,5}AlC$	TiC	36	$a = 0,4322$
	Ti_3AlC_2	52	$a = 0,3071$, $c = 1,8556$
	Cr_4Al_9	12	$a = 0,9054$

Состав шихты из расчета образования макс-фазы	Фазовый состав	Массовая доля, %	Период решетки, нм
TiCrAlC	TiC	66	$a = 0,4314$
	(Cr, Ti) ₂ AlC	8	$a = 0,2866$, $c = 1,2867$
	Cr ₄ Al ₉	20	$a = 0,9040$
	Cr ₂ Al	6	$a = 0,2997$, $c = 0,8709$
Ti _{0,5} Cr _{1,5} AlC	TiC	19	$a = 0,4308$
	(Cr, Ti) ₂ AlC	54	$a = 0,2864$, $c = 1,2833$
	Cr ₂ Al	22	$a = 0,3005$, $c = 0,8677$
	Cr ₇ C ₃	5	$a = 0,4517$, $b = 0,7015$, $c = 1,2167$
Cr ₂ AlC	Cr ₂ AlC	98	$a = 0,2858$, $c = 1,2815$
	Cr ₇ C ₃	2	$a = 0,4517$, $b = 0,7014$, $c = 1,2166$

При введении в шихту порошка хрома до соотношения Ti : Cr = 1,5 : 0,5 ($X = 0,5$) происходит образование макс-фазы со стехиометрическим составом Ti₃AlC₂ в количестве 52 % с несколько увеличенным периодом решетки в сравнении с фазой такого же состава при $X = 0$. При введении хрома увеличивается период решетки карбида титана, что связано с образованием в волне горения сложного титано-хромового карбида (Ti, Cr)C в результате замещения части атомов титана в решетке TiC атомами хрома. В дальнейшем сложный карбид взаимодействует с расплавом на основе титана и алюминия с образованием макс-фазы. Помимо основных фаз в продукте присутствует также алюминид хрома Cr₄Al₉ (около 12 %).

Наибольшим отличием по фазовому составу в сравнении с другими исследуемыми материалами обладают продукты синтеза при $X = 1$. По данным табл. 6.5 видно, что основными фазами являются TiC, Cr₄Al₉ и Cr₂Al, а содержание фазы (Cr, Ti)₂AlC всего лишь 8 %.

При дальнейшем увеличении концентрации хрома в шихте ($X = 1,5$) происходит образование макс-фазы (Cr, Ti)₂AlC (54 %). Доля карбида титана уменьшается до 19 % при наличии алюминида хрома Cr₂Al в количестве 22 %, что также свидетельствует о незавершенности

диффузионных процессов в волне горения. Интересно отметить, что в составе данного образца присутствует небольшое количество карбида хрома, менее стабильного по сравнению с макс-фазой. Наличие фазы Cr_7C_3 , приводящее к охрупчиванию материала и ухудшению прочностных характеристик, нежелательно.

При $X = 2$ материал является практически однофазным и содержит 98 % искомой макс-фазы Cr_2AlC . Таким образом, наибольшее содержание макс-фаз достигается в образцах с $X = 0$ и 2, соответствующих стехиометрическому составу Ti_2AlC и Cr_2AlC , в которых присутствует только один основной элемент – титан или хром.

На рис. 6.11 представлена микроструктура изломов исследуемых материалов в системе Ti-Cr-Al-C . Структуры исследуемых сплавов схожи (рис. 6.11, *а, б, з, д*). Исключение составляет лишь образец, полученный при $X = 1$. Микроструктура образца Ti_2AlC при $X = 0$, не содержащего хром, преимущественно состоит из макс-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , имеющих характерную слоистую (террасную) структуру, и небольшого количества округлых зерен TiC (см. рис. 6.11, *а*) со средним размером частиц порядка 3 мкм. Более детальное изучение микроструктуры сплава (рис. 6.12, *а*) показало, что зерна макс-фаз состоят из большого числа слоев, толщина которых изменяется от 100 до 300 нм.

Структура продуктов при $X = 0,5$ несколько отличается от структуры образца, не содержащего хром. Отчетливо видны округлые зерна карбида титана TiC со средним размером 1,5 мкм, а также вкрапления фазы Cr_4Al_9 (см. рис. 6.11, *б*). При этом содержание макс-фазы ниже.

Наиболее значительные структурные различия характерны для образца с соотношением $\text{Ti} : \text{Cr} = 1 : 1$ (рис. 6.11, *в*). Здесь основной фазой является карбид титана TiC со средним размером зерен 0,5 мкм. Помимо этого в структуре наблюдается фаза алюминида хрома и небольшое количество фазы $(\text{Cr}, \text{Ti})_2\text{AlC}$. В структуре сплава при $X = 1,5$ также обнаружены зерна с характерной ламинантной структурой, которые окружены зернами карбида титана, алюминида хрома Cr_2Al и небольшим количеством зерен карбида хрома Cr_7C_3 (см. рис. 6.11, *з*).

На рис. 6.11, *д* представлена микроструктура продуктов синтеза при $X = 2$. Видно, что исследуемый материал обладает высокой структурной однородностью и практически целиком состоит из зерен фазы Cr_2AlC , имеющих различную пространственную ориентацию. В то же время на поверхности зерен основной фазы иногда встречаются включения карбида хрома Cr_7C_3 в количестве около 2 %.

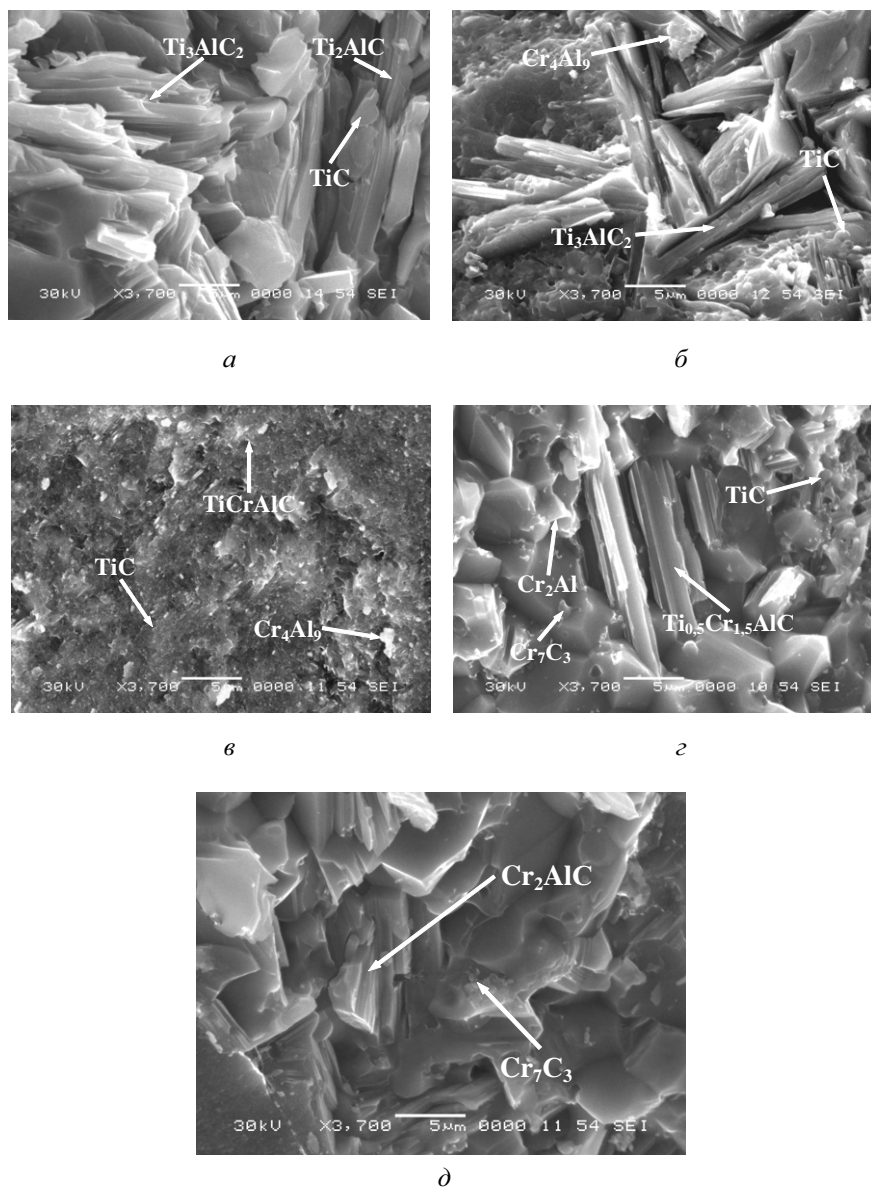


Рис. 6.11. Микроструктура компактных продуктов синтеза Ti–Cr–Al–C, полученных при различных параметрах зашихтовки *X*:
a – 0; *б* – 0,5; *в* – 1; *д* – 1,5; *д* – 2

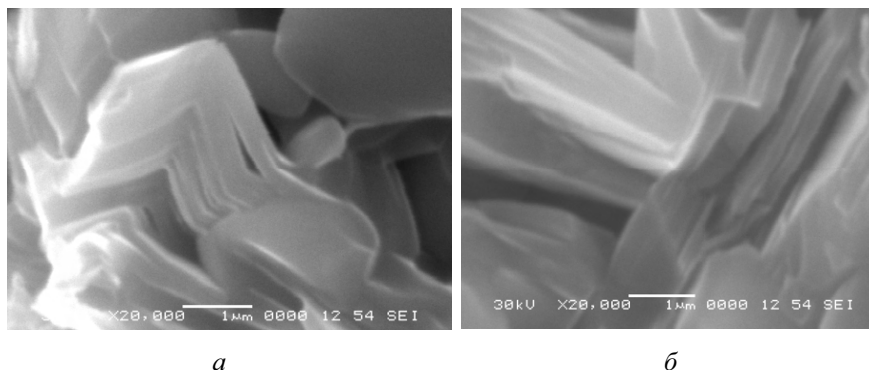


Рис. 6.12. Микроструктура ($\times 20\,000$) компактных сплавов Ti_2AlC (а) и Cr_2AlC (б)

Для дальнейшего увеличения глубины превращения в реакции горения и повышения содержания макс-фаз и структурно-фазовой однородности продуктов эффективно использовать методы механического активирования исходных шихтовых смесей в планетарных мельницах. Применение этих методов позволило увеличить реакционную способность шихты. Для трехкомпонентных смесей с $X = 2$ (Cr_2AlC) и $X = 0$ (Ti_2AlC) вклад МА состоял в интенсификации процессов фазообразования и повышения доли Ti_2AlC от 16 до 73 %. Наибольший эффект наблюдается в четырехкомпонентной смеси с параметрами $X = 1,5, 1$ и $0,5$.

Представляет интерес сопоставить свойства синтезированных компактных продуктов, полученных из механически активированной (МА) и неактивированной (НА) шихты. Наиболее важны материалы с максимальным содержанием макс-фаз. Согласно табл. 6.7 свойства сильно зависят от фазового состава. Если в результате синтеза получается однофазный материал, например Cr_2AlC ($X = 2$), то и свойства (предел прочности, модуль упругости, твердость, плотность и жаростойкость) имеют близкие значения. Напротив, если фазовый состав образцов различается, то различие в свойствах может быть значительным при одном и том же параметре зашихтовки. Материалы с $X = 2$ и $1,5$ обладают достаточно высокой прочностью при высоком модуле упругости. Низкая прочность отмечена для сплавов с высоким содержанием TiC .

Таблица. 6.7. Фазовый состав и физико-механические свойства компактных продуктов синтеза в системе Ti–Cr–Al–C, полученных по технологии силового СВС-компактирования

Состав шихты из расчета образования макс-фазы	Подготовка шихты	Содержание фаз после СВС-компактирования, % масс.	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	E , ГПа	HV, ГПа	ρ^* , г/см ³	П, %
Ti ₂ AlC	НА	Ti ₂ AlC – 15, Ti ₃ AlC ₂ – 80, TiC – 4, Al – 1	312	477	4,4	3.90	11,2
	МА	Ti ₂ AlC – 30, Ti ₃ AlC ₂ – 65, TiC – 5	401	443	5,5	4,15	5,8
Ti _{1,5} Cr _{0,5} AlC	НА	Ti ₃ AlC ₂ – 52, TiC – 36, Cr ₄ Al ₉ – 12	286	434	5,7	4.30	5,5
	МА	Ti ₃ AlC ₂ – 55, (TiCr) ₂ AlC – 2, TiC – 29, Cr ₄ Al ₉ – 7, Cr ₂ Al – 7	254	517	4,7	4,40	6,5
TiCrAlC	НА	(Cr, Ti) ₂ AlC – 8, TiC – 66, Cr ₄ Al ₉ – 20, Cr ₂ Al – 6	129	438	13,5	4,70	4,1
	МА	(Cr, Ti) ₃ AlC ₂ – 45, TiC – 43, Cr ₄ Al ₉ – 12, (Cr, Ti) – 1	137	334	7.5	4,40	5,4
Ti _{0,5} Cr _{1,5} AlC	НА	Cr ₂ AlC – 54, TiC – 19, Cr ₇ C ₃ – 5, Cr ₂ Al – 22	222	507	7,1	5.00	4,9
	МА	Cr ₂ AlC – 17, (Ti, Cr) ₃ AlC ₂ – 60, (Cr, Ti) ₂ AlC – 23,	383	441	5.1	4,42	4,3
Cr ₂ AlC	НА	Cr ₂ AlC – 98, Cr ₇ C ₃ – 2	459	573	4,7	4.90	4,7
	МА	Cr ₂ AlC – 100	462	516	4,0	5,02	6,8

* Пикнометрическая плотность.

Важнейшей служебной характеристикой рассматриваемой конструкционной керамики является стойкость к высокотемпературному окислению. На рис. 6.13 показано изменение массы Δm образцов в зависимости от времени τ их выдержки на воздухе при температуре 1000 °С.

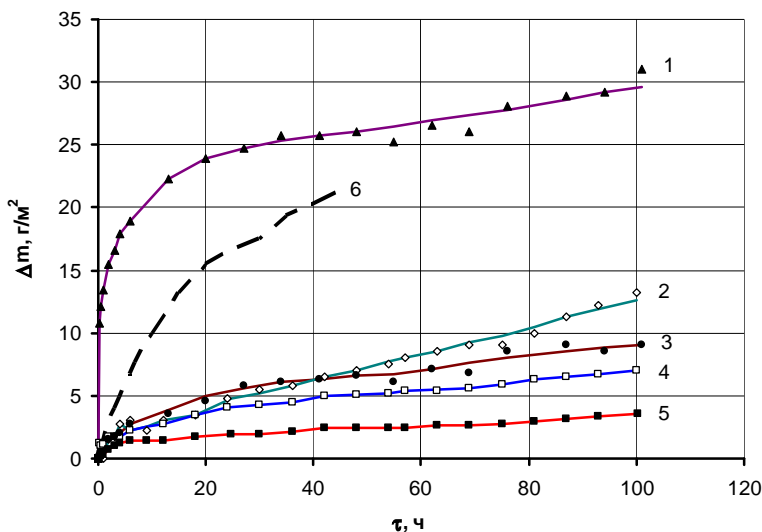


Рис. 6.13. Изменение массы образцов $Ti_{2-x}Cr_xAlC$ с течением времени при температуре $1000\text{ }^{\circ}C$:
 1 – $X = 0$ (НА); 2 – $X = 1$ (НА); 3 – $X = 1,5$ (НА); 4 – $X = 2$ (НА);
 5 – $X = 2$ (МА); 6 – стандартная керамика состава 83 % TiC–17 % Cr

Рост концентрации хрома способствует снижению прироста массы и скорости окисления, а следовательно, увеличению жаростойкости. Наибольшей стойкостью к высокотемпературному окислению обладает образец Cr_2AlC (при $X = 2$), не содержащий титан. Оценивая данные по жаростойкости сплавов Cr–Ti–Al–C, можно увидеть, что эти значения выше, чем для простых карбидов TiC и Cr_3C_2 и сплава 83 % TiC–17 % Cr.

Таким образом, СВС-материалы в системе Ti–Cr–Al–C, относящиеся к классу бескислородных соединений со слоистой структурой, обладают высокой жаростойкостью и удовлетворительными механическими характеристиками, позволяющими считать данную конструкционную керамику перспективной не только в качестве мишеней для магнетронного распыления, но и для изготовления высокотемпературных узлов конструкций, работающих в экстремальных условиях.

6.3.2. Мишени из боридной керамики в системах Cr–B и Ti–Cr–B

Бориды переходных металлов представляют интерес в связи с уникальными механическими, термическими, электрофизическими и маг-

нитными свойствами. Бориды нашли применение в изделиях для химической промышленности, при производстве абразивов, защитных покрытий, износостойких материалов и конструкционной керамики.

Керамические материалы на основе боридов хрома и титана могут быть получены по технологии силового СВС-компактирования. Применение МА позволяет осуществлять СВС даже в низкоэзотермических системах, таких как Mo-B , Cr-B . Роль МА проявляется в одновременном увеличении абсолютного значения тепловыделения и скорости тепловыделения в реакции горения, оказывая позитивное влияние на кинетику процесса.

Применимость технологии для получения боридных композиций можно продемонстрировать при осуществлении СВС в смеси порошков хрома с бором из расчета образования диборида хрома CrB_2 при соотношении компонентов $\text{Cr} : \text{B} = 70,6 : 29,4$, а также при осуществлении СВС в трехкомпонентной смеси Ti-B-Cr при постоянном соотношении $\text{Ti} : \text{B} = 6,14$. Состав смесей приведен в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Состав реакционных смесей

Образец	Состав смеси, % масс.		
	Cr	Ti	B
1	70,6	—	29,4
2	30,0	60,2	9,8
3	40,0	51,6	8,4

Экспериментальная зависимость тепловыделения в процессе химической реакции от времени МА приведена на рис. 6.14. Видно, что взаимодействие сопровождается небольшим тепловыделением. В неактивированной шихте Cr-B при $T_0 = 311 \text{ K}$ в условиях калориметра СВС-реакцию осуществить не удастся. Из-за неполного превращения измеренное количество выделившейся при горении теплоты оказалось ниже, чем ожидалось. По данным рентгенофазового анализа, в продуктах горения шихты Cr-B присутствуют промежуточные продукты реакции – низшие бориды CrB и Cr_3B_4 , имеющие более низкие значения теплоты образования. Аналогичная картина наблюдается и в смесях Ti-Cr-B , где к низшим боридам хрома добавляются борид титана TiB и непрореагировавшие титан и хром.

С ростом времени МА количество выделяющейся теплоты увеличивается. Это связано с ростом глубины превращения в реакции горения в результате накопления макро- и микродефектов в исходных порошках, приводящего к повышению внутренней энергии системы, и с уменьшением масштаба гетерогенности.

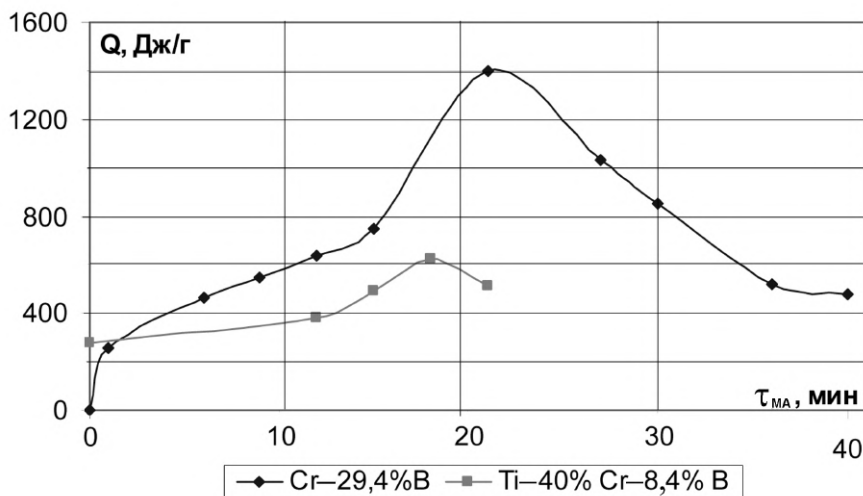


Рис. 6.14. Зависимость удельного тепловыделения от времени МА реакционной смеси

Рост теплового эффекта в шихте Cr-29,4 % В продолжается до $\tau_{MA} = 21$ мин, а в шихте Ti-40 % Cr-8,4 % В — до $\tau_{MA} = 18$ мин. Дальнейшее активирование приводит к уменьшению тепловыделения, что связано с началом механохимических реакций образования боридов хрома в процессе МА. Для получения наибольшего тепловыделения для шихты Cr-29,4 % В оптимальным временем МА является 21 мин, а шихты Ti-40 % Cr-8,4 % В — 18 мин.

При механической обработке энергонапряженность частиц складывается из энергии субзеренных границ, образующихся из блоков мозаики, энергии новых поверхностей, формирующихся в результате разрушения частиц, и энергии упругой деформации. В свою очередь энергия упругой деформации в кристалле определяется энергией дислокаций и вакансий. Каждая дислокация, обладая определенным запасом энергии и являясь ее аккумулятором в кристалле, представляет собой сублокальное предельное искажение кристаллической решетки. Введение дислокаций в кристалл приводит к повышению его энергии, а с увеличением числа равномерно распределенных дислокаций возрастает среднее значение поглощенной энергии в рабочем объеме.

С увеличением времени МА происходит интенсивное измельчение хрома, что можно проследить на рис. 6.15. Максимальный размер частиц не превышает 5 мкм. Значительно уменьшается разброс по размеру частиц хрома вследствие равномерного перемешивания и перераспределения бора по поверхности. Это приводит к росту реакционной поверхности и снижению кинетических затруднений при протекании СВС-реакции.

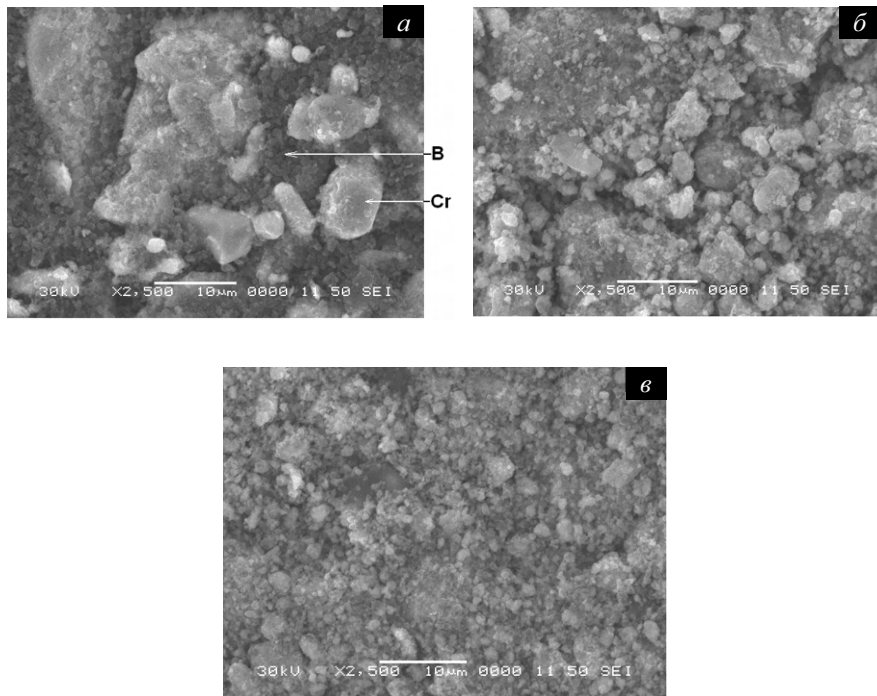


Рис. 6.15. Морфология реакционной шихты Cr–29,4 % В после МА в течение 1 (а), 21 (б) и 40 мин (в)

В ходе МА возрастает удельная поверхность шихты из-за измельчения частиц порошков, образования трещин, накопления микроструктурных и поверхностных дефектов. При времени МА выше некоторого критического значения (21 мин для Cr–В и 18 мин для Ti–Cr–В) в смеси появляются бориды реагентов, состав которых, как правило, не поддается количественной расшифровке методом ло-

кального микрорентгеноспектрального анализа ввиду малого размера частиц и трудностей, связанных с низким атомным номером бора.

Изменения, произошедшие в структуре шихты после МА, оказывают существенно влияние на параметры СВС, такие как характер распространения волны горения, скорость U_T и температура T_T горения. На рис. 6.16 представлены видеокадры процесса горения активированной шихты Cr–В. Волна горения распространяется по оси образца сверху вниз. При этом очаг горения (кадр 2), подобно «спину», перемещается в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения волны горения (кадр 3). После того как очаг проходит всю плоскость образца (кадр 4), горение переходит на следующий слой (кадр 5). Картина периодически повторяется через равные промежутки времени (0,16 с). Это свидетельствует о том, что характер горения активированного образца является нестационарным вблизи предела устойчивости.

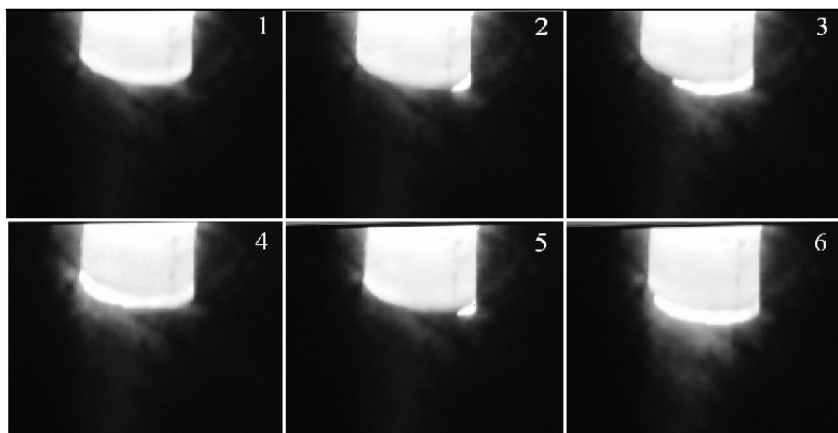


Рис. 6.16. Видеокадры процесса горения шихты Cr–29,4 % В после МА в течение 21 мин ($T_0 = 293$ К, скорость съемки 25 кадр/с)

В продуктах горения, полученных из активированной в течение 21 мин шихты Cr–В, отмечаются периодические поперечные трещины, которые повторяют движение линии фронта горения. Напротив, структура сгоревшего образца из слабо активированной шихты Cr–В однородна и не содержит видимых поперечных расслоев, определяющих характер распространения фронта горения.

Зависимость скорости горения U_r от начальной температуры T_0 представлена на рис. 6.17. Реализовать процесс СВС в МА-смесях удастся уже при $T_0 = 300$ К, в то время как в слабоактивированной ($\tau_{\text{МА}} = 1$ мин) шихте Cr–29,4 % В только при $T_0 = 525$ К, а в неактивированных смесях Ti–30 % Cr–9,8 % В и Ti–40 % Cr–8,4 % В – только при $T_0 = 523$ и при $T_0 = 653$ К соответственно. Для всех составов наблюдается линейная зависимость скорости горения от начальной температуры. В МА-смесях Cr–В образование бориды хрома идет с гораздо большей скоростью и скорость горения сильнее зависит от начальной температуры, чем в системе Ti–Cr–В. Для всех трех составов после МА при начальной температуре выше 530...540 К очаги горения образуются по всему объему образца (горение подобно тепловому взрыву) и их движение имеет разнонаправленный характер. Скорость горения в таких условиях определению не поддается, поскольку она фиксировалась как расстояние, пройденное волной горения по оси образца за определенный промежуток времени.

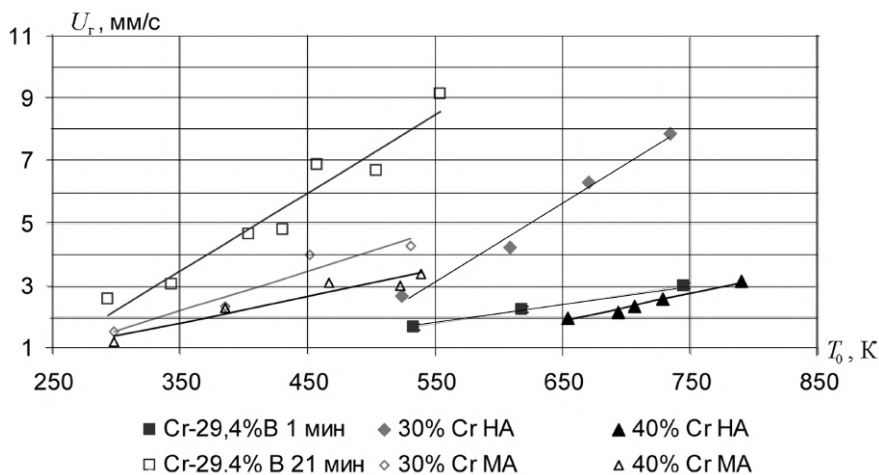


Рис. 6.17. Зависимость скорости горения U_r от начальной температуры T_0 для смесей Cr–29,4 % В и Ti–X % Cr–В, полученных при разном времени МА

Видно, что для активированных шихт Cr–В и Ti–Cr–В скорость горения выше при одной и той же начальной температуре, чем для неактивированных. Так, в случае Cr–29,8 % В при $T_0 = 525$ К скорость горения составляет 1,8 мм/с для шихты, активированной в течение 1 мин, и

8,7 мм/с для шихты с $\tau_{\text{МА}} = 21$ мин. По данным калориметрического анализа, количество выделившейся в процессе горения теплоты при $T_0 = 311$ К в первом случае равно 0,3 кДж/г, а во втором – 1,4 кДж/г. Таким образом, наблюдается существенное влияние МА на процесс горения.

Интересной особенностью СВС в системах Cr–В и Ti–Cr–В, не свойственной другим составам, является то, что в некотором интервале значений начальной температуры T_0 температура горения T_r очень слабо зависит от T_0 , причем это проявляется как у сильноактивированной, так и у слабоактивированной шихты Cr–В (рис. 6.18). Для системы титан–хром–бор этот эффект наблюдается только в случае для активированных шихт. Для слабоактивированной шихты Cr–В $T_r = 1800 \dots 1900$ К. Для сильноактивированной шихты Cr–В ($\tau_{\text{МА}} = 21$ мин), несмотря на значительное увеличение скорости горения, значение T_r заметно ниже и равно 1500 К.

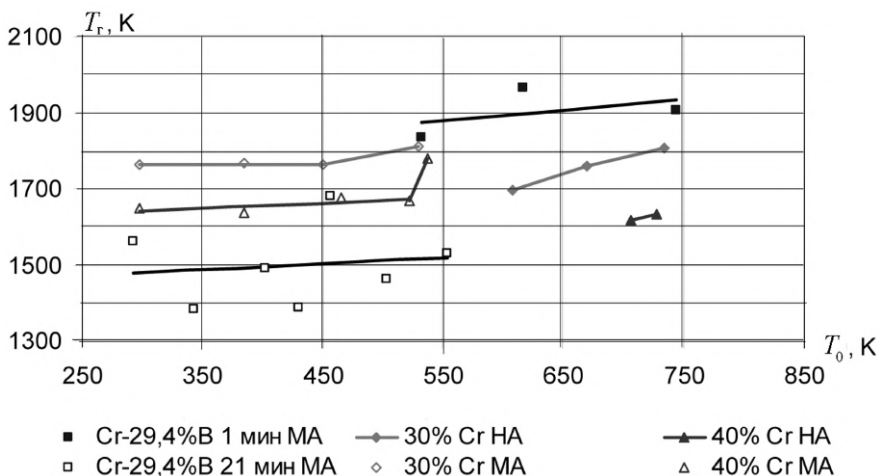
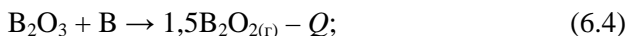


Рис. 6.18. Зависимость температуры горения T_r смесей Cr–29,4 % В и Ti–Х % Cr–В, полученных при разном времени МА

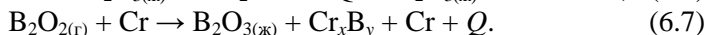
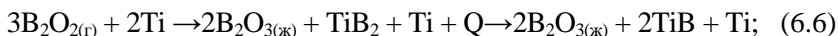
Следует отметить, что представленные на рис. 6.18 зависимости температуры горения от начальной температуры для активированных и неактивированных смесей Ti–Cr–В имеют качественно различный характер. В МА-смесях на участке от комнатной температуры до 450 К повышение T_0 практически не отражается на температуре горения

(для смеси 30 % Cr–9,8 % В) либо влияет незначительно (для смеси Ti–40 % Cr–8,4 % В). Такой характер кривых обычно связывают с процессами, которые протекают с поглощением теплоты. С приближением начальной температуры к 530...540 К, как было показано выше, скорость горения активированных шихт резко возрастает. В неактивированных смесях Ti–Cr–В между температурой горения и температурой подогрева шихты существует линейная зависимость.

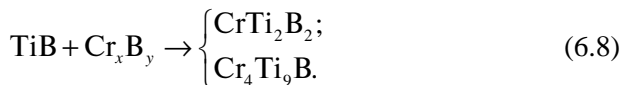
Установлено, что в волне горения шихты Cr–29,4 % В и смесей Ti–Cr–В с 30 и 40 % Cr протекают следующие химические реакции:



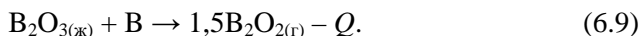
Твердофазное взаимодействие хрома с бором в зоне прогрева маловероятно из-за относительно низкой диффузионной подвижности атомов при данных температурах. В то же время на поверхности реагентов при температуре 1100...1250 К протекает обратимая газотранспортная реакция (6.4) образования летучего пероксида бора $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{B} \leftrightarrow 1,5\text{B}_2\text{O}_{2(\text{r})}$, причем этой реакции в волне горения предшествует плавление при 723 К оксида бора B_2O_3 . Газообразный пероксид бора B_2O_2 хемосорбируется на поверхности частиц хрома и титана с образованием наиболее термодинамически выгодных боридных фаз следующим по реакциям



Таким образом, насыщение частиц металла-реагента бором происходит от поверхности к центру. В системе Ti–Cr–В в зоне догорания полупродукты взаимодействуют между собой с образованием тройных боридных соединений, а также фазы TiCr_2 :



Одновременно с указанными реакциями в зоне прогрева (перед фронтом горения) протекает эндотермическая реакция



Химический анализ содержания кислорода в шихте Cr–В показал, что исходный порошок хрома содержит 0,4 % кислорода, а в исходном боре – 3,7 %. При пересчете на заданный состав смеси видно,

что хром вносит 0,28 %, а бор – 1,09 % кислорода. Общее содержание кислорода в смеси составляет 1,37 %. В шихте после МА в течение 1 мин общее содержание кислорода возрастает практически в 2 раза и составляет 2,6 %, а в после МА в течение 21 мин – 3,3 %. Этот избыточный кислород увеличивает концентрацию оксидов бора и хрома. Если разложить общее количество кислорода на реагенты шихты, то получим, что после 21 мин содержание кислорода в хrome составляет 0,66 %, в боре – 2,64 %, что соответствует 3,83 % B_2O_3 в шихте. Таким образом, основным носителем кислорода в шихте является бор, 80 % всего кислорода приходится на бор и лишь 20 % – на хром. Такое распределение показывает, что вклад оксида хрома в механизм и кинетику процесса горения не является определяющим.

При увеличении содержания кислорода в шихте возрастает роль газотранспортного переноса бора к поверхности металла и лимитирующей стадией процесса взаимодействия металла с бором становится реакционная диффузия.

В случае сильноактивированной шихты Cr–29,4 % В с ростом T_0 в продуктах горения увеличивается доля высших боридов хрома, а количество боридных фаз уменьшается. Это происходит потому, что при переходе $CrB \rightarrow Cr_3B_4 \rightarrow CrB_2$ по механизму твердофазной реакционной диффузии из-за большой накопленной энергии стадия $CrB \rightarrow Cr_3B_4$ проходит почти до конца. Однако последующая стадия $Cr_3B_4 \rightarrow CrB_2$ завершиться не успевает. Продукт является двухфазным и состоит из CrB_2 и Cr_3B_4 . В случае МА шихты Ti–30 % Cr–9.8 % В удалось полностью избавиться от интерметаллида $TiCr_2$ и увеличить содержание сложного борида $CrTi_2B_2$.

По технологии силового СВС-компактирования синтезированы мишени диаметром 125 мм на основе боридов хрома. Добавление титана в реакционную шихту позволило снизить остаточную пористость с 6 % для Cr–В до 2 % для Ti–Cr–В, что привело к повышению служебных характеристик мишеней.

6.3.3. Мишени из танталсодержащей карбидной керамики в системе Ti–Ta–C

Тантал и его соединения находят широкое применение в электротехнической промышленности при производстве конденсаторов, в твердосплавной промышленности при получении высокопрочного металлорежущего инструмента. В последние годы наметилось применение

ние тантала в медицине, в частности в восстановительной хирургии, благодаря сочетанию высоких прочности и твердости с отличными пластическими характеристиками, высокой химической стойкостью и биологической совместимостью. По аналогии с другими карбидами и нитридами TaC и TaN обладают высокой твердостью, износ- и коррозионной стойкостью.

Ранее, в гл. 2 были рассмотрены механизмы горения при осуществлении СВС в системах Ti–C и Ta–C. В системе Ti–C ведущей стадией СВС является реакционная диффузия углерода в расплаве титана, а в системе Ta–C – твердофазная диффузия углерода в тантал, причем перенос углерода к поверхности танталовых частиц осуществляется через газовую фазу посредством рециркуляции CO и CO₂ по известному циклу Будуара–Бэлла:



При добавлении в порошковую смесь Ti–0,5 C некоторого количества смеси Ta–C в волне горения протекают параллельные или последовательные химические реакции образования карбидов титана и тантала.

Механизмы горения этих смесей различаются, и в зависимости от количества добавленной смеси Ta–C движущей силой процесса горения является либо растворение углерода в расплаве титана (после формирования реакционной поверхности путем капиллярного растекания расплава углероду), либо твердофазная реакционная диффузия углерода в тантал. В последнем случае газотранспортный перенос углеродного реагента к поверхности твердой частицы тантала и образование карбида тантала осуществляются по следующей схеме:

- взаимодействие молекулы CO₂ с углеродом с образованием двух молей CO;
- газотранспортный перенос молекул CO к поверхности частицы тантала;
- хемосорбция CO на поверхности тантала;
- двухстадийное взаимодействие тантала с углеродом с возможным образованием полукарбида Ta₂C, а затем карбида тантала по схеме $2\text{Ta} + 4\text{CO} \rightarrow 2\text{TaC} + 2\text{CO}_2$;
- десорбция молекул CO₂ с поверхности образовавшегося слоя карбида тантала;
- перенос CO₂ к поверхности частицы углерода;
- взаимодействие CO₂ с углеродом с образованием 2CO и т.д.

Вклад реакций (Ti + C) и (Ta + C) в механизм и кинетику горения трех-компонентной смеси (90 % – X)(Ti + 0,5 C) + X(Ta + C) можно проследить при варьировании параметра зашихтовки от $X = 10\%$ до $X = 50\%$, где параметру зашихтовки X соответствовали значения 10, 30, 50 %. Составы экзотермических смесей, расчетные температуры горения и экспериментальные значения скорости горения приведены в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Составы шихты и характеристики процесса СВС

X , % масс.	Состав шихты, % масс.			Расчетная адиабатическая температура горения, °C	Скорость горения, см/с
	Ti	Ta	C		
10	80,0	9,5	10,5	1988	0,51
30	62,3	28,1	9,6	2132	0,42
50	44,5	46,9	8,6	2329	0,27

Экспериментальные зависимости температуры и скорости горения смесей с различным X от начальной температуры T_0 представлены на рис. 6.19–6.21.

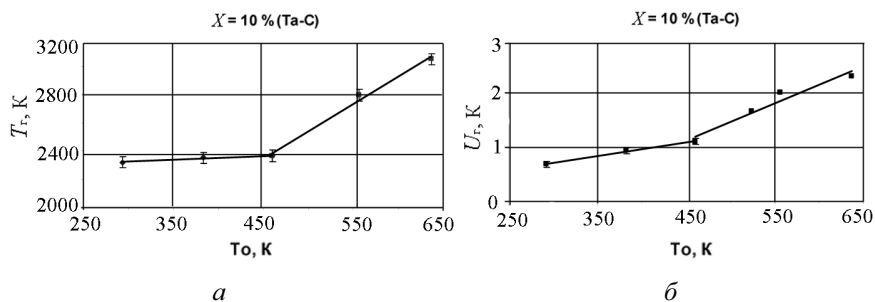


Рис. 6.19. Зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры нагрева шихты при $X = 10\%$

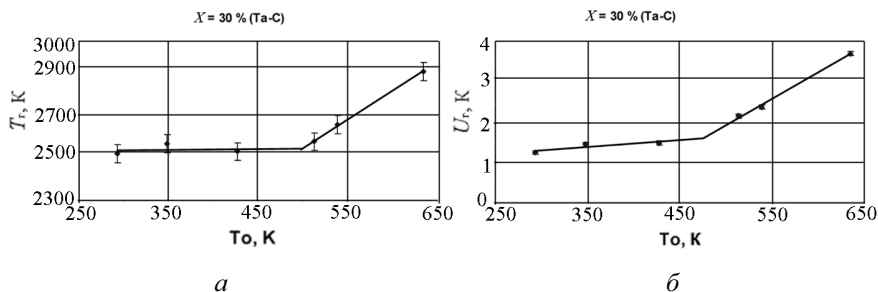


Рис. 6.20. Зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры нагрева шихты при $X = 30\%$

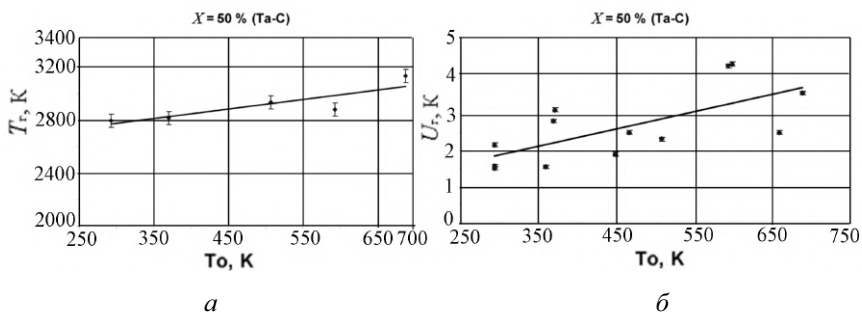


Рис. 6.21. Зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры нагрева шихты при $X = 50\%$

В интервале значений T_0 от комнатной до 450...500 К температура горения изученных составов увеличивается линейно. Для составов с $X = 10$ и 30 % при температуре более 450 К происходит резкое увеличение скорости и температуры горения, что свидетельствует о смене механизма горения.

Действительно, температурный профиль волны горения при $X = 10\%$ имеет сложный характер, что связано как со стадийностью реакции, так и с микроструктурными особенностями процесса – деформацией среды и образованием отдельных горячих очагов реакции вблизи термпары. Начало реакции сопровождается резким подъемом температуры, что свидетельствует о быстропротекающей первой стадии реакции. Затем следует резкое падение температуры. Такой характер типичен для случаев, когда горение происходит по эстафетному механизму.

Для смеси с $X = 50\%$ зависимости температуры и скорости горения от T_0 в интервале 300...700 К близки к линейным, что свидетельствует о едином механизме горения и протекании в широкой зоне горения параллельных химических реакций образования карбидов титана и тантала. В то же время при подробном рассмотрении термограмм горения (рис. 6.22), снятых при различных T_0 , видно, что при нагреве выше 493 К выделяются два максимума тепловыделения с разрывом в 0,2 с.

Подобный характер профиля волны горения связан с тем, что с ростом T_0 происходит разрыв последовательности химических реакций, взаимодействующих по различным механизмам и имеющих разные значения энергии активации.

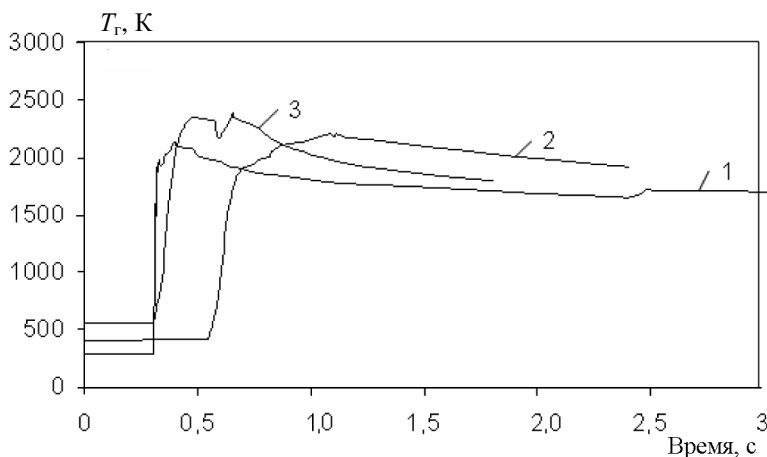


Рис. 6.22. Температурные профили для образца с $X = 50\%$ при разных значениях T_0 , К:
1 – 293; 2 – 388; 3 – 493

Это может быть интерпретировано с позиций теории волн горения при протекании двух и более параллельных или последовательных реакций следующим образом. В смесях с малой концентрацией тантала во фронте горения происходит реакция титана с углеродом, протекающая через стадию плавления и капиллярного растекания титана по развитой поверхности сажи. При этом реакция тантала с углеродом протекает в зоне догорания. Такой режим горения обычно называют режимом отрыва. При увеличении концентрации тантала интенсивность второй реакции ($Ta + C$) возрастает, а интенсивность реакции ($Ti + C$), соответственно, падает, и горение постепенно переходит в режим слияния. Для смеси с $X = 50\%$ вклад реакции образования карбида тантала становится более заметным, и при $T_0 \geq 500$ К горение (без заметного изменения средней скорости горения) постепенно переходит в режим отрыва.

На рис. 6.19–6.21 видно, что при $T_0 = 300$ К температура горения увеличивается с ростом параметра зашихтовки с 2300 К при $X = 10\%$ до 2800 К при $X = 50\%$, что находятся в хорошем соответствии с расчетным значением адиабатической температуры горения, согласно которым, благодаря более высокой адиабатической температуре горения смеси $Ta + C = TaC$ (2736 К) в сравнении со смесью нестехиометрического состава $Ti + 0,5C = TiC_{0,5}$ (2218 К), интегральная температура горения трехкомпонентной смеси увеличивается (см. табл. 6.8).

Представленные экспериментальные данные по скорости горения иллюстрируют ее пропорциональную зависимость от начальной температуры T_0 . Для каждого значения X с ростом T_0 скорость горения увеличивается почти в 2 раза. Значение U_T также увеличивается с ростом параметра зашихтовки X . На основании данных о средних скоростях горения смесей $Ta + C = TaC$ и $Ti + 0,5C = TiC_{0,5}$ (0,6 и 2,0 см/с) объяснением роста U_T является сохранение ведущей роли реакции образования карбида титана даже при максимальном содержании тантала в смеси. Увеличение X приводит к росту содержания углерода в шихте относительно титана. Следовательно, уже на первой стадии может образовываться карбид титана. При этом чем ближе состав образующегося карбида титана к стехиометрии, тем больше теплоты выделяется, что и увеличивает скорость горения.

Продукты синтеза представляет собой комплексный карбид $(Ti, Ta)C$. С повышением содержания тантала в шихте параметр решетки карбида увеличивается.

Для изучения динамики фазо- и структурообразования продуктов синтеза проводят эксперименты по остановке волны горения в медном клине с углом при вершине не более 5° с последующим электронно-микроскопическим исследованием и микрорентгеноспектральным анализом характерных участков остановленного фронта горения (ОФГ). Это позволяет представить динамику превращений в волне горения. Типичные микроструктуры, снятые в различных областях ОФГ, на примере образца с $X = 10\%$ показаны на рис. 6.23 и 6.24.

На рис. 6.23, *а* приведена микроструктура фронта горения. Слева от видимой линии фронта горения находится зона прогрева с исходными, еще не расплавившимися частицами титана размером 10...80 мкм (метки 1 и 2 на частицах светло-серого цвета). Справа от линии расположена зона горения – реагирующая среда после расплавления и капиллярного растекания титана по поверхности сажи (метки 3 и 4 с соотношением $Ti : C = 9 : 1$). На представленных фотографиях видны белые частицы тантала размером 40...60 мкм.

На рис. 6.23, *б* можно наблюдать первичное структурообразование, которое начинается в зоне горения – из пересыщенного титанового расплава выделяются мельчайшие зерна карбида титана. Размер первичных кристаллов карбида титана заметно меньше 1 мкм. Далее, по мере удаления от зоны горения к зоне дореагирования зерна карбида титана вырастают до 2...3 мкм.

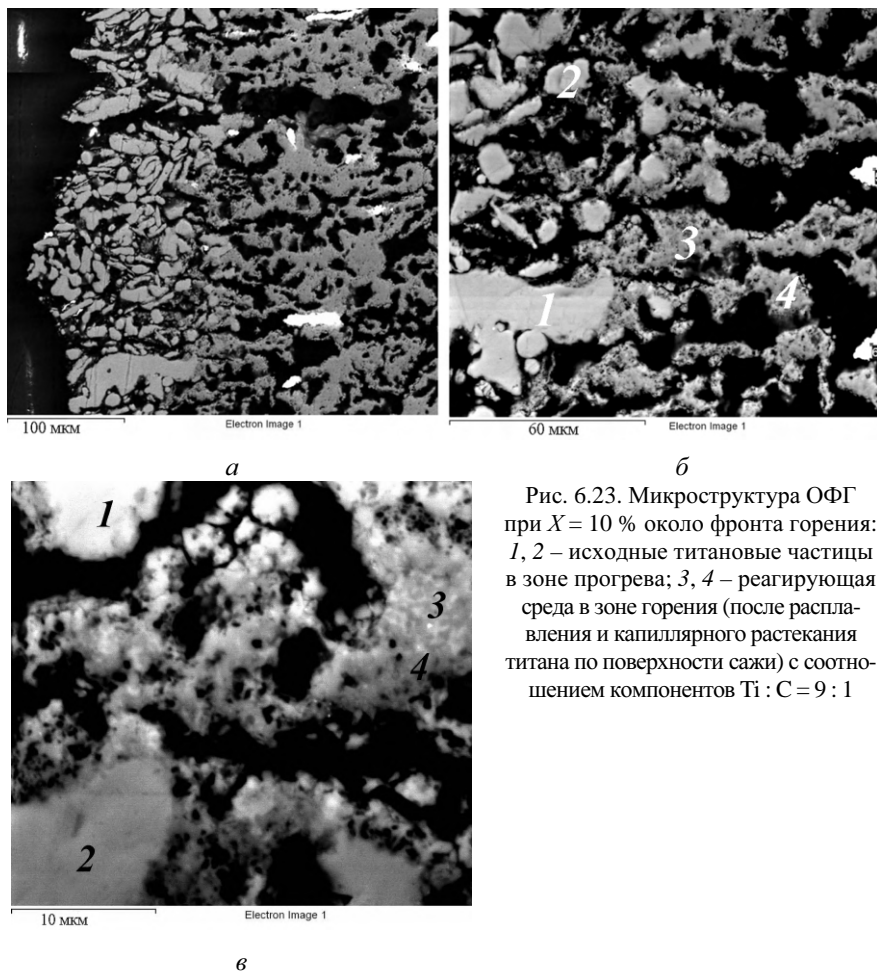


Рис. 6.23. Микроструктура ОФГ при $X = 10\%$ около фронта горения: 1, 2 – исходные титановые частицы в зоне прогрева; 3, 4 – реагирующая среда в зоне горения (после расплавления и капиллярного растекания титана по поверхности сажи) с соотношением компонентов $Ti : C = 9 : 1$

Интересно проследить за областями, в которых расположены частицы тантала. Вблизи фронта горения обнаружены частицы титано-танталового твердого раствора с содержанием титана до 6,5 %. Этот твердый раствор образовался в результате растворения тантала в расплаве титана и практически не содержит углерода. Частицы тантала начинают реагировать заметно позже, лишь в зоне дореагирования. Там происходит растворение – диффузионное проникновение тантала в титановый расплав и в подрешетку нестехиометрического карбида титана. При этом области диффузионного влияния тантала имеют более светлый цвет (рис. 6.24, *а*).

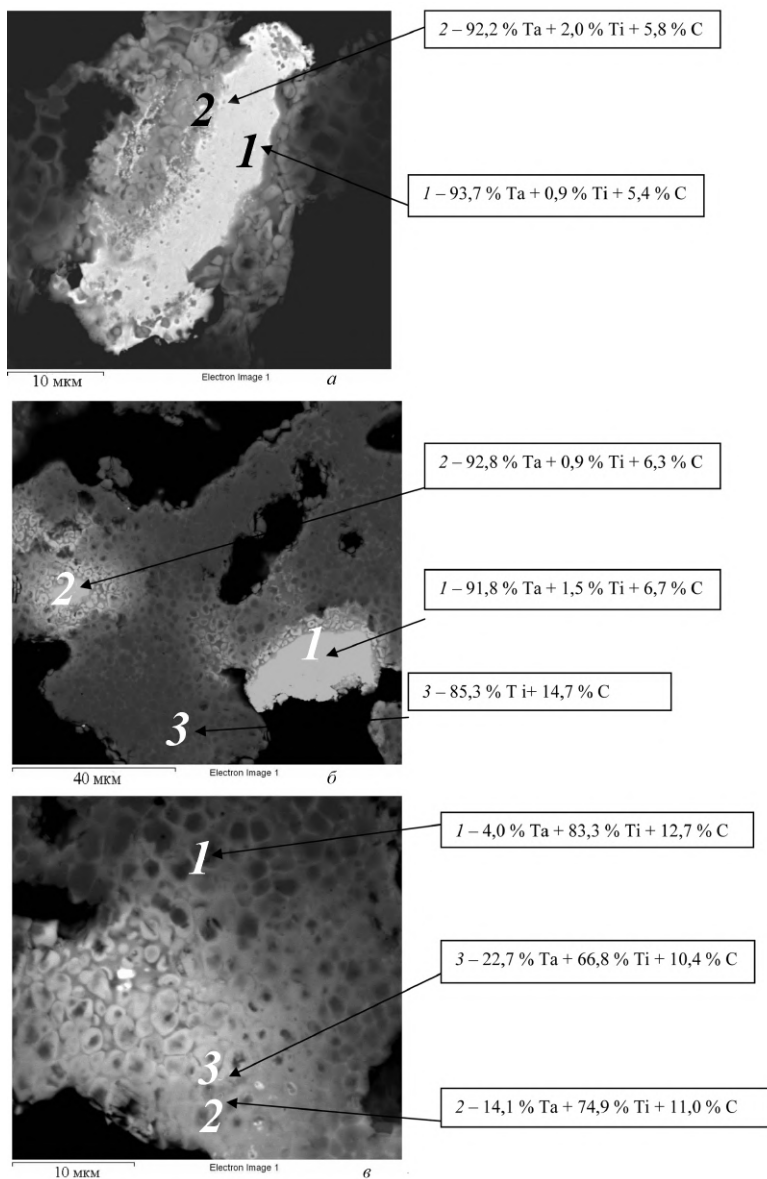


Рис. 6.24. Микроструктура ОФГ при $X = 10\%$ в зоне дореагирования:
 а, б – реагирующие частицы Та; в – образовавшиеся зерна карбида
 (Ti, Ta)C – вторичное структурообразование

По данным микроанализа, состав белых частиц отвечает исходному порошку тантала, светло-серые области обогащены титаном и представляют собой скопление зерен карбида титана. Однако при более детальном анализе распределения элементов внутри этих зерен (рис. 6.24, в) видно, что титана больше в центре, а тантала – на периферии зерен. Формирование типичной кольцевой структуры свидетельствует о том, что первоначально образуются зерна карбида титана, а их дальнейший рост (вторичное структурообразование) происходит за счет растворения в них тантала или карбида тантала. При этом содержание тантала в карбидном зерне зависит от масштаба гетерогенности. Вблизи мест расположения растворяющихся танталовых частиц образуются карбидные зерна $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$ с повышенным содержанием тантала. Таким образом, структурная микронеоднородность зависит от размера частиц тантала.

При $X = 30 \%$ ОФГ также характеризуется двумя структурными составляющими: белыми частицами тантала, сохранившими форму и размеры, и серыми областями, представляющими собой скопление зерен карбида титана. Однако, несмотря на то что тантала в смеси больше, в данном случае содержание тантала в зернах карбида титана ниже, чем в образце с $X = 10 \%$. Это связано с тем, что в реагирующей системе с большим параметром зашихтовки количество расплава титана уменьшается и диффузионный переход тантала в карбид титана затормаживается. В целом сразу за фронтом горения структура состоит из двух карбидов – титана и тантала и небольшого количества сложного карбида, который образуется в результате полной взаимной растворимости карбидов титана и тантала. Затем в зоне догорания происходит коалесценция карбидных зерен.

Аналогичная картина наблюдается при исследовании ОФГ смеси с наибольшим параметром зашихтовки – $X = 50 \%$. Происходит выраженное структурное разделение по составу отдельных областей. В частности, образуется больше областей, которые представляют собой либо карбид тантала, либо карбид титана. В то же время в сравнении со смесью с $X = 30 \%$ повышается содержание тантала в карбиде $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$.

Из анализа микроструктур продуктов синтеза, полученных по технологии силового СВС-компактирования, следует, что с ростом X средний размер зерна $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$ уменьшается с 8 до 4 мкм. Данный эффект обусловлен следующим. С ростом X снижается степень дефектности зерен карбида титана по углероду, а следовательно, уменьшается и диффузион-

ная подвижность атомов углерода в более стехиометрической решетке карбида. Процесс рекристаллизации и перекристаллизации через жидкую фазу зерен карбида затормаживается. Причиной снижения скорости их роста также является уменьшение количества расплава.

Обобщая вышесказанное, можно отметить, что для составов с $X = 10$ и 30% при T_0 более 450 K происходит резкое увеличение скорости и температуры горения в результате перехода от режима отрыва к режиму слияния, что сопровождается приростом тепловыделения в результате протекания двух параллельных химических реакций. Для смеси с $X = 50\%$ зависимости температуры и скорости горения от T_0 линейны в широком диапазоне T_0 . В исследованном интервале значений параметра зашихтовки продукты синтеза являются однофазными и представляют собой титанотанталовый карбид $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$. Период решетки карбида увеличивается от $0,4304$ до $0,4331\text{ нм}$ по мере роста X от 10 до 50% . Первичное структурообразование начинается в зоне горения – из пересыщенного титанового расплава выделяются субмикронные зерна нестехиометрического карбида титана. Частицы тантала начинают реагировать лишь в зоне догорания путем диффузионного проникновения в титановый расплав и затем в подрешетку нестехиометрического карбида титана. Формирование типичной кольцевой структуры зерен свидетельствует о первичном зарождении зерен карбида титана и последующем растворении в них тантала (карбида тантала). Содержание тантала в зернах карбида зависит от масштаба гетерогенности. Увеличение параметра зашихтовки X приводит к уменьшению размера и микротвердости зерен $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$, а также к снижению относительной плотности компактных продуктов синтеза.

6.3.4. Мишени на основе карбонитрида титана

Важными факторами увеличения долговечности изделий являются высокая термическая стабильность и стойкость к высокотемпературному окислению. Введение легирующих элементов Al и Si в состав покрытий, содержащих нанокристаллиты карбонитрида титана, позволяет добиться сочетания высоких твердости и износостойкости с относительно низким коэффициентом трения, высокой термической стабильностью, жаро- и коррозионной стойкостью.

Технология СВС позволяет получать перспективные композиционные керамические материалы на основе соединений TiC_xN_y , Ti_5Si_3 и TiAl_3 из реакционных смесей в системе $\text{Ti}-\text{Al}-\text{Si}_3\text{N}_4-\text{C}$. Для прове-

дения синтеза готовится шихта из расчета полного превращения исходных реагентов по реакциям образования продукта состава

$$X(\text{TiAl}_3) + (100 - X)(0,448\text{TiC}_{0,5} + 0,552(\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 4\text{AlN})), \quad (6.11)$$

где X – параметр зашихтовки, принимающий значения от 10 до 50 %.

В качестве примера в табл. 6.10 представлен экспериментальный состав реакционных смесей для синтеза композиционных керамических материалов в зависимости от параметра зашихтовки X .

Таблица 6.10

Состав исходных реакционных смесей в системе Ti–Al–Si₃N₄–C

X , %	Содержание исходного компонента, % масс.			
	Ti	Al	Si ₃ N ₄	C
10	63,9	17,3	14,3	4,5
20	61,0	22,3	12,7	4,0
28,1	58,6	26,4	11,4	3,6
40	55,1	32,4	9,5	3,0

Значения адиабатической температуры горения $T_{\text{ад}}$ реакционных смесей в системе Ti–Al–Si₃N₄–C и равновесный состав продуктов синтеза при данной температуре, рассчитанные с использованием программы TERMO в зависимости от параметра зашихтовки, приведены в табл. 6.11 (индекс «ж» соответствует расплаву).

Таблица 6.11

Результаты термодинамического расчета адиабатической температуры горения и фазового состава продуктов синтеза при данной температуре

X , %	$T_{\text{ад}}$, К	Расчетный состав продуктов при температуре горения, %							
		Al _(ж)	TiC _(ТВ)	TiN _(ТВ)	Ti ₅ Si ₃ (ТВ)	Ti _(ж)	Ti _(ТВ)	TiAl _(ТВ)	AlN _(ТВ)
10	2309	17,3	22,5	25,3	33,1	1,8	–	–	–
20	2046	22,3	20,0	22,5	29,4	5,9	–	–	–
28,1	1863	26,4	18,0	20,2	26,4	9,0	–	–	–
40	1733	24,6	15,0	11,0	22,0	–	9,04	14,5	3,8

С ростом параметра зашихтовки X адиабатическая температура горения монотонно уменьшается. При этом сокращается доля керамических фаз (карбид, нитрид и силицид титана) и возрастает доля металлических расплавов. При $X = 40$ % появляются фазы алюминид титана и нитрида алюминия. Приведенный в табл. 6.11 равновесный состав фаз показывает состояние системы непосредственно после горения при условии, что температура горения равна адиабатиче-

скому значению. По мере охлаждения неизбежно происходит эволюция микроструктуры и фазового состава продуктов (вторичное структурообразование), в результате которой состав конечного материала должен отличаться. Происходит взаимное растворение TiC и TiN с образованием карбонитрида титана.

Важным выводом, который можно сделать из результатов термодинамического расчета, является то, что в процессе СВС происходит полное превращение нитрида кремния – он распадается на элементы, которые вступают в реакцию с титаном, формируя нитридную и силицидную фазы. Поскольку Si_3N_4 представляет собой тугоплавкое соединение, эту фазу зачастую рассматривают как инертную добавку, не вступающую в реакции. Однако благодаря более высокому химическому сродству титана к азоту и кремнию нитрид кремния может быть использован как реагент.

При $X = 10, 20$ и $28,1$ % и начальной температуре T_0 , равной комнатной, горение протекает в автоколебательном режиме, а при более высоких значениях X (40 %) процесс горения не удастся инициировать вовсе. Поэтому для осуществления процесса СВС исходную реакционную смесь подогревают с помощью «химической печки» путем размещения сверху и снизу слоев из высокоэкзотермической смеси. В этом случае реакционный брикет становится трехслойным. Скорость горения трехслойных брикетов в условиях квазиизостатического сжатия значительно выше, чем скорость горения однородных цилиндрических образцов в реакционной камере. Очевидно, что одной из причин этого является дополнительная теплота, поступающая от «химической печки».

Состав продуктов синтеза изменяется при варьировании параметра зашихтовки. При $X = 10, 20$ и $28,1$ % преобладающим является карбонитрид титана TiC_xN_y , который образуется в результате химического взаимодействия титана с углеродом и азотом, выделяющимся при разложении нитрида кремния. С ростом параметра зашихтовки содержание TiC_xN_y снижается с 55 до 48 %. Помимо этого в продуктах синтеза присутствуют фазы интерметаллида и силицида титана (TiAl_3 и Ti_5Si_3). При $X = 28,1$ % имеется также макс-фаза Ti_3SiC_2 в количестве 10 %, а при $X = 40$ % ее содержание возрастает до 39 %. Фазовый состав продуктов при $X = 40$ % включает интерметаллид TiAl_3 в количестве 39 % и фазы Ti_5Si_3 и TiC_xN_y в количестве 13 и 9 % соответственно. Увеличение параметра зашихтовки от 10 до 40 %

приводит к снижению доли керамических фаз TiC_xN_y и Ti_5Si_3 и увеличению доли металлической фазы TiAl_3 .

На рис. 6.25 показана микроструктура материалов с различным параметром зашихтовки. При $X = 10$ % структура представлена зернами карбонитрида титана со средним размером около 1 мкм и связующих фаз TiAl_3 и Ti_5Si_3 . При увеличении X от 10 до 20 % происходит измельчение зерен карбонитрида титана с 1 до 0,5 мкм. Из сопоставления микроструктур при $X = 28,1$ и 40 % следует, что с ростом X изменений размера зерен TiC_xN_y не происходит. Помимо фаз карбонитрида, алюминида и силицида титана в структуре также наблюдается макс-фаза Ti_3SiC_2 в виде характерных пластин толщиной порядка 300 нм.

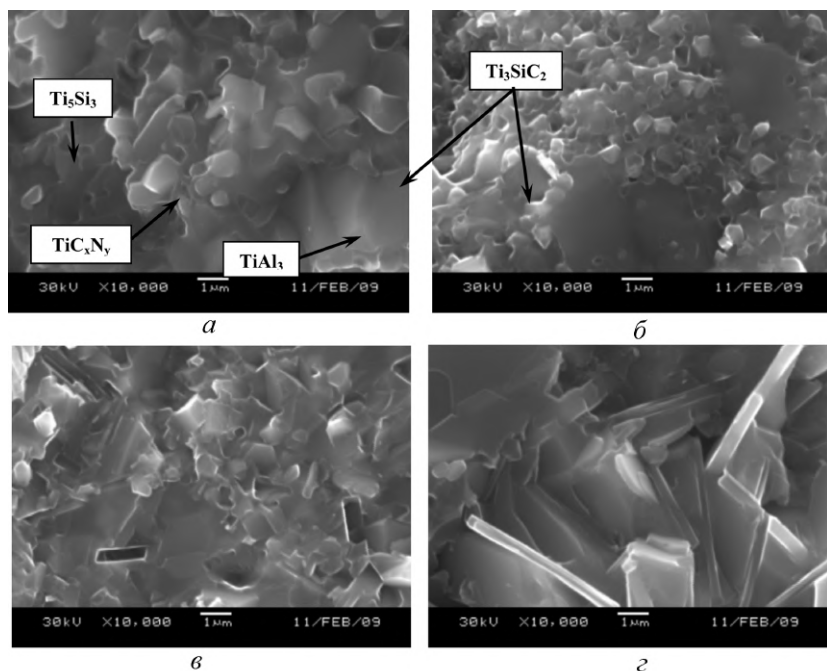
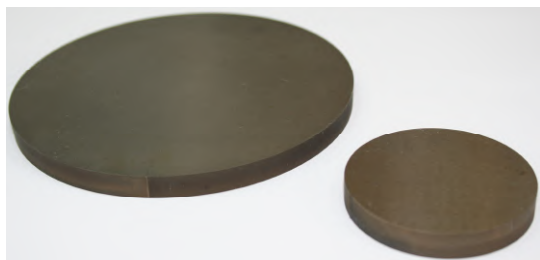


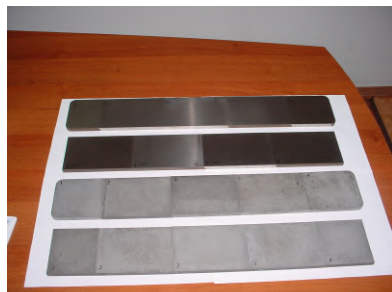
Рис. 6.25. Микроструктура (10 000) образцов компактных керамических материалов на основе TiC_xN_y , Ti_5Si_3 , TiAl_3 , при разных значениях X , %:
а – 10; б – 20; в – 28,1; г – 40

По технологии силового СВС-компактирования изготовлены экспериментальные образцы композиционных дисковых мишеней-катодов различного диаметра для ионно-плазменного осаждения

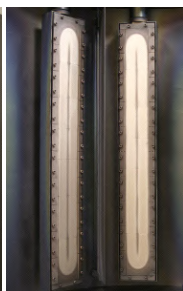
(магнетронного распыления) многофункциональных наноструктурированных покрытий. Общий вид СВС-мишеней и промышленные установки для магнетронного напыления функциональных наноструктурных пленок и покрытий представлены на рис. 6.26.



а



б



в

Рис. 6.26. Дисковые (*а*) и планарные (*б*) СВС-мишени, а также промышленные установки для магнетронного напыления (*в*), оснащенные мишенями, для нанесения функциональных наноструктурных пленок и покрытий

6.4. Электродные материалы для технологии электроискрового легирования

Одним из эффективных направлений практического применения СВС-материалов является технология электроискрового легирования (ЭИЛ). Метод ЭИЛ, разработанный в 1943 г. советскими учеными Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко, основан на явлении электрической эрозии и полярного переноса материала с анода (электрода) на катод (подложка-деталь) при протекании импульсных разрядов в газовой среде. Получаемые в результате поверхностные слои имеют высокую прочность сцепления с основой (деталью) и могут обеспечить:

- увеличение твердости, коррозионной, износо- и жаростойкости;
- снижение способности к схватыванию поверхностей при трении, особенно при высоких температурах или в вакууме;
- получение стабильного коэффициента трения в парах и узлах трения, работающих в переменных условиях (переменные температуры, различные газовые среды и вакуум, режим многократных пусков и остановок и т.п.);
- снижение коэффициента трения в парах, в которых непригодны обычные методы нанесения антифрикционных материалов;
- восстановление размеров инструмента, деталей машин и механизмов;
- изменение электрических свойств контактирующих элементов и эмиссионных способностей поверхности;
- проведение на обрабатываемой поверхности микрометаллургических процессов для образования на ней необходимых химических соединений;
- создание на рабочей поверхности переходных слоев определенной шероховатости;
- нанесение радиоактивных изотопов;
- применение в декоративном прикладном искусстве.

Преимущества технологии ЭИЛ заключаются в возможности локальной обработки поверхности, относительной простоты, порой не требующей применения труда высококвалифицированного персонала, отсутствии предварительной подготовки обрабатываемой поверхности, высокой надежности оборудования. В настоящее время особую актуальность приобретают экологичность процесса и его низкая энергоемкость.

Традиционно в качестве электродных материалов (ЭМ) используют металлы и их сплавы, графит, а также твердые сплавы, главным

образом на основе карбидов вольфрама марок ВК (WC–Co), ТК (TiC–WC–Co), ТТК (TiC–WC–TaC–Co), получаемые по традиционной технологии порошковой металлургии. Меньшее распространение получили безвольфрамовые твердые сплавы марок ТН (TiC–Ni–Mo), КНТ (Ti(CN)–Ni–Mo), ЛКЦ (TiZr(CN)–Ni–Mo) и т.д.

Однако такие твердые сплавы не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электродным материалам, в связи с их высокой эрозионной стойкостью, малым коэффициентом переноса, недостаточной твердостью формируемых покрытий, низкими жаро- и окалинотойкостью, высоким коэффициентом трения покрытий.

В связи с этим возникла потребность создания более прогрессивных электродных материалов на безвольфрамовой основе. Принципиально новый подход получения электродов для ЭИЛ был открыт в связи с созданием метода СВС и ее технологических разновидностей: СВС-компактирования, СВС-экструзии, СВС-литья. Поэтому в настоящее время эффективность и масштабность применения технологии ЭИЛ в промышленности во многом зависит от разработки новых составов электродных материалов.

Во время обработки под влиянием термомеханического воздействия искрового разряда происходят эрозия материала анода в жидкой, твердой и паровой фазах и перенос продуктов эрозии на катод. На поверхности катода образуется композиционный материал, в состав которого входят материалы электрода и подложки, продукты их взаимодействия друг с другом и с элементами межэлектродной среды.

При создании электродных материалов основной задачей является увеличение вклада жидкой фазы в эффект эрозии в связи с большей реакционной способностью жидкости в сравнении с твердой фазой. Существуют несколько путей увеличения вклада жидкой составляющей эрозии:

- 1) введение пластифицирующей относительно легкоплавкой связки для снижения внутренних напряжений, возникающих в материале электрода под действием циклических тепловых и механических нагрузок искрового разряда. Материал связки должен смачивать тугоплавкую фазу композита;

- 2) обеспечение оптимального содержания связки, зависящего от физико-химической природы компонентов легирующего сплава и от назначения покрытия;

- 3) создание кольцевой структуры сплава, при которой зерно тугоплавкой твердой фазы обволакивается материалом связки и переносится

на поверхность катода в результате интеркристаллитного разрушения или расплавления связи;

4) создание оптимального соотношения теплофизических констант материалов электрода (анода) и подложки (катода), при котором теплопроводность и температура плавления анода должны быть не более чем в 5–6 раз больше таковых для катода;

5) разупрочнение межзеренных границ раздела электродного материала для снижения его эрозионной стойкости, например, за счет введения нанодисперсных частиц тугоплавких элементов и соединений;

6) создание защитной атмосферы в процессе ЭИЛ для предотвращения образования оксидных и нитридных фаз, вызывающих охрупчивание легирующего слоя (самофлюсующиеся добавки);

7) введение микролегирующих и стабилизирующих искровой разряд добавок (минеральные ассоциации).

Изложенные физико-химические критерии создания электродных материалов широко применяются в практике СВС.

В настоящее время СВС-электроды разрабатываются и изготавливаются в НИТУ «МИСиС» и в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. Большая часть выпускаемых электродных материалов зарегистрирована во ФГУП «Стандартинформ» и соответствует следующим техническим условиям: ТУ 1984-012-11301236–2008 «Электроды композиционные с нанокристаллическими добавками для электроискрового легирования», ТУ 1984-027-11301236–2008 «Электроды из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки». Получаемый по технологии СВС-литья сплав марки ХТН-61 СВС-Ц соответствует ТУ 1798-323-04860509–2005.

На рис. 6.27 в качестве примера представлена полнокомплектная установка для электроискрового упрочнения ALIER-303 METAL, выпускаемая научно-производственной фирмой SCINTI S.R.L. (Молдова).

В зависимости от типа обрабатывающего устройства электродные материалы по форме подразделяют на стержневые с размером сечения $(1...5) \times (1...5) \times (15...60)$ мм и дисковые диаметром 45...200 мм (наиболее распространены 105...115 мм). Электроды для так называемого термореакционного электроискрового упрочнения (ТРЭУ), а также электроды, изготавливаемые по технологии СВС-экструзии, имеют в сечении диаметр 1...4 мм (рис. 6.28).



Рис. 6.27. Установка для электроискрового упрочнения ALIER-303 METAL с микропроцессорным управлением:
 1 – генератор; 2 – инструмент для ручной обработки; 3 – инструмент осевой для механизированной обработки; 4 – инструмент для закрепления дискового электрода при механизированной обработке; 5 – инструмент многоэлектродный для механизированной обработки

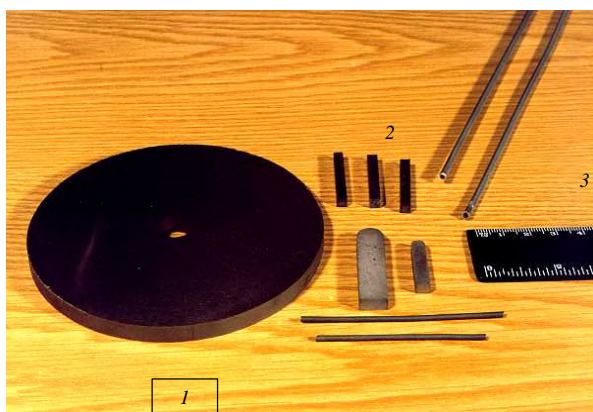


Рис. 6.28. Электроды для ЭИЛ и ТРЭУ:
 1 – дисковый электрод; 2 – стержневые электроды; 3 – ТРЭУ-электроды

Процесс ТРЭУ, впервые предложенный и развитый в работах Е.А. Левашова и А.Е. Кудряшова, по сути сочетает в себе процесс ЭИЛ с

экзотермической химической реакцией, которая протекает в межэлектродном промежутке. При этом, с одной стороны, химическая реакция поддерживается энергией импульсного разряда, а с другой – тепловыделение от химической реакции, сопоставимое с энергией разряда, повышает общую энергию процесса. Дополнительная теплота химической реакции позволяет заметно увеличить производительность процесса формирования покрытий.

СВС-электродные материалы могут быть изготовлены на основе тугоплавкого соединения (как правило, карбидов и боридов переходных металлов TiC , TiB_2 , Cr_3C_2 , $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{C}$, $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$, $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}$), интерметаллидов (например, NiAl , TiAl) и на основе металлов (Co , Ni).

Материалы на основе металлов и сплавов изготавливают в основном по технологии СВС-литья. При использовании технологии СВС-компактирования или СВС-экструзии количество основы – металла – определяется экзотермичностью оставшейся части шихты, необходимой для проведения СВС-реакции.

СВС-электродные материалы можно разделить на несколько групп (рис. 6.29):

1-я группа – базовые материалы, в том числе марки СТИМ (синтетический твердый инструментальный материал), состоящие из тугоплавкой составляющей и связки в количестве от 20 до 60 %. Примерами материалов данной группы являются сплавы СТИМ-20Н (TiC-Ni), СТИМ-3Б ($\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$), СТИМ-3В ($\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Fe}$);

2-я группа – материалы, получаемые из шихты с добавками наночастиц ультрадисперсных порошков тугоплавких металлов и соединений, а также минерального сырья;

3-я группа – материалы для процесса ТРЭУ. Электроды данной группы представляют собой компактные материалы, состоящие из прессованной или спеченной (твердофазное спекание) реакционно-активной СВС-шихты.

К 1-й группе также относят дисперсионно-твердеющие керамические материалы с эффектом одновременного дисперсного упрочнения карбидных зерен и металлической связки в результате концентрационного расслоения (протекания управляемых твердофазных превращений) пересыщенных твердых растворов и выделения благодаря этому нанодисперсных избыточных фаз (типа $\text{Me}^{\text{V}}\text{C}$ или Me^{V}) как внутри карбидных зерен, так и в металлической связке (например, γ' -фазы).

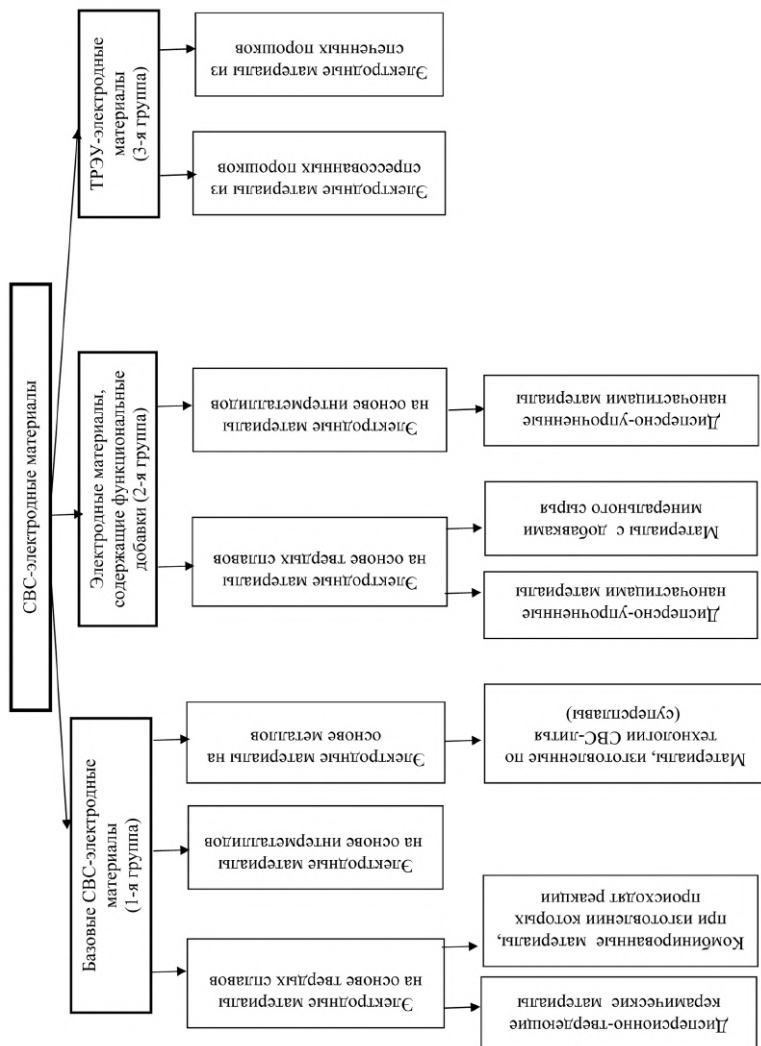


Рис. 6.29. Классификация SBC-электродных материалов

В зависимости от состава такие электродные материалы получили наименование: КНТ–двойной титанониобиевый карбид (Ti, Nb)C), КТЦ–двойной титаноциркониевый карбид (Ti, Zr)C, КТТа–двойной титанотанталовый карбид (Ti, Ta)C. Для улучшения качества формируемых покрытий в состав электродов вводят металлические связки различных составов (Ni–Co–Al–Cr, Ni–Al, Ni). Количество связки варьируется от 10 до 60 %.

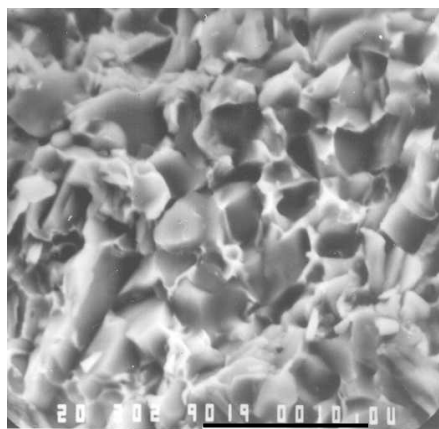
К 1-й группе можно отнести и жаропрочные суперсплавы на основе Co и Ni, например сплавы ХТН-61, СДП-6, ЖС6У, получаемые по технологии СВС-литья.

Во 2-ую группу входят дисперсно-упрочненные наночастицами керамики-металлические электродные материалы с модифицированной структурой, полученные при введении в исходную реакционную смесь нанодисперсных добавок тугоплавких металлов и соединений, выполняющих роль модификаторов в процессе структурообразования продуктов синтеза. Примерами таких материалов являются сплавы СТИМ-ЗБОКн (TiC–Cr₃C₂–Ni–ZrO₂^{нано}), СТИМ-ЗВУ (TiC–Cr₃C₂–Fe + 5 % УДА, где УДА – порошок ультрадисперсного алмаза). Добавки нанодисперсных порошков вводят в исходную шихту из расчета 7 % об. ZrO₂, Al₂O₃, NbC, Si₃N₄ или 3,5 % об. W, WC, WC–Co, Mo–XAl₂O₃) (где X = 0,5, 10, 25 %), а ультрадисперсный алмаз – в количестве 2,5, 5, 10, 15 %.

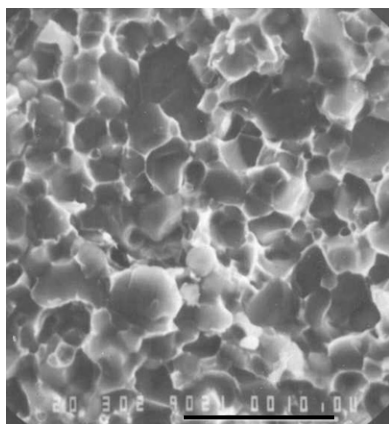
Введение тугоплавкого нанодисперсного компонента в СВС-шихту приводит к модифицированию структуры сплава. Подобное позитивное влияние нанодисперсного компонента на процесс формирования покрытий можно объяснить с использованием следующего механизма. Под действием электроискрового импульса повышается температура рабочего торца электрода (анода) вплоть до расплавления металлической связки. С появлением жидкой фазы на границах зерен тугоплавкого соединения происходит эрозия электродного материала и зерна тугоплавкого соединения, окруженные расплавом, переносятся на подложку (катод). Диспергирование электрода (анода) идет тем интенсивнее, чем мельче структурные составляющие сплава, в частности зерна тугоплавкого соединения. Введение в состав электродного материала нанодисперсного тугоплавкого компонента заметно уменьшает размер тугоплавкой фазы. При этом скорость эрозии анода при неизменной энергии импульсных разрядов возрастает за счет устойчивого потока на подложку мелких фрагментов, соизмеримых с зёрнами электродного материала. Повышается и качество формируемых покрытий (сплошность, толщина, равномерность). Кроме того, введение нано-

дисперсного тугоплавкого соединения, в частности УДА, в электродный материал приводит к некоторому позитивному увеличению его остаточной пористости, вследствие чего также увеличиваются эрозия материала и привес на катоде.

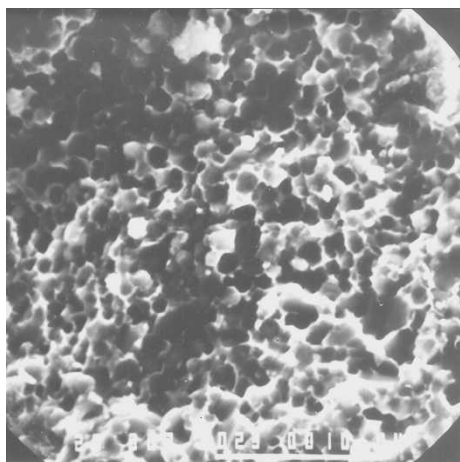
Микроструктура электродов марки СТИМ-3Б, модифицированных ультрадисперсным алмазом, приведена на рис. 6.30. Видно, что увеличение содержания УДА приводит к модифицированию структуры сплава, т.е. сильному измельчению зерен (Ti, Cr)C.



a



б



в

Рис. 6.30. Микроструктура сплавов СТИМ-ЗБУ: *a* – базовый сплав без добавки УДА; *б, в* – с добавкой 5 и 15 % УДА соответственно

Применение в промышленности модифицированных нанодисперсными компонентами электродов приобретает особую актуальность поскольку увеличивается толщина, сплошность, микротвердость, жаростойкость, износостойкость, уменьшается коэффициент трения покрытий. Дисперсно-упрочненные нанодисперсными компонентами электродные материалы получили наиболее широкое применение в промышленности, в том числе авиационно-космической отрасли.

Электроды, относящиеся ко 2-й группе, содержат добавки минерального сырья. Примером такого материала является сплав TiC-Ni-Mo –(0,5...5) % ДТК, где ДТК – датолитовый концентрат $\text{CaB}[\text{SiO}_4](\text{OH})$. Введение ДТК способствует снижению эрозионной стойкости базового сплава за счет охрупчивающего влияния оксидных компонентов, которые сегрегируют по границам зерен и ослабляют межзеренные контакты. Введение добавок ДТК менее 2 % способствует повышению эрозии электрода в жидкой фазе и увеличению привеса на катоде. При увеличении концентрации ДТК от 2 до 5 %, несмотря на рост эрозии электрода, привес на катоде снижается. Это объясняется тем, что из-за селективной эрозии анода большая доля хрупкой фазы TiC переносится в виде частиц осколочной формы, которые слабо закрепляются на поверхности подложки-катада.

Технология СВС-экструзии может оказаться пригодной для получения электродов с субмикронной и наноразмерной структурой. В качестве исходной берут смесь порошков: $\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{B} + \text{Al} + \text{Zr}$. Выбор такого состава объясняется тем, что в результате синтеза и протекания последовательных реакций металлотермического восстановления титана алюминием и цирконием и последующего взаимодействия титана с сажей и аморфным бором образуется однородная смесь из двух эвтектик – $(\text{TiC-TiB}_2)_{\text{эвт}}$ и $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2)_{\text{эвт}}$, которые при затвердевании препятствуют росту зерен. Фазы ZrO_2 и Al_2O_3 образуют между собой эвтектику в виде вытянутых жгутиков толщиной менее 100 нм, окруженных зернами TiC и TiB_2 размером 1...2 мкм. Также встречаются зерна ZrO_2 размером менее 5 мкм.

В настоящее время по технологии СВС-экструзии получены электроды следующих составов: 70 % ($\text{XTaC}_{0,85} + \text{TiC}$)–сталь X18H9T (где $X = 0, 20, 40, 60$ %); TiC –20 % Ni (СТИМ-2/20Н); TiC –30 % Ni (СТИМ-2/30Н); TiC –40 % NiAl (СТИМ-40НА); TiC –40 % (NiAl-

Ni₃Al); TiC–40 % NiAlMo; TiC–NiTi; СТИМ-3Б (TiC–Cr₃C₂–Ni); СТИМ-3В (TiC–Cr₃C₂–Fe); СТИМ-4 (TiB–Ti). Следует отметить, что по сравнению с технологией СВС-компактирования технология СВС-экструзии накладывает ограничения на получаемые составы материалов из-за значительно более высоких тепловых потерь в процессе прессования продуктов синтеза.

Наиболее распространенные составы СВС-электродных материалов для технологии ЭИЛ приведены в табл. 6.12.

Разработанные технологии электроискрового упрочнения и СВС-электроды успешно применяются для упрочнения режущего (метчики, протяжки, сверла, фрезы), штампового и прокатного инструментов, а также деталей машин и механизмов.

Однако наиболее эффективны технология ЭИЛ и СВС-электроды в задачах упрочнения дорогостоящих крупногабаритных изделий, таких как штампы для горячей объемной штамповки. Кроме того, технология успешно применяется для обработки других типов штампов: вырубных, формовочных, вытяжных, гибочных, изотермических, для холодной штамповки.

Использование высокоэнергетических режимов ЭИЛ позволяет не только упрочнять поверхность прокатных валков, но и восстанавливать их размеры после последней переточки (рис. 6.31).

В качестве примера также можно привести упрочнение торцевой поверхности впускных и выпускных клапанов, шатунов двигателя внутреннего сгорания из титановых сплавов, деталей железнодорожной техники, форм для изготовления кирпичей, деталей систем кондиционирования авиационной техники, кривошипов техники специального назначения, изготовленных из титановых сплавов.

Нанесение износостойкого покрытия на детали импульсного торцевого уплотнения топливно-наливной аппаратуры ракетных двигателей, изготовленных из никелевого сплава, позволило упростить конструкцию узла, повысив его надежность.

Для повышения эксплуатационных характеристик сформированных покрытий перспективно проведение их вторичной электроискровой обработки углеродсодержащими материалами. Вторичная обработка способствует снижению шероховатости поверхности, а также уменьшению и стабилизации коэффициента трения при повышенных нагрузках и температурах.

Электродные материалы для технологии ЭИЛ

№ п/п	Марка сплава по ТУ	Система	Модифицирующий нанодисперсный компонент
1	Группа Т ^{*1, *2}	TaC–TiC–X18N9T	–
2	Группа М (СТИМ-6/7/8) ^{*3}	TiC–TaC – (Ti–Mo)	–
3	СТИМ-9/20А	TiВ ₂ –TiAl	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , W, WC, WC–Co, NbC, Si ₃ N ₄
4	СТИМ-3Б	TiC–Cr ₃ C ₂ –Ni	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , W, WC, WC–Co, NbC, Si ₃ N ₄ , УДА
5	СТИМ-2/40НЖ	TiC–ХН70Ю	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , W, WC, WC–Co, NbC, Si ₃ N ₄
6	СТИМ-40НА	TiC–NiAl	ZrO ₂ , NbC, W, УДА
7	СТИМ-40ТА	TiC–TiAl	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , NbC, W, WC, WC–Co
8	СТИМ-20Н	TiC–Ni	(Mo – XAl ₂ O ₃), где X = 0,5; 10; 25 % масс. Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , W
9	ЖС-ЗНТ	NiAl–TiN	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , WC
10	СТИМ-3В	TiC–Cr ₃ C ₂ – Fe	УДА
11	СТИМ-6/30стн	TiC–TaC–X18N15	УДА
12	СТИМ-6/30стб	TiC–TaC–P6M5	УДА
13	СТИМ-4	TiВ–Ti	УДА
14	СТИМ-НТ	TiC–NiTi	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , WC
15	КПЦ ^{*4}	(Ti, Zr)C–NiCrCoAl ^{*4}	–
16	КНП ^{*4}	(Ti, Nb)C)– NiCrCoAl ^{*4}	–
17	КПТа ^{*4}	(Ti, Ta)C– NiCrCoAl ^{*4}	–
18	СТИМ-6Н [*]	TiO ₂ + C + В + Al + Zr	–
19	ХТН-61 СВС-Ц ^{*1}	Co – основа	–
20	СТИМ-30НМ	TiC–NiMo	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , WC

^{*1} Электроды производства ИСМАН.

^{*2} В составах электродов группы Т изменяется содержание TaC.

^{*3} В составах электродов группы М изменяется содержание TaC и связки (Ti–Mo).

^{*4} Содержание титана в карбиде, содержание и состав связки могут изменяться (NiCrCoAl, NiAl, Ni).

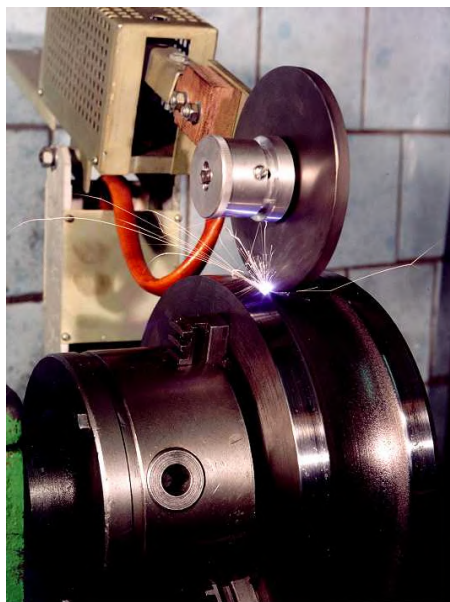


Рис. 6.31. Механизированная ЭИЛ-обработка прокатного вала дисковым СВС-электродом

6.5. Крупногабаритные изделия

Крупногабаритные заготовки и изделия, полученные по технологии силового СВС-компактирования, отличаются высокой однородностью и равномерным распределением прочности и твердости по объему. Техничко-экономические исследования показали, что с увеличением габаритных размеров изделий повышается эффективность применения СВС-технологии в сравнении с другими технологиями. Поэтому метод СВС используется для получения компактных крупногабаритных изделий, а в отношении изделий диаметром более 300 мм силовое СВС-компактирование не имеет аналогов и находится вне конкуренции.

В технологии силового СВС-компактирования крупногабаритных изделий важное значение имеет конструкция реакционной пресс-формы, внутри которой происходят горение, структуро- и формообразование. Конструкция должна выполнять несколько функций: выдерживать воздействие высоких температур, предусматривать отвод выделяющихся газов, обеспечивать тепловую изоляцию горячих продуктов синтеза для увеличения времени тепловой релаксации,

эффективно передавать давление для деформирования горячих продуктов синтеза до беспористого состояния. Поэтому создание оптимальной конструкции пресс-оснастки является важной и самостоятельной задачей технологии. В связи с этим заслуживает внимания большой опыт Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. На рис. 6.32–6.42 приведены фотографии изделий из фотоальбома И.П. Боровинской, В.Л. Кванина и Н.Т. Балихиной, которые иллюстрируют возможности технологии силового СВС-компактирования для получения крупногабаритных изделий.



Рис. 6.32. Заготовка (диаметр – 360 мм, высота – 20 мм, масса – 10 кг)

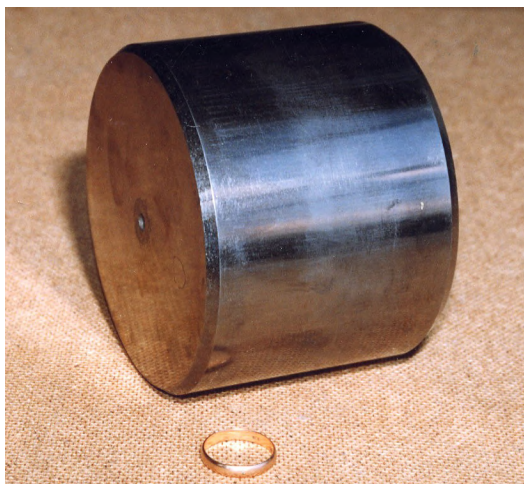


Рис. 6.33. Валок для прокатки золота из сплава TiC–Ni–Mo (диаметр – 115 мм, высота – 87 мм, масса – 4,7 кг, твердость – 90 HRA)

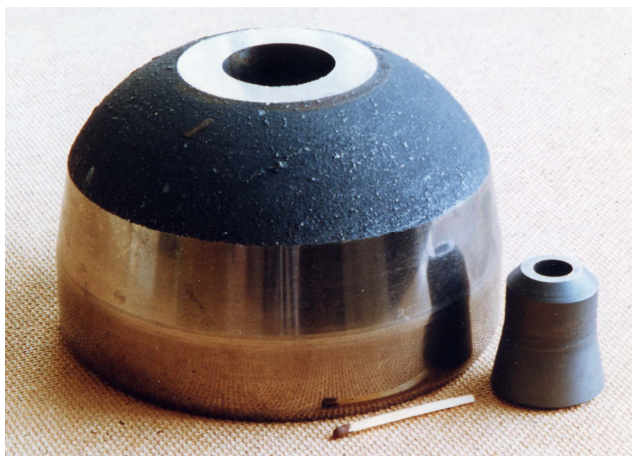


Рис. 6.34. Дорн для прошивки труб из сплава TiC–Ni–Mo (диаметр – 123 мм, высота – 75 мм, масса – 4 кг, твердость – 90 HRA)



Рис. 6.35. Заготовка вытяжного штампа из сплава СТИМ-4 (наружным диаметр – 260 мм, внутренний диаметр – 135 мм, высота – 50 мм)



Рис. 6.36. Твердосплавные кольца размером $\varnothing 218 \times \varnothing 140 \times 8$ мм для бисерной мельницы фирмы «Драйс» (работают в паре, вращаясь относительно друг друга со скоростью 820 об/мин; служат для фильтрации твердых частиц размером 0,3 мм в процессе приготовления красок)



Рис. 6.37. Полупромышленная партия валков для горячей непрерывной прокатки меди на установке фирмы «Саутвайр» из сплава СТИМ-4 (12-я двухвалковая клеть)



Рис. 6.38. Подкладная плита из сплава TiC–Ni–Mo оснастки для получения искусственных алмазов (диаметр – 75 мм, высота – 20 мм, масса – 0,85 кг, твердость – 90 HRA, пористость – 0,2 %, предел прочности при изгибе – 1000 МПа)



Рис. 6.39. Протекторные пластины из сплава СТИМ-4



Рис. 6.40. Изделия сложной геометрической формы из компактных СВС-материалов, полученные методом электроэрозионной обработки

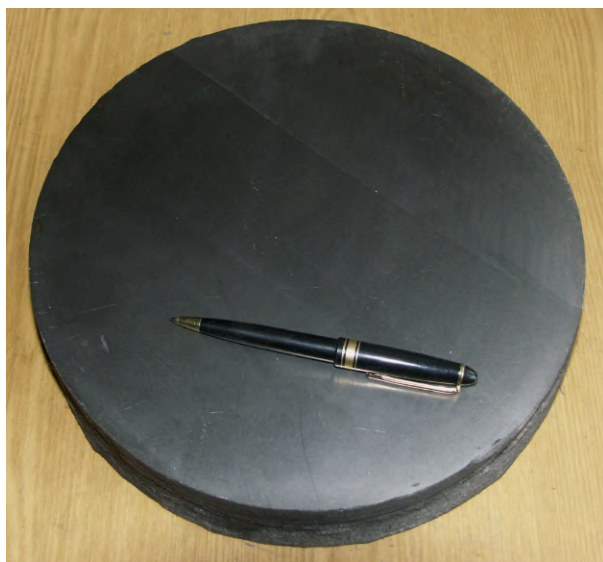


Рис. 6.41. Заготовка подкладной плиты штампа из сплава СТИМ-4 (диаметр – 265 мм, высота – 45 мм, масса – 13,5 кг)



Рис. 6.42. Заготовки для лопаток турбин
из сплава $48\text{Ti}-48\text{Al}-2\text{Nb}-2\text{Cr}$

Технология силового СВС-компактирования позволяет получать изделия из инварных высокотемпературных композиций, жаростойких интерметаллидов (например, на основе NiAl , Ni_3Al , TiAl , TiNi , Nb_3Al), функционально-градиентных материалов, алмазосодержащих и дисперсно-упрочненных наночастицами сплавов.

6.6. Синтетические градиентные материалы

Синтематическими градиентными материалами (СИГМА) называют материалы с контролируемыми переменными по объему составом и структурой, имеющие благодаря этому уникальные функциональные свойства, не характерные для однородных материалов. Например, получены СВС-материалы марки СИГМА с твердой и износостойкой передней поверхностью и вязкой прочной сердцевиной. Градиентные материалы отличаются от слоистых композитов отсутствием резкой границы перехода между областями с различными свойствами. В градиентных сплавах содержание связующего, размер зерна, химический состав зерна и связки изменяются монотонно. Свойства некоторых сплавов СИГМА, полученных по технологии силового СВС-компактирования, приведены на рис. 6.43.

На представленной на рис. 6.44 диаграмме разрушения образца из сплава СИГМА при испытании на изгиб имеется линейный участок, характерный для хрупких материалов, и монотонный, характерный для относительно пластичных сплавов.

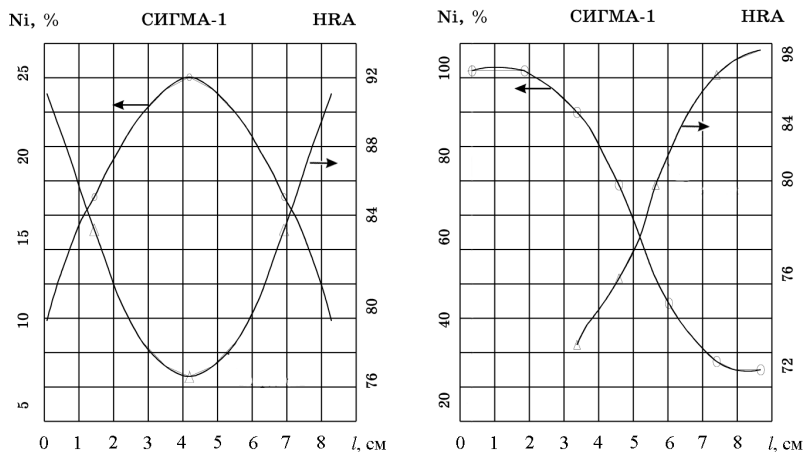


Рис. 6.43. Характерные свойства некоторых градиентных материалов системы TiC–Ni с симметричным (а) и несимметричным (б) профилем распределения никеля

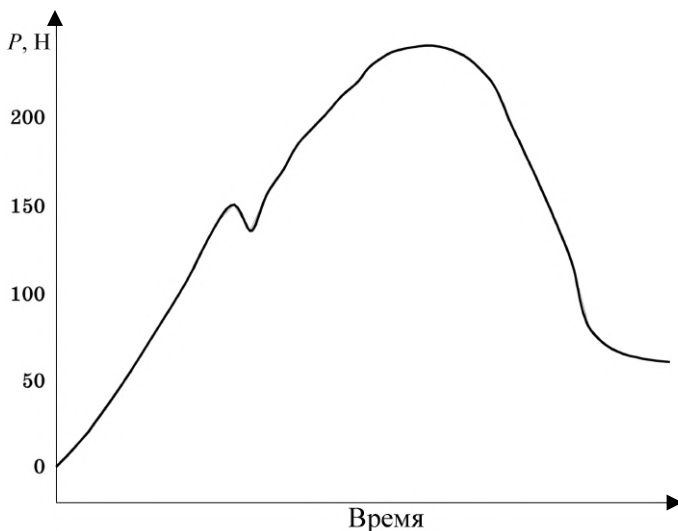


Рис. 6.44. Диаграмма разрушения образца из сплава СИГМА

Работа разрушения градиентного сплава (площадь под кривой на рис. 6.44) в 20 раз больше, чем для соответствующего однородного сплава. Значительно повышается ударная вязкость, достигая $127,4 \text{ кДж/м}^2$.

В табл. 6.13 приведены значения ударной вязкости сплавов, полученных СВС-компактированием, в сравнении с традиционными вольфрамсодержащими сплавами.

Таблица 6.13

**Ударная вязкость и твердость СВС-материалов
и твердых вольфрамсодержащих сплавов**

Марка сплава	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость HRA
СИГМА-2	127,4	90,0
BK20	47,0	84,0
BK8	34,3	87,5
T15K6	7,8	90,0
T30K4	6,9	92,0
СТИМ-2	14,7	90,0
СТИМ-2А	11,8	87,0

Другим характерным примером получения новых материалов является синтез композиционных материалов, импрегнированных сверхтвердым компонентом, в том числе алмазом.

6.7. Алмазосодержащие материалы

Традиционные способы получения алмазосодержащих материалов с керамической и металлокерамической связками представляют собой совокупность сложных технологических операций, включающих спекание при высоких температурах и давлениях. Это связано с тем, что алмаз, являясь при высоких температурах и нормальном давлении термодинамически нестабильной модификацией углерода, при нагреве теряет прочностные свойства и переходит в графит. Поведение алмаза при температурах более 800 °С, в частности скорость разупрочнения, сильно зависит от его природы, состава примесей, размера зерен, атмосферы.

При обобщении литературных данных по графитизации алмаза было отмечено, что, несмотря на разброс в значениях начальной температуры графитизации, при температурах ниже 1200 °С имеет место сравнительно медленная поверхностная графитизация, а при более высоких температурах происходит объемное превращение алмаза в графит. В указанных случаях скорость нагрева была невысокой, изотермическая выдержка составляла несколько минут.

Принципиальную возможность получения новых алмазосодержащих материалов с керамической и металлической связками открывает

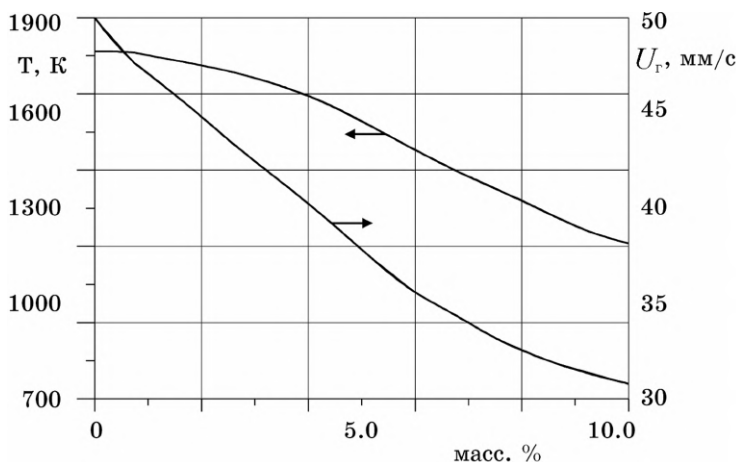


Рис. 6.45. Характерные зависимости температуры и скорости горения смеси Ni–Al от концентрации алмаза

метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Новый подход к созданию алмазосодержащих материалов основан на том, что алмазное зерно в определенных условиях выдерживает без существенных изменений свойств кратковременное воздействие высокотемпературной химической волны синтеза. Установлено, что степень сохранности алмаза в волне горения зависит от следующих параметров: температура и скорость горения; состав атмосферы, в которой осуществляется реакция горения; массовое содержание алмаза в реакционной смеси; дисперсность и природа алмаза; взаимная растворимость и межфазное взаимодействие алмаза и связки; промежуточные и конечные продукты синтеза; скорость охлаждения продуктов синтеза и др.

Экспериментальные и теоретические исследования проводили на примере различных CBC-смесей, таких как Ti–B, Ni–Al, Ti–C–Ni, Ti–Mo–C, Ni–Al–Cu–Ti, Cu–Al–Ni–Sn, Ti–Al–C, Ti–Si₃N₄, Ti–BN, Ti–Si₃N₄–Al.

Наиболее типичные зависимости температуры и скорости горения от концентрации алмаза в смеси приведены на рис. 6.45 на примере системы Ni–Al–алмаз. При этом использовали порошки никеля марки ПНК, алюминия марки АСД-4, алмаза синтетического АС20 фракции 160/125 мкм.

Подобный характер зависимостей наблюдался и в системах на основе Ti–B и Ti–C. Последнее свидетельствует о том, что алмаз при

определенных условиях является инертным разбавителем и не участвует в реакциях карбидо- и боридообразования.

Незначительная поверхностная графитизация алмаза отмечалась в случае сильноэкзотермических систем. При этом с ростом температуры реакции, например, от 1960 до 2180 К степень графитизации может увеличиваться от 3 до 6 %.

Напротив, с ростом температуры горения и увеличением скорости распространения волны горения улучшается сохранность прочностных свойств алмаза. Проведенные оценки позволили объяснить характер зависимости прочности алмазов в продуктах синтеза от макрокинетических параметров горения. Объемное разупрочнение алмаза в условиях СВС в большей степени зависит от времени его пребывания в высокотемпературной зоне, чем от абсолютного значения этой температуры.

Существует, кроме того, еще один положительный фактор, свойственный СВС. При прохождении волны горения происходит интенсивное газовыделение адсорбированных и растворенных примесей. Создаваемая преимущественная восстановительная атмосфера ограничивает доступ кислорода к горячим продуктам синтеза, что способствует сохранности свойств алмаза.

Анализ процессов в волне горения различных СВС-систем с алмазом, выполненный Е.А. Левашовым, М. Оинаги, М. Каизуми и др., позволил сформулировать проблематику нового метода получения алмазосодержащих материалов:

- 1) изучение поведения кристалла алмаза в волне СВС. Анализ взаимодействия кристаллов алмаза с продуктами горения и с исходными реагентами в зоне прогрева. Исследование динамики изменения прочности и морфологии алмазных зерен в различных зонах волны горения. Анализ влияния концентрации алмаза на процесс горения реакционной смеси;

- 2) разработка условий и технологических приемов СВС, необходимых для получения конкурентоспособных алмазосодержащих материалов;

- 3) поиск перспективных СВС-композиций для материала связки алмазного инструмента различного целевого назначения;

- 4) проведение сравнительных лабораторных и производственных испытаний полученных изделий.

Разработаны несколько технологических приемов, позволяющих уменьшить вероятность потери алмазом прочности в волне горения и улучшить качество конечных продуктов синтеза. К их числу отно-

сится двухслойный вариант СВС с введением алмаза в реакционную смесь лишь одного слоя. При этом второй слой «химической печки» способствует увеличению скорости распространения волны горения в смеси с алмазом и тем самым уменьшает время пребывания алмаза в зоне горения. Данный технологический прием позволяет увеличить также концентрационный предел разбавления смеси алмазом.

Вторым технологическим приемом является добавление в смесь газовыделяющего вещества с температурой диссоциации, намного меньшей температуры горения, которое создает в процессе синтеза защитную восстановительную атмосферу. Примером такого вещества служит гидрид титана TiH_2 .

Наконец, третий прием заключается в переходе к низкокзотермическим составам с невысокой температурой горения и относительно высокой линейной скоростью распространения волны горения. Пример таких составов – смеси типа металл–металл ($Ni-Al$, $Ti-Al$, $Cu-Al$, $Ti-Ni$ и др.), продуктами которых являются интерметаллиды.

Рассмотрим особенности поведения монокристаллического синтетического алмаза в волне горения некоторых характерных СВС-систем ($Ni-Al$, $Ti-B$ состава СТИМ-4). Для этого по известной методике (закалка в медном клине) проведены специальные эксперименты по остановке фронта горения. Данные эксперименты имеют важное значение для установления зоны, ответственной за основное разупрочнение алмаза. Образец с остановленным фронтом разрезали на фрагменты с определенным шагом от исходной шихты до конечных продуктов. После рекуперации алмаза определяли его прочность по стандартной методике на раздавливание, строили функцию распределения прочности по зонам волны горения, исследовали морфологию алмазных зерен в зонах $I-IV$. На рис. 6.46 приведено такое распределение в координатах прочность–расстояние от зоны прогрева. Нулевому значению x соответствует исходная смесь в зоне прогрева. Там же показаны температурные профили волны горения, снятые методом оптической спектроскопии.

Видно, что падение прочности алмаза начинается в зоне горения и продолжается в зоне догорания. При этом за время протекания реакции горения $Ni-Al$ свойства алмаза практически не изменяются благодаря большей скорости горения при меньшей температуре в зоне реакции. По данным рентгенофазового анализа, продукты горения смеси $Ni-Al$ + алмаз марки AC20 состоят только из двух фаз – $NiAl$ и алмаза, а смеси $Ti-B$ + AC20 – из четырех фаз – TiB , TiB_2 , Ti , алмаза. Во втором случае на поверхности отдельных алмазных зерен отмечено формирование тонкого слоя карбида титана.

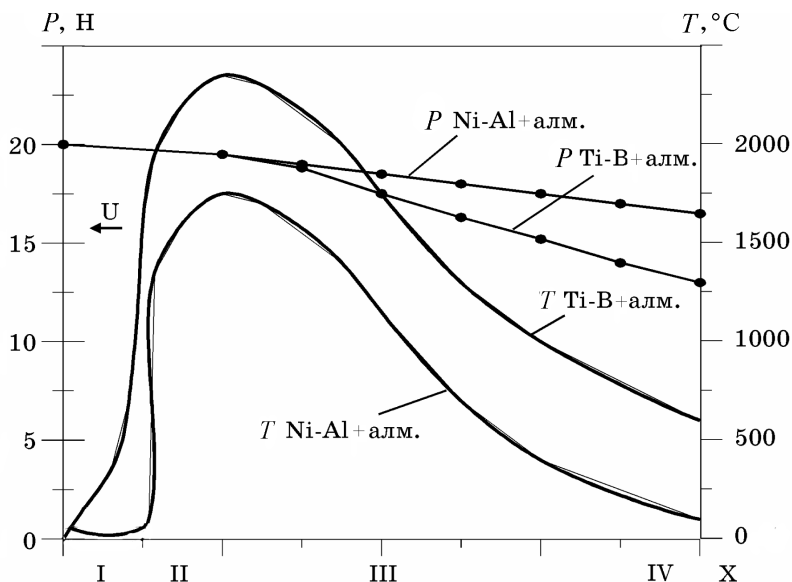


Рис. 6.46. Распределение прочности алмазных зерен и температуры по зонам волны горения I–IV, полученные на образцах с остановленным фронтом горения, для составов Ni–Al + 10 % алмаза AC20 (160/125) и Ti–B + 10 % алмаза AC20: I – исходная смесь; II – зона горения; III – зона догорания; IV – конечный продукт

Сравнительно благоприятные условия для алмаза в случае системы на основе Ni–Al отразились на зависимости прочности P рекуперированного алмаза от его концентрации в исходной смеси. Из рис. 6.47 следует, что в широком интервале концентраций алмаз в компактных продуктах горения системы Ni–Al алмаз сохраняет прочность. Последнее также может быть связано с тем, что жаростойкий алюминид никеля NiAl, хорошо смачивая грани алмазного зерна, предохраняет его от окисления. Морфология алмазных зерен в продуктах синтеза, в первую очередь размеры и огранка, меняются незначительно.

Проследим влияние газовыделяющей добавки (TiH_2) в исходную реакцию смесь системы Ti–B + алмаз на прочностные свойства и морфологию алмаза в компактных продуктах горения. Зависимость прочности алмаза в продуктах синтеза указанной системы от концентрации гидрида титана TiH_2 в исходной смеси (рис. 6.48) указывает на существование оптимальной концентрации – 5 %.

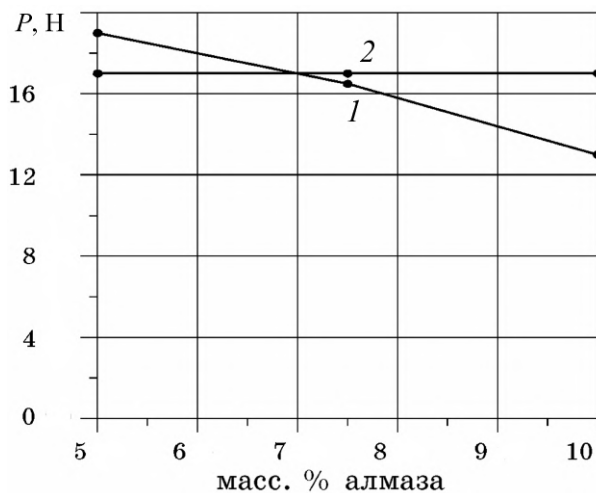


Рис. 6.47. Зависимость прочности рекуперированных алмазных зерен, извлеченных из продуктов синтеза в системах Ti-B + алмаз (1) и Ni-Al + алмаз (2) от концентрации алмаза в исходной смеси

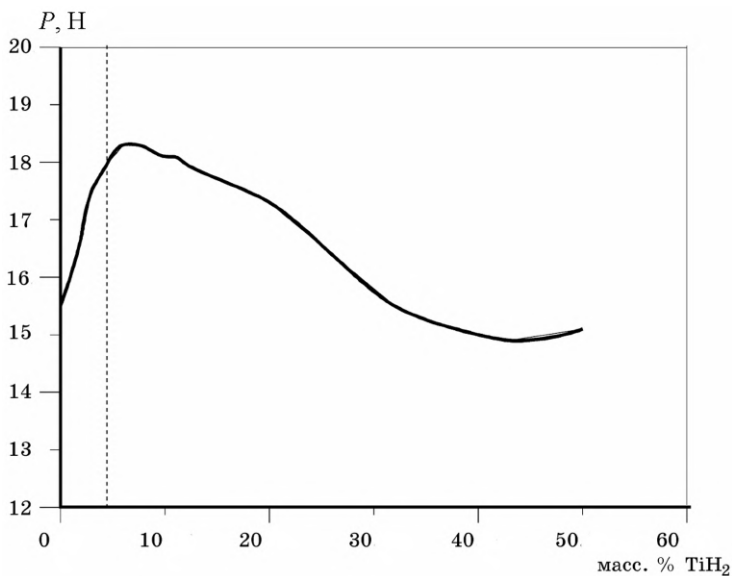


Рис. 6.48. Зависимость прочности рекуперированных алмазных зерен в системе Ti-B + 10 % алмаза AC20 от концентрации TiH_2 в исходной смеси

При меньшем содержании добавки TiH_2 объем выделяющегося водорода не обеспечивает полную защиту алмаза от окисления в волне горения. При содержании TiH_2 более 5 % начинается падение скорости горения, увеличивается время пребывания алмаза в зоне горения и снижается прочность.

Подтверждением данной зависимости явились исследования морфологии рекуперированных алмазных зерен из продуктов синтеза, полученных при разных концентрациях TiH_2 . Сняты Раман-спектрограммы исходного алмаза, а также рекуперированных алмазов при различных концентрациях TiH_2 в реакционной смеси. В случае 10 и 40 % TiH_2 в Раман-спектре алмаза появляются дополнительные отражения из-за расщепления монокристалла и начала объемной графитизации. При этом алмазные зерна теряют свою огранку. Позитивное влияние незначительных добавок TiH_2 можно проследить на рис. 6.49, где приведена функция распределения прочности алмазного зерна по всем четырем зонам волны горения, снятая на образцах с остановленным фронтом.

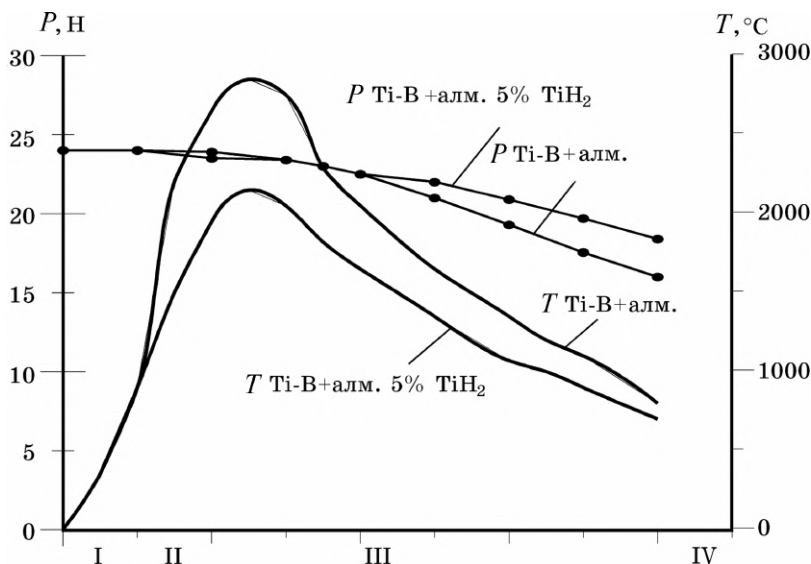


Рис. 6.49. Распределение прочности алмазных зерен и температуры по зонам волны горения, полученные на образцах с остановленным фронтом: I – исходная смесь; II – зона горения; III – зона догорания; IV – конечный продукт

В атмосфере водорода возрастает устойчивость алмаза к воздействию высоких температур. В этом случае прочностные свойства и структура алмаза в волне горения изменяются незначительно.

Идею нового технологического приема получения функционально-градиентных материалов (ФГМ), сформулированная в работах Е.А. Левашова, отражает рис. 6.50.

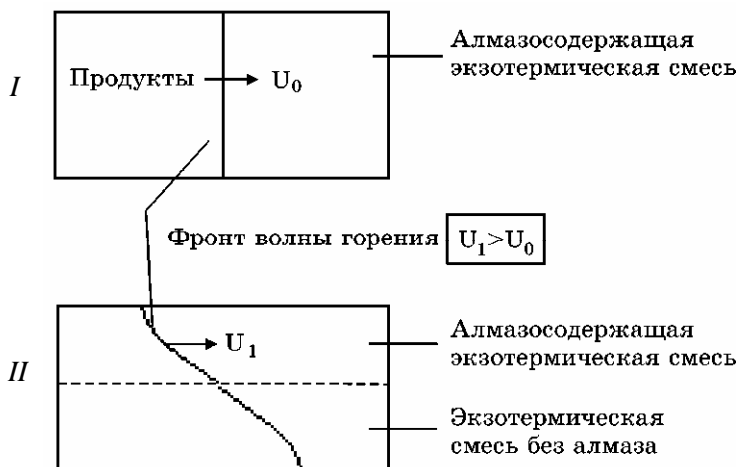


Рис. 6.50. Схема проведения СВС-процесса получения однородных материалов (I) и ФГМ (II)

Данный прием позволяет решить одновременно три задачи:

1) уменьшить время пребывания алмаза в волне горения за счет увеличения скорости горения смеси ($U_1 > U_0$) по сравнению с однородным вариантом;

2) повысить предельную концентрацию алмаза, так как после инициирования реакции горения слой без алмаза выполняет роль «химической печки», а выделяющаяся при этом теплота расходуется на прогрев, инициирование химической реакции и спекание алмазосодержащего слоя;

3) существенно снизить расход дорогостоящего алмазного порошка при получении крупногабаритного алмазного инструмента.

Качество алмазосодержащих функционально-градиентных материалов, полученных по технологии СВС-компактирования, определяется массой экзотермического слоя без алмаза. Об этом свидетель-

ствуют зависимости прочности рекуперированных алмазных зерен от соотношения масс слоев, полученные на различных СВС-системах: (Ni–Al + 25 % алмаза)/(Ni–Al) (рис. 6.51), (Ti–Mo–C + 25 % алмаза)/(Ti–Mo–C), (Ti–Al–C + 25 % алмаза)/(Ti–Al–C). Очевидно существование некоторой критической массы экзотермического слоя без алмаза, выше которой происходит разупрочнение алмазного зерна. В то же время при небольшой массе (m_2) слоя в процессе горения и на стадии структурообразования, в зоне дореагироваания не обеспечивается полная защита алмаза от окисления из-за неполного смачивания алмаза расплавом продуктов синтеза. Это видно из микроструктуры продуктов синтеза.

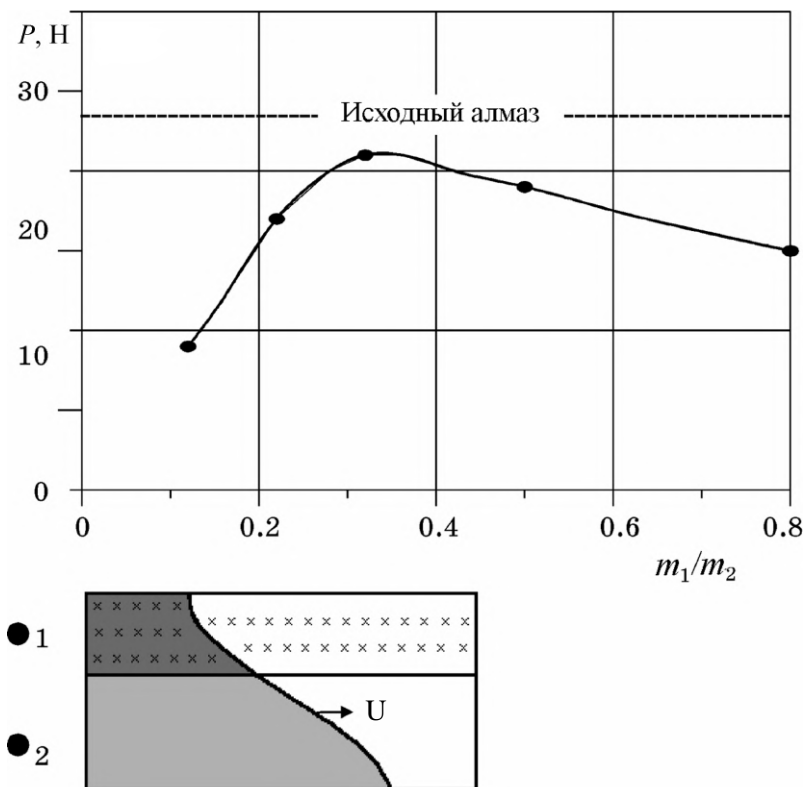


Рис. 6.51. Зависимость прочности рекуперированных алмазных зерен в двухслойных СВС-материалах от соотношения массы слоя Ni–Al + 25 % алмаза (m_1) к массе слоя Ni–Al (m_2)

С увеличением массы слоя без алмаза m_2 растет доля жидкой фазы в волне горения. Последнее приводит к полному смачиванию алмаза расплавом. В результате в зонах горения, догорания, структурообразования жаростойкие продукты синтеза, такие как NiAl, TiC–TiAl, (Ti, Mo)C, защищают алмаз от окисления, уменьшая степень разрушения.

Оптимальное соотношение масс слоев m_1/m_2 , как следует из экспериментальных данных, определяется составом исходной экзотермической смеси, температурой плавления продуктов синтеза и их жаростойкостью, межфазной поверхностной энергией на границе с алмазом, а также другими физико-химическими характеристиками продуктов синтеза (коэффициент термического расширения, краевой угол смачивания алмаза и др.). Так, минимальное значение m_1/m_2 ($\approx 0,3$) из рассмотренных составов имеет композиция на основе алюминида никеля, а наибольшее значение ($\approx 0,6$) – композиция на основе двойного нестехиометрического карбида (Ti, Mo)C_α. Для композиции на основе керамики (TiC + TiAl) $m_1/m_2 \approx 0,4$. Анализ микроструктуры алмазосодержащего ФГМ с керамической связкой на основе нестехиометрического карбида (Ti, Mo)C_α, полученного при оптимальном соотношении $m_1/m_2 \approx 0,6$, показал, что алмазные зерна прочно закреплены в керамической матрице.

Не менее важным при конструировании новых функционально-градиентных материалов является установление закономерностей влияния общей концентрации алмаза в слое μ на прочность алмаза P в продуктах синтеза при фиксированном соотношении масс слоев m_1/m_2 .

На рис. 6.52 приведена экспериментальная зависимость $P = f(\mu)$, полученная в системе на основе NiAl. Видно, что данная зависимость имеет нелинейный характер.

Для объяснения общих закономерностей рассмотрим четыре характерных участка кривых: 1) концентрация алмаза $\mu < 10$ % слабо влияет на прочность P ; 2) рост концентрации алмаза в слое приводит к увеличению P ; 3) дальнейший рост μ до 40 % ведет к падению прочности рекуперированных алмазов; 4) дальнейший рост P . Протяженность рассмотренных характерных участков зависимостей $P(\mu)$, а также абсолютные значения P от 10 до 30 %, определяются не только составом экзотермических смесей, но и соотношением масс слоев m_1/m_2 . Наиболее высокие значения прочности алмазных зерен в продуктах синтеза отмечены при $m_1/m_2 \approx 0,4$.

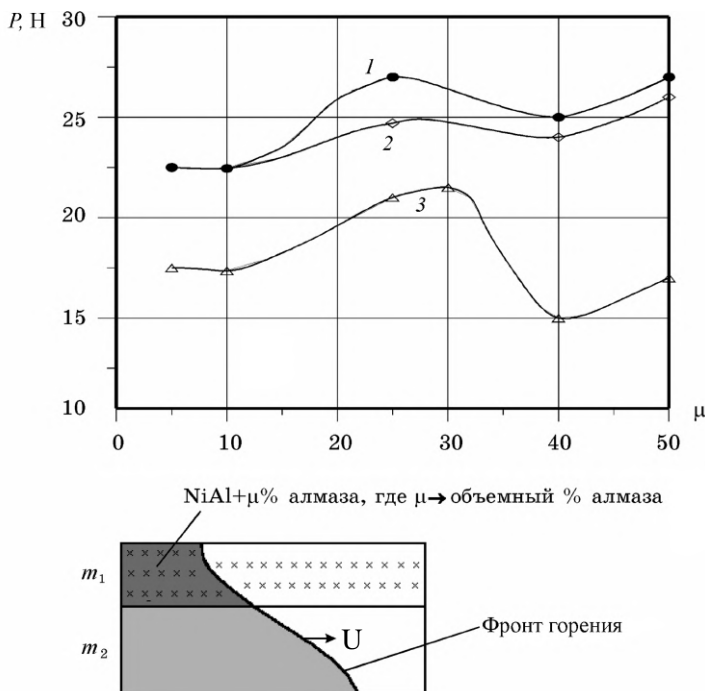


Рис. 6.52. Зависимость прочности рекуперированных алмазных зерен в двухслойных СВС-композициях на основе NiAl от концентрации алмаза в слое при разных соотношениях масс слоев m_1/m_2 :
1 – 0,42; 2 – 0,30; 3 – 0,21

Характер кривых $P(\mu)$ предположительно можно объяснить следующим образом:

- низкие значения P при концентрациях алмаза $\mu < 10\%$ в первом слое связаны с высоким тепловым ударом, приходящимся на одно зерно алмаза со стороны второго слоя. При этом тепловыделение от второго слоя не оказывает существенного влияния на скорость распространения волны горения в первом алмазосодержащем слое, а также на характерное время пребывания алмаза в волне горения;

- при μ от 10 до 30 % уменьшается тепловой напор на каждое зерно алмаза. Скорость горения во втором слое (U_2) заметно больше, чем в первом (U_1). Это приводит к уменьшению характерного времени пребывания алмаза в волне горения («эффект разгона»). Кроме того, важным фактором, определяющим высокую степень сохранно-

сти свойств алмаза, является наличие в продуктах синтеза жидкой фазы. Алмазные зерна полностью смачиваются жаростойкими продуктами синтеза. Последние защищают алмаз от окисления благодаря ограниченному доступу кислорода к алмазу в зонах догорания и структурирования;

– дальнейший рост в первом слое приводит к снижению U_2 и неполному превращению в реакции горения, так как тепловыделение от второго слоя не компенсирует тепловые потери на прогрев алмазных зерен. Увеличивается характерное время пребывания алмаза в волне горения, заметно уменьшается доля жидкой фазы, ухудшается защита алмаза от окисления за счет неполного смачивания кристаллов жаростойкими продуктами синтеза. Все это приводит к падению прочности алмаза;

– последующий рост прочности алмаза при концентрации более 40 % связан с отсутствием процесса горения в слое с массой m_1 . При этом снижается температурное воздействие на алмаз.

Рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов синтеза в изученных системах, а также Раман-спектроскопия показали, что алмаз, несмотря на некоторую потерю прочности, не претерпевает структурной перестройки.

Примечательно, что ФГМ-подход к созданию алмазосодержащих материалов приводит к повышению трещиностойкости материала. Об этом свидетельствуют специальные эксперименты по наведению искусственных трещин. Трещины, образовавшиеся в слое без алмаза, останавливаются на границе раздела двух слоев.

Испытания алмазосодержащих материалов, полученных методом СВС, на абразивную стойкость показали, что с ростом концентрации алмаза в поверхностном слое ФГМ увеличивается его износостойкость (рис. 6.53).

Реакционное спекание алмазосодержащих композиций является технологическим приемом, состоящим в выборе низкоэкзотермичных составов с относительно низкой температурой горения.

С помощью данного технологического приема можно получать алмазосодержащие композиции с интерметаллидной матрицей на основе никеля меди, титана.

В табл. 6.14 представлены характеристики алмазосодержащих СВС-композиций с бронзовой связкой. СВС-композиции со связкой на основе никелевой бронзы обладают наибольшей износостойкостью. Алмазное зерно полностью сохраняет свои свойства.

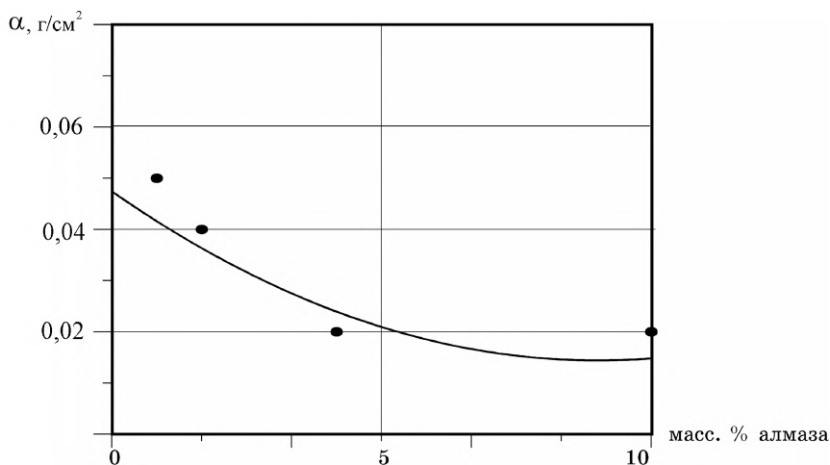


Рис. 6.53. Зависимость износа α СВС-ФГМ на основе TiC–TiAl от концентрации алмаза в слое при испытаниях на абразивную стойкость в контакте с алмазным диском диаметром 200 мм в течение 30 мин (дисперсность алмаза в диске – 400 меш, нагрузка на пару трения – 0,12 МПа, скорость вращения диска – 150 об/мин, площадь контакта – 1,3 см²)

Таблица 6.14

Характеристики алмазосодержащих СВС-композиций с бронзовой связкой

Материал связки	Износ, г/см ²	Прочность рекуперированных зерен, Н
Бронза на основе меди	0,01419	22,9
Бронза на основе никеля	0,01114	24,7
Бронза на основе титана	0,01612	22,0

Оптимизация режимов СВС-спекания позволила создать промышленную технологию получения алмазного инструмента (хонинговальные бруски, шлифовальные головки, планшайбы), с использованием алмазных порошков различных марок, в том числе производства фирмы «Томей Даймонд» (Япония).

Перспективные алмазосодержащие материалы с керамической матрицей были получены из шихты, рассчитанной на образование керамики Ti₅Si₃–TiN–AlN по следующей химической реакции:



Алмазный порошок вводили в заданном объеме в реакционную смесь без использования размольных тел (шаров). В качестве подслоя данного ФГМ использовали высокотеплопроводную и термо-

стойкую композицию 50 % TiB_2 –50 % Cu, синтез которой также проводили в режиме горения.

На гидравлическом прессе усилием 200 кН прессовали четырех-слойные брикеты при фиксированных массах слоев m_1 , m_2 , m_3 , как показано на рис. 6.54. При этом верхний слой массой m_0 , представляющий собой смесь титана с углеродом и бором состава, рассчитанного на образование 60 % TiC –40 % TiB_2 , выполнял роль «химической печки». Последняя обеспечивала дополнительный подогрев основного низкоэзотермического алмазосодержащего слоя.

m_0	75 % Ti + 11 % C + 14 % B (49,1 % Ti + 22,13 % Al + 28,77 % Si_3N_4) + 12,5 % объем. алмаза	«Химическая печка»
m_1	или (49,1 % Ti + 22,13 % Al + 28,77 % Si_3N_4) + 25 % объем. алмаза	Целевой алмазосодержащий слой
m_2	(49,1 % Ti + 22,13 % Al + 28,77 % Si_3N_4) + 20 % Cu	Промежуточный слой
m_3	34,5 % Ti + 15,5 % B + 50 % Cu	Подслой с максимальной теплопроводностью

Рис. 6.54. Схема сборки шихтового брикета

Шихтовые брикеты помещали в реакционную «песчаную» пресс-форму для силового СВС-компактирования, зажигание проводили с помощью вольфрамовой спирали. Процесс осуществлялся при варьировании и оптимизации давления компактирования, времени выдержки под давлением и времени задержки между зажиганием и началом прессования горячих продуктов синтеза. С помощью встроенных в пресс-форму фотодиодов контролировали скорость горения. Полученные таким образом компактные образцы подвергали всестороннему исследованию.

С точки зрения обеспечения наибольшей степени сохранности свойств алмаза в волне горения многослойного образца и достижения наибольшей относительной плотности продуктов синтеза при полной глубине превращения в реакции горения, очевидно существование некоторого оптимального соотношения масс слоев $m_1/(m_0 + m_2 + m_3)$. Соотношение устанавливается экспериментально путем варьирования масс.

Поскольку прочность алмазных зерен в продуктах синтеза зависит не только от максимальной температуры в волне горения, времени пребывания алмаза в зонах горения и догорания, слой «химической

печки» оказывает двоякое влияние. С одной стороны, увеличивается скорость горения и, соответственно, уменьшается время пребывания алмаза в зоне горения. С другой стороны, данный слой повышает температуру горения вследствие дополнительного теплового потока в алмазосодержащую шихту. Очевидно, что при слишком большой массе слоя «химической печи» алмазные зерна подвергаются чрезмерно высокому тепловому удару, что приводит к их графитизации и разупрочнению. Поиск оптимального соотношения масс слоев $m_1/(m_0 + m_2 + m_3)$ является конкретной технологической задачей.

Благодаря химической совместимости алмаза с продуктами синтеза (нитридом титана, нитридом алюминия и силицидом титана) алмазное зерно прочно удерживается керамической связкой (рис. 6.55), что позволяет увеличить нагрузку на инструмент.

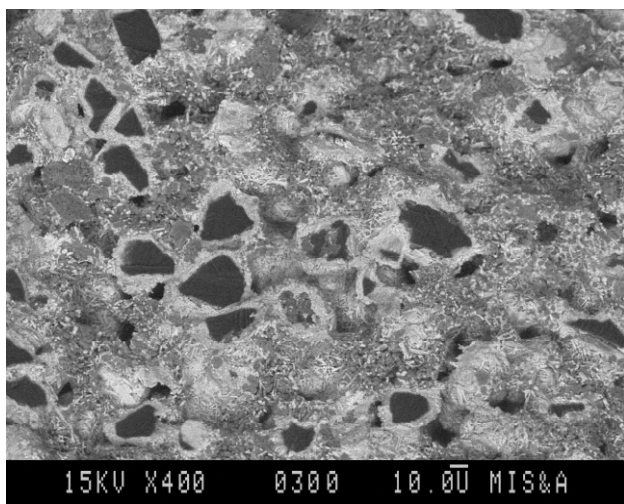


Рис. 6.55. Микроструктура ($\times 400$) продуктов синтеза системы $7\text{Ti}-2\text{Al}-\text{Si}_3\text{N}_4 + 25\%$ алмаза марки IRM 30-40 OB

Предварительные плакирование и гидрирование алмазных зерен оказывают положительное влияние на сохранность в волне горения. Позитивным фактом, увеличивающим абразивная способность алмазных зерен, является формирование развитой поверхности в результате локального химического взаимодействия алмаза с продуктами синтеза.

Таким образом, метод СВС позволяет получать разнообразные алмазосодержащие материалы, перспективные для использования в качестве шлифовального и хонинговального инструмента.

Реальное применение нашли также новые электродные алмазосодержащие материалы для поверхностного упрочнения различного инструмента. В исходную экзотермическую смесь может вводиться алмаз различной фракции, в том числе и детонационный ультрадисперсный алмаз. После прохождения реакции СВС данная необычная модификация углерода УДА сохранялась в продуктах синтеза в виде конгломератов, расположенных в межзеренном пространстве композитов. При этом небольшие добавки УДА (от 2,5 до 5 %) положительно влияют как на процесс электроискрового легирования, так и на свойства самих покрытий.

С добавками УДА по технологии СВС-компактирования изготовлены различные алмазосодержащие электроды. Лучшие результаты по созданию износостойких покрытий были получены при использовании следующих электродных СВС-композиций: $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni} + 5\%$ УДА, $\text{TiC-TaC-сталь Р6М5} + 5\%$ УДА, $\text{TiC-TaC-сталь Х18Н15} + 5\%$ УДА. Добавки УДА способствуют 3–5-кратному измельчению карбидных зерен, разупрочнению межзеренных границ сплавов, что повышает их эрозию в процессе ЭИЛ. В связи с этим при неизменной электрической мощности разряда в процессе ЭИЛ увеличивается суммарный полярный массоперенос за счет более интенсивной эрозии СВС-электрода и, соответственно, большего привеса на катоде (упрочняемой детали). Незначительная добавка УДА приводит к повышению сплошности покрытий от 70...80 до 95...100 %, толщины покрытий – от 8...10 до 15...30 мкм. Наряду с этим существенно возрастает износостойкость покрытий благодаря тому, что УДА в составе электродного материала переносится на подложку. Частица УДА в покрытии выполняют роль антифрикционной добавки.

Алмазосодержащие электродные материалы рекомендованы для повышения стойкости штамповой оснастки и валкового инструмента. Разработана технология поверхностного упрочнения штампов для горячей и холодной обработки давлением никелевых жаропрочных сплавов.

6.8. Технологические параметры и их влияние на структуру и свойства продуктов синтеза

Макрокинетические характеристики процессов СВС, структура и свойства продуктов синтеза определяются множеством физических, технологических и химических свойств порошков исходных реагентов и их экзотермических смесей, начальной температурой, размером шихтового брикета, давлением газа, составом и наличием внешних физических воздействий, другими параметрами, присущими конкретному технологическому типу СВС. Поэтому для разработки научных принципов управления процессами и продуктами СВС необходимо установить закономерности влияния перечисленных параметров на структуру и свойства целевого продукта.

Технология силового СВС-компактирования, состоящая в совмещении процесса горения с прессованием горячих продуктов синтеза, является одной из наиболее перспективной в области СВС. Значительный объем исследований посвящен разработке новых материалов на основе карбида и диборида титана по технологии СВС-компактирования.

Так, в работах Е.А. Левашова, А.Н. Питюлина, А.С. Рогачева экспериментально изучено влияние дисперсности исходного порошка титана (D), плотности реакционной смеси Ti–C (θ) и начальной температуры смеси (T_0) на размер зерна карбида титана (r_k). В данных экспериментах использовалась сажа марки П804Т. Дисперсность титана изменялась в широких пределах: от 2...20 мкм (магнийтермический порошок ТМ-2Т) до 1000...1500 мкм (измельченная титановая губка по технологии гидрирования-дегидрирования ПТХ5-1).

С ростом размера частиц титана средний размер карбидных зерен в компактных продуктах синтеза увеличивается от 2...3 до 20 мкм. Важным параметром синтеза является плотность исходной смеси титана с углеродом. Ее изменение в диапазоне 0,3...0,65 при любой дисперсности порошка титана приводит к экстремальной зависимости r_k от θ . В указанном интервале плотностей шихтовых брикетов размер карбидных зерен может изменяться вдвое.

Важными для объяснения этих закономерностей являются исследования влияния предварительного подогрева шихтовых брикетов на размер зерна продуктов синтеза. Например, прогрев шихты Ti–C до 300 °C приводит к измельчению зерен от 5...6 до 1...2 мкм. При сравнении полученных результатов с известными

данными о влиянии D , θ , T_0 на макрокинетические параметры горения отмечено, что параметры, увеличивающие глубину превращения во фронте горения, приводят к измельчению структуры синтезируемых продуктов. Напротив, факторы, приводящие к образованию нестехиометрического карбида титана, несмотря на более низкую температуру горения, способствуют формированию крупнозернистого карбида титана. Экстремум на зависимости $r_k(\theta)$ определяется максимумами скорости, температуры горения, глубины превращения во фронте горения.

Выдвинутый тезис о структурировании карбида титана нашел дальнейшее подтверждение в более сложных многокомпонентных системах на основе карбида титана: Ti–C–Ni (СТИМ-2), Ti–C–Ni–Cr (СТИМ-3Б), Ti–C–Mo–Ni–TiN–NbC–Co–Cr–Al (СТИМ-5).

Присутствие металла группы железа, например никеля, приводит к уменьшению дефектности карбида титана по углероду, поскольку при взаимодействии нестехиометрического карбида с расплавом никеля избыток титана растворяется в никеле. Это способствует формированию мелкозернистого карбида титана, так как зерна стехиометрического карбида титана менее склонны к перекристаллизации и твердофазной коалесценции.

Монотонный характер зависимостей $r_k(\theta)$ для сплавов СТИМ-2, СТИМ-3Б может быть связан с тем, что добавка никеля повышает стехиометричность первичных кристаллов карбида титана. При этом с ростом плотности шихтового брикета повышается концентрация металла группы железа в мелкодисперсной подструктуре расплава титана, никеля (хрома) с углеродом на ранней стадии структурообразования (первичная кристаллизация).

В отличие от рассмотренных выше параметров процесса режимы СВС-компактирования не оказывают существенного влияния на размер зерен продуктов реакции. В широком интервале значений заметного влияния давления компактирования (от 800 до 1750 кПа) на средний размер карбидных зерен и пористость сплавов СТИМ-2, СТИМ-3Б, СТИМ-5 не обнаружено. Однако в сравнении с пористым материалом, полученным без прессования, структура компактного продукта может измельчаться в 2–3 раза.

Влияние давления компактирования на размеры структурных составляющих проявляется, главным образом, на материалах, в которых отсутствуют связующие металлические компоненты с более низкой (в сравнении с карбидными и боридными составляющими) температурой плавления. Так, увеличение давления компактиро-

вания горячих продуктов синтеза сплава TiC-TiB_2 (СТИМ-1Б/3) от 870 до 1750 кПа привело к измельчению карбидных зерен с 6,7 до 4,9 мкм.

Поиск эффективных способов управления макрокинетическими параметрами горения смеси привел к необходимости прямого наблюдения за стадийностью процессов, протекающих в волне горения реальных СВС-систем в областях порядка размера частиц плавящегося реагента. С этой целью можно эффективно использовать метод высокочастотной киносъемки, позволяющий наблюдать процессы формирования реакционной поверхности и химического реагирования в различных системах. Подобные исследования в 1991 г. были проведены Е.А. Левашовым и А.А. Миловидовым в системах на основе Ti-C при использовании сажи различных марок. С помощью высокочастотных камер Цейтлупа и СКС проводилась киносъемка процесса СВС. Частота съемки изменялась от 2000 до 6000 кадр/с при масштабе 2:1, обеспечивающем 40-кратное увеличение изображения на проекционном экране. В систему дополнительно подключали калибровочный отметчик времени с частотой 1 кГц. Исследовали системы Ti-C и Ti-C-Me . В качестве металлической связи использовали никель и хром. Характеристики углерода приведены в табл. 6.15.

Данный метод позволил осуществлять прямое наблюдение за распространением волны синтеза. При этом образуется некоторое количество газов, которые фильтруются в направлении волны горения как через исходные компоненты, так и поверхностном слое прессованного штабика, омывая несгоревшую часть шихты. Скорость газового потока существенно превышает скорость распространения волны горения и достигает 70 м/с. Горячий газ, прогревая экзотермическую смесь порошков, повышает температуру горения смеси. Не исключено, что разогретые газы играют также решающую роль в восстановлении оксидных пленок на частицах металлов, причем обеспечение в шихтовой заготовке специальных каналов, облегчающих инфильтрацию горячих газов от зоны горения в исходные компоненты, существенно увеличивает скорость горения U_f .

Таблица 6.15

Некоторые характеристики используемых марок сажи

Марка сажи	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$d, \text{ мкм}$	Марка сажи	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$d, \text{ мкм}$
П514 (ПМ-50)	50...57	0,042	П705 (ПМ-30В)	20...26	0,13
П324 (ПМ-75)	75...82	0,033	П803 (ПМ-15)	13...15	0,15
П234 (ПМ-100)	95...100	0,029	П804Т (ПМ-15ТС)	13...16	0,12
К354 (ДГ-100)	90...100	0,027	Т900 (ТГ-10)	12...16	0,31

Подтверждением интенсифицирующей роли газовыделения служат результаты киносъемки волны горения в брикете, содержащем расслои, параллельные направлению распространения и перпендикулярные к нему. Скорость горения в параллельных каналах в среднем в 2 раза превышает скорость горения этой же смеси в объеме, не содержащем путей благоприятного отвода газов. Напротив, выход волны горения на канал, перпендикулярный к направлению распространения, приводит к некоторой остановке и снижению U_{Γ} . Фронт горения вблизи параллельных каналов выгибается, образуя клин устойчивой формы. Выходя на перпендикулярный канал, клин исчезает, восстанавливается относительно плоский фронт горения.

Структура волны горения смесей, включающих сажу марок П705, П803, П804Т, Т900, представлена четырьмя областями: исходные компоненты, области прогрева, реакции и дореагирования. Область реакции состоит из очагов, локализованных вблизи частиц легкоплавкого реагента, поскольку форма этих очагов зависит от размера и формы частиц Ti. Первоначально образуются серые области, а затем на их месте появляются яркие вспышки. От момента формирования серых областей (предочагов) до вспышки происходит в среднем $2 \cdot 10^{-3}$ с. По данным фотометрирования, в системе Ti–C–Ni температура серых областей равна 1400...1700 К, в то время как в очаге она достигает 2200...2700 К.

Таким образом, если при малых увеличениях наблюдаемый фронт горения плоский, а горение характеризуется некоторой постоянной скоростью U_{Γ} , то при больших увеличениях в силу структурной неоднородности и гетерогенности шихты явно прослеживается нестационарность. После очередной вспышки и возникновения очага наступает период депрессии. Фронт как бы тормозится и «ждет», пока образуется поверхность, достаточная для реакции.

По данным киносъемки поверхности горящих образцов, независимо от формы и размеров исходного порошка титана можно выделить три случая возникновения очагов. В первом случае перед фронтом горения за время не менее $3 \cdot 10^{-4}$ с появляются предочаги округлой формы; спустя $1 \cdot 10^{-3}$ с на их месте возникают очаги в виде кольца или подковы. Во втором случае очаг полностью повторяет размер и форму округлых предочагов; через $5 \cdot 10^{-3}$ с заметно падает температура этих очагов. Наконец, в третьем случае в зоне прогрева отмечаются яркие точечные вспышки; стадия образования видимых предочагов отсутствует.

Максимальный размер очага R_0 зависит от дисперсности порошка титана. Так, при $R_1 < 50$ мкм $R_0 = 120$ мкм, а при $R_1 > 160$ мкм – 300 мкм. При использовании не рассеянного полидисперсного порошка титана ПТМ значение R_0 не изменяется и составляет 300 мкм. Примечательно, что в последнем случае перед зоной горения первоначально образуются мелкие очаги с $R_0 = 120$ мкм. Далее в промежутках между мелкими очагами формируются более крупные, а за это время фронт из малых очагов «убегает» вперед.

Присутствие в экзотермической смеси плавящегося металлического порошка (Ni или Cr), имеющего сродство к углероду, меньшее, чем у титана, сказывается на яркости отдельных очагов. При одних и тех же составах близкие по размеру и форме очаги зачастую различаются по яркости. Указанная тепловая микрогетерогенность, вероятно, обусловлена разбавлением реакционной области относительно инертным компонентом.

При распространении фронта горения в смесях, содержащих сажи марок П514, П324, П234, К354, структура волны синтеза изменяется. В зоне прогрева предочаги данным методом не наблюдаются. Фронт представляет собой совокупность больших очагов ($R_0 > 1$ мм), растущих в сторону холодной шихты. Образующиеся предочаги – это области капиллярного растекания расплава на основе титана. В связи с этим представим следующую схему размещения частиц титана в поверхностном слое шихтового брикета. Частица может располагаться на поверхности брикета на некотором расстоянии от поверхности, причем во втором случае область капиллярного растекания может пересекать поверхность брикета либо по плоскости либо в точке. После расплавления частицы титана происходит стартовое капиллярное растекание, т.е. процесс смачивания, при котором не успевает начаться основное реагирование компонентов, хотя частичное растворение углерода с образованием тонких слоев первичных продуктов вполне допустимо. Полнота растекания определяется активностью углерода, размером частиц титана, пористостью брикета и др.

После стартового растекания образуется очаг, форма которого зависит от варианта размещения частицы Ti в поверхностном слое шихты. Если частица находится на поверхности брикета, то после капиллярного растекания в месте ее расположения образуется очаг кольцевой формы, во втором случае – очаг округлой формы. Наконец, при пересечении области стартового растекания с плоскостью образца в точке наблюдается точечный очаг.

Различие формы очагов – прямое подтверждение стадийности элементарных процессов. Во всяком случае, процессы формирования реакционной поверхности и основного химического взаимодействия разделены во времени. Последующий рост очагов, очевидно, связан с продолжающейся фильтрацией металла-реагента к непрореагировавшей поверхности сажи.

Отсутствие областей стартового растекания в случае высокоактивных саж указывает на то, что формирование реакционной поверхности и химическое взаимодействие протекают при данном временном разрешении метода практически одновременно, по-видимому, из-за высокой скорости самого взаимодействия и относительно небольшой скорости формирования реакционной поверхности.

Поскольку реакционная поверхность в данных системах образуется в результате гидродинамического переноса легкоплавкого реагента к более тугоплавкому компоненту посредством сил поверхностного натяжения, нетрудно оценить характерное время капиллярного растекания:

$$\tau_k = 2\mu l^2 / (\sigma r_s), \quad (6.12)$$

где μ , σ – вязкость и поверхностное натяжение титанового расплава соответственно; l – глубина стартового растекания; r_s – характерный размер капилляра.

Для оценки l обратимся к модели элементарной ячейки. В приближении полного растекания частицы величину l можно определить по формуле

$$l = R_s - R_l = R_l \left\{ \left[\frac{\rho_l}{\rho_k} (1 - \Pi) \varphi_l \right]^{1/3} \right\} - 1, \quad (6.13)$$

где R_s – размер элементарной ячейки; ρ_l – плотность Ti; ρ_k – плотность компактного материала заданного состава; Π – пористость брикета; φ_l – массовая доля Ti в смеси.

После постановки в формулу (6.13) известных величин ($\rho_l = 4,5 \text{ г/см}^3$, $\rho_k = 4,0 \text{ г/см}^3$, $\Pi = 0,4$, $\varphi_l = 0,6$) получим $l \approx 0,5R_l$.

Характерный размер капилляра можно определить как

$$r_3 = 2/\left[S_{\Pi}\rho_k(1/\rho_{\text{отн}} - 1)\right]. \quad (6.14)$$

Здесь S_{Π} – удельная поверхность порошковой смеси, определяемая преимущественно удельной поверхностью сажи S ; $\rho_{\text{отн}} = 1 - \Pi$.

Если подставить в формулу (6.14) $S_{\Pi} = 15 \text{ м}^2/\text{г}$, получим $r_3 \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, а $\tau_k \approx 0,5 R_1^2$. Например, при $R_1 = 300 \text{ мкм}$ $\tau_k \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, что практически совпадает с фактическим временем образования предочага ($3 \cdot 10^{-4} \text{ с}$). Близость этих значений подтверждает вывод о стадийности процесса в случае низкоактивных саж с $S \approx 15 \text{ м}^2/\text{г}$. Первичен процесс смачивания, а затем идет химическая реакция с выделением большого количества теплоты.

Величина реакционной поверхности к моменту основного реагирования определяется соотношением скоростей смачивания и реакционного взаимодействия или соотношением их характерных времен. Если $\tau_k \ll \tau_p$ (τ_p – характерное время реакционного взаимодействия), то горение носит заметно стадийный характер. В противном случае ($\tau_k \approx \tau_p$) реакция протекает настолько быстро, что не удастся практически разделить смачивание и химическое взаимодействие.

Выразим предельное соотношение τ_k/τ_p через S . После подстановки выражений (6.13) и (6.14) в уравнение (6.12), а также с учетом того, что $\tau_p \sim r_3^2/D(T)$, получим

$$\tau_k/\tau_p = \frac{0,02\mu R_1^2 D(T) S^3 \rho_a^3}{\sigma \Pi^3}, \quad (6.15)$$

где ρ_a – абсолютная плотность смеси; $D(T)$ – коэффициент диффузии.

Подставив значения параметров $R_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $\rho_a = 2,52 \text{ г/см}^3$, а также приняв, что коэффициент диффузии не зависит от марки сажи и равен $1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, найдем $\tau_k/\tau_p \approx 1 \cdot 10^{-4} S^3$. Таким образом, двухстадийный характер может наблюдаться при $S \approx 10 \dots 20 \text{ м}^2/\text{г}$. При переходе к углеродным материалам с $S = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ и более, т.е. к высокоактивным сажам, характерное время формирования реакционной поверхности становится много больше времени реакционной диффузии и разделить стадии с помощью использованной методики не представляется возможным. Этот вывод согласуется с экспериментом. Из соотношения (6.15) также следует, что перевести горение из диффузионного (двухстадийного) режима в капиллярный можно путем увеличения размеров частиц титана R_1 .

Данный метод высокоскоростной визуализации нашел развитие в работах А.С. Рогачева и М. Вармы при изучении структуры волны горения в системах никель–алюминий и титан–алюминий.

При разработке многокомпонентных сплавов на основе карбида титана необходимо учитывать взаимосвязь макрокинетических параметров горения углеродсодержащих смесей со структурой и свойствами синтетических твердых инструментальных сплавов СТИМ, полученных по технологии СВС-компактирования. Поэтому важным вопросом, стоящим перед технологом, является изучение влияния марки углеродного материала (сажи) на параметры горения, структуру и свойства компактных сплавов.

Установлены экспериментальные зависимости $\ln c_{зв} = f(\Pi)$ ($c_{зв}$ – скорость звука; Π – остаточная пористость) для сплавов СТИМ-ЗБ, полученных с использованием сажи различных марок:

$$\Pi = 1 / \left[2,12 \ln (9430 / c_{зв}) \right].$$

Подставив в это уравнение экспериментальные значения скорости звука $c_{зв}$, можно рассчитать пористость сплава. Наименьший размер карбидных зерен и наибольшие значения прочности, твердости, скорости звука (модуля упругости) и износостойкости сплава были получены при использовании сажи марок Т900, П804Т, П705. Именно в этих случаях глубина превращения в зоне реакции максимальна в связи с реализацией диффузионного двухстадийного режима горения.

6.9. СВС-экструзия и СВС-прокатка

Разновидностью изучаемого технологического направления является СВС-экструзия. Силовое СВС-компактирование в этом процессе завершается выдавливанием продукта СВС через фильеру. Особенно эффективна СВС-экструзия для изготовления длинномерных изделий.

В целях оптимизации технологических режимов получения качественных изделий в работах А.М. Столина с соавторами проведено моделирование тепловых процессов. Моделирование позволило разработать неизотермическую методику расчетов пресс-оснастки, учитывающую специфику процессов.

По технологии СВС-экструзии получены электроды для наплавки из безвольфрамовых твердых сплавов, электроды для электроискрового легирования, заготовки для микрофрез, сверл, ступенчатых валков, высокотемпературных нагревателей.

При осуществлении силового СВС-компактирования представляет интерес совмещение процесса с действием ударных волн и взрывного нагружения. Динамическое компактирование приводит к существенному измельчению структурных составляющих и формированию неравновесных состояний.

Перспективным развитием направления технологии СВС-компактирования является совмещение СВС с различными видами прокатки. Технология СВС-прокатки в вакууме, разработанная в НИТУ «МИСиС» Э.Е. Осиповым, В.Н. Чернышевым и Е.А. Левашовым, позволяет получить различные изделия в виде полос, прутков, ступенчатых тел вращения из керамических, керамико-металлических и интерметаллидных материалов.

Рекомендуемая литература к главе 6

Андреевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 5. С. 50–56.

Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах / Отв. ред. Е.Г. Авакумов. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.

Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Пацера Е.И. и др. Исследование макрокинетических характеристик процессов горения предварительно механически активированных реакционных смесей Cr–B и Cr–Ti–B // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. № 6. С. 21–34.

Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И. и др. Об успехах применения технологии электроискрового легирования в металлургии и машиностроении // Цветные металлы. 2003. № 6. С. 73–77.

Левашов Е.А., Рогачёв А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: БИНОМ, 1999. 173 с.

Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурные пленки // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 501–509.

Левашов Е.А., Штанский Д.В., Петржик М.И. и др. Многофункциональные наноструктурные покрытия: получение, структура и обеспечение единства измерений механических и трибологических свойств // Деформация и разрушение. 2009. № 11. С. 19–35.

Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008. 168 с.

Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердоплавленное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.

Николенко С.В., Верхотуров А.Д. Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005. 219 с.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Под ред. А.Е. Сычева. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333–354.

Barsoum M.W., El-Raghy T. // American Scientist. 2001. Vol. 89. No. 4. P. 11.

Levashov E.A., Merzhanov A.G., Shtansky D.V. Advanced Technologies, Materials and Coatings Developed in Scientific-Educational Center of SHS // Galvanotechnik. 2009. No. 9. P. 2102–2114.

ГЛАВА 7. СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ

Первые работы по СВС-металлургии тугоплавких неорганических материалов были опубликованы В.И. Юхвидом с соавторами в 1975–1980 гг. В этих работах были сформулированы основные направления фундаментальных и прикладных исследований, в том числе наплавка защитных покрытий и центробежное получение труб. В независимых исследованиях в 1980–1982 гг. О. Одавара с коллегами (Япония) провел исследование горения железоалюминиевого термита и разработал технологию получения труб большого диаметра. В 1990 г. С. Вуйтицкий (США) сконструировал радиальную центробежную установку и провел первые эксперименты по получению литых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Позднее центробежная СВС-технология получила развитие в работах S.G. Zhang, X.X. Zhon, S. Yin и др. (Китай), G. Cao (Италия) с сотрудниками и др.

В настоящее время в исследованиях по СВС-металлургии принимают участие Россия, Армения, Казахстан, Грузия, страны Европы, США, Япония, Турция и др. Работы проводят по следующим направлениям:

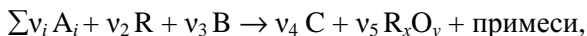
- фундаментальные исследования (эксперименты, термодинамические расчеты, моделирование процессов);
- прикладные исследования (синтез важных для практики тугоплавких материалов, наплавка защитных покрытий, получение изделий);
- промышленная реализация (совместные разработки с предприятиями).

Для выполнения исследований осуществляются проектирование и изготовление установок, создание новых методик исследования и опытных технологий.

7.1. Схемы химического превращения исходной смеси в конечные продукты

В качестве исходного сырья в СВС-металлургии используют смеси порошков одного или нескольких оксидов металлов с восстановителем (Al, Mg, Ti и др.) и неметаллом (C, B, S и др.), способные к горению. Наиболее часто в качестве восстановителя используют алюминий. Перед началом горения смеси помещают в тугоплавкие формы (из кварца или графита) и уплотняют. Обычно горение смеси инициируют электрической спиралью, которая разогревает поверхностный слой порошковой смеси до температуры воспламенения, после чего формируется фронт горения, который распространяется по смеси.

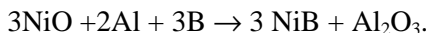
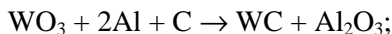
Во фронте горения протекает химическое превращение исходной смеси в конечные продукты. В общем виде схему химического превращения можно записать в виде



где v_i – стехиометрические коэффициенты; A_i – оксид металла; R – восстановитель; B – неметалл; C – соединение; $R_x O_y$ – оксид восстановителя.

Примеси могут быть конденсированными (остатки исходных реагентов) и газообразными (пары и субоксиды).

Ниже приведены примеры таких реакций:



Высокая температура горения термитных смесей (до 4000 °С) приводит к плавлению исходных реагентов и продуктов горения. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов металлической и оксидной фаз продуктов горения. Высокая температура горения обуславливает также интенсивное газообразование и разброс расплава при атмосферном давлении. Повышенное давление и центробежное воздействие позволяют подавить разброс, поэтому СВС-металлургию осуществляют в реакторах под давлением газа или в центробежных установках.

7.2. Феноменология СВС-металлургии

Исследования показали, что процесс СВС-металлургии протекает постадийно. Можно выделить три основные последовательные стадии (рис. 7.1). На первой стадии происходит горение, продуктом которого является двухфазный расплав (рис. 7.1, *а*). В двухфазном расплаве капли металлической фазы распределены в оксидной среде. На второй стадии, вследствие различия в плотностях, под действием силы тяжести осуществляется сепарация (фазоразделение) металлической и оксидной фаз (рис. 7.1, *б*). На третьей стадии продукты горения остывают и кристаллизуются (рис. 7.1, *в*).

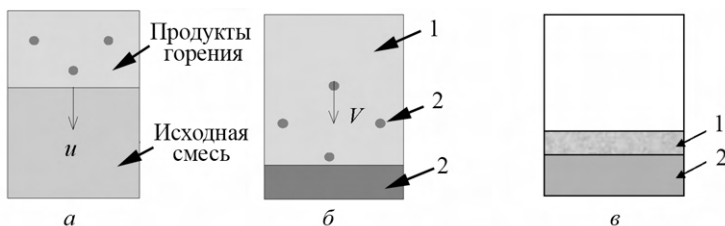


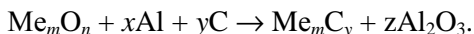
Рис. 7.1. Основные стадии СВС-металлургии:
а – горение и химическое превращение; *б* – гравитационное фазоразделение; *в* – остывание и формирование кристаллической структуры; 1 – оксидная фаза; 2 – металлическая фаза

Горение в высокоэкзотермических смесях оксидов металлов с восстановителями и неметаллами при атмосферном давлении сопровождается сильным разбросом продуктов горения и протекает во взрывоподобном режиме. Повышенное давление газа (аргона, азота, воздуха) и перегрузка (центробежное воздействие) подавляют разброс. Наблюдения и видеосъемка процесса в прозрачных кварцевых стаканчиках показали, что характер горения определяется размером частиц исходных реагентов, качеством перемешивания и плотностью исходной смеси. Горение хорошо перемешанных и уплотненных смесей с размером частиц исходных реагентов 1...10 мкм протекает устойчиво, с практически плоским фронтом, который перемещается по смеси с постоянной скоростью. За фронтом формируется слой расплава продуктов горения, высота которого возрастает по мере сгорания смеси.

После горения, гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз, последующего охлаждения продукты горения имеют вид двухслойного литого цилиндра с четким разделением металлического и оксидного слоев. Общая высота слоев в 3–4 раза меньше высоты слоя исходной смеси, поскольку плотность литых продуктов выше плотности исходной смеси.

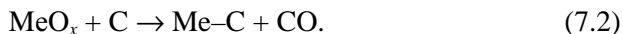
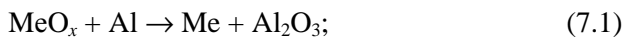
7.3. Моделирование процессов горения в плавящихся гетерогенных системах

При моделировании горения основное внимание уделяется трехкомпонентным системам, содержащим стабильный оксид металла, алюминий и углерод. Схема химического превращения для этого случая имеет вид



Во многих случаях максимальная температура в волне горения T_r составляет 3000...3500 °С и существенно превышает температуру плавления исходного оксида Me_mO_n и всех конечных продуктов горения.

Рассмотрим модель, в которой после плавления исходного оксида MeO_x образуется сплошная среда (расплав), в которой распределены капли Al и частицы C. Капли Al заключены в оболочки из оксида алюминия. Оболочка является барьером для химического взаимодействия. Активное химическое взаимодействие алюминия и исходного оксида начинается после плавления оболочки. В начале химического превращения капли и частицы взаимодействуют с исходным оксидом независимо:



Затем после растворения углерода и его диффузии в расплаве происходит карбидизация металла Me, образующегося по реакции (7.1):



Таким образом, в рамках рассмотренной схемы образуются два конденсированных продукта – $Me-C$ и Al_2O_3 , а также газ – CO. На основе этой химической схемы рассмотрим динамику процессов, протекающих в реагирующем расплаве.

Диспергирование смеси. Газ, образующийся по реакции (7.2), выделяется из расплава при горении и приводит к его разбросу. Характер разброса зависит от соотношения удельных объемов газа (V_r) и конденсированной фазы (V_k) в расплаве над фронтом горения.

Из баланса масс образующегося газа и покидающего расплав под действием гравитации соотношение объемов связано с параметрами процесса следующим образом:

$$V_r / V_k = k(\varepsilon T_r / p) [U_r / (U_r + v_n)], \quad (7.4)$$

где k – константа; ε – массовая доля газа в продуктах горения;

U_r и T_r – средняя линейная скорость и температура горения;

p – давление газа; $v_n = \rho d_n^2 a / (18\eta)$ – скорость движения пузырьков газа (ρ и η – плотность и динамическая вязкость оксидного расплава; d_n – диаметр пузырьков; a – центробежное ускорение (в обычных условиях $a = g$, где g – ускорение свободного падения).

Из уравнения (7.4) следует, что V_r/V_k возрастает с увеличением доли газа в продуктах горения и температуры горения и уменьшается с ростом давления и скорости движения пузырьков газа.

Когда удельный объем газа существенно превышает удельный объем конденсированной фазы ($V_r/V_k \gg 1$), происходят вспенивание расплава и его удаление в виде пены из реакционной формы («эффект шампанского»). Этот режим диспергирования наблюдается в экспериментах при атмосферном давлении.

Если удельный объем газа мал ($V_r/V_k \ll 1$), газ выходит из расплава в виде отдельных пузырьков, слабо разбрасывая или диспергируя поверхность расплава. Этот режим диспергирования наблюдается при горении под давлением газа и под воздействием перегрузки. Уменьшение относительного объема газа с ростом давления и перегрузки связано в первом случае с уменьшением объема каждого пузырька, а во втором – с увеличением скорости удаления пузырьков из расплава.

Распространение волны горения в двухкомпонентной смеси.

В рамках предложенной схемы химического превращения рассмотрим сначала горение двухкомпонентной смеси оксид–алюминий, а затем трехкомпонентной смеси оксид–алюминий–углерод.

В системе координат, связанной с фронтом горения, система уравнений с граничными условиями, описывающая стационарное распространение одномерной волны горения, для двухкомпонентной смеси имеет вид

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - U_r \frac{dT}{dx} + \frac{Q_2}{\rho c} \frac{\mu_2 v_2}{\mu_1 v_1} N_2 S_2 W_1 = 0; \quad (7.5)$$

$$m_2^0 U_r \frac{d\eta_2}{dx} = \frac{\mu_2 v_2}{\mu_1 v_1} S_2 W_1; \quad (7.6)$$

$$x \rightarrow -\infty, T = T_0, \eta_2 = 0; \quad (7.7)$$

$$x \rightarrow \infty, T = T_r, \eta_2 = 1, \quad (7.8)$$

где $a = \lambda/(\rho c)$ (λ , ρ , c – теплопроводность, плотность и теплоемкость расплава); T – температура расплава; Q_2 – тепловой эффект, рассчитанный на 1 г компонента 2; μ_1 , μ_2 – молекулярные массы

компонентов 1 и 2; v_1, v_2 – хиометрические коэффициенты; N_2 – число частиц компонента 2 в единице объема; S_2 – площадь поверхности; W_1, W_2 – скорости химического превращения компонентов 1 и 2; $\eta_2 = (m_2^0 - m_2)/m_2^0$ – глубина превращения Al (m_2^0 и m_2 – начальная и текущая масса капли Al).

При записи выражения для химического источника полагали, что гетерогенная реакция начинается после плавления защитной пленки и протекает на поверхности капель алюминия, распределенных в расплаве исходного оксида, и сопровождается образованием оксида алюминия и восстановленного металла. Оксид алюминия неограниченно растворяется в исходном окисле, а восстановленный металл – в капле алюминия. В зависимости от соотношения констант реакции и массообмена химическая реакция может протекать в кинетическом или диффузионном режиме.

Из совместного решения уравнений (7.5)–(7.8) можно получить связь линейной стационарной скорости горения с параметрами горения:

$$U_r^2 = \frac{6\mu_2 v_2}{\mu_1 v_1} \frac{k_0 a R T_r^2}{\rho_2 d_2 (T_r - T_0') E} e^{-E/(RT_r)}. \quad (7.9)$$

В формуле (7.9) квадрат линейной скорости горения обратно пропорционален диаметру d_2 (частиц алюминия), что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Распространение волны горения в трехкомпонентной смеси.

Для большинства реальных систем реакция (7.1) является высокоэкзотермической, реакция (7.2) – высокоэндотермичной, а реакция (7.3) – слабозэкзотермичной. В этом случае ведущей стадией, кинетика которой определяет скорость горения, может быть только первая, и, следовательно, для трехкомпонентной системы связь скорости горения с d_{Al} и T_r такая же, как и для двухкомпонентной системы:

$$U_r^2 = \frac{1}{d_{Al}} \exp\left(-\frac{E}{2RT_r}\right). \quad (7.10)$$

Влияние двух других стадий на U_r может осуществляться, главным образом, через температуру горения T_r .

Изменяя дисперсность частиц углерода (графита), можно разделять химические стадии в волне горения (режимы управления и отрыва), совмещать стадии, пространственно совмещать и разделять зоны химического превращения алюминия и углерода (рис. 7.2). При малом размере частиц ($d < d^*$) углерод создает конкуренцию алюминию и интенсивно участвует в эндотермической восстановительной реакции, которая сильно снижает температуру горения. В этом случае уравнение для температуры горения имеет вид

$$T_r = T_0 + \alpha_{Al}(Q_{Al}/c_{Al})\eta_{Al} - \alpha_C/c_C,$$

где α_{Al} , α_C – массовые доли Al и C в исходной смеси; Q_{Al} , Q_C – тепловой эффект, рассчитанный на 1 г Al и C; c_{Al} , c_C – теплоемкости Al и C.

При большом размере частиц ($d > d^*$) углерод участвует лишь в теплообмене, слабо снижая температуру горения. Уравнение для T_r приобретает вид

$$T_r = T_0 + \alpha_{Al} (Q_C/c_C)\eta_C.$$

В общем случае связь линейной стационарной скорости горения с размером частиц алюминия и температурой горения имеет вид (7.10), где температура горения T_r является функцией размера частиц.

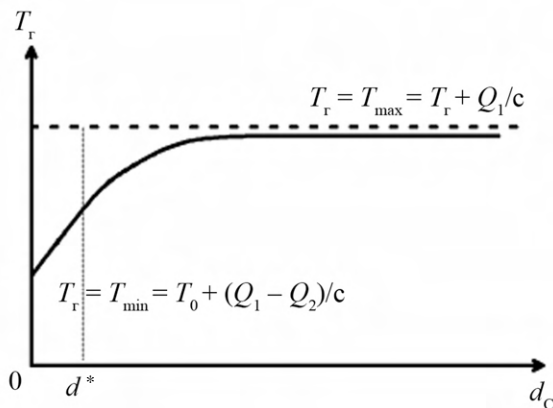


Рис. 7.2. Качественное влияние диаметра частиц углерода на температуру горения составов MeO_x -Al-C

7.4. Моделирование фазоразделения в жидкофазных продуктах горения

После прохождения фронта горения формируется двухфазный расплав, в котором оксид металла-восстановителя образует сплошную среду, а капли «металлической» фазы распределены в ней, как показано на рис. 7.1, б. Вследствие различия в плотностях под действием гравитации или центробежного воздействия происходит взаимное движение фаз. Движение происходит в остывающем расплаве в условиях переменной вязкости оксидного расплава. Фазоразделение прекращается либо в момент полного выхода из расплава «металлических» капель в слиток, либо в момент кристаллизации оксидной фазы (неполное фазоразделение).

Процесс накопления металлической фазы в слитке можно получить из следующей системы уравнений с граничными условиями:

$$M = mNSL \frac{\rho_1}{\rho_1 - mN}; \quad (7.11)$$

$$L = \int_0^{t_k} v dt; \quad (7.12)$$

$$m \frac{dv}{dt} = P_1 - P_2 - F; \quad (7.13)$$

$$-\rho c \frac{dT}{dt} = \frac{S}{V} \alpha (T - T_0); \quad (7.14)$$

$$t = 0: T = T_r, v = 0.$$

Здесь M – масса слитка (целевого продукта) в момент остановки фазоразделения ($t = t_k$); t – текущее время; m и v – масса и скорость движения капли; N – концентрация капель в единице объема расплава; mN – плотность взвеси металлической фазы; $S = 2\pi r^2 + 2\pi r L_0$, $V = \pi r^2 L_0$ – суммарная поверхность и объем расплава (L_0 – высота слоя двухфазного расплава); L – расстояние, которое может пройти капля в расплаве за время $t = t_k$; P_1 – вес капли; P_2 – сила Архимеда;

F – сила сопротивления движению капли (сила Стокса), равная $3\pi d\mu v$ ($\mu = \mu_0 \cdot \exp(E_B / (RT))$ – вязкость оксидного расплава; E_B – энергия активации вязкого течения); ρ и c – плотность и теплоемкость двухфазного расплава; ρ_1 – плотность металлической фазы (целевого продукта); ρ_2 – плотность расплава оксидной фазы; T_r – начальная температура расплава (температура горения); T , T_0 – текущая температура расплава и температура стенки формы; α – коэффициент теплоотдачи от расплава к стенкам формы.

Уравнение (7.11) описывает процесс накопления металлической фазы в слитке, уравнение (7.13) характеризует движение металлической капли в оксидном расплаве, выражение (7.14) – уравнение охлаждения двухфазного расплава.

Из решения системы уравнений (7.11)–(7.14) можно получить взаимосвязь полноты фазоразделения η_ϕ с параметрами процесса:

$$\eta_\phi = \frac{\rho_1 v_m}{L_0 (\rho_1 - \rho_p)} \left\{ 2t_{v,m} + t_r \frac{RT_r^2}{E(T_r - T_0)} [1 - \exp(\frac{-E(T_r - T_*)}{RT_r^2})] \right\}, \quad (7.15)$$

где ρ_1 , ρ_p – плотности компонента 1 и расплава; v_m – максимальная скорость капли в расплаве; $t_{v,m}$ – характерное время изменения скорости капли при T_r ; E – энергия активации.

Из выражения (7.15) следует, что наиболее сильным параметром, позволяющим регулировать полноту фазоразделения, является температура горения T_r . К числу других параметров, которые можно варьировать в экспериментах и которые влияют на полноту фазоразделения, относятся: центробежное ускорение, коэффициент теплоотдачи и размеры системы (r и L_0), а также предэкспоненциальный коэффициент вязкости (может быть уменьшен за счет введения флюсов). Из численных оценок следует, что в условиях интенсивного остывания для полного фазоразделения необходим существенный перегрев расплава выше температуры плавления оксида на 300...400 К.

7.5. Закономерности управления процессом, составом и структурой продуктов синтеза

В СВС-металлургии эксперименты проводят в лабораторных реакторах под давлением азота или аргона от 0,1 до 10 МПа и центробежных установках в интервале перегрузок от g до 1000 g .

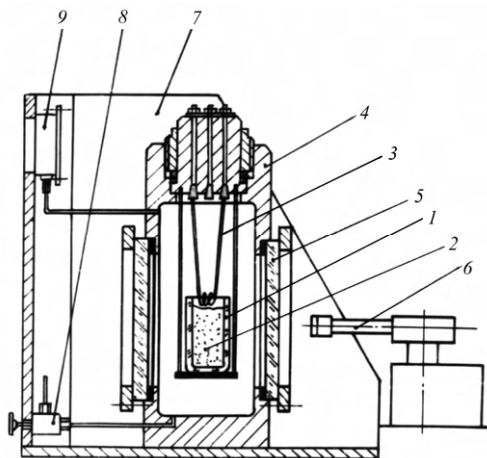


Рис. 7.3. Схема лабораторного СВС-реактора:
1 – реакционная форма; 2 – исходная смесь; 3 – электроспираль;
4 – стальная оболочка реактора; 5 – прозрачные окна;
6 – видеокамера; 7 – защитный экран; 8 – система ввода и вывода
газа; 9 – манометр

Лабораторный реактор с рабочим объемом 3,5 л позволяет изучать закономерности СВС-металлургии под воздействием давления газа (азота или аргона) в интервале давления 0,1...16,0 МПа (рис. 7.3). Реактор оборудован системами: ввода образца в реактор и вывода, ввода газа в рабочий объем и вывода, воспламенения исходного образца. Прозрачные окна позволяют проводить наблюдение и видеосъемку процесса горения.

Лабораторная радиальная центробежная установка, показанная на рис. 7.4, позволяет изучать закономерности СВС-металлургии под воздействием перегрузки. Рабочий объем установки (ротор) приводится во вращение с помощью электродвигателя. В радиальной центрифуге векторы скорости горения и перегрузки коаксиальны, а величина перегрузки может варьироваться от g до 1000 g .

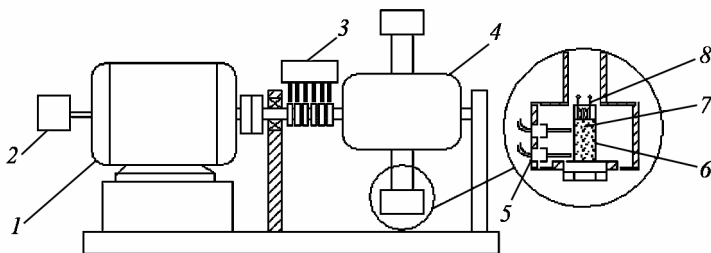


Рис. 7.4. Схема лабораторной СВС-центрифуги:
1 – электромотор; 2 – тахометр; 3 – коллектор; 4 – ротор;
5 – фотодиоды; 6 – реакционная форма; 7 – исходная смесь;
8 – воспламенитель (электроспираль)

7.5.1. Закономерности горения

Горение высокоэкзотермических смесей оксидов металлов с восстановителями и неметаллами при атмосферном давлении сопровождается сильным разбросом расплава и протекает во взрывоподобном режиме. Повышенное давление газа (аргона, азота, воздуха) и перегрузка (центробежное воздействие) подавляют разброс. Горение протекает во фронтальном режиме. Средняя линейная скорость горения составляет от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в секунду. Скорость перемещения фронта горения можно изменять в несколько раз, варьируя давление, перегрузку, дисперсность реагентов и соотношение реагентов в смеси.

С ростом давления и перегрузки скорость горения смесей термитного типа, как правило, возрастает по степенному закону (рис. 7.5 и 7.6). В ряде случаев эти зависимости имеют более сложный характер.

Феноменология горения существенно зависит от дисперсности реагентов. В большинстве экспериментов дисперсность реагентов термитных смесей составляет от одного до нескольких микрометров. Наблюдения и видеосъемка показали, что горение смесей с указанным размером частиц реагентов протекает в устойчивом режиме с практически плоским фронтом, который перемещается по смеси с постоянной скоростью.

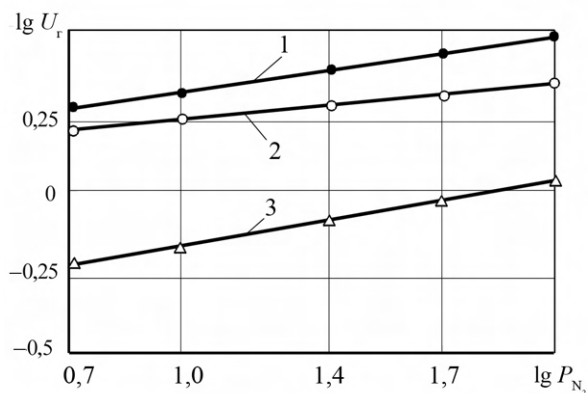


Рис. 7.5. Влияние давления азота в реакторе на скорость горения смесей:
1 – WO_3 -Al-C; 2 – CrO_3 -Al-B; 3 – V_2O_5 -Al- B_2O_3

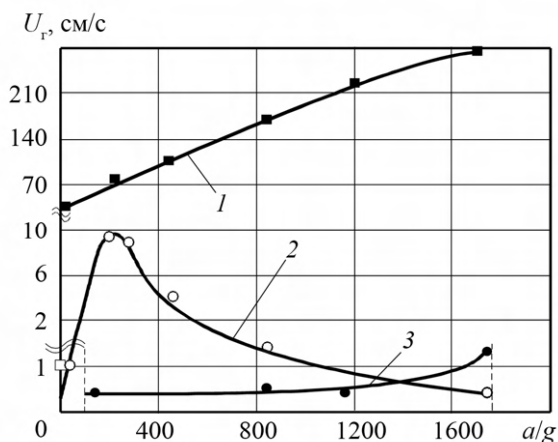


Рис. 7.6. Влияние перегрузки на скорость горения составов:
1 – V_2O_5 -Zr; 2 – FeO - TiO_2 - Cr_2O_3 -Al-C;
3 – FeO - Cr_2O_3 - V_2O_5 - MoO_3 -Al-C

С увеличением дисперсности восстановителя (алюминия) и неметаллов (углерод, бор и кремний) до 0,1...1,0 мм на фронте горения появляются неровности. Форма фронта в процессе перемещения непрерывно изменяется, однако неровности фронта существенно меньше высоты таблетки.

Характер влияния размера частиц восстановителя (алюминия) и неметалла (углерода и бора) на скорость горения противоположный: с ростом размера частиц алюминия скорость горения убывает, а с ростом размера частиц неметалла – возрастает, что можно проследить на экспериментальных зависимостях, представленных на рис. 7.7 и 7.8.

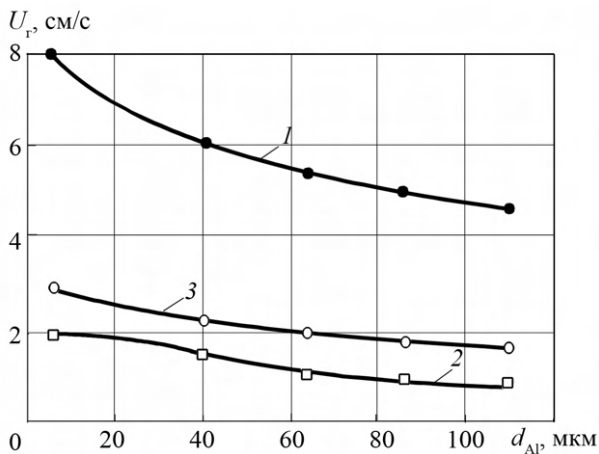


Рис. 7.7. Влияние размера частиц алюминия на скорость горения:
1 – CrO_3-Al ; 2 – $CrO_3-B_2O_3-Al$; 3 – WO_3Al-C

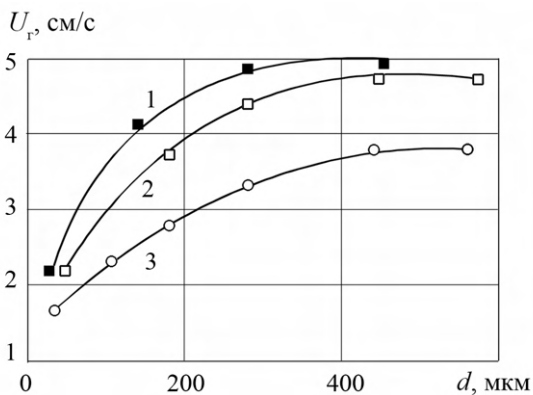
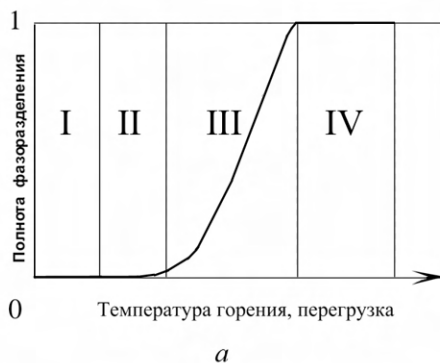


Рис. 7.8. Влияние размера частиц неметалла на скорость горения:
1 – CrO_3-Al-B ; 2 – $WO_3-CoO-Al-C$; 3 – WO_3-Al-C

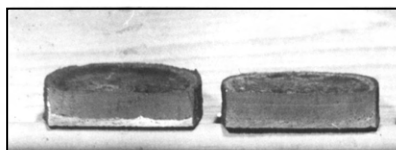
7.5.2. Закономерности фазоразделения

Полнотой выхода металлической фазы (карбидов, боридов, твердых сплавов и т.д.) в слиток можно управлять за счет воздействия на процесс сепарации фаз перегрузкой и охлаждением двухфазного расплава инертными добавками. Это позволяет получать три класса материалов: разделенные, градиентные (частично разделенные) и керметные (перемешанные). Все три перечисленные возможности нашли применение на практике.

На рис. 7.9–7.11 показаны примеры управления полнотой сепарации металлической и оксидной фаз от полного разделения до полного неразделения. Эти подходы универсальны и используются для широкого круга смесей.



1



2

3

б

Рис. 7.9. Полнота фазоразделения (а) и формирование макроструктуры (б):
1 – полное разделение, двухслойная; 2 – частичное разделение, градиентная; 3 – полное неразделение, керметная

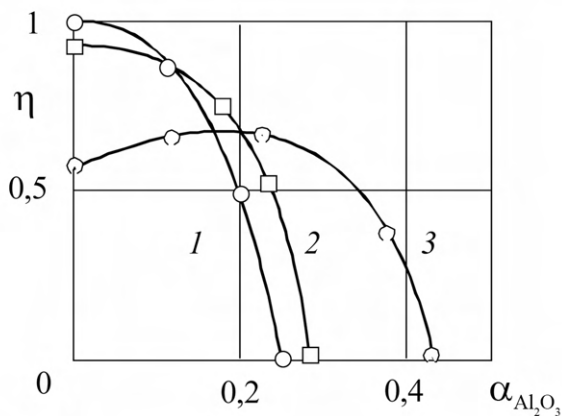


Рис. 7.10. Влияние разбавления α инертной добавкой Al_2O_3 на степень сепарации металлической и оксидной фаз η для смесей:
 1 – $WO_3-CoO-Al-C$; 2 – MoO_3-Al-C ; 3 – CrO_3-Al-C

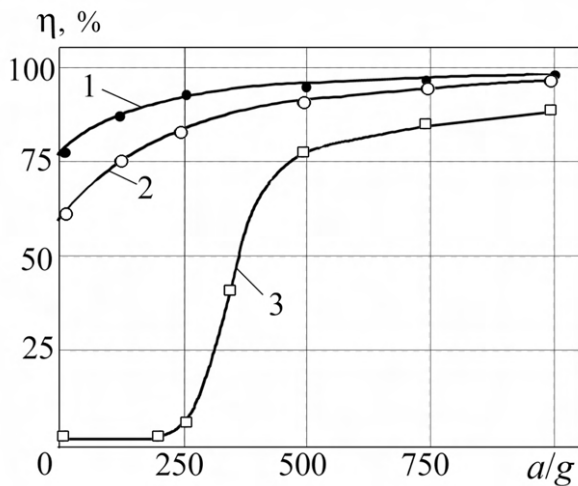


Рис. 7.11. Влияние перегрузки a/g на степень сепарации металлической и оксидной фаз η для смесей:
 1 – $NiO-Al$; 2 – $WO_3-NiO-Al-C$; 3 – WO_3-Al-C

7.5.3. Закономерности формирования химического состава литых продуктов

В общем случае при горении образуются три фазы: высокотемпературный расплав, газообразные продукты и диспергат (рис. 7.12). После кристаллизации расплава для случая полного фазоразделения образуется двухслойный слиток, в котором металлическая и оксидная фазы четко разделены.

Для примера химический состав фаз, формирующийся при горении смеси оксидов хрома, титана и никеля с алюминием и углеродом, представлен на рис. 7.13. Каждая из фаз содержит весь набор исходных элементов, но их массовые доли различны. Металлическая фаза содержит главным образом хром, титан, никель и углерод, а в качестве основной примеси – Al. Оксидный слой и диспергат имеют схожий состав и включают в себя в основном Al_2O_3 . Хроматографический анализ показал, что газовая фаза продуктов горения в атмосфере аргона содержит после охлаждения CO. Субоксид, образующиеся при горении, конденсируются (с последующим разложением) на холодной стенке реактора.

Оптимизация состава исходной смеси и дисперсности реагентов позволяет получить расчетное содержание неметалла (например, углерода) и снизить до 0,1...0,5 % содержание примесного алюминия в металлическом слитке. Следует отметить, что величина перегрузки

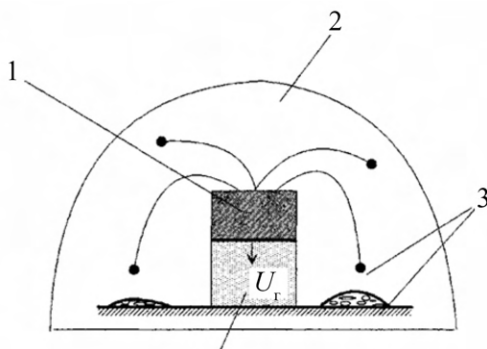


Рис. 7.12. Формирование продуктов при горении смесей термитного типа:
1 – жидкофазные продукты горения; 2 – газы (CO , CO_2 , пары, субоксиды); 3 – диспергат

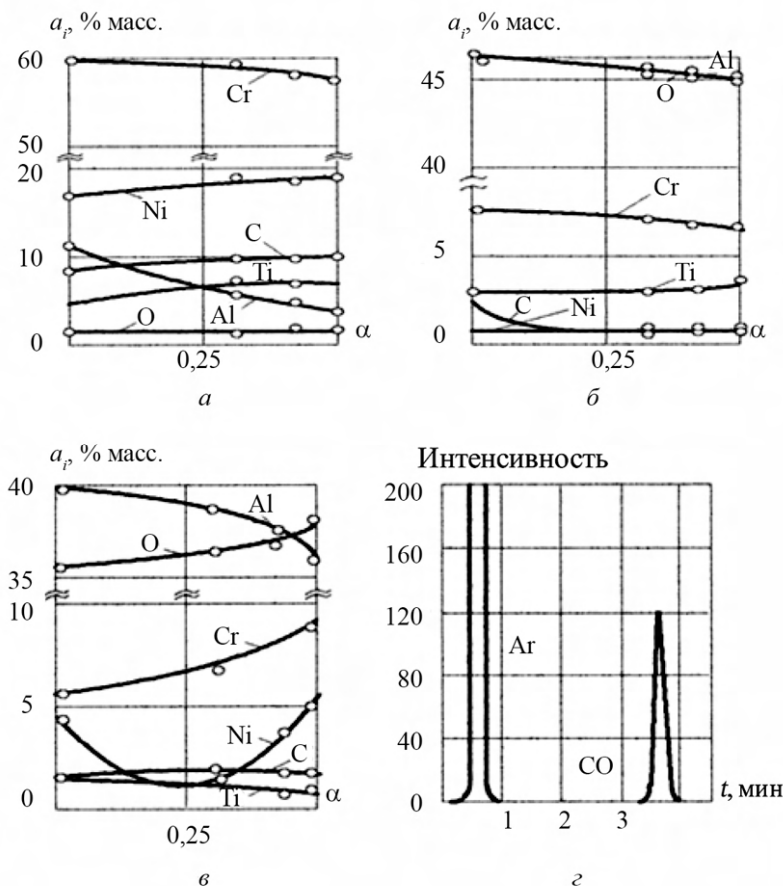


Рис. 7.13. Химический состав конечных продуктов горения смеси CrO_3 – TiO_2 – NiO – Al – C – Cr_2O_3 :

a – металлический слой; *б* – оксидный слой; *в* – диспергат; *г* – газовая фаза

при центробежном СВС-литье может оказывать противоположное влияние на содержание неметалла (углерода) в слитке. Характер такого влияния определяется дисперсностью частиц неметалла (рис. 7.14.). В зависимости от дисперсности исходных частиц углерода его содержание в композиционном материале слитка с ростом перегрузки a/g может увеличиваться, как в случае графита, а может и уменьшаться, как в случае сажи.

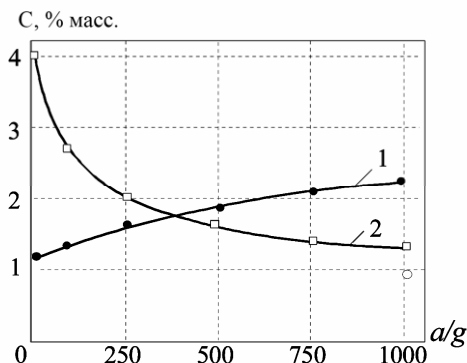


Рис. 7.14. Влияние перегрузки a/g на содержание углерода в слитке W-C-Ni:
1 – графит; 2 – сажа

7.5.4. Формирование фазового состава, макро- и микроструктуры литых продуктов

Одним из главных факторов, определяющих макроструктуру литого материала, полученного из термитной смеси, является степень гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз. Выше было показано, что, регулируя степень гравитационной сепарации, можно получать три типа макроструктуры: 1) двухслойная структура с четким разделением металлического и оксидного слоев; 2) керметная структура, в которой металлическая фаза распределена в виде частиц в оксидной матрице; 3) градиентная структура, в которой часть металлической фазы выделилась в слой, а часть распределена в оксидной матрице.

Микроструктура каждого из трех материалов определяется химическим составом продуктов горения и условиями кристаллизации.

Наиболее сложную микроструктуру имеют многокомпонентные композиционные материалы. Например, из расплава Ti-Cr-C-Ni-Al формируется матрица Ni-Al, в которой распределены крупные пластины карбида хрома и мелкие зерна карбида титана TiC (рис. 7.15).

При введении в систему молибдена он растворяется преимущественно в зернах карбида титана, которые принимают сферическую форму (рис. 7.16, а). Под влиянием перегрузки происходит сильное измельчение (модифицирование) зерен как карбида хрома, так и карбида титана

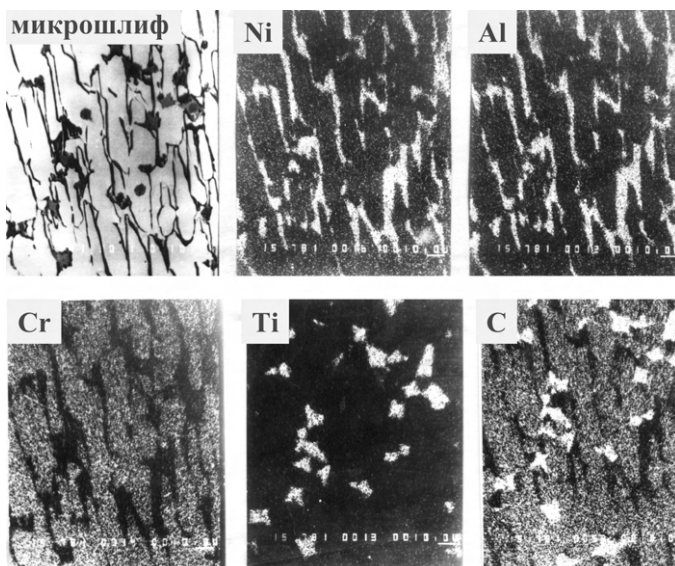


Рис. 7.15. Микроструктура ($\times 300$) и состав композиционного материала Ti-Cr-Ni-Al-C

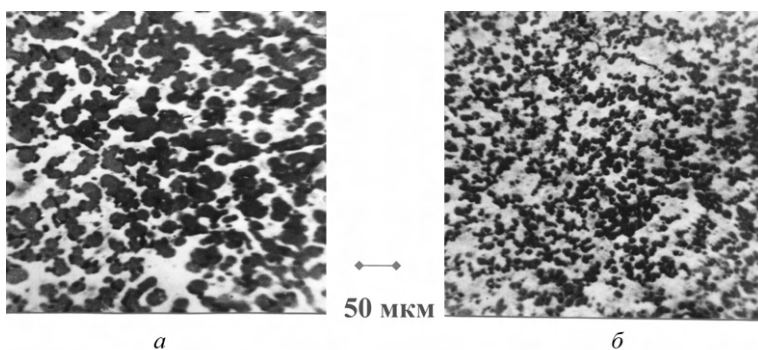


Рис. 7.16. Влияние перегрузки на микроструктуру композиционного материала Cr-Ti-C-Ni-Mo:
а – г; б – 1000g

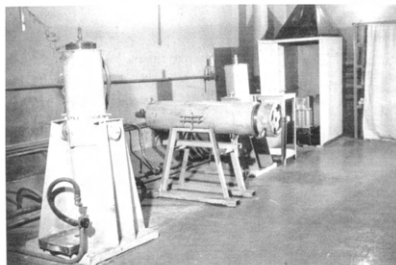
(рис. 7.16, б). Аналогичное влияние перегрузки обнаружено при исследовании многих литых тугоплавких соединений и композиционных материалов на их основе.

7.6. Технологии и оборудование СВС-металлургии

В процессе горения смесей оксида металла с восстановителем и неметаллом происходит химическое превращение исходной смеси, формируется двухфазный высокотемпературный расплав продуктов горения, состоящий из металлической (карбидной, боридной или силицидной) фазы и оксида металла-восстановителя. Используя жидкофазное состояние продуктов синтеза, можно решать три класса прикладных задач и получать:

- 1) литые тугоплавкие соединения и композиционные материалы;
- 2) литые защитные покрытия;
- 3) литые изделия.

Для решения прикладных и практических задач спроектирован и изготовлен ряд технологических установок, позволяющих получать крупные слитки и изделия массой до 10 кг, а также наплавлять защитные покрытия (рис. 7.17). Технологические установки делятся на стационарные (реакторы) и центрифуги. В реакторах синтез проводят при избыточном давлении газа (аргона, азота, воздуха) от 0,1 до 16 МПа. В центробежных установках процесс осуществляют под воздействием перегрузки от g до 1000 g .



a



б

Рис. 7.17. СВС-реакторы для синтеза литых материалов и покрытий под давлением газа в реакторе 0,1...16 МПа (*a*) и готовая продукция (*б*)

7.6.1. СВС-металлургия в реакторах под давлением газа

Технологическая схема подготовки, проведения синтеза и выпуск продукции одинакова и включает: сушку, дозирование и смешение компонентов, засыпку в форму, синтез в реакторе, разборку формы и извлечения литого материала или изделия. При необходимости проводят механическую обработку слитков и изделий.

Получение крупных слитков тугоплавких материалов. Эксперименты на лабораторных реакторах с малой массой загрузки исходной смеси (от 20 до 150 г) показали существенное влияние давления газа, состава смеси, дисперсности реагентов на характеристики процесса горения и химический состав продуктов синтеза.

При синтезе крупных слитков и при переходе на массы от 1 до 10 кг в опытно-промышленных реакторах (см. рис. 7.17, а) было выявлено сильное влияние масштабного фактора на параметры процесса и состав продуктов синтеза. Так, при синтезе слитков карбида хрома в реакторе СВС-20 при начальном давлении аргона 4 МПа с ростом массы смеси от 1 до 5 кг максимальное давление в процессе горения достигало значений 70...120 МПа. Рост давления в реакторе в основном определяется разогревом газа высокотемпературными продуктами горения:

$$p_k = p_0(T_k/T_0),$$

где p_0 , T_0 и p_k , T_k начальные и конечные давление и температура газа в реакторе.

С увеличением массы смеси в реакторе T_k возрастает и может превысить допустимое значение. Для смесей, при горении которых образуется значительное количество газообразных продуктов, добавляется еще одна причина роста давления. Поэтому для каждой смеси и для каждого типа реактора необходимо определять максимально допустимую массу.

Масштабный фактор также оказывает заметное влияние на фазоразделение и содержание углерода в слитке карбида хрома (рис. 7.18). Изменение химического состава крупных слитков требует корректирования состава исходной смеси.

Анализ влияния массы смеси на содержание углерода в слитке привел к следующим представлениям. Химическое взаимодействие компонентов смеси может протекать во фронте горения (стадия I), затем продолжаться за фронтом горения (в процессе фазоразделения,

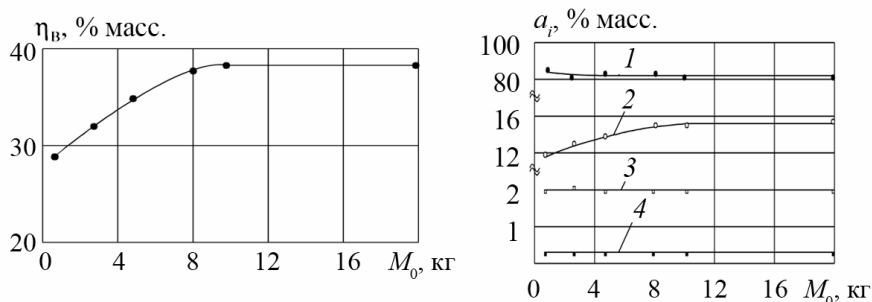


Рис. 7.18. Влияние массы исходной смеси M_0 на выход литого карбида хрома η и его химический состав a_i :
1 – Cr; 2 – C; 3 – Al; 4 – O

стадия 2) и завершаться на стадии охлаждения металлического и оксидного слоев (после завершения фазоразделения, стадия 3).

Очевидно, что взаимодействием восстановленного хрома с углеродом на стадии 3 можно пренебречь, поскольку после перехода капель в слиток их контакт с оксидным расплавом, в котором растворен углерод, практически завершается.

Время пребывания капли восстановленного хрома в волне горения (стадия 1), $t_1 \sim a_T/U_T$, где a_T – температуропроводность, а U_T – линейная скорость горения, не зависит (или слабо зависит) от массы смеси (диаметра и высоты реакционного объема).

Наиболее сильно влияние роста массы смеси проявляется на стадии 2. Следует отметить, что массу смеси в реакторе изменяют за счет высоты реакционного объема (высоты формы для сжигания), при этом линейно возрастает высота столба расплава продуктов горения L_0 , а также время контакта t_2 капель хрома с углеродсодержащей средой (раствор углерода в оксиде алюминия): $t_2 \sim L_0/v_m$, где v_m – скорость движения капель металла в расплаве оксида алюминия. Увеличение t_2 приводит к росту содержания углерода в каплях, из которых формируется слиток карбида хрома.

СВС-наплавка защитных покрытий. Экспериментальные исследования показали, что при сжигании высокотемпературных смесей оксидов с алюминием и неметаллами под давлением газа на поверхности стального образца (рис. 7.19, а) формируется литое покрытие, равномерно распределенное и прочно сцепленное с металлической основой (рис. 7.19, б). На равномерность растекания расплава

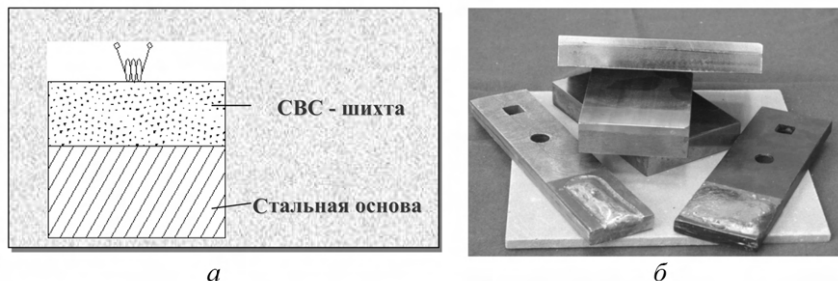


Рис. 7.19. Схема СВС-наплавки под давлением газа твердых сплавов на стальные основы (а) и наплавленные образцы (б)

целевого продукта на поверхности основы влияют масса исходной смеси, температура ее горения, давление газа и т.д. Минимальная толщина СВС-покрытий составляет 2...3 мм, максимальная толщина зависит от соотношения масс основы и слоя шихты и ограничена расплавлением образца.

Методом СВС-наплавки получен широкий круг покрытий из твердых сплавов на основе карбидов и боридов металлов, интерметаллидов, коррозионно-стойкой стали и др. На одном из примеров (рис. 7.20) показана микроструктура наплавленного покрытия из двойного титанохромого карбида с никелевой матрицей. Металлографический анализ наплавленного образца выявил три зоны: собственно покрытие, переходная зона, металлическая основа. Покрытие содержит карбидные зерна, распределенные в матрице на основе Ni.

Зерна карбидных фаз имеют высокую микротвердость (12...25 ГПа). Рентгенофазовый и локальный рентгеноспектральный анализ покрытий позволил установить следующий состав структурных составляющих:

- зерна карбидных фаз – TiC , Cr_3C_2 , $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$;
- матрица – раствор Fe, Cr, Ti в Ni.

Очевидно, что железо попадает в покрытие в результате плавления поверхности основы, контактирующей с высокотемпературным расплавом, и конвективного перемешивания с продуктами синтеза. Содержание железа составляет от 10 до 30 %. Элементы, входящие в состав литого покрытия-наплавки, как правило, равномерно распределены по его высоте (рис. 7.21).

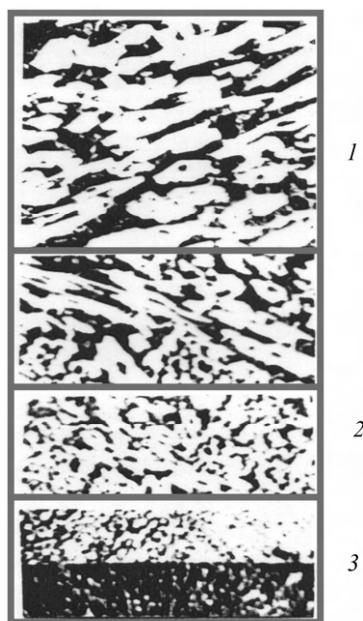


Рис. 7.20. Микроструктура ($\times 300$) наплавленного образца:
1 – покрытие из Ti–Cr–C–Ni; 2 – переходная зона; 3 – стальной образец

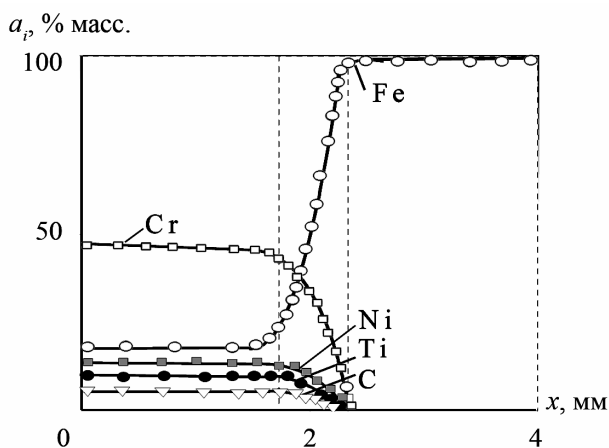


Рис. 7.21. Интегральное распределение элементов по высоте покрытия

Центробежная сила оказывает мощное воздействие на все стадии наплавки: фазоразделение, растекание по поверхности, формирование химического, фазового составов и микроструктуры литых покрытий. Следует отметить, что под воздействием перегрузки были получены тонкие покрытия (до 1 мм), равномерно распределенные по основе. Кроме того, с ростом перегрузок содержание Fe в литом покрытии уменьшается от ≈ 30 до ≈ 1 % масс. Вследствие этого в составе карбидных фаз содержание Fe уменьшается практически до нуля, а их микротвердость возрастает.

Анализ экспериментальных данных привел к следующим представлениям о механизме СВС-наплавки. После завершения горения и формирования на поверхности металлической основы двухфазного расплава осуществляются три взаимосогласованных процесса:

1) движение металлических капель в оксид среде под действием архимедовой силы (фазоразделение) и переход капель из расплава на поверхность основы;

2) растекание металлических капель по поверхности основы и формирование однородного по толщине слоя;

3) теплообмен «горячего» двухфазного расплава с «холодной» металлической основой, в процессе которого расплав остывает, а основа разогревается.

Движение металлических капель в расплаве прекращается при температуре кристаллизации оксидной фазы или при достижении полного фазоразделения, а теплообмен – при установлении теплового равновесия.

На поверхности раздела металлический расплав–основа максимальная температура может как превышать температуру плавления металлической основы, так и быть меньше нее. Для первого случая за время «жизни» расплава металла–продукта толщина расплавленного слоя основы может достигать ≈ 1 мм, а в процессе кристаллизации формируется «сварной шов», прочно соединяющий покрытие с основой.

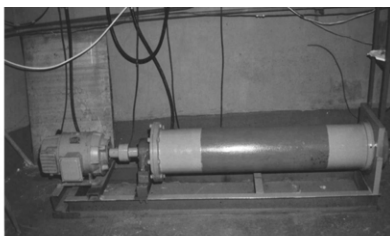
7.6.2. Центробежная СВС-металлургия

СВС-металлургия в центробежных установках радиальной (рис. 7.22, а) и осевой (рис. 7.22, б) конструкции позволяет решать широкий спектр прикладных задач. К числу таких задач относят:

– получение тугоплавких соединений и композиционных материалов из смесей термитного типа, имеющих низкий тепловой эффект, а также в случае, когда плотности металлической и оксидной фаз близки;



а



б

Рис. 7.22. Радиальная (а) и осевая (б) центробежные СВС-установки

- фильтрационная СВС-пропитка расплавами металлов высокопористых продуктов горения элементных смесей;
- получение изделий цилиндрической и трубчатой формы, нанесение защитных покрытий на внутреннюю поверхность труб и т.д.

Получение крупных слитков в центрифугах. Для синтеза литых интерметаллидов и многокомпонентных сплавов методами СВС-металлургии могут быть использованы оксиды металлов с алюминием при условии, что температура горения смеси превышает температуру плавления конечных продуктов, металлического сплава и оксида алюминия, а их плотности заметно различаются.

Существует группа интерметаллидов, которая этим условиям не удовлетворяет (TiAl , NiAl_3 , CoAl_3 и др.), поскольку термитные смеси для их получения недостаточно экзотермичны, а плотности конечных продуктов близки. Ниже рассмотрены подходы, реализуемые в центрифугах, позволяющие получать «легкие» интерметаллиды.

Для получения литых алюминидов титана методами СВС-металлургии используют комбинированные смеси, содержащие слабоэкзотермические смеси Ti-Al или $\text{TiO}_2\text{-Al}$ и высокоэнергетическую добавку $\text{CaO}_2\text{-Al}$. Согласно термодинамическому расчету (например, с помощью программы THERMO), температура горения смеси $3\text{CaO}_2 + \text{Al}$ составляет 3700 К. Введение 40 % $\text{CaO}_2\text{-Al}$ в элементные смеси $\text{Ti} + \text{Al}$ позволяет повысить температуру горения до 2200...2300 К и получать продукты горения Ti_xAl_y и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в жидкофазном состоянии (рис. 7.23). Следует отметить небольшую разность плотностей ρ металлической и оксидной фаз продуктов горения при высоком содержании Al в Ti_xAl_y (рис. 7.24).

Эксперименты по синтезу литых интерметаллидов осуществляют в радиальной центробежной установке под воздействием перегрузки

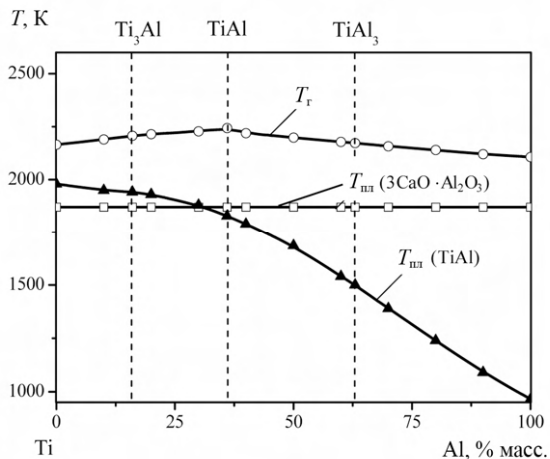


Рис. 7.23. Влияние соотношения Ti и Al в исходной смеси на расчетную температуру горения T_r и температуру плавления $T_{пл}$ интерметаллидов в системе Ti–Al и оксидной фазы $3CaO \cdot Al_2O_3$

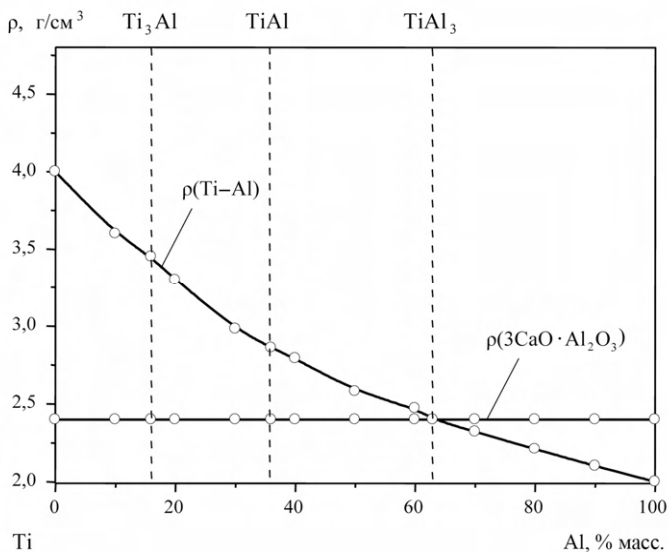


Рис. 7.24. Влияние соотношения Ti и Al в исходной смеси на плотность алюминидов титана Ti–Al и оксидной фазы $3CaO \cdot Al_2O_3$

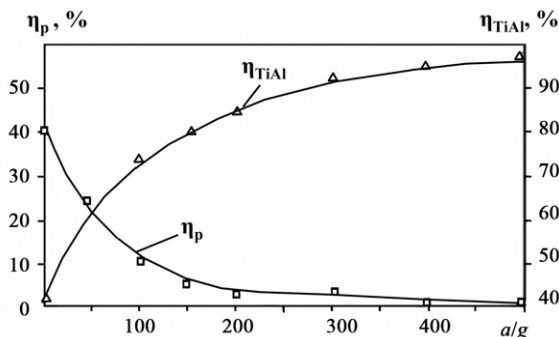


Рис. 7.25. Влияние перегрузки a/g на разброс смеси η_p и выход TiAl η_{TiAl} в слиток (исходная смесь: 60 % Ti–Al + 40 % 3CaO₂–Al; масса 30 г)

вплоть до 500g в целях увеличения различия в плотностях. В экспериментах варьируют состав смеси, дисперсность реагентов, величину перегрузки (от 50g до 1000g) и определяют потерю массы при горении (в результате диспергирования) и массу металлического слоя (рис. 7.25). При перегрузке более 250g литые продукты легко разделяются на два слоя – металлический и оксидный (рис. 7.26). Варьирование содержания алюминия в исходной смеси дает возможность управлять химическим составом металлической фазы и получать все известные для системы Ti–Al фазы: Ti₃Al, TiAl, TiAl₃ (рис. 7.27).

Результаты химического и фазового анализа подтверждают данные термодинамических расчетов об инертности продуктов горения (CaO–Al₂O₃) по отношению к металлическому расплаву. Алуминиды не содержат кальций даже при большой массе энергетической добавки. Весь кальций переходит в шлаковую фазу, которая состоит в основном из твердого раствора Al₂O₃ и CaO с примесью Ca₃Al₂O₆ и Ca₁₂Al₁₄O₃₃.

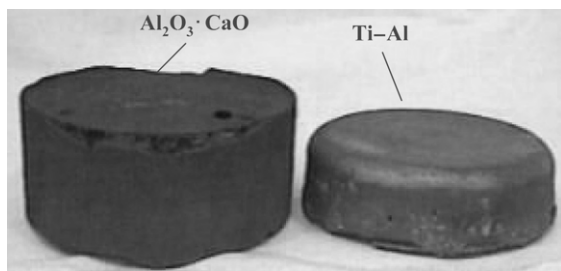


Рис. 7.26. Вид литых продуктов, полученных при $a/g > 250g$

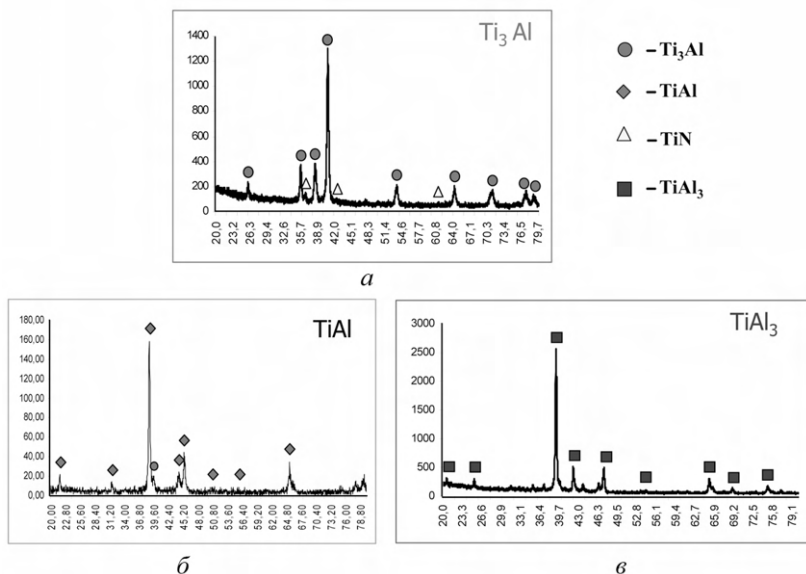


Рис. 7.27. Дифрактограммы металлической фазы продуктов синтеза из смесей $40\% \text{ xTi} - \text{yAl} + 60\% \text{ 3CaO}_2 - 2\text{Al}$:
 $a - x = 3, y = 1$; $б - x = y = 1$; $в - x = 1, y = 3$

Оксид кальция, образующийся в составе продуктов горения, приводит к снижению вязкости оксидной (шлаковой) фазы и, как следствие, к практически полному выходу целевых продуктов в металлический слиток. Разработанный подход был использован для синтеза ряда соединений с малым тепловым эффектом образования.

Фильтрационная СВС-пропитка. Горение смесей термитного типа под действием перегрузки сопровождается фильтрацией расплава продуктов горения в поры исходного вещества. Это явление было использовано для получения композиционных материалов. Для этого в одном эксперименте совмещают процессы горения элементных и термитных систем таким образом, чтобы произошла принудительная (под действием центробежных сил) фильтрационная пропитка пористого каркаса продукта элементного синтеза расплавом целевого продукта металлотермического синтеза.

Для этого используют двухслойные гибридные смеси: верхний слой состоит из термитной смеси, а нижний – из элементной смеси. Фильтрационную СВС-пропитку проводят на радиальной центробежной установке в интервале перегрузок (1...1000)g. Схема проведения

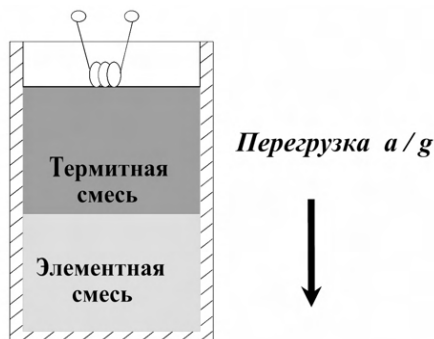


Рис. 7.28. Схема CBC-пропитки

экспериментов представлена на рис. 7.28. Смеси помещают в тугоплавкие (кварцевые или графитовые) формы и уплотняют. Двухслойную смесь воспламеняют с верхнего торца. Принудительную фильтрацию жидкофазных продуктов горения смесей NiO-Ni-Al и $\text{Cu}_2\text{O-Cu-Al}$ в поровое пространство таблеток Ti-C и Ti-B-Cr осуществляют с помощью перегрузки. В этом случае горение нижнего слоя элементной смеси сопровождается фильтрацией расплава продуктов горения термитной смеси. Варьирование величины перегрузки в экспериментах позволяет изменять значение гидростатического давления и тем самым влиять на скорость фильтрации, глубину пропитанного слоя и процессы последующего деформационного уплотнения.

Исследования в центробежной установке показали, что глубина проникновения металлического расплава в слой элементной смеси или продукты определяется величиной перегрузки a/g (рис. 7.29). Так, глубина проникновения расплава Cu в слой продуктов горения Cr-TiB_2 элементной смеси Cr-Ti-2B с ростом перегрузки от g до $1000g$ увеличивается от 0,2 до 4 см.

При исследовании сгоревших образцов был выявлен общий для всех экспериментов результат: фильтрация расплава из слоя продуктов горения термитной смеси в слой безгазовой смеси (или твердофазные продукты его горения) происходит селективно. В поры элементной таблетки фильтруется только металлический расплав, а оксидный расплав отсекается на поверхности раздела. Такое поведение может быть обусловлено как высокой вязкостью оксидного расплава, так и недостаточной смачиваемостью этим расплавом материала скелетной пористой структуры.

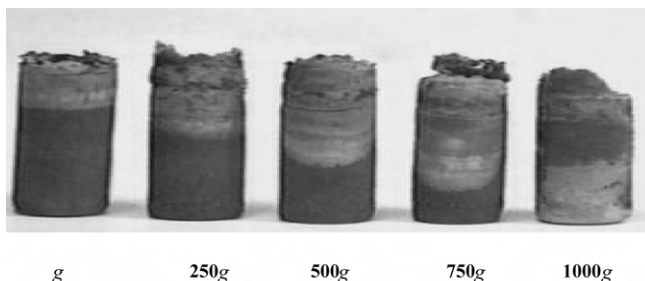


Рис. 7.29. Влияние перегрузки на глубину пропитки при использовании элементной смеси Ti–Cr–B и термитной смеси Cu_2O –Cu–Al

Принудительная фильтрация металлического расплава оказывает сильное влияние на пределы и скорость горения элементного слоя. Так, инфильтрация расплава Cu–Al (металлической фазы продуктов горения смеси Cu_2O –Cu–Al) позволяет осуществить горение низкоэкзотермических безгазовых систем Ti–Cr–B с высоким содержанием Cr (в том числе Cr–B), неспособных к горению в обычных условиях, без предварительного подогрева шихтового брикета. При увеличении скорости инфильтрации под действием центробежной силы скорость горения элементных систем Ti–C, Ti–B, Ti–Cr–B может возрасти в 2–3 раза.

Процесс инфильтрации существенно влияет на фазовый состав и формирование макро- и микроструктуры продуктов горения. Визуальный и металлографический анализ образцов после горения выявил различающиеся по макро- и микроструктуре зоны.

В случае неполной пропитки образцов можно выделить четыре последовательно (сверху вниз) располагающиеся зоны:

- 1) литой оксидный слой (оксид алюминия с отдельными включениями металлических частиц);
- 2) пропитанный металлом слой элементной смеси (композиционный материал, например TiB_2 –Cu(Al), TiC–Ni(Al) и т.д.;
- 3) переходная зона между пропитанной и непропитанной зонами;
- 4) непропитанная зона (высокопористая среда из TiB_2 , TiC и др.).

Для примера на рис. 7.30 приведена макроструктура продуктов горения вблизи границы раздела пропитанного и непропитанного слоев при использовании исходной смеси (Ti–B–Cr)/(Cu_2O –Cu–Al). На шлифах (рис. 7.31) заметно различие микроструктуры образцов,

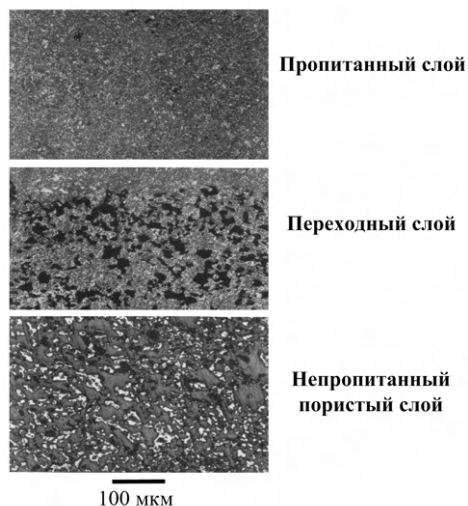


Рис. 7.30. Микроструктура образца после частичной СВС-пропитки при использовании исходной двухслойной смеси $(\text{Ti-B-Cr})/(\text{Cu}_2\text{O-Cu-Al})$

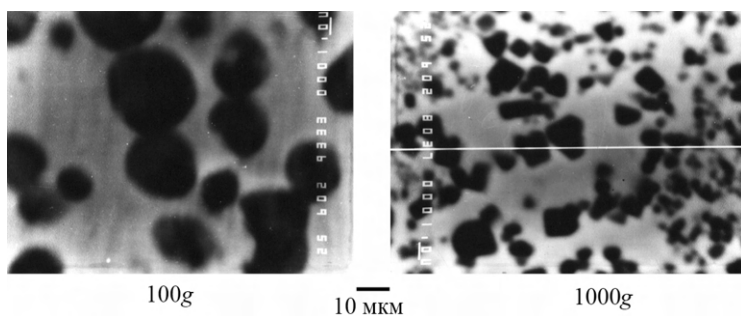


Рис. 7.31. Влияние перегрузки на микроструктуру композиционного материала $\text{TiC/Ni}_3\text{Al}$ после СВС-пропитки

сформировавшихся при низкой и высокой степени гравитации (уровне перегрузки). В образцах, полученных при средних значениях перегрузки, равных (300...500)g, формируется скелетная структура, в которой частицы карбидов (боридов) контактируют между собой. При высоких значениях гравитации (до 1000g) формируется компо-

зиционная структура: в матрице из интерметаллидов распределены карбидные (TiC) или боридные (TiB_2 , TiB_2-CrB_2) зерна.

Следовательно, в зависимости от соотношения скорости горения (скорости формирования прочного каркаса из Ti-C, Ti-B или Ti-Cr-B) и скорости фильтрации (величины центробежного ускорения) может реализоваться один из двух режимов формирования конечной структуры:

1) режим фильтрационной пропитки, при котором химическое превращение и формирование пористой структуры продуктов горения безгазовой таблетки предшествуют фильтрационному заполнению металлическим расплавом порового пространства; в этом режиме сохраняется прочная скелетная структура из Ti-C, Ti-B или Ti-Cr-B;

2) деформационный режим (быстрая фильтрация), при котором химическое превращение в безгазовой таблетке совмещено с деформацией реагирующей среды под действием фильтрации металлического расплава, что приводит к формированию композиционной структуры.

Получение трубчатых изделий и покрытий в трубах. Многочисленные технологические эксперименты на осевой центробежной установке (рис. 7.32) показали, что в поле центробежных сил можно получать литые трубы из высокотемпературных СВС-расплавов, а также формировать защитные покрытия внутри стальных труб.

Процесс СВС осуществляют в графитовых цилиндрических формах или стальных трубах в режиме установившегося вращения.

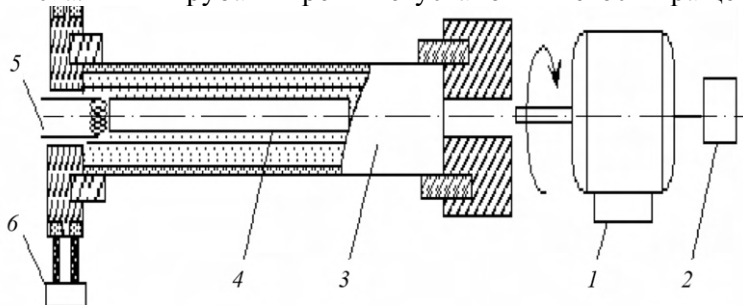


Рис. 7.32. Схема осевой центробежной СВС-установки:

1 – электромотор; 2 – тахометр; 3 – ротор; 4 – СВС-продукт (труба);
5 – поджигающая спираль; 6 – коллектор

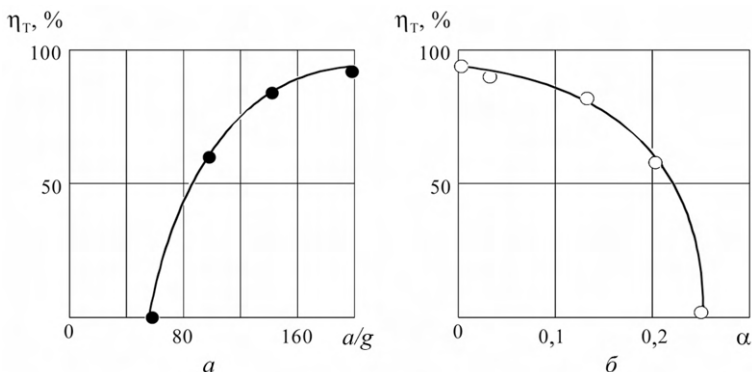


Рис. 7.33. Влияние перегрузки a/g (а) и разбавления исходной смеси корундом α (б) на формирование керметных, градиентных и двухслойных труб диаметром 40 мм (исходная смесь – FeO–Al–Ti–C, продукты горения – Al_2O_3 /TiC–Fe)

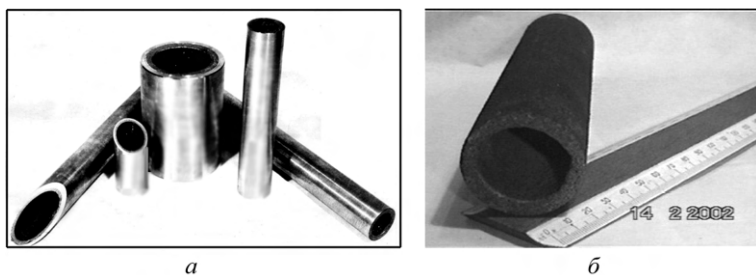


Рис. 7.34. Литые двухслойные (а) и керметные (б) трубы, полученные на центробежной СВС-установке

В зависимости от величины перегрузки и состава смеси степень разделения оксидной и металлической фаз можно изменять (рис. 7.33) и получать керметные, градиентные и двухслойные трубы (рис. 7.34) при $\eta_T = (\Delta/\Delta_0) \cdot 100\%$, где Δ и Δ_0 – экспериментальная и расчетная толщина металлического слоя. При $\eta_T \approx 0$ формируется керметная труба, при $\eta_T \approx 0,5$ – градиентная, при $\eta_T \approx 1,0$ – двухслойная труба.

На примере получения труб диаметром 40 мм показано (см. рис. 7.33), что при перегрузке до 60g жидкофазные продукты горения Al_2O_3 и TiC–Fe смеси FeO–Al–Ti–C под действием центробежной силы в цилиндрической графитовой оболочке формируются в виде

беспористой керметной трубы (рис. 7.34, б). При меньшей перегрузке труба имеет несовершенную форму и много дефектов, поскольку при малой перегрузке труба не успевает сформироваться к моменту кристаллизации в условиях интенсивного охлаждения расплава.

В интервале от 60g до 200g происходит частичное разделение металлической и оксидной фаз и формируется градиентная структура трубы. При перегрузке >200g металлический и оксидный слои четко разделены. Аналогичные результаты могут быть получены при разбавлении (снижении температуры расплава продуктов горения) инертной добавкой – корундом (см. рис. 7.33, б).

В Японии (О. Одавара с коллегами) были получены двухслойные трубы из смесей термитного типа методами СВС-металлургии. Создана опытная технология получения двухслойных труб диаметром 0,3 м и длиной 5 м. Развитием этих исследований является создание в Китае (Sheng Yin и Shu Ge Chang с коллегами) промышленной центробежной СВС-технологии труб и покрытий на стальных трубах.

7.7. Продукция СВС-металлургии и ее применение

7.7.1. Литые материалы и их использование

После синтеза и фазоразделения металлический и оксидный продукты имеют вид литых слоев с четкой границей между ними и легко разделяются. Прочные сплавы и композиционные материалы могут быть использованы для изготовления изделий методами механической обработки. Хрупкие карбиды, бориды, силициды, оксиды измельчают на дезинтеграторах и классифицируют. Измельченные материалы являются сырьем при решении различных задач порошковой металлургии. В настоящее время разработаны опытные технологии и технологические регламенты на широкий круг литых материалов и порошков из них.

Применение в авиационном двигателестроении. Для повышения ресурса и обеспечения конкурентоспособности отечественных газотурбинных двигателей (ГТД) необходимо создание новых жаростойких сплавов, а также технологий изготовления деталей двигателей из них.

Наиболее сильное разрушающее воздействие в ГТД испытывают лопатки турбины, которые имеют сложную внешнюю форму и геометрию внутренней полости (рис. 7.35). Полые лопатки турбин

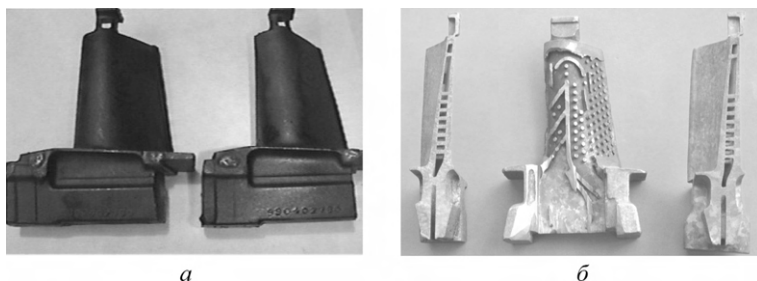


Рис. 7.35. Литые полые лопатки ГТД из промышленных суперсплавов на никелевой основе:

а – общий вид; *б* – внутренняя полость сложной формы

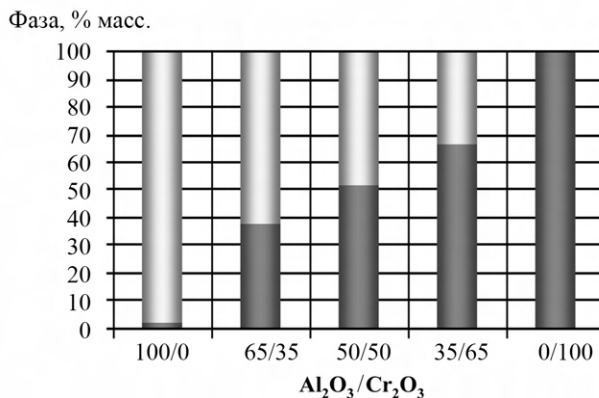


Рис. 7.36. Фазовый состав оксидных растворов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ (исходная смесь – $\text{CrO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, $p_0 = 4$ МПа)

изготавливают методами литья в корундовых формах. Жаропрочные сплавы вступают в химическое взаимодействие со стенками форм, что приводит к образованию дефектного слоя (брака). Для формирования полости используют формообразующие стержни, удаление которых после заливки представляет сложную задачу. Для создания новых суперсплавов и технологий их получения, а также синтеза новых литейных сплавов успешно используются продукты СВС-металлургии.

В совместных исследованиях ИСМАН и ФГУП ММПП «Салют» было показано, что СВС-металлургия позволяет синтезировать литые твердые растворы на основе корунда с различным содержанием оксида хрома в них (рис. 7.36). Аналогичные результаты были получены

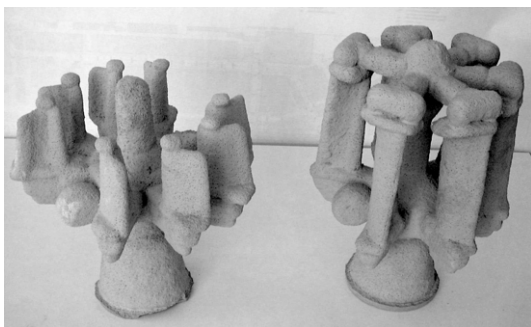


Рис. 7.37. Литейные формы для изготовления лопаток ГТД из твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ (поликристаллического рубина), полученного методами СВС-металлургии

при синтезе литых твердых растворов на основе кварца с различным содержанием оксида хрома. Испытания показали, что оба материала имеют высокую стойкость к высокотемпературным металлическим расплавам на основе никеля и могут быть использованы для изготовления литейных форм и формообразующих стержней при производстве лопаток газотурбинных двигателей. Детальные исследования выявили, что $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ является перспективным материалом для изготовления литейных форм (рис. 7.37), позволяющим значительно улучшить качество лопаток ГТД из сплава ЖС6У, повысив чистоту поверхности с 5–6 до 6–7 класса, уменьшив размер зерен в стенке лопатки в 4–6 раз и увеличив прочность материала отливки на 20 %.

Материал $\text{SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ является перспективным для изготовления литейных стержней, формирующих полости в лопатках ГТД (рис. 7.38). Этот материал имеет уникальную аморфную структуру (рис. 7.39), хорошо спекается и имеет следующие преимущества перед промышленно используемым корундом: более высокая прочность (на 10 %), меньший КТР (в 10 раз), более легко химически вытравливается из лопатки щелочью.

В настоящее время жаростойкие материалы используют в авиационном и морском двигателестроении, производстве электроэнергии, магистральном транспорте нефти и газа (газотурбинные установки). Проводятся работы по созданию газотурбинных установок для железнодорожного транспорта и т.д. Эффективность и долговечность таких агрегатов во многом зависит от качества используемых жаростойких материалов, их физико-химических характеристик. Для разработки новых многокомпонентных сплавов на основе алюминидов

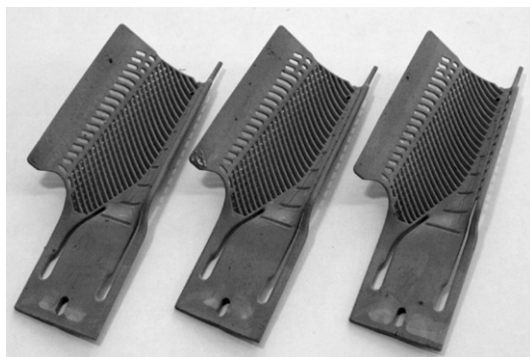


Рис. 7.38. Формообразующие стержни из твердого раствора $\text{SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ (ПЛАМТИКАСТ), полученного по технологии СВС-металлургии, для изготовления лопаток ГТД

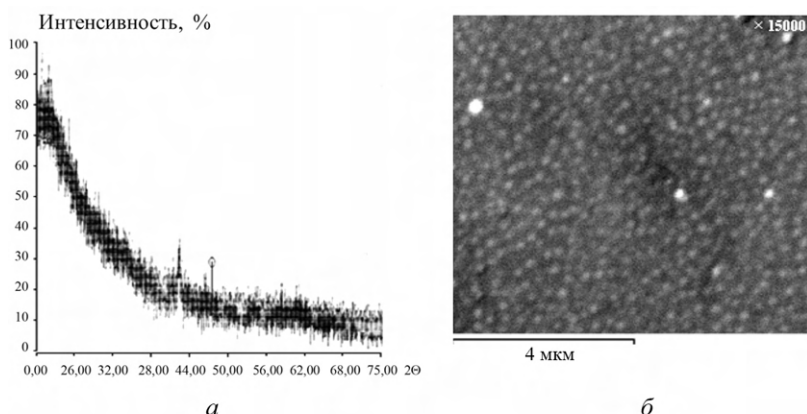


Рис. 7.39. Рентгенограмма (а) и микроструктура (б) литого твердого раствора $\text{SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$

кобальта и никеля с легирующими добавками (Cr, Nb, W, Mo, Ti, C, Si и др.) была применена центробежная СВС-технология (рис. 7.40). В качестве исходной шихты использовали смеси оксидов с неметаллами и алюминием. Оптимизация состава исходных смесей и уровня перегрузки позволила получить сплавы, близкие по химическому составу к промышленным жаростойким авиационным сплавам. В табл. 7.1 и на рис. 7.41 приведены данные для сплава на кобальтовой основе.



Рис. 7.40. Опытная центробежная СВС-установка (а) для изготовления литых жаропрочных сплавов (б). Масса исходной смеси – 1...10 кг, масса слитка – 0,5...6,0 кг

Таблица 7.1

Содержание компонентов в сплаве на кобальтовой основе, %

Компонент сплава	Промышленный сплав	СВС-сплав
Cr	19,0...20,0	19,4...20,0
Nb	15,0...16,0	15,0...15,4
Mo	1,8...2,2	2,0...2,2
Al	0,8...1,2	0,8...1,0
W	2,7...3,3	2,9...3,0
C	1,95...2,3	2,0...2,2

При одинаковом химическом составе сплавы имеют различную структуру (см. рис. 7.41). Промышленный сплав неоднороден по объему, имеет крупные (до 100 мкм) включения упрочняющих фаз (карбидов ниобия, хрома и интерметаллидов). Напротив, СВС-сплав имеет однородную по объему структуру и малый размер упрочняющей фазы. Размер структурных составляющих уменьшился более чем в 10 раз. Кроме того, в составе этого сплава имеются наноструктурные составляющие. Такое заметное отличие в микроструктуре связано с особенностями процесса СВС: высокой температурой синтеза ($\approx 2500^\circ\text{C}$) и интенсивным перемешиванием металлического расплава, обусловленным гравитационной конвекцией.

Порошки для нанесения защитных покрытий. Покрытия получают методами плазменного и детонационного напыления, газотермической и электродуговой наплавки.

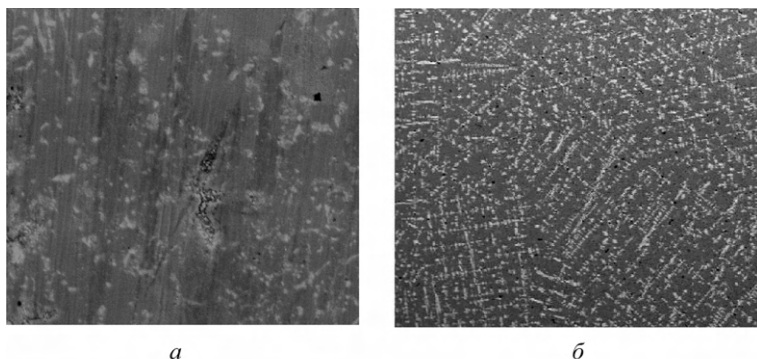


Рис. 7.41. Микроструктура ($\times 500$) сплава на кобальтовой основе:
а – промышленный сплав; б – СВС-сплав

Для плазменного напыления используют порошки с дисперсностью 40...80 мкм, а для наплавки – до 300 мкм. При изготовлении наплавочных лент и проволок диапазон дисперсности порошков может быть существенно шире.

Измельчение литых СВС-материалов осуществляют в две стадии. На первой стадии слитки пропускают через щековую дробилку и получают крупные гранулы, а на второй – измельчают гранулы на установке в шаровых мельницах с последующей классификацией. Наиболее легко измельчению поддаются хрупкие материалы: карбиды, бориды и силициды. При введении в состав литого материала связки измельчение усложняется, а при достаточно большом ее содержании оно становится невозможным. Для таких материалов необходимы другие, более жесткие методы измельчения.

Ряд литых СВС-материалов прошел испытания в качестве основы для защитных покрытий. Характеристики газотермических покрытий приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Характеристики газотермических покрытий

Материал покрытия	Прочность сцепления, МПа	Пористость, %	Твердость, ГПа	Толщина покрытия, мкм
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$		8...10	15,0	350
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Al}$	56	5...10	25,0	300
Cr-Ti-Si	12	6... 7	7,0...10,5	350
Розовый корунд	13...20	3...12	21,0	350

Покрытия имеют высокий уровень свойств и могут существенно повысить ресурс деталей, работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания.

Гранулы с высокой каталитической активностью. Технология СВС-металлургии с последующим химическим активированием была использована для создания новых каталитических материалов – полиметаллических сплавов Ni–Co–Fe–Mn–Al с высокоразвитой поверхностной структурой Ренея. Эти катализаторы показали высокую эффективность для решения экологической задачи – нейтрализации продуктов сгорания углеводородных топлив.

При горении углеводородных топлив образуются экологически вредные примеси: монооксид углерода (угарный газ), различные углеводороды и оксиды азота. Для их нейтрализации используют благородные металлы – платину, рутений и палладий. Эти металлы имеют высокую каталитическую активность, служат эффективными нейтрализаторами, но очень дорогостоящи. Поэтому их замена на полиметаллические сплавы при сопоставимой каталитической эффективности является перспективной задачей.

Проблему создания полиметаллических катализаторов решали в три этапа:

- 1) СВС слитков многокомпонентных интерметаллидов на основе никеля с высоким содержанием Al;
- 2) получение полиметаллических гранул дроблением слитка;
- 3) выщелачивание Al из сплава и создание высокоактивной скелетной структуры.

После выщелачивания поверхность гранул приобретает уникальную наноразмерную структуру Ренея (рис. 7.42), имеющую высокую

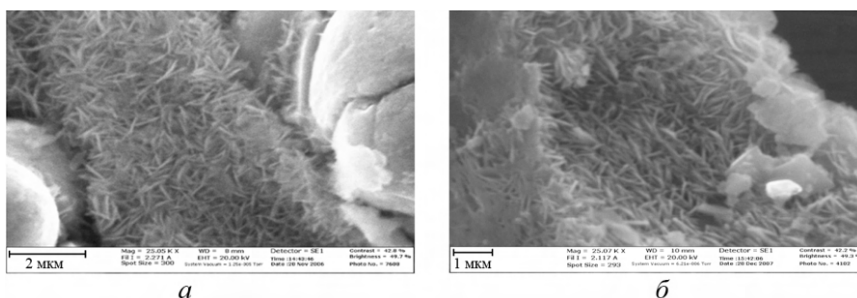


Рис. 7.42. Микроструктура высокопористых полиметаллических катализаторов полного окисления CO и углеводородов при разном составе катализаторов:
а – Ni–Co–Mn–Al; б – Fe–Co–Mn–Al

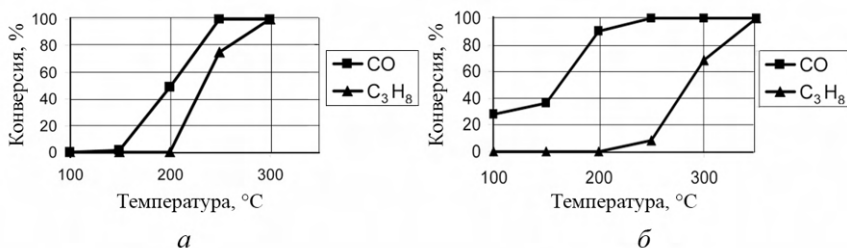


Рис. 7.43. Влияние температуры катализатора на конверсию CO и C₃H₈ при разном составе катализаторов:
а – Ni-Co-Mn-Al; б – Fe-Co-Mn-Al



Рис. 7.44. Каталитический СВС-фильтр для дизельной установки

каталитическую активность. По активности полученные гранулы сопоставимы с платиновыми катализаторами. Полная конверсия монооксида углерода и пропана достигалась уже при температуре 300 °C (рис. 7.43). Вид фильтра с полиметаллическим катализатором представлен на рис. 7.44. Серия фильтров этой конструкции в настоящее время используется в городском хозяйстве Москвы на резервных энергетических дизельных установках для обеспечения экологической безопасности города.

7.7.2. Многослойные материалы и литые защитные покрытия

Метод СВС-наплавки защитных покрытий из безвольфрамовых твердых сплавов был эффективно использован для повышения ресурса деталей, работающих в условиях интенсивного трения и изнашивания: лопаток смесителей в производстве огнеупорных кирпичей, долот машин для дорожного строительства и деталей сельскохозяйственных машин для обработки почвы и др. (рис. 7.45). Наплавленные СВС-покрытия имеют высокие твердость и износостойкость, существенно превышающие характеристики промышленных наплавленных покрытий (рис. 7.46).



Рис. 7.45. Детали из стали с СВС-наплавкой: лопатка смесителя, долото и лемех почвообрабатывающего механизма

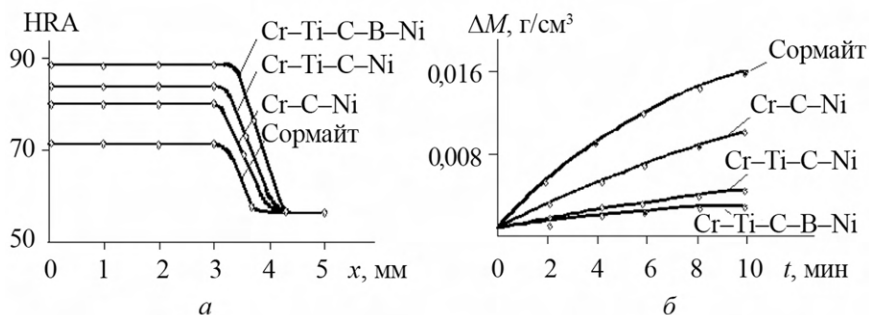


Рис. 7.46. Характеристики наплавленных СВС-покрытий: а – распределение твердости по высоте покрытий; б – динамика износа покрытий

Испытания различных деталей с СВС-наплавкой в промышленных условиях показали, что их ресурс возрастает в 3–20 раз (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Сравнение ресурса работы наплавленных деталей

Деталь	Материал		Степень увеличения ресурса
	СВС-слоя	аналога	
Лопатка смесителя	Cr–Ti–C–Ni–Mo	St.G–35	20
Долото	Cr–Ti–C–Fe	Сормайт	3–5
Полевая доска			2,4–2,8
Лемех плуга			2,7–3,0
Клапан криогенной установки	Cr–Ti–C–Ni–Mo	ST4011	15

7.7.3. Литые трубы

В середине 1970-х годов создатели СВС-металлургии продемонстрировали возможность получения двухслойных труб и защитных покрытий в трубах, используя центробежную СВС-технология. В последние годы была разработана опытная СВС-технология получения защитных покрытий в стальных трубах с использованием в качестве исходного сырья отходов металлургического производства.

Данная технология включает три этапа: 1) выбор исходных реагентов (техногенных отходов) и способов их предварительной обработки; 2) определение оптимальных режимов и составов для нанесения покрытий на трубы различного диаметра; 3) сравнительные испытания износостойкости полученных керметных труб с промышленными образцами. Объектами исследований были выбраны стандартные промышленно выпускаемые сварные трубы диаметром 57, 76, 108 и 220 мм. Для каждого из четырех типов труб определены оптимальные условия нанесения защитных износостойких наплавов из корунда с толщиной слоя от 5 до 15 мм (рис. 7.47). Испытания двухслойных труб с внутренним слоем из литого корунда на стенде (рис. 7.48) при длительном истирании абразивной суспензией показали, что их износостойкость в 20–30 раз выше, чем стальных труб.

Наибольшее развитие центробежная СВС-технология получила в Китае, где было создано промышленное оборудование для изготовления стальных труб с литым оксидным покрытием. На 10 предприятиях организовано промышленное производство длинных труб для транспорта абразивных сред с производительность более 10 000 т в год (рис. 49).



Рис. 7.47. Трубы с внутренними покрытиями из литого корунда
(исходные реагенты – отходы металлообработки)

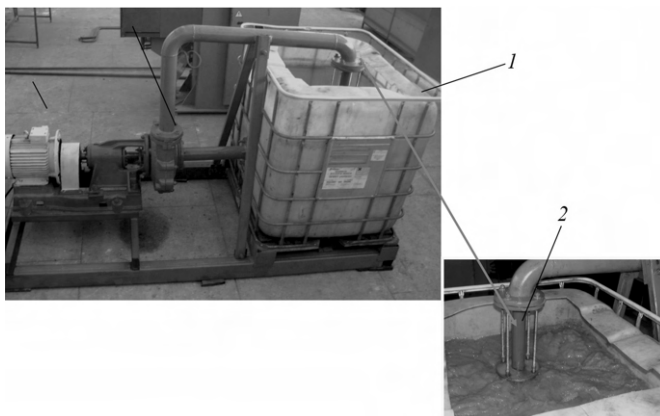


Рис. 7.48. Экспериментальный стенд по определению
износостойкости труб:

1 – резервуар с абразивной смесью (вода – 75 %, корунд – 25 %);
2 – испытуемый образец



Рис. 7.49. СВС-производство труб в Китае

Таким образом, СВС-металлургия, имеющая 30-летний опыт развития, – это высокоэффективное технологическое направление, базирующееся на глубоких экспериментальных, теоретических и прикладных исследованиях в области горения, высокотемпературного синтеза и материаловедения.

Рекомендуемая литература к главе 7

Бориц В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я. и др. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов // Докл. АН СССР. Сер. Физическая химия. 2008. Т. 419. № 6. С. 775–777.

Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И. и др. Особенности формирования, структура, состав и свойства электроискровых покрытий на никелевом сплаве ЖС6У при использовании сплава ХТН-61–СВС-Ц // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 2. С. 33–38.

Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 1. С. 120–124.

Санин В.Н., Юхвид В.И. Инфильтрация расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 3. С. 305–313.

Чернецова В.В., Шкадинский К.Г., Юхвид В.И. Макрокинетика взаимодействия реагентов и структура фронта высокотемпературного синтеза силицида ванадия // Химическая физика. 2003. № 5. С. 85–92.

Юхвид В.И. Влияние конвективного движения в волнах горения гетерогенных систем на структуру пламени в условиях естественной и искусственной гравитации // Физика горения и взрыва. 2009. № 4. С. 86–92.

Юхвид В.И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи // Цветная металлургия. 2006. № 5. С. 62–78.

Юхвид В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1980. № 6. С. 61–64.

Юхвид В.И. Структурная динамика систем окисел металла – алюминий–углерод в процессах горения и химического превращения // Проблемы структурной макрокинетики / АН СССР; ИСМАН: Черноголовка, 1991. С. 108–123.

Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 3. С. 30–32.

Andreev D.E., Sanin B.N., Yukhvid V.I. SHS Metallurgy of Titanium Aluminides // Int. J. SHS. 2005. Vol. 3. No. 3. P. 219–233.

Gorshkov V.A., Yukhvid V.I., Sachkova N.V., and Ignatieva T.I. Formation of Composition, Macro – and Microstructures of SHS Cast Composite Materials Based on Carbides with an Intermetallic Binder // Internat. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2004. Vol. 13. No. 1. P. 23–30.

Yukhvid V.I. Technology of SHS Casting // Proc. «SHS of materials». N.Y.: Taylor and Francis Inc., 2002. P. 238–253.

ГЛАВА 8. НЕРАЗЪЕМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ СВС-СВАРКИ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ПОКРЫТИЙ

8.1. Сварные соединения

Сварка широко используется во всем мире для соединения материалов и деталей. Сегодня трудно назвать хотя бы один этап при проведении строительных и инженерных работ, где не были бы востребованы технологии сварки. Современные технологии и сварочные материалы одновременно обеспечивают удобный, универсальный и экономичный технологический процесс получения неразъемного соединения (рис. 8.1).



Рис. 8.1. Мост имени Е.О. Патона (мост Патона) – один из мостов через Днепр в Киеве, первый в мире цельносварной мост (длина – 1543 м, ширина проезжей части – 21 м, построен в 1953 г.)

В настоящее время известны более 20 видов сварки металлов, которые делятся по основным физическим, техническим и технологическим признакам в соответствии с принятой классификацией (ГОСТ 19521–74).

Физические признаки определяются видом энергии, используемой для образования сварного соединения.

Термический класс – виды сварки, осуществляемые плавлением с использованием тепловой энергии. Источником теплоты может быть, например, газовый факел, электрическая дуга, лазер, электронный

луч, плазменная струя, получаемая при ионизации рабочего газа в промежутке между электродами, одним из которых может быть свариваемое изделие либо оба электрода могут находиться в плазменной горелке – плазмотроне.

Термомеханический класс – виды сварки, осуществляемые с использованием тепловой энергии и давления. В этом виде сварки проходят два последовательных процесса – нагрев свариваемых изделий до пластического состояния и их совместное пластическое деформирование.

Основные разновидности этого класса – контактная и диффузионная сварка. К этому типу сварки можно отнести и сварку токами высокой частоты. Источником теплоты служит высокочастотный ток, проходящий между свариваемыми изделиями; при последующем пластическом деформировании и остывании образуется сварное соединение.

Механический класс – виды сварки, осуществляемые с использованием механической энергии, создаваемой ударом, взрывом, давлением и т.п. Исторически одним из первых видов сварки была кузнечная обработка металлов с помощью молота. В настоящее время в промышленных объемах она практически не применяется. К данному классу относят сварку взрывом, ультразвуковую и холодную сварку, в том числе и сварку трением. Если жестко закрепить одну деталь, а другую, прижав к ней, вращать, то за счет механической работы сил трения детали в месте прикосновения сильно разогреются, частично оплавятся и сварятся. Способ достаточно экономичный. Автоматизированные установки для сварки трением потребляют электроэнергии в 10 раз меньше, чем установки для контактной сварки. Детали соединяются за считанные секунды, при этом практически нет газовых выделений. Сварка осуществляется благодаря сближению атомов свариваемых изделий на расстояние действия межатомных сил за счет энергии, выделяемой при взрыве, энергии ультразвуковых колебаний, вводимых в материалы. С помощью данного способа сварки часто получают биметаллы.

Ультразвуковая сварка характеризуется рядом положительных качеств, что, несмотря на высокую стоимость оборудования, обуславливает ее применение в производстве микросхем (сварка проводников с контактными площадками), прецизионных изделий, сварка металлов разных типов и металлов с неметаллами.

Холодной сваркой получают соединение однородных или неоднородных металлов при температуре ниже минимальной температуры рекристаллизации. Сварка происходит благодаря пластической

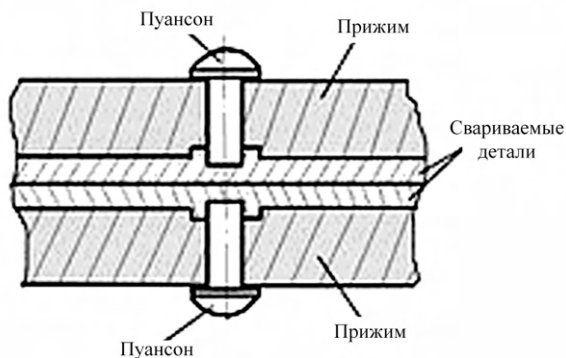


Рис. 8.2. Схема точечной холодной сварки

деформации свариваемых металлов в зоне стыка под воздействием механического усилия. Холодная сварка может быть стыковой, точечной и шовной (рис. 8.2). Прочность соединения существенно зависит от усилия сжатия и степени деформации свариваемых деталей.

Все перечисленные виды сварки относятся к способам соединения деталей из металлов. Для соединения тугоплавких, керамических и большинства композиционных материалов многие из них непригодны. Для решения этой проблемы была разработана технология СВС-сварки.

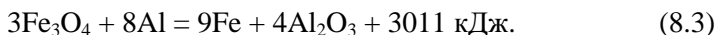
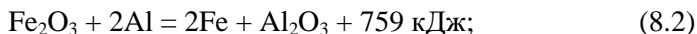
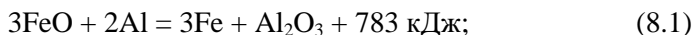
СВС-сварка – это разновидность СВС-технологии, направленная на получение неразъемных соединений между тугоплавкими материалами или деталями, трудносвариваемыми другими методами, путем безгазового горения шихты СВС в зазоре между свариваемыми поверхностями. В данном случае СВС используется как мощный источник теплоты, а продукт СВС – в качестве сварочного материала. Основное условие сварки – образование в зазоре высокотемпературного расплава, который вступает во взаимодействие со свариваемыми материалами и тем самым образует сварной шов.

В зависимости от способа инициирования экзотермической реакции различают термитную СВС-сварку и экзотермическую электро-сварку (или сварку в режиме электротеплового взрыва). В первом случае СВС-реакция инициируется локальным источником тепловой энергии, во втором – пропусканием электрического тока непосредственно через сборку (свариваемые детали и шихта). Сочетание электрического и химического нагрева имеет следующие преимущества. Комбинированный способ нагрева позволяет локализовать выделе-

ние теплоты в зоне сварки, что уменьшает влияние термического воздействия на свариваемые материалы. Можно получить продукт СВС 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. Кроме того, экзотермическую электросварку можно осуществить, используя оборудование для контактной электросварки.

8.2. Термитная СВС-сварка

В случае экзотермической СВС-сварки после инициирования реакции локальным источником теплоты (раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью, электрической дугой, потоком лучистой энергии и т.п.) очаг реакции в виде волны безгазового горения распространяется по реакционной смеси, превращая ее в расплавленный СВС-продукт. В зависимости от состава шихты скорость горения изменяется от 1 мм/с до 40 см/с, а температура в зоне реакции может достигать 4000 К. Примером использования металлотермических реакций в технологиях сварки стальных изделий является сварка рельсов для железнодорожных путей. В качестве реакционной смеси используют порошки оксидов железа и алюминия. Реакционную смесь помещают в специальную мобильную установку (рис. 8.3). В данном случае инициирование осуществляют с помощью газовой горелки. Выделяющегося в результате приведенных ниже реакций количества теплоты достаточно для образования расплава, который взаимодействует с со свариваемыми деталями и образует сварной шов:



Предпочтительной является реакция (8.1), так как в этом случае на 100 г шихты восстанавливается на 7...10 г железа больше и температура горения ниже на 50...100 градусов по сравнению с другими. Большее количество железа способствует лучшей жидкотекучести расплава и лучшему заполнению межстыкового пространства, а снижение температуры горения – формированию мелкозернистой структуры.

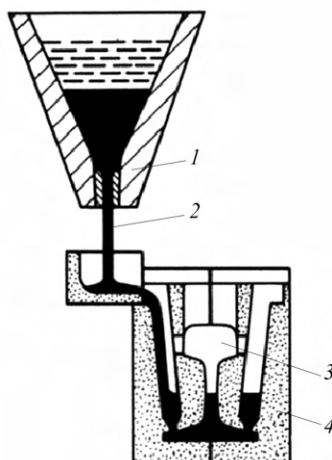


Рис. 8.3. Схема установки для сварки железнодорожных рельсов:
1 – тигель; 2 – расплав; 3 – рельс; 4 – литнейная форма

Литниковая форма имеет специальный резервуар для сбора шлака. После охлаждения грат удаляется механически.

При таком способе сварки, как правило, образуются пористые сварные соединения. Для повышения качества сварного шва используют предварительный высокотемпературный подогрев торцов свариваемых материалов с последующей заливкой расплава в межстыковой зазор между свариваемыми материалами. Предварительный подогрев торцов свариваемых рельсов позволяет исключить несплошности сварного шва и образование закалочных структур на границе раздела между сварным швом и свариваемым материалом, а также уменьшает остаточные напряжения в сварном шве и околошовной зоне, предотвращает образование трещин. Однако подобные неразъемные сварные соединения имеют крупнозернистую структуру вследствие высокой температуры расплава и достаточно чувствительны к изменению нагрузок, что снижает их стойкость к усталостным нагрузкам. Кроме того, в процессе эксплуатации они подвергаются продольным и изгибающим нагрузкам, температурным колебаниям, что также приводит к разрушению сварных соединений.

Для решения этой проблемы в реакцию смесь вводят модифицирующие добавки, препятствующие образованию крупнозернистой структуры, например, в виде нанодисперсных порошков



Рис. 8.4. Вид изломов экспериментальных образцов исходной стали (а) и с добавкой нанодисперсного порошка TiC (б) после испытаний на прочность при растяжении

тугоплавких соединений. Это позволяет существенно повысить механические характеристики неразъемных сварных соединений за счет дисперсионного упрочнения в результате введения дисперсных наночастиц и модифицирования зеренной структуры материала сварного шва (рис. 8.4), по сравнению с использованием стандартных термитных сварочных смесей, не содержащих нанокomпонентов.

Большинство известных способов термитной сварки предполагает использование громоздких реакционных тиглей и литейных форм, чаще всего одноразовых. Это приводит к необходимости проведения большого объема подготовительной работы, что удорожает стоимость сварки и вынуждает осуществлять ее, по существу, в стационарных условиях. Кроме того, особенностью этого режима является образование пористого сварного шва. В большинстве случаев обработка давлением образующихся продуктов синтеза затруднена из-за низкой пластичности. Этот способ целесообразно использовать для сварки пористых тугоплавких материалов, таких как строительная керамика, огнеупоры и т.п.

8.3. СВС-электросварка

При электросварке синтез материала шва осуществляют одновременно во всем объеме шихты. Для этого используют электропроводящую смесь, которую нагревают прямым пропусканием электрического тока. На практике часто приходится сваривать детали сложной формы, которые трудно нагревать таким способом. В этом случае

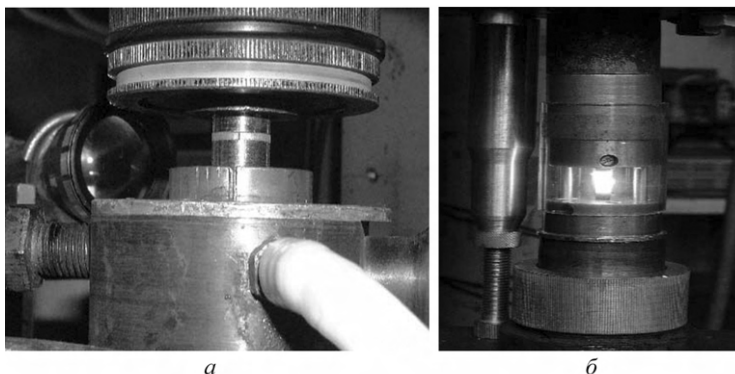


Рис. 8.5. Рабочий узел установки СВС-сварки со свариваемыми деталями в исходном состоянии (а) и в процессе экзотермического взаимодействия (б)

используют нагрев с помощью ВЧ-поля. При взаимодействии в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) достигается высокая удельная мощность тепловыделения (до 100 кВт/г) и, соответственно, более высокая скорость нагрева продуктов реакции ($1 \cdot 10^5$ К/с). Это позволяет значительно сократить время сварки и предотвратить рекристаллизацию тугоплавких материалов в зоне контакта со швом.

На рис. 8.5, а приведена фотография рабочего узла установки СВС-сварки со свариваемыми деталями в исходном состоянии. Реакционную смесь нагревают до температуры воспламенения пропусканием электрического тока. Поджигающие пуансоны одновременно являются и электродами (подводят электрический ток). Дальнейшее увеличение температуры в зоне сварки обусловлено экзотермическим взаимодействием реагентов, в ходе которого образуется расплавленный продукт СВС. Взаимодействуя с поверхностью свариваемых деталей, он образует неразъемное соединение. Таким образом, в процессе экзотермической электросварки одновременно синтезируется материал шва и формируется сварное соединение. Сжатие деталей позволяет удалить из зоны сварки избыток расплава. Варьируя состав реакционной смеси, можно получить материал шва с характеристиками, близкими или плавно изменяющимися при переходе от одного свариваемого материала к другому, что позволяет согласовать коэффициенты термического расширения свариваемых материалов и уменьшить влияние термических напряжений на прочность

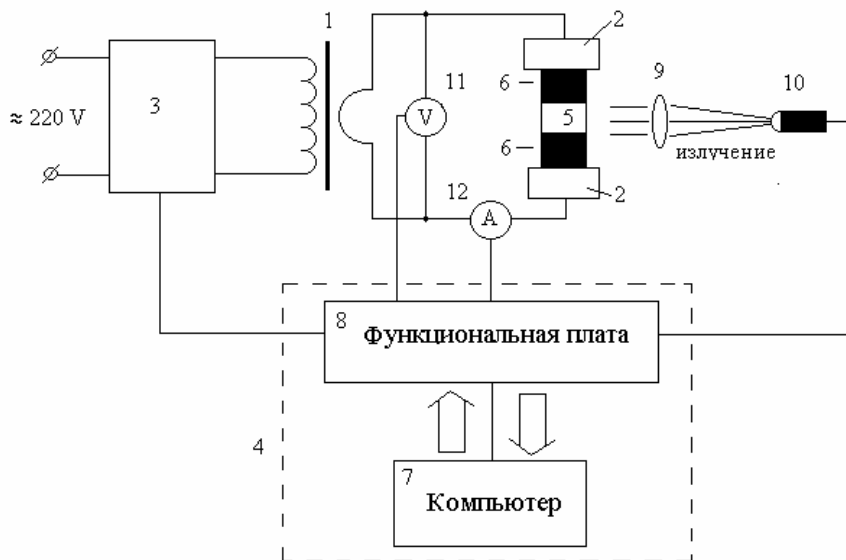


Рис. 8.6. Схема экспериментальной установки для экзотермической электросварки:

- 1 – сварочный трансформатор; 2 – токоподводящие электроды;
 3 – тиристорный регулятор мощности; 4 – командно-измерительный комплекс; 5 – шихтовая заготовка; 6 – свариваемые образцы;
 7 – компьютер; 8 – функциональная плата; 9 – линза; 10 – фотодиод;
 11 – вольтметр; 12 – амперметр

сварного соединения. Этим способом получено неразъемное соединение таких тугоплавких и разнородных материалов, как графит, вольфрам, молибден, твердый сплав и др. Прочность сварного соединения соответствует прочности соединяемых материалов.

Процесс экзотермического взаимодействия во время СВС-электросварки показан на рис. 8.5, б.

Схема установки для экзотермической электросварки разнородных материалов представлена на рис. 8.6. Она состоит из сварочного трансформатора 1 мощностью 60 кВт токоподводящих электродов 2, тиристорного регулятора электрической мощности 3 и командно-измерительного комплекса 4. Шихтовую заготовку 5, спрессованную из смеси порошков металлов и неметаллов, помещают между свариваемыми деталями 6, которые соединены токоподводящими электродами со сва-

рочным трансформатором. Детали прижимают к шихтовой заготовке с определенным давлением, которое сохраняется постоянным в процессе сварки. Электрическую мощность регулируют с помощью командно-измерительного блока, разработанного на базе компьютера Pentium 7 и функциональной платы L-205 8. Компьютерная программа обеспечивает режим нагрева шихтовой заготовки и регистрацию рабочих параметров экзотермической сварки. Установка позволяет проводить процесс сварки с использованием защитной атмосферы.

Характерные времена основных стадий процесса СВС-сварки. Формирование неразъемного соединения зависит от теплового режима экзотермической сварки. Рассмотрим характерные времена основных стадий процесса:

1) время реакции

$$t_r = \frac{Q}{q}; \quad (8.4)$$

2) время выдавливания расплавленного продукта СВС из зазора

$$t_s = \frac{3\eta\delta^2}{16pd^2}; \quad (8.5)$$

3) время остывания

$$t_c = \frac{\delta^2}{a}, \quad (8.6)$$

где Q – тепловой эффект реакции; q – мощность тепловыделения; η – эффективная вязкость продукта СВС; δ – толщина слоя реакционной смеси; p – давление сжатия; a – температуропроводность продукта СВС.

Из анализа уравнений (8.4)–(8.6) видно, что характерные времена основных стадий зависят от толщины слоя и состава реакционной смеси. Варьируя эти параметры, можно в широких пределах изменять мощность химического источника тепловыделения, температуру в зоне сварки, вязкость продуктов СВС и др.

Рассмотрим два случая соотношений характерных времен процесса СВС-сварки:

$$t_r < t_c < t_s; \quad (8.7)$$

$$t_r < t_s < t_c, \quad (8.8)$$

где t_r – характерное время синтеза материала шва; t_s – характерное время выдавливания расплава из зазора; t_c – характерное время охлаждения.

В первом случае слой шихты тонкий, деформация шва практически не происходит, так как он быстро остывает.

Во втором случае при увеличении толщины слоя время остывания (время тепловой релаксации) возрастает, что позволяет осуществить деформацию шва. Ситуация, когда продолжительность одной из стадий процесса меньше времени реакции, не рассматривается, поскольку не представляет практического интереса. Оптимальным режимом осуществления экзотермической электросварки является выполнение условия (8.8). Физический смысл этого неравенства заключается в том, что материал шва должен синтезироваться быстрее, чем происходят выдавливание и кристаллизация расплава.

Время синтеза материала шва определяется составом реакционной шихты. Как правило, подбирают такие смеси, в которых температура горения выше температуры плавления образующегося продукта. Расплав должен хорошо смачивать поверхность свариваемых деталей. Если вязкость расплава недостаточна для быстрого растекания по поверхности, то для ее снижения можно использовать специальные добавки – флюсы. Синтезируемый материал по прочности, коэффициенту термического расширения должен быть близок к свариваемым материалам, по возможности образовывать с ними непрерывный ряд твердых растворов и не содержать хрупких фаз в больших количествах.

Толщина шихтового брикета существенно влияет на качество сварного соединения. В табл. 8.1 представлены результаты изучения влияния толщины слоя реакционной смеси δ на прочность сварного шва. Видно, что при $1 < \delta < 2$ мм прочность сварки максимальна. С увеличением толщины слоя более 2 мм прочность сварки уменьшается. Полученный результат можно объяснить, принимая во внимание тепловой режим экзотермической электросварки. На рис. 8.7 представлены зависимости максимальной температуры в слое продукта СВС в центре и на границе контакта со стальным образцом от толщины слоя реакционной смеси. С увеличением толщины слоя максимальная температура в центральной части монотонно возрастает,

Таблица 8.1

Влияние толщины брикета реакционной смеси на прочность сварки

Свариваемые материалы	Толщина слоя смеси, мм	Предел прочности при изгибе, МПа	Место разрушения
Твердый сплав ВК8 – сталь 45	1,0	490	Твердый сплав
	1,6	600	
	2,0	420	
	2,5	180	
	2,8	130	Сварной шов
Твердый сплав – твердый сплав	1,0	450	Твердый сплав
	1,8	310	
Сталь 45 – сталь 45	1,0	630	Сварной шов
	1,2	740	
	2,0	560	
	2,7	320	

что обусловлено уменьшением теплопотерь. Напротив, зависимость температуры на границе контакта имеет максимум. Следует отметить, что при $1 < \delta < 3$ мм температура в этой точке выше температуры плавления стали.

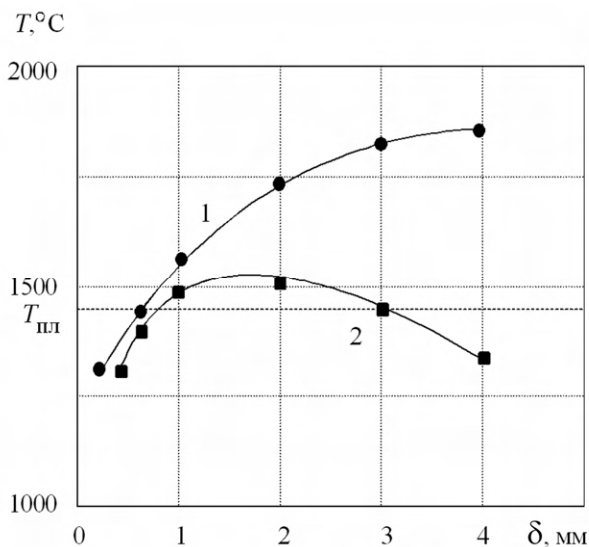


Рис. 8.7. Зависимости максимальной температуры в слое продукта СВС в центре (1) и на границе контакта со стальным образцом (2) от толщины слоя реакционной смеси

Максимум на температурной кривой (см. рис. 8.7) можно объяснить влиянием электрического сопротивления реакционного слоя на тепловой режим экзотермической электросварки. Тонкий слой реакционной смеси имеет низкое электрическое сопротивление, соизмеримое с электрическим сопротивлением стальной детали, поэтому они нагреваются практически одновременно. Увеличение толщины слоя приводит к повышению его электрического сопротивления, поэтому он нагревается быстрее, чем стальная деталь. В этом случае значительная часть теплоты отводится в стальную деталь. Это приводит к уменьшению температуры на границе контакта слоя СВС-продукта со сталью и снижению прочности сварного соединения.

Закономерности СВС-электросварки. Рассмотрим пример СВС-электросварки твердого сплава с металлической подложкой из стали 40Х. В качестве реакционной смеси использовали смеси Ni–Zr и Ni–Al. На рис. 8.8 представлено изменение электрических параметров в ходе сварки стали. Видно, что процесс состоит из двух стадий. Первая стадия – нагрев шихтовой заготовки как инертного тела. В начальный момент наблюдается некоторое увеличение электрического сопротивления R , обусловленное ростом температуры реакционного слоя. После достижения определенной температуры электрическое

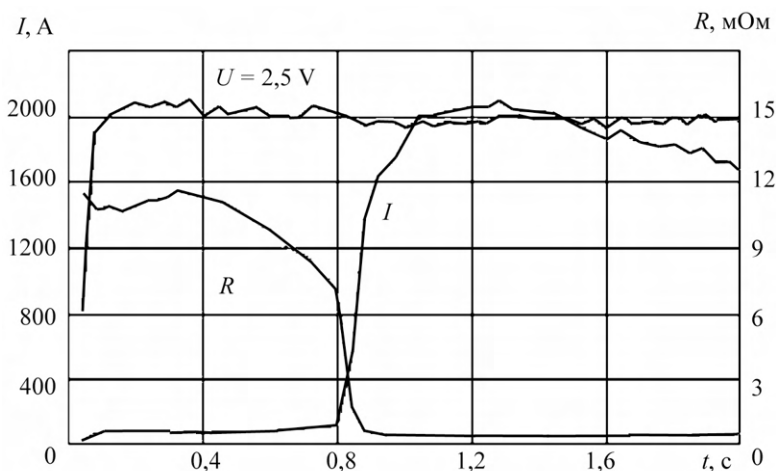


Рис. 8.8. Изменение электрических параметров в ходе экзотермической сварки стали 40Х с использованием реакционной смеси Ni–Zr (толщина шихтовой заготовки – 5 мм)

сопротивление шихтовой заготовки начинает уменьшаться. Это связано с активизацией процессов диффузии в твердой фазе, которые приводят к увеличению поверхности контакта между частицами реакционной смеси. Среднее значение электрического тока I на этой стадии не превышает 200 А. Продолжительность первой стадии – 0,8 с.

При температуре воспламенения происходит резкое уменьшение электрического сопротивления, что приводит к соответствующему росту электрического тока. Резкий перелом на кривых электрического сопротивления и тока указывает на завершение первой стадии процесса и начала второй стадии – экзотермического взаимодействия реагентов. Эти изменения обусловлены плавлением легкоплавкого реагента (никеля). Растекание по поверхности тугоплавкого реагента (циркония) расплава приводит к более быстрому увеличению поверхности контакта между частицами, чем в случае твердофазной диффузии. В ходе экзотермического взаимодействия образуется расплавленный продукт, который под действием сжимающего усилия, приложенного к деталям, выдавливается из зоны сварного шва. Это приводит к уменьшению электрического сопротивления до 1 мОм, соответствующему электрическому сопротивлению стальных деталей. Наблюдаемое в конце процесса уменьшение электрического тока связано с нагревом деталей и увеличением их электрического сопротивления. Следует отметить, что в этих условиях стальные детали в зоне контакта не оплавляются.

Аналогичный процесс наблюдается при использовании реакционной смеси Ni–Al. На рис. 8.9 показано изменение электрических параметров в ходе сварки. Видно, что на начальной стадии химического взаимодействия электрический ток увеличивается до максимального значения 1800 А, а затем уменьшается до 1200 А. Как и в первом случае (см. рис. 8.8), это связано с повышением электрического сопротивления в результате нагрева деталей. Существенным отличием этого процесса является более длительная стадия химического взаимодействия.

Рассмотрим взаимодействие расплавленного продукта СВС со сталью 40Х. На рис. 8.10, а представлена микроструктура сварного шва, полученного экзотермической электросваркой с использованием реакционной смеси никеля и алюминия. Видно, что стальные детали соединены прослойкой продукта толщиной ≈ 1 мкм и что микроструктура основного материала практически не изменилась. Это связано с коротким временем нагрева. Следует отметить, что продукт синтеза присутствует не только на поверхности контакта, но и

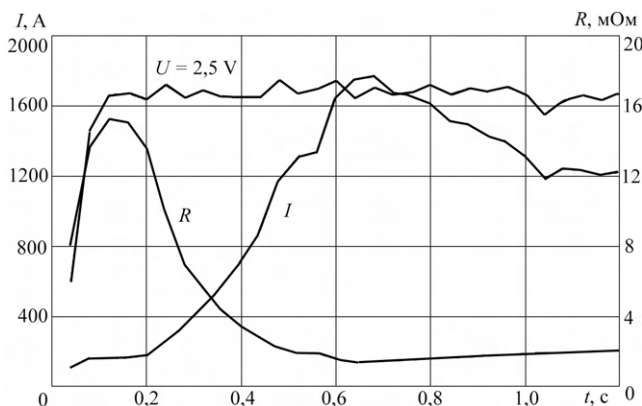
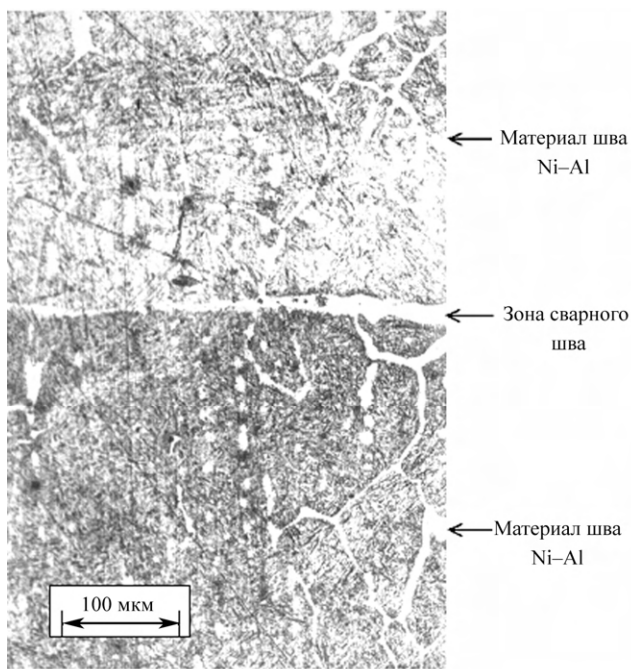


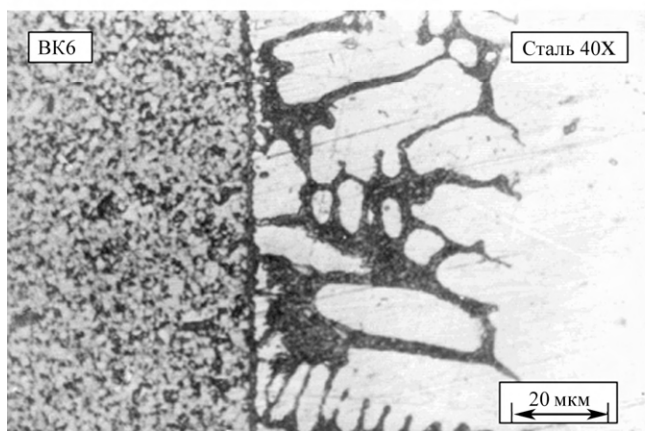
Рис. 8.9. Изменение электрических параметров в ходе экзотермической сварки стали 40х с использованием реакционной смеси Ni–Al (толщина шихтовой заготовки – 5 мм)

внутри стальных деталей. Хорошо видно, как от слоя, расположенного между деталями, в обе стороны расходятся каналы, заполненные продуктом синтеза, что подтверждается измерением микротвердости этих участков. Расплав проникает на глубину до 50 мкм. Глубокое проникновение расплавленного продукта синтеза обусловлено хорошим смачиванием, а также отсутствием плавления поверхностного слоя стальных деталей в зоне сварки. Слой продукта синтеза между стальными деталями сохранился в ходе выдавливания расплава из-за наличия микронеровностей на поверхности деталей.

Микроструктура сварного шва твердого сплава ВК8 со сталью 40Х показана на рис. 8.10, б. Видно, что в зоне сварки микроструктура твердого сплава практически не изменилась, а в микроструктуре стали, напротив, имеются существенные изменения: слой продукта синтеза отсутствует не только внутри стальной детали, но и в зазоре между деталями. Микроструктура поверхностного слоя стальной детали имеет характерный вид материала, полученного при кристаллизации расплава. В этом слое кристаллиты имеют вытянутую форму с характерным размером 5...6 мкм. Направление роста кристаллитов практически совпадает с направлением температурного градиента в зоне сварки. Формирование такой структуры сварного шва связано с плавлением поверхностного слоя стальной детали. Именно слой расплавленной стали препятствует проникновению расплавленного продукта синтеза. Возможно, что часть продукта синтеза растворяется в расплавленном слое стали.



a



б

Рис. 8.10. Микроструктура сварного соединения сталь 40X–сталь 40X (а) и твердый сплав BK8–сталь 40X (б), полученного с использованием реакционной смеси Ni–Al

Результаты измерения микротвердости в зоне сварного шва твердого сплава ВК8 и стали 40Х даны на рис. 8.11. Вблизи границы, разделяющей детали из твердого сплава и стали происходит резкое изменение микротвердости (кривая 1). Ширина переходного слоя составляет 10...20 мкм. В случае сварки двух образцов из стали 40Х значения микротвердости оплавленного участка и материала вне зоны сварочного шва практически не различаются (кривая 2). По-видимому, это связано с коротким временем термического воздействия.

В табл. 8.2 приведены результаты физико-механических испытаний сварных соединений. В зависимости от состава реакционной смеси предел прочности при растяжении изменяется от 480 до 950 МПа. Наблюдаются два вида разрушения – хрупкое и пластичное (шейка). Первый вид разрушения происходит при низких, а второй – при высоких значениях предела прочности при растяжении. Хрупкое разрушение происходит в зоне сварного шва, а пластичное – по исходному материалу. В случае плавления поверхностных слоев стальных деталей достигается более высокая прочность сварного соединения. Именно для пластичной деформации характерно образование в виде шейки в зоне разрушения образца.

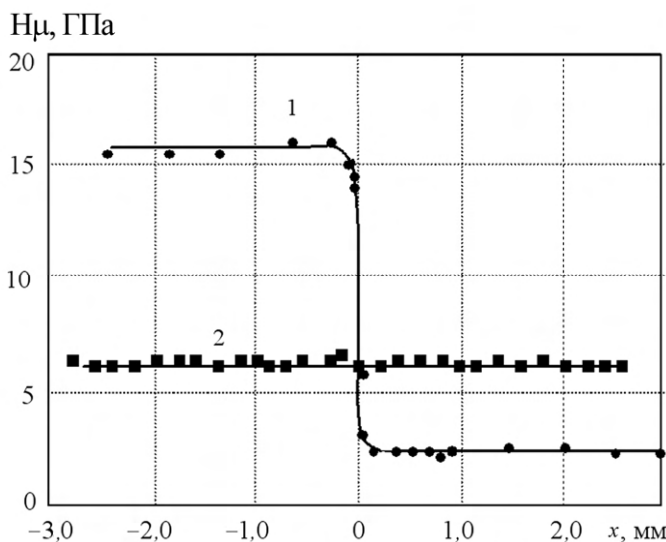


Рис. 8.11. Изменение микротвердости в зоне сварного шва пары материалов твердый сплав ВК8–сталь 40Х (1) и сталь 40Х–сталь 40Х (2)

Таблица 8.2

Предел прочности при растяжении сварного соединения сталь 40Х–сталь 40Х, полученного экзотермической электросваркой

№ п/п	Реакционная смесь	Предел прочности при растяжении, МПа	Место разрушения	Вид разрушения
1	Zr–Ni	707	Сварной шов	Хрупкое
2		863		
3		672		
1	Ni–Al	955	Сталь	Шейка
2		522	Сварной шов	Хрупкое
3		481	То-же	«
1	Zr–Ni–C	835	Сварной шов	Хрупкое
2		905	Сталь	Шейка
3		651	Сварной шов	Хрупкое
1	–	948	Сталь	Шейка
2		920		
3		950		

Предел прочности при растяжении стали 40Х составляет 920...950 МПа, что совпадает с наибольшими значениями предела прочности сварного соединения. Это указывает на то, что максимальная прочность сварного соединения достигает прочности исходного материала.

Рассмотренные закономерности экзотермической электросварки позволили установить основные параметры, которые определяют качество сварных соединений. Прежде всего это теплофизические свойства реакционных смесей и синтезируемых продуктов, толщина шихтового брикета, сила тока, вязкость расплава, образующегося в результате СВС-реакции, давление выдавливания продукта из зазора. Изменяя эти параметры, можно управлять качеством сварного шва и, следовательно, прочностью соединения деталей.

Материалы, полученные по технологии СВС-сварки. В настоящее время подобраны составы и режимы СВС-электросварки для различных пар материалов: Мо–W, Мо–С (графит), Ti–коррозионно-стойкая сталь, Nb–коррозионно-стойкая сталь, Zr–сталь; графит–графит, W–графит, сталь–твердый сплав, инструментальная сталь–конструкционная сталь и др. (рис. 8.12). Испытания некоторых пар показали относительно высокие свойства (табл. 8.3).

Интересная технология разработана в Самарском государственном техническом университете под руководством профессора А.П. Амосова. Использовали сварочный стержень из стали, покрытый

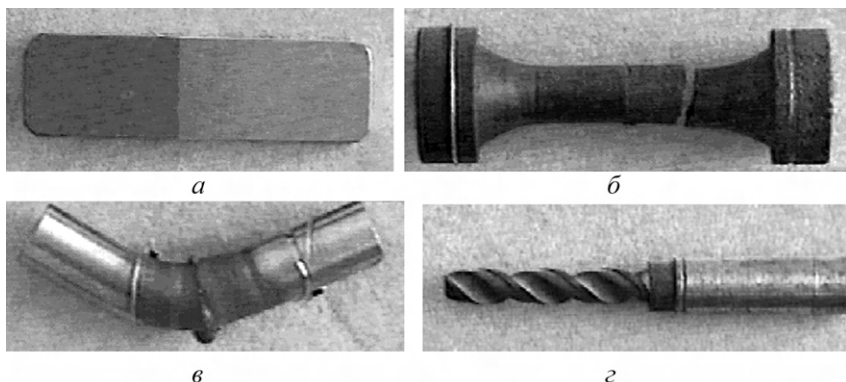


Рис. 8.12. Сварные соединения:
а – вольфрам–молибден; *б* – графит–графит; *в* – титан–титан;
г – твердый сплав–сталь

Таблица 8.3

Прочность неразъемных соединений материалов

Свариваемые материалы	Температура испытаний, °С	Предел прочности при растяжении, МПа
Мо–сталь ЭИ-961	20	280...320
Мо–сталь ЭИ-961	500	220...250
Мо–сталь ЭИ-961	800	140...180
W–Мо	20	200...250
Сталь 12Х18Н10Т–Zr	20	110...140
Сталь 12Х18Н10Т–Nb	20	150...200
Сталь 45–сталь Р6М5	20	600...700
Графит–Мо	1500	600...700
Графит–графит	1500	600...700
W–графит	1500	600...700
Сталь 12Х18Н10Т–графит	20	900

СВС-смесью (обмазкой) с воспламенительным составом. Стержень не содержит дефицитных компонентов и недорог. При горении обмазки получается расплавленная сталь, которая формирует сварочный шов. Масса одного стержня составляет 200 г, время его горения – 20...25 с, длина шва – 80...100 мм. Эта технология предназначена для сварки стальных изделий толщиной 2...7 мм, например листов, пластин, уголков, прутков и т.п. Никакого другого оборудования не требуется, поэтому ремонтные рабочие, транспортники, фермеры, владельцы авто-

мобилей, находящиеся в самых удаленных местах, где нет электричества и газа, могут в полевых условиях легко и оперативно выполнять сварочные работы с использованием сварочных стержней марки СВС. Основные преимущества сварки с использованием стержней марки СВС – простота, оперативность, дешевизна, широкая область применения.

Технологию СВС-сварки применяют для соединения всех видов электрохимической защиты и типоразмеров (КИП, выводы анодной и катодной защиты) на газо- и нефтетрубопроводы, водоводы, для соединения кабелей до 250 мм², контуров заземления. В данном случае СВС является мощным источником теплоты для получения сварочного материала. Применение стержней из реакционных СВС-смесей дает возможность получить надежное сварное соединение с механической прочностью до 800 МПа при сохранении удельной электропроводности и с минимальным изменением в структуре основного материала, что особенно важно при работе на Крайнем Севере. Отсутствие пор, хорошая электропроводность выгодно отличают данную технологию от традиционных способов сварки при сопоставимой стоимости.

8.4. Газотранспортная СВС-технология

Целью этой технологии является нанесение тонких (до 150 мкм) покрытий на детали, помещенные в СВС-шихту. Для этого в последнюю вводят газотранспортные добавки в виде галогенов (например, иода) или их соединений. В волне горения эти добавки образуют летучие (газообразные) соединения с исходными реагентами. В процессе горения осуществляется газотранспортный перенос реагентов к поверхности, на которой происходит химическая реакция (такая же, как и в основной массе вещества) с образованием целевого СВС-продукта в виде покрытия. В данной технологии СВС совмещается с химическими транспортными реакциями. Благодаря использованию газотранспортных реакций покрытия можно наносить на изделия практически любой формы. 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, там же разработаны технологии нанесения газотранспортных СВС-покрытий.

Закономерности газотранспортного СВС. Схема образования покрытия представлена на рис. 8.13. За счет основной твердофазной реакции СВС между элементами *A* и *B* распространяется фронт горения со скоростью U_r по порошковой смеси.

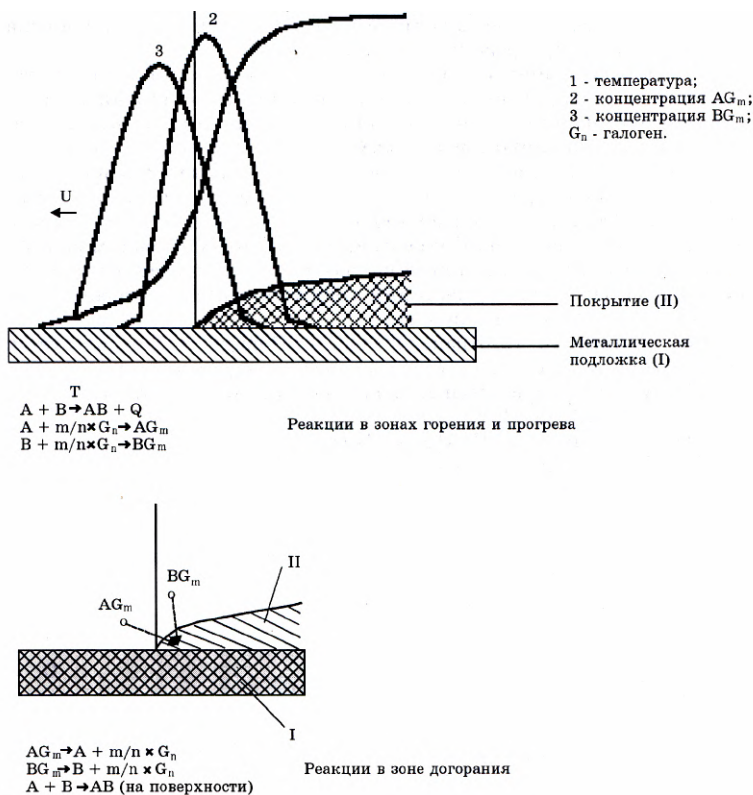
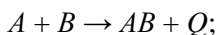


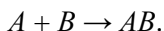
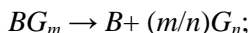
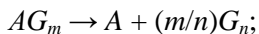
Рис. 8.13. Схема нанесения газотранспортного СВС-покрытия

При этом в зоне прогрева волны горения могут протекать реакции типа



где G_n – галоген.

При низких температурах образуются газообразные соединения, а при высоких эти соединения распадаются. Газообразные соединения сначала осаждаются на поверхности изделия, а образование покрытия A_xB_y на поверхности происходит при высоких температурах в зоне догорания:



При этом длина диффузионного пути летучего галогенида одного порядка с шириной зоны прогрева и составляет примерно 0,1 мм.

Образующийся в результате реакций диссоциации наносимый элемент в атомарном виде, будучи в активной форме, адсорбируется поверхностью детали и диффундирует в глубь нее. В результате газотранспортные СВС-покрытия получаются градиентными. Они состоят из пленки наносимого продукта, как при газофазном осаждении, и широкой переходной диффузионной (градиентной) зоны, как при диффузионном насыщении. Вследствие этого газотранспортные СВС-покрытия обладают преимуществами в сравнении с рядом аналогов: они имеют свойства наносимого материала, т.е. могут быть намного более износ- или жаростойкими, чем основа, и высокую адгезионную прочность за счет образования градиентных слоев.

Основными технологическими параметрами этой технологии являются характерные времена: горения шихты, прогрева деталей и охлаждения сгоревшей шихтовой засыпки. Указанные параметры определяются теплофизическими свойствами выбранной шихты, зависят от условий теплоотвода в реакторе, температуропроводности материалов и размеров деталей, на которые наносятся покрытия. Совмещая различные носители и регулируя состав шихты и стадийность ее реагирования, можно в одном процессе получить многокомпонентные покрытия (бориды, силициды, интерметаллиды и др.) толщиной 5...150 мкм. Скорости образования газотранспортных СВС-покрытий достаточно велики. Они находятся на уровне скоростей химического осаждения из газовой фазы и значительно выше скоростей диффузионного и гальванического способов. В этом нет ничего удивительного, так как, несмотря на наличие порошковой смеси, суть процесса состоит в химическом осаждении из газовой фазы.

В настоящее время реализованы два способа нанесения покрытий в режиме горения: реакторный и открытый. Каждый из них имеет свои преимущества.

При реакторном способе детали укладывают в реактор, засыпают шихтой, и шихта поджигается. После прохождения фронта горения и остывания реактора покрытые детали извлекают. Реактор обычно представляет собой цилиндрическую вертикальную трубу с отверстием внизу для подачи инертного газа. Инертная среда необходима для предотвращения окисления нанесенного покрытия.

При открытом способе используют системы, которые не требуют инертной среды и могут быть реализованы на воздухе. К ним относятся, в первую очередь, алюмино- и магниетермические системы.

При нанесении газотранспортных СВС-покрытий применяют различное сырье. Условно его можно разбить на три класса:

- 1) элементы в виде смеси металлов и металла с неметаллом (Ni–Al, Ti–Al, Ti–B, Zr–Si);
- 2) оксидные системы (Cr_2O_3 –Al, B_2O_3 –Al);
- 3) руды и отходы производства.

К недостаткам этой технологии следует отнести необходимость утилизации продуктов синтеза, образующихся при горении шихтовой засыпки, а также ограничения по размеру деталей, на которые наносятся покрытия.

Получаемые материалы. По технологии газотранспортных СВС-реакций открывается возможность получения покрытий на основе боридов, нитридов, силицидов, интерметаллидов, карбидов и других соединений толщиной от 5 до 150 мкм. Характеристики некоторых газотранспортных СВС-покрытий приведены в табл. 8.4. Цель нанесения покрытия – повышение износостойкости.

Таблица 8.4

Характеристики газотранспортных покрытий

Изделие, на которое наносится покрытие	Материал изделия	Состав покрытия	Толщина покрытия, мкм	Степень повышения эксплуатационных свойств
Втулка кондукторная	Сталь 45	Fe–Cr–B	60	6–8
Пресс-форма	Сталь ХВГ	Fe–Cr–B–Al	40	3–4
Твердый сплав	ВК6, ВК8	TiC, TiCN, TiN	12	3–3,5
Матрица горячего прессования	Графит	Cr–Ni–Al–Y	70	2–3

Форма покрываемых изделий обычно значения не имеет. Размеры и материал деталей более существенны. Особенность покрытий состоит в том, что в основном проблемы адгезии покрытия к подложке не существует. Это связано с образованием градиентных переходных сплавов – распределение элементов плавное.

Данная технология обеспечивает формирование прочных покрытий из TiN, нитридов металлов IV–VI групп, CrB₂. Наиболее перспективными являются покрытия из борида хрома. Они в 4–6 раз увеличивают износостойкость стальных подложек. Толщина этих покрытий составляет 30...60 мкм, микротвердость – 21...25 ГПа.

Рекомендуемая литература к главе 8

Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося синтеза материалов: Учеб. пособие / Под науч. ред. В.Н. Анциферова. М: Машиностроение-1, 2007. 567 с.

А. с. 747661 СССР. Способ соединения материала / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, А.С.Штейнберг и др. // Бюл. изобретений. 1980. № 26. С. 55.

Князик А., Мержанов А.Г., Соломонов В.Б., Штейнберг А.С. Электротепловой взрыв в системе титан–углерод // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21. № 3. С. 69–73.

Хренов К.К. Сварка, резка и пайка металлов. 4-е изд. М., 1973.

Чакалев А.А. Контактная электросварка. Итоги науки и техники. Сварка. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1983. С. 61–116.

Щербаков В.А. Экзотермическая электросварка твердого сплава со сталью // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. 432 с.

Ilic N., Jovanovic M.T., Todorovic M., Trtanj M. Microstructural and Mechanical Characterization of Postweld Heat-Treated Thermite Weld in Rails // Materials Characterization. 1999. Vol. 43. P. 243–250.

Kuster F. // Eisenbahningenieur. 1997. Nr. 3. S. 51–55.

Shcherbakov V.A., Shteinberg A.S. SHS Welding of Refractory Materials // Int. J. of Self-Propagation High-Temperature Synthesis. 1993. Vol. 2. No 4. P. 357–369.

Todorovich, Trtanj M, Maksimovich Z. Influence of Titanium Carbide on Properties of Aluminothermic Mixture // Materials Science Forum (Trans Tech Publications, Switzerland). 1998. Vol. 282–283. P. 343–348.

Учебное издание

Левашов Евгений Александрович
Рогачев Александр Сергеевич
Курбаткина Виктория Владимировна
Максимов Юрий Михайлович
Юхвид Владимир Исаакович

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ САМОРАСПРАСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие

Редактор *Н.А. Фетисова*

Компьютерная верстка *И.В. Воловик, И.Г. Иваньшиной, А.В. Калинин, М.А. Шамариной*

Подписано в печать 09.06.11	Бумага офсетная	
Формат 60 × 90 $\frac{1}{16}$	Печать офсетная	Уч.-изд. л. 23,7
Рег. № 206	Тираж 150 экз.	Заказ 3167

Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

Издательский Дом МИСиС,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (495) 638-45-22

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (499) 236-76-17, тел./факс (499) 236-76-35

