გ. თავაძე
ა. შტეინბერგი

თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზით სპეციალური მასალების მიღება

გამომცემლობა „მერიდიანი“
თბილისი 2011

Г. Ф. Тавадзе
А. С. Штейнберг

ПОЛУЧЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Издательство «Меридиани»
Тбилиси 2011

УДК 669. 018. 298. 695

Получение специальных материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Г. Ф. Тавадзе, А. С. Штейнберг. Издательство «Меридиан»,
Тбилиси, 2011. 206 с.

В монографии обсуждаются вопросы получения твердых, жаростойких, коррозионностойких, износостойких и других материалов специального назначения методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Термодинамическими расчетами установлены параметры ожидаемых химических реакций в процессе СВС в условиях предварительного металлотермического восстановления. В результате из тетраборфтората калия и окислов бора получены кристаллический бор, карбид и нитрид бора.

Разработана технология СВС для получения твердых сплавов на основе боридов титана и циркония. Особое внимание уделено возможности получения диборида титана в условиях изменения гранулометрического состава исходных порошков.

Исследованы вопросы макрокинетики дегазационных процессов и компактирования продуктов СВС. Установлены массовое соотношение реагирующих в ходе синтеза веществ, рациональные геометрические параметры конструкций, напряжения, возникающие в наиболее нагруженных узлах и ряд других инженерных задач, позволяющих управлять процессами компактирования и бандажирования в одной стадии с СВС.

Ил. 98. Таб. 29. Список лит. 149.

© Гиоргий Тавадзе, Александр Штейнберг. 2011.

ISBN 978-9941-10-467-1

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 7
Основные обозначения 9
Введение 11
1 ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО БОРА И ЕГО ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА С ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ СТАДИЕЙ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ 16
1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) 16
1.2 Способы получения бора 20
1.3 Термодинамический анализ процессов получения элементного бора, карбида и нитрида бора 23
1.4 СВС элементного бора при горении систем KBF_4–Mg и KBF_4–Al 34
1.5 Свойства бора, полученного методом СВС 39
1.5.1 Структурные особенности бора 39
1.5.2 Электронно-микроскопические исследования бора 45
1.5.3 Термический анализ порошков бора 51
1.6 Закономерности образования карбида и нитрида бора 52
1.6.1 СВС карбида бора из тетраборфтората калия 52
1.6.2 СВС нитрида бора из тетраборфтората калия 55
1.7 Технология получения элементного бора и его карбида из тетраборфтората калия 58
1.8 Градиентный композиционный материал $B_4C \times Al_2O_3 \times Ni$ 63
2 ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НИХ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВС-ПРЕССОВАНИЯ 69
2.1 Изделия из боридов как альтернативы вольфрамсодержащих сплавов 69
2.2 Бориды переходных металлов 71
2.3 Структура порошков 75
2.4 Влияние дисперсности шихты на СВС 84
2.5 Характеристика исходных материалов и технологический процесс получения твердых сплавов на основе боридов титана и циркония 94
2.6 Закономерности образования конечного продукта при горении смеси порошков систем Zr-B, Ti-B 95
2.7 Физико-химические и механические свойства твердых сплавов на основе боридов титана и циркония 100
2.7.1 Предел прочности при изгибе и сжатии 100
2.7.2 Твердость 101
2.7.3 Термостойкость 102
2.7.4 Жаростойкость 105
2.7.5 Коррозионная стойкость 109
2.7.6 Электропроводность 111
2.7.7 Теплопроводность 114

2.7.8 Температурная зависимость коэффициентов термического расширения сплавов СТИМ-4 и моноборида титана 117
2.8 Лабораторные и заводские испытания износостойкости твердых сплавов ... 120
3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА 125
3.1 Выбор дисперсности металла-связки в исходной шихте 125
3.2 Исследование конечных продуктов 128
3.3 Физико-механические свойства сплавов системы TiB_2-Ti и TiB_2-Ст45 132
3.3.1 Предел прочности при изгибе и сжатии 132
3.3.2 Твердость 134
3.3.3 Износостойкость 134
3.3.4 Термостойкость 135
3.3.5 Жаростойкость 137
3.3.6 Температурная зависимость коэффициента термического расширения ..... .141
3.4 Производственные испытания твердосплавных изделий на основе диборида титана 142
4 МАКРОКИНЕТИКА ДЕГАЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ СВС 145
4.1 Экспериментальный подход исследования макрокинетики дегазации 145
4.2 Фильтрационные характеристики образца 147
4.3 Газовыделение в системах Ta-C и Ti-C 151
4.4 Положение источника газовыделения 153
5 МАКРОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ 159
5.1 Характерные времена процесса СВС-компактирования 159
5.2 Влияние размера шихтовой заготовки 163
5.3 СВС-компактирование твердого сплава из тугоплавких соединений..... **167**
5.4 СВС-компактирование твердого сплава из тугоплавкого соединения и металлической связки 169
6 ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ БАНДАЖОМ 175
6.1 Процесс бандажирования 175
6.2 Термодинамические оценки и экспериментальные данные температуры горения системы Ti-B 180
6.3 Расчет соотношения масс реакционной смеси и металлического бандажа 182
6.4 Расчет геометрических размеров элементов системы «твердый сплав – металлический бандаж» 184
6.5 Расчет напряжений, возникающих в системе «твердый сплав – металлический бандаж» 186
6.6 Производственные испытания твердосплавных изделий с металлическим бандажом 190
Литература 194
Анотация на грузинском языке..... 204

ПРЕДИСЛОВИЕ

Когда авторы были ещё молодыми, но уже страстно увлечёнными любимым делом научными сотрудниками, им посчастливилось близко познакомиться с тогда только что созданной технологией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Личные контакты и активное сотрудничество с авторским коллективом нового научного направления, интенсивно развивающегося под руководством профессора А.Г. Мержанова[1] в отделении Макрокинетики Института химической физики АН СССР, позволили прийти к глубокому убеждению о больших перспективах этой технологии в части получения новых неорганических материалов. Подобные исследования были организованы и в стенах Института металлургии в г. Тбилиси[2]. В России центром прикладных и теоретических исследований в области СВС стал Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. Тесное сотрудничество между данными организациями и совместная творческая работа авторов этой книги в области проблемы синтеза твердых сплавов позволили сформулировать полученные результаты в форме научной доктрины, которая позволяет решать многие технологические вопросы СВС в производственных масштабах.

Технология СВС – одна из новейших технологий, все шире применяемая для синтеза разнообразных тугоплавких, коррозионностойких, сверхтвердых материалов и изделий специального назначения. К настоящему времени научные школы СВС сложились в России, Китае, Индии, Польше, Испании, США, Франции и некоторых других странах, а исследования СВС-процессов проводятся в 47 странах мира, в том числе, и в Грузии.

Предлагаемая книга суммирует некоторые результаты тех экспериментальных и теоретических разработок, которые выполняются в Грузии. Соавторство с А. С. Штейнбергом расширило диапазон вопросов, рассмотренных в книге, и явилось прекрасным примером плодотворного международного сотрудничества.

---

1 В настоящее время академик РАН А.Г.Мержанов является научным руководителем Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

2 Ныне Институт Металлургии и Материаловедения им. Фердинанда Тавадзе.

Несмотря на тяжелые для науки времена, в руководимой Г. Ф. Тавадзе лаборатории накопился большой экспериментальный материал. Были освоены и модернизированы различные методы СВС, синтезированы новые сплавы и композиции с особыми, а в ряде случаев, уникальными физико-механическими свойствами, которые успешно используются при решении ряда технических задач и имеют перспективы широкого использования в народном хозяйстве.

В предлагаемой монографии обсуждаются результаты, полученные в лаборатории Технологических процессов и материаловедения СВС-продуктов и быстрозакаленных сплавов Института металлургии и материаловедения по следующим направлениям:

- получение бора и его соединений (B_4C, BN) и исследование их свойств;
- получение композиционных керамических и металлокерамических материалов;
- синтез функционально-градиентных сплавов и изготовление из них изделий в результате одностадийного процесса, включающего синтез.

Авторы выражают благодорность сотрудникам лаборатории, принявшим активное участие в экспериментальной части работы, а также д.х.н. Джумберу Варламовичу Хантадзе, за интересные и полезные дискуссий при подготовке рукописи этой книги.

Надеемся, что предлагаемая книга, в которой представлены результаты совместного труда, будет интересна для материаловедов, занимающихся проблемами получения и исследования тугоплавких, износостойких, антифрикционных и других материалов специального назначения.

Г. Ф. Тавадзе

Институт металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе, проспект Ал. Казбеги 15, Тбилиси, 0160 Грузия

А. С. Штейнберг

ALOFT/Chemical Engineering and Materials Science, 61 Fairlawn Dr., Berkeley, CA, 94708 USA

Основные обозначения

ΔH^{O}_{298} – молярная теплота образования

ΔH^{*}_{p} – удельная теплота реакции

$-S^{O}_{298}$ – стандартная энтропия

ΔG°_{T} – свободная энергия Гиббса

Q – теплота

$Q_р$ – тепловой эффект СВС

$L_{пр}$, $L_{пл}$, $L_к$ – молярная теплота превращения, теплота плавления, теплота кипения

$L^{*}_{пр}$, $L^{*}_{пл}$ – удельная теплота превращения, удельная теплота плавления;

T – температура

$T_{пр}$, $T_{пл}$, $T_к$ – температура превращения, температура плавления, температура кипения

$T_г$ – температура горения

$C_р$ – молярная изобарная теплоемкость

$C^{*}_{р}$ – средняя удельная изобарная теплоемкость

U – скорость

$U_г$ – линейная скорость распространения волны горения

m – масса

Δm – изменение массы

N – % масс

τ – время

$\tau_г$ – время горения

$\tau_{пл}$ – время плавления

a, c, Ω – параметры решетки

θ – угол смачивания

W – адгезия

V – объем

P – давление

HRA – твердость

σ – предел прочности

$\sigma_{из}$ – предел прочности на изгиб

$\sigma_{сж}$ – предел прочности на сжатие

E – модуль упругости
M – коэффициент Пуассона
K – коэффициент плотности упаковки
$k_ф$ – коэффициент газопроницаемости
$П = 1 – K$ – пористость материала
D, d – диаметры сферических частиц ($D > d$)
γ – плотность
Z – координационное число
Z_{i-j} – число связей
α – коэффициент термического расширения (КТР)
ρ – электросопротивление
λ – теплопроводность
a – температуропроводность
Ψ – износостойкость
ξ – термостойкость
δ – дисперсность
r, H – радиус и высота цилиндрического тела
Θ, $H_{заг}$ – диаметр и высота спрессованной заготовки
ε – натяг
ν – свободный объем;
χ – степень разбавления;
η – коэффициент динамической вязкости;
ϑ – коэффициент бокового давления

ВВЕДЕНИЕ

Мы живем в эпоху сверхвысоких скоростей, давлений и температур. Удивительно быстрыми темпами развиваются такие научные направления как физика полу- и сверхпроводников, радиоэлектроника, вычислительная техника и информационные технологии, космическая и ракетная техника, авиация, атомная энергетика и т.д. Нижний предел рабочей температуры современных машин и аппаратов приближается к абсолютному нулю, а верхний непрерывно возрастает. Все это требует разработки новых материалов с особыми физико-химическими и механическими свойствами.

«Всякий проект, новая разработка или конструкция останутся на чертеже в качестве клочка бумаги, если не разработаны соответствующие материалы для их осуществления», – писал Ф. Н. Тавадзе [1].

Поскольку в предлагаемой книге речь идет о получении новых материалов, мы сочли нужным начать повествование кратким рассмотрением проблем неорганического материаловедения в свете современных представлений и достижений и дать некоторые основные определения, касающиеся нижеприведенного экспериментального материала.

Конструирование и создание материалов, способных устойчиво и стабильно работать в экстремальных условиях, диктуемых новой техникой, является целью громадного раздела научного направления, именуемого материаловедением.

Материаловедение дифференцируется по классам отраслей хозяйственной деятельности: строительные материалы, материалы для электротехнической промышленности, микроэлектроники, криогенной техники, атомной энергетики, космоса, металлообрабатывающей промышленности, биологии и медицины, бурения земных недр, сельского хозяйства и т.д.

Значимость материаловедческих проблем признана мировой

научной общественностью. Проблемы материаловедения упоминаются в самом начале списка приоритетных научных направлений почти во всех цивилизованных странах. Материаловедение наряду с экологическими и биомедицинскими проблемами определяет курс развития человеческой цивилизации в XXI веке.

Таким образом, наука о материалах играет важную роль практически во всех сферах человеческой деятельности. Одноко, это не означает, что сферы применения того или иного конкретного традиционного материала, например, стали, огроничено. Речь идет о таких новых материалах, свойства которых дикетуются требованиями и спецификой новых отраслей.

В рамках настоящей монографии мы ограничимся рассмотрением композиционных и родственных им материалов.

Материалы, состоящие из компонентов, характеризующихся разной природой химической связи, образуют класс композиционных материалов. Самая общая формулировка композиционных материалов дается в следующем виде: “композиционный материал представляет гетерогенную систему, состоящую из двух или большего числа фаз, имеющих различную физико-химическую природу, для которых характерно наличие развитой сети внутренних поверхностей раздела, градиентов концентрации и внутренних напряжений” [2].

При искусственном создании фазовой неоднородности, например, путем введения в пластическую металлическую массу дисперсных частиц иной химической природы (окислы, карбиды, бориды и т.д.), рабочие характеристики (прочность, жаростойкость и т.д.) материала значительно возрастают. Рабочие характеристики такого материала обычно превосходят соответствующие показатели составляющих его компонентов или их аддитивной суммы.

Композиционный материал, как правило, состоит из основы (матрицы), в которой распределены частицы наполнителя разной дисперсности. Наполнители добавляются в виде порошка, волокон, сеток и т.д. Если матрицей выбрана металлическая основа, то

материал называется керметом. Керметы в качестве твердых сплавов для металлообрабатывающего инструмента были внедрены в начале XX столетия в Германии (1922 г.), в СССР и в других странах с 1928 г.

В процессе образования композиционного материала возможны два предельных случая:

1. Компоненты не взаимодействуют химически между собой в широком температурном интервале или вплоть до температуры плавления (фазы совместимы);

2. Химическое взаимодействие между компонентами с повышением температуры приводит к образованию новых фаз постоянного или переменного состава (фазы частично или полностью несовместимы).

На практике наблюдается широкий спектр промежуточных систем. Благоприятные условия упомянутой совместимости – прочная адгезионная связь между матрицей и дисперсной упрочняющей фазой и взаимная их физико-химическая инертность, реализуются лишь в редких случаях. Благоприятные условия совместимости обеспечивают либо выбором взаиморавновесного состава матрицы и упрочняющей дисперсной фазы в предполагаемом рабочем интервале температур, либо нанесением на поверхность дисперсной фазы барьерного слоя из вещества, совместимого как с матрицей, так и с дисперсной фазой.

Совместимость фаз подразумевает также близость коэффициентов термического расширения компонентов, так как при большом их различии напряжения, возникающие при больших температурных перепадах, приводят к разрушению материала. Полиморфные превращения, сопровождаемые объемными изменениями при полиморфном переходе, также способствуют разрушению изделий и поэтому нежелательны.

Компоненты композиционных материалов не вступают в реакцию при высоких температурах, что радикально отличает композиты от обычных сплавов, в которых фазовый состав и, следова-

тельно, структура с повышением температуры изменяются.

Композиционные материалы широко применяются для создания жаропрочных, антифрикционных, износостойких и других изделий со специальными свойствами. При этом, в зависимости от характера и степени химического взаимодействия, они разделяются на материалы, применяемые при низких и при высоких температурах.

В материаловедении в качестве инструмента для исследований используется метод физико-химического анализа (ФХА), основные положения которого сформулированы в исследованиях Н. С. Курнакова и его школы. Суть метода сводится к изучению одно- и многокомпонентных систем в виде диаграмм состав–свойство с учетом правила фаз Гиббса. Однако впоследствии стало ясно, что двухкоординатная система состав–свойство не может полностью описать картину материаловедческих наблюдений. На самом деле, всякого рода структурные дефекты сильно влияют на свойства материала. Следовательно, при физико-химическом анализе более корректно исследовать систему в координатах состав–структура–свойство. Более того, известно, что многие свойства материала обусловлены размером образующих его частиц (совокупности атомов или молекул), т.е. дисперсностью его компонентов [3].

Дисперсность играет большую, а в ряде случаев, решающую роль при получении металлокерамических материалов с определёнными свойствами. Классическим примером тому является композиционный материал на основе Cu–Al_2O_3. Если при создании такого материала сплав Al–Cu окисляют кислородом, то в процессе избирательного окисления образуются частицы окиси алюминия значительно меньшего размера, чем в заранее приготовленном порошке Al_2O_3. В результате, за счет увеличения дисперсности прочность материала возрастает на порядок.

Таким образом, очевидно, что ФХА, используемый в целях материаловедения, должен оперировать четырехпараметрической

зависимостью состав–структура–дисперсность–свойство.

Роль дисперсности в определении свойств материалов приобретает особое значение в связи с развитием нанотехнологий, применение которых позволяет диспергировать вещества до наноразмеров, т.е. до молекулярных масштабов.

При создании композиционных материалов следует учесть, что при высоких температурах возможна коагуляция (слияние) частиц наполнителя. В результате изменяется дисперсность, и свойства изделия ухудшаются. Поэтому еще на начальной стадии проектирования материала надо искать пути, исключающие процесс коагуляции, например, путем плакирования частиц наполнителя.

Ниже обсуждаются результаты исследования бора и его соединений, композиционных и керамических материалов и функционально-градиентных сплавов, полученных методами СВС с учетом основных принципов материаловедения.

1 ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО БОРА И ЕГО ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА С ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ СТАДИЕЙ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Впервые проведены исследования по разработке технологии получения элементного бора и ряда его тугоплавких соединений из тетраборфтората калия (KBF_4) методом СВС. Те же продукты получены также из кислородных соединений бора. В рамках данного направления проведены следующие исследования:

- проведен термодинамический анализ процессов СВС, протекающих в исследуемых системах, с целью установления параметров получения элементного бора и ряда его тугоплавких соединений;
- установлены закономерности процесса горения для получения элементного бора и его тугоплавких соединений; проведен химический и рентгеноструктурный анализ полученных продуктов;
- исследованы реальная структура и физико-химические свойства бора и его карбида, полученного методом СВС из KBF_4.

Но прежде чем приступить к анализу полученных результатов, мы сочли уместным вкратце ознакомить читателя с СВС как эффективным методом получения неорганических материалов и их композиций.

1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

СВС – современное научное направление, возникшее на стыке неорганической химии, физической химии, химической физики и физики горения и взрыва. Результаты исследований в направлении СВС широко применяются в таких областях как физическое материаловедение и металлургия. Наибольшее применение процессы СВС нашли в технологиях получения новых материалов. В частности, на их основе разработаны простые и эффективные методы синтеза порошков металлов и неметаллов, которые используются для получения изделий, обладающих рекордными эксплуатационными свойствами по твердости, износостойкости, тугоплавкости и химической стойкости.

Распространенные в настоящее время методы получения тугоплавких керамических материалов являются весьма трудоёмкими и дорогими. Изделия из этих материалов изготовляются традиционными методами порошковой металлургии: путем спекания или горячего прессования предварительно спрессованных заготовок. Поэтому, кроме всего прочего, это связано и с большими энергетическими затратами [4, 5].

СВС, в отличие от технологий порошковой металлургии, позволяет получить желаемый продукт в одну стадию, исключая его спекание в высокотемпературных нагревательных установках. Таким образом, существенными преимуществами СВС являются минимальность затрат электроэнергии и простота аппаратурного оформления.

В основе метода СВС лежит экзотермическая реакция взаимодействия двух или нескольких реагентов, протекающая в режиме направленного горения без использования внешних тепловых источников. В принципе, для осуществления СВС, а, следовательно, для получения высоких температур горения и больших скоростей реакций, обеспечивающих самораспространение, процесс должен протекать с большим экзотермическим эффектом [6–8].

Общую картину химического взаимодействия при СВС можно представить в виде:

$$\sum^{m} X(i) + \sum^{n} Y(i) = Z, \qquad (1.1)$$

где: X – Mg, Al, Ti, Zr и др., Y – C, B, N_2, Si и др. а Z – карбиды, бориды, силициды, нитриды и др.

Рассмотрим СВС на примере синтеза карбида титана. К торцу цилиндрического штабика, спрессованного из смеси порошков

титана и углерода, подаётся тепловой импульс обычно путем кратковременного нагрева электрической спиралью. В результате в нагретом слое инициируется экзотермическая химическая реакция. Выделяющееся количество тепла нагревает соседний слой образца, инициируя в нем химическую реакцию. Сформированная волна синтеза ярким свечением перемещается по всему образцу, и за секунды исходная смесь порошка металла и неметалла превращается в соединение карбид титана [7].

Максимальная температура в волне горения СВС $T_г$ = 1500–4000 °С, линейная скорость распространения волны меняется в пределах $U_г$ = 0,5–15 см/с, толщина зоны синтеза составляет 0,01–0,5 см, скорость нагрева в волне 10^3–10^6 град/с, мощность инициирования 10–100 кал/см^{2}с, продолжительность инициирования τ = 0,05–5 с [9].

Методом СВС получены тугоплавкие соединения различного химического и фазового состава (карбиды, бориды, нитриды, силициды, халькогениды, интерметаллиды, гидриды), а также восстановленные металлы [10]. При этом неорганические материалы можно синтезировать в виде порошкообразных, пористых, литых продуктов и даже в виде изделий определенной формы и размеров [11]. Также возможно нанесение покрытий и т. д.

СВС относится к категории высокотемпературных процессов, но не требует применения печей и, следовательно, затрат электроэнергии, т. к. полностью использует химическую энергию системы. СВС осуществляется при высоких температурах в конденсированной фазе, что создает необычные условия для синтеза. Для реализации СВС может быть использована достаточно простая аппаратура. В опытно-промышленных масштабах синтез тугоплавких соединений методом СВС можно осуществить в периодических реакторах горения двух типов: в реакторах безгазового синтеза (для получения карбидов, боридов, силицидов и др.) и в универсальных реакторах, предназначенных для безгазового горения и синтеза нитридов, гидридов, карбонитридов и т. д. Реакторы представляют собой простые цилиндрические емкости объемом от двух до тридцати литров и производительностью до десятков килограммов в час [12–13]. Принципиальных трудностей, связанных

с масштабированием при переходе от лабораторных установок к промышленным агрегатам, для процесса СВС, не существует, поскольку очень часто в больших объемах процесс горения протекает легче и полнее, чем в малых.

Большое значение имеет возможность проведения процессов горения при высоких и сверхвысоких давлениях. Процессы СВС легко совместимы со сверхвысокими давлениями и ударно-волновым сжатием для баротермической обработки материалов, что открывает дополнительные технологические возможности. При этом можно использовать современную технику высоких давлений. Как известно, в печных процессах осуществление сочетания высоких давлений и высоких температур связано с большими трудностями.

В сложных многокомпонентных системах, состоящих из соединений переходных металлов (оксиды, галогениды и т. д.), металла-восстановителя (Ca, Mg, Al и т. д.) и окислителя (азота, углерода, бора, кремния и их соединений), процессы СВС могут протекать с восстановительной стадией, т.е. образованию тугоплавкого соединения предшествует восстановление металла из оксида. Возможность протекания таких процессов очень актуальна, поскольку открывает новые перспективы для развития СВС. В частности, расширяет сырьевую базу, позволяет заменить дорогостоящие порошки металлов для синтеза дешевыми соединениями – окислами, галогенидами и т. д. В качестве примера можно привести разработанные нами технологии получения элементного бора и некоторых его тугоплавких соединений из тетраборфтората калия, а также из кислородных соединений бора методом СВС с предшествующим металлотермическим восстановлением. При осуществлении таких процессов можно получить композиционные порошки, состоящие из комбинации тугоплавких соединений с оксидами алюминия или магния, которые являются широко используемыми неорганическими материалами [14].

Схему химического процесса с участием оксидов можно представить в следующем виде:

$$Me_nO_m + Me^1 + X = Z + Me^1O_m, \qquad (1.2)$$

где Me_n – металлы IV – VI групп и бор; Me^1 – металл-восстанови-

тель (Ca, Mg, Al), X – N_2, C, B, B_2O_3 и т.д, а Z – целевой продукт (B, B_4C, BN и т.д.). Предварительный термодинамический анализ подобных реакций указывает на их достаточную экзотермичность и, следовательно, на возможность протекания процессов в режиме СВС [15 – 22].

Часто, из-за слабой экзотермичности реакций невозможно синтезировать соединение непосредственно из составляющих его элементов в режиме горения. Например, реакция

$$4B+C=B_4C+9{,}3 \text{ ккал/моль} \qquad (1.3)$$

с образованием карбида бора, неосуществима методом СВС из-за малого теплового эффекта (9,3 ккал/моль). Однако B_4C успешно получается в процессе синтеза с восстановительной стадией:

$$2B_2O_3+6Mg+C= B_4C+6MgO +269 \text{ ккал/моль} \qquad (1.4)$$

$$2B_2O_3+Mg= 4B+6MgO +260 \text{ ккал/моль}$$

$$4B+C=B_4C +9{,}3 \text{ ккал/моль}$$

Благодаря тому, что тепловой эффект реакции (1.4) значительно выше, чем реакции (1.3), реакцию (1.4) можно осуществить в режиме горения [23].

В настоящее время методом СВС с восстановительной стадией получены бориды, карбиды, силициды и нитриды многих металлов (IV–VI) групп.

1.2 Способы получения бора

Бор в природе в свободном виде не встречается. Это вызвано его высоким сродством к ряду элементов, в особенности к кислороду. В земной коре бор присутствует в виде кислородных и, в меньшей степени, фтористых соединений.

Для получения элементного бора из его соединений разработаны различные способы, которые могут быть разделены на четыре группы:

- восстановление соединений бора (оксида, галогенидов и фторборатов) металлами (металлотермический способ);
- восстановление соединений бора (фторбората калия, бората

магния и смешанных расплавов) в процессе электролиза (электролитический способ);
- восстановление галогенидов бора водородом;
- термическое разложение бороводородов и галогенидов бора.

Металлотермическое восстановление из оксида бора проходит по реакции:

$$B_2O_3 + 3\ Me = 2B + 3\ MeO,$$

где Me = Mg, Ca, Na, K, Li.

Из всех методов восстановления бора металлами практическое применение нашел магнийтермический процесс [24]. Применение в качестве восстановителя других металлов дает низкий выход бора (50–75 %). При этом наряду с бором, образуются устойчивые бориды, от которых бор трудно очищается [25].

Известны методы металлотермического восстановления галогенидов бора BX_3 (X = F, Cl, Br) металлами (Na, K, Mg) по реакции

$$BX_3 + Me \rightarrow B + MeX$$

или (MeX_2 в случае Mg).

Однако эти методы не нашли широкого практического применения.

Восстановление соединений бора в процессе электролиза (электролитический способ) заключается в восстановлении бора (процессы Андрье и Купера) при электролизе расплава бората в температурном интервале 800–1000°C [24]. После химической очистки продукта в виде катодной були получают аморфный порошок с содержанием бора до 92%.

Существенным недостатком электролитического метода наряду с высоким содержанием углерода катодного происхождения и металлов является сложность и длительность процесса извлечения бора из катодного нароста.

Восстановление галогенидов бора водородом основано на реакции

$$2BX_3 + 3H_2 = 2B + 6HX \qquad (X = F, Cl, Br, I).$$

В качестве исходного реагента обычно используют BBr_3 и BCl_3 [24]. Процесс восстановления BBr_3 начинается при температуре ~ 650°С, а BCl_3 – при температуре выше 1000°С.

Основное преимущество данного метода – возможность получения твердофазного бора, являющегося конечным продуктом реакции. В данном случае все реагенты и продукты, за исключением бора, при температуре восстановления находятся в газообразном состоянии. В результате продукт легко извлекается из реакционной среды.

Термическое разложение бороводородов и галогенидов бора. В качестве исходного материала для получения бора методом термической диссоциации используются бороводороды, преимущественно диборан (B_2H_6), а также галогениды (BBr_3 и BI_3).

Термическая диссоциация галогенидов протекает по реакции

$$2BX_3 \rightarrow 2B + 3X_2 \quad (X = Br, I).$$

Бромид бора разлагается при температуре 1000–1600°С. В зависимости от способа нагрева реакционного пространства, бор осаждается на нагревателе в виде крупных кристаллических друз или на стенках камеры – в виде мелкодисперсного порошка. Термическая диссоциация BI_3 происходит при температуре 850–1100°С.

В работе [26] предложены способ осаждения бора, полученного путем термической диссоциации, и соответствующее устройство, которое позволяет проводить непрерывную диссоциацию соединений бора с коэффициентом диссоциации 80% и обеспечивает получение бора чистотой 99,99%.

В случае термической диссоциации диборана путем его подачи на раскаленную нить бор получают при температуре около 700°С преимущественно в аморфном виде.

Способы, основанные на термической диссоциации соединений бора, относительно малопроизводительны, хотя дают возможность получить бор высокой чистоты.

Для дальнейшей очистки бора, полученного вышерассмотренными методами, можно с успехом применять различные процессы доочистки продукта:

а) рафинирование в вакууме при высокой температуре;

б) зонная плавка;

в) выращивание кристаллов бора β-ромбоэдрической модификации по методу Чохральского.

Рафинирование бора в процессе спекания в вакууме при высокой температуре можно применять в случае, если метод получения исходного сырья обеспечивает синтез аморфных порошков невысокой степени чистоты. Рафинирование бора низкой чистоты (~90–95%) переплавкой в вакууме проводится в тиглях из нитрида бора. Вакуумная плавка позволяет удалять летучие металлические и газообразные примеси, кроме азота, т.к. при высокой температуре возможно обогащение бора азотом в результате разложения нитрида бора – материала тигля.

Горизонтальная зонная плавка бора была осуществлена нагревом токами высокой частоты в среде аргона или гелия в лодочках из нитрида бора [27], в кварцевых лодочках, обмазанных нитридом бора [28] или в охлаждаемых серебряных лодочках [29].

Очистка бора методом бестигельной зонной плавки была проведена автором работы [30]. Для бестигельной зонной плавки бора успешно применяется нагрев электронным пучком [31, 32].

Заслуживает внимания способ выращивания кристаллов бора модифицированным методом Чохральского [33]. Этим методом удалось вырастить кристаллы бора диаметром до 2 см и длиной 20 см.

1.3 Термодинамический анализ процессов получения элементного бора, карбида и нитрида бора

Общая схема химической реакции при СВС дается формулой (1.1). Однако для реализации конкретного процесса требуется провести детальный термодинамический анализ. На вопрос о возможности применения СВС для получения элементного бора и тугоплавких соединений B_4C и BN из тетраборфтората калия (KBF_4) и оксида бора (B_2O_3) дает ответ термодинамический анализ реакций, ожидаемых в этих системах.

Для термодинамического анализа целесообразно использовать трехчленное уравнение

$$\Delta G_T^\circ = A + BT\lg T + CT, \qquad (1.5)$$

выражающее температурную зависимость свободной энергии Гиббса (ΔG_T°), где T – температура, A, B и C коэффициенты, определяемые по [34]. Предлагаемый метод обеспечивает точность характерную для классического пятичленного уравнения для ΔG_T°, высокую аппроксимируемость функции $\Delta G = f(T)$ и упрощает процесс расчетов путем использования табличных значений функций Темкина-Шварцмана. Конкретная схема проведения расчетов аналогична описанной в работе [35].

Все необходимые для термодинамического анализа экспериментальные данные приведены в таблице 1.1. Они заимствованы из справочников [36–38], а недостающие для расчетов значения высокотемпературной теплоемкости некоторых компонентов определены по методике разработанной в работах [39–40]. Полученные в этой части результаты опубликованы в работе [41].

На основании анализа исходных данных в рассматриваемых системах в соответствующих температурных интервалах можно ожидать протекания следующих реакций:

- синтез карбида и нитрида бора при непосредственном взаимодействии бора с углеродом и азотом

1. $B + \frac{1}{4}C = \frac{1}{4}B_4C$
2. $B + \frac{1}{2}N_2 = BN$;

- металлотермическое восстановление тетраборфтората калия магнием и алюминием

3. $KBF_4 + 1\frac{1}{2}Mg = B + KF + 1\frac{1}{2}MgF_2$
4. $KBF_4 + Al = B + KF + AlF_3$;

- синтез B_4C и BN из KBF_4 путём СВС с предшествующим металлотермическим восстановлением

5. $KBF_4 + 1\frac{1}{2}Mg + \frac{1}{4}C = \frac{1}{4}B_4C + 1\frac{1}{2}MgF_2 + KF$
6. $KBF_4 + Al + \frac{1}{4}C = \frac{1}{4}B_4C + KF + AlF_3$

7. $KBF_4 + 1\frac{1}{2}Mg + \frac{1}{2}N_2 = BN + KF + 1\frac{1}{2}MgF_2$
8. $KBF_4 + Al + \frac{1}{2}N_2 = BN + KF + AlF_3$;

- металлотермическое восстановление оксида бора магнием и алюминием

9. $\frac{1}{2}B_2O_3 + 1\frac{1}{2}Mg = B + 1\frac{1}{2}MgO$
10. $\frac{1}{2}B_2O_3 + Al = B + \frac{1}{2}Al_2O_3$;

- синтез карбида и нитрида бора из B_2O_3 путём СВС с предшествующим металлотермическим восстановлением

11. $\frac{1}{2}B_2O_3 + 1\frac{1}{2}Mg + \frac{1}{4}C = \frac{1}{4}B_4C + 1\frac{1}{2}MgO$
12. $\frac{1}{2}B_2O_3 + Al + \frac{1}{4}C = \frac{1}{4}B_4C + \frac{1}{2}Al_2O_3$
13. $\frac{1}{2}B_2O_3 + 1\frac{1}{2}Mg + \frac{1}{2}N_2 = BN + 1\frac{1}{2}MgO$
14. $\frac{1}{2}B_2O_3 + Al + \frac{1}{2}N_2 = BN + \frac{1}{2}Al_2O_3$

Для сравнительной оценки полученных результатов все реакции составлены с расчетом на один моль бора. Исходя из вышеизложенных положений для реакций 1–14, в соответствующих температурных интервалах составлены уравнения температурной зависимости свободной энергии Гиббса. В таблице 1.2 приведены численные значения коэффициентов этих уравнений.

На основании данных таблицы 1.2 построен график зависимости ΔG_T° от температуры для реакций 1–14. На рис.1.1 приведены ΔG_T° для реакций 3–8 с участием KBF_4 и для сравнения – ΔG_T° реакций прямого синтеза B_4C и BN из элементов (кривые 1, 2). На рис.1.2 показаны зависимости ΔG_T° для реакций превращения B_2O_3 (реакции 9–14) и также для реакций 1 и 2.

Из приведенных графиков следует, что в рассматриваемом температурном интервале вероятность прямого синтеза B_4C по реакции 1 довольно низка. С другой стороны, с точки зрения баланса энергии не исключена возможность азотирования бора при довольно умеренных температурах: в области 1000 К. Данные рис.1.1 свидетельствуют о том, что металлотермическое восстановление KBF_4 магнием (кривая 3 рис.1.1) энергетически намного выгоднее,

чем алюмотермия (кривая 4 рис.1.1). Аналогичным образом, СВС с предшествующим магнийтермическим восстановлением (кривые 5, 7 рис.1.1) по сравнению с алюмотермией (кривые 6, 8 рис.1.1) дает энергетически более приемлемые результаты.

Подобная картина получается при использовании в качестве исходного сырья B_2O_3 (рис.1.2). Однако в данном случае кривые ΔG_T° сдвинуты к менее энергоотрицательным величинам. Следовательно, вероятность получения желаемых продуктов – B, B_4C и BN из B_2O_3 ниже, с точки зрения энергии, чем при использовании KBF_4 в качестве исходного реагента. Кроме того, дополнительным препятствием является трудность разделения полученных продуктов. При использовании KBF_4 такие продукты, как KF, MgF_2 и AlF_3 легко удаляются из зоны реакции благодаря их высокой летучести, тогда как при применении B_2O_3 удаление таких продуктов, как MgO и Al_2O_3, является довольно сложной проблемой.

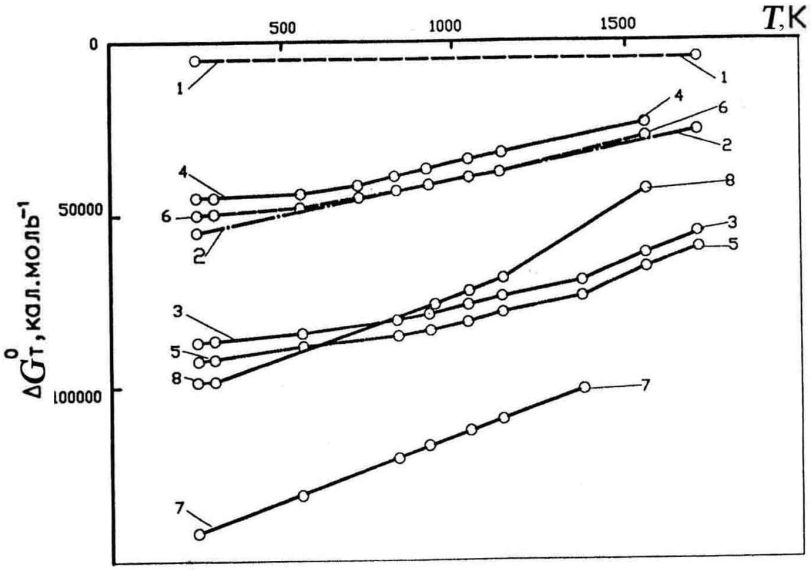


Рис. 1.1. Зависимости ΔG_T° реакций 1– 8 от температуры.

Анализ данных рис.1.1 и 1.2 позволяет заключить, что в области плавления исходных реагентов KBF_4 (843 К), B_2O_3 (723 К), Mg (923 К) и Al (934 К) имеют место благоприятные кинетические условия для осуществления вышеуказанных реакций, скорости которых должны достичь достаточно высоких значений в интервале температур 1100–1300 К.

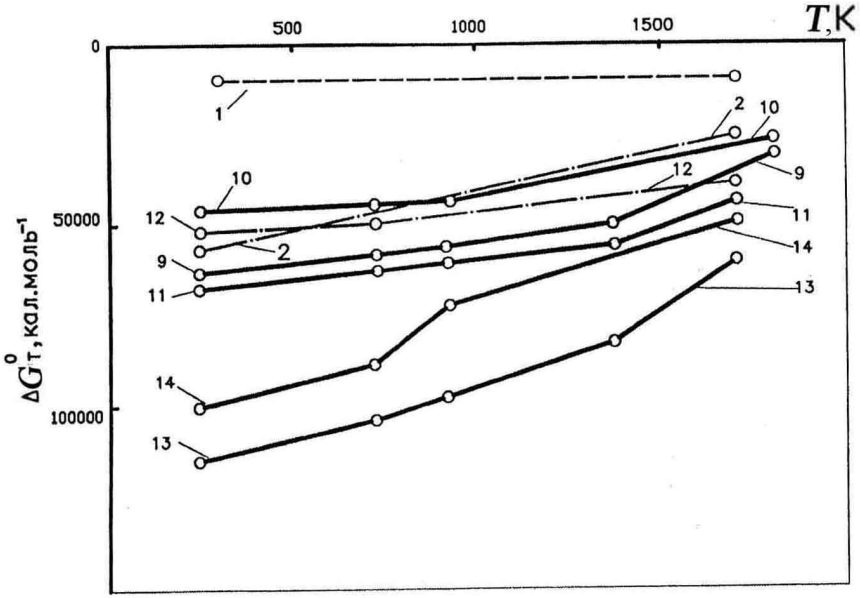


Рис. 1.2. Зависимости ΔG_T° реакций 1, 2, 9–14 от температуры.

Таблица 1.1 Исходные данные для проведения термодинамического анализа процессов, ожидаемых при получении элементного бора, карбида и нитрида бора методом СВС (1 кал = 4,184 Дж)

Элемент, соединение	$-\Delta H^0_{298}$, ккал×моль$^{-1}$	S^0_{298}, кал×моль$^{-1}$×К$^{-1}$	$T_{пр}$	$T_{пл}$	$T_к$	$L_{пр}$	$L_{пл}$	$L_к$	Коэффициенты уравнения, $C_р = a+bT+cT^{-2}$ (ккал×моль$^{-1}$×К$^{-1}$)			Температурный интервал уравнения, $C_р = f(T)$	$C_р$ (ж)	$C_р$ (г)
	ккал×моль$^{-1}$		К				ккал×моль$^{-1}$		a	$b\times10^3$	$-c\times10^{-5}$	К	кал×моль$^{-1}$×К$^{-1}$	
O_2	-	49,005±0,008	-	-	-	-	-	-	7,16	1,00	0,40	298-3000	-	-
F_2	-	48,45±0,06	-	-	-	-	-	-	8,29	0,44	0,80	298-2000	-	-
N_2	-	45,769±0,013	-	-	-	-	-	-	6,66	1,02	-	298-2500	-	-
C	-	1,372±0,015	-	-	-	-	-	-	5,841	0,104	7,559	298-4000	-	-
K	-	15,46±0,05	-	336,66	1040	-	0,558±0,05	19,0±0,2	6,04	3,12	-	298- $T_{пл}$	7,09*	4,97
Mg	-	7,81±0,02	-	923	1368	-	2,03±0,05	30,55±0,25	5,33	2,45	0,103	298- $T_{пл}$	8,11*	4,98
Al	-	6,775±0,02	-	933,5	-	-	2,58±0,03	-	4,94	2,96	-	298- $T_{пл}$	7,6	-
B	-	1,40±0,02	-	2348	-	-	5,4±1,0	-	4,735	1,38	2,20	298-1700	-	-
KF	135,3±0,3	15,90±0,05	-	131,0	1780±10	-	7,02±0,1	41,0±1,0	11,02	3,12	-	298- $T_{пл}$	16,1*	-
MgF_2	268,7±0,3	13,72±0,05	-	1536,0	2545	-	13,9±0,2	65,4±2,0	16,93	2,52	2,20	298- $T_{пл}$	22,6	
AlF_3	361,0±0,3	15,89±0,08	727	-	1552±20	0,136	-	65,1±0,2	17,27	10,96	2,3	298-727(α)		
		-	-	-	-	-	-	-	20,93	3,0		727-1400(ß)		
KBF_4	450,3±0,4	32,0±4,0	556	843	-	3,3±0,1	4,3±0,1	-	27,96	18,27	2,88	298-556		
									38,66	-	-	556-843		
									39,94	-	-	>843		
MgO	143,76±0,07	6,48±0,05	-	30,98	-	-	18,5±1,5	-	11,71	0,75	2,80	298-3095		
Al_2O_3	400,5±0,3	12,17±0,03	-	2326	-	-	27,0±2,0	-	25,48	4,25	6,82	298-1800		
B_2O_3	304,23±0,29	12,90±0,07	-	723	-	-	5,87±0,02	-	13,63	17,45	3,36	298- $T_{пл}$	30,50 ($T_{пл}$-1800)	
B_4C	17,1±2,8	6,48±0,03	-	2623					26,8	1,75	12,5	298-2623**		
BN	60,38±0,43	3,54±0,04	-	3240±20					11,08	0,67	4,23	298- 1700**		

ΔH^O_{298} – теплота образования, S^O_{298} – стандартная энтропия, $L_{пл}$ – теплота плавления, $L_к$ – теплота кипения, $L_{пр}$ – теплота полиморфных превращений.

* Рассчитано по методу, предложенному в работе [39].

** Коэффициенты уравнения $Cp = f(T)$ рассчитаны по методу, предложенному в работе [40].

Таблица 1.2 Коэффициенты уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакций, ожидаемых при восстановлении бора из тетраборфтората калия и оксида бора, а также синтеза карбида и нитрида бора прямым восстановлением и методом СВС (1 кал = 4,184 Дж)

РЕАКЦИЯ	Коэффициенты уравнения, $\Delta G_T^\circ = A+BT\lg T+CT$			Интервал температур, К
	A	*B*	*C*	
1	2	3	4	5
1				
$B_{(ТВ)} + ¼C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)}$	4050 (±700)	0,45	-1,74 (±0,1)	298-1700
2				
$B_{(ТВ)} + ½ N_{2\,(Г)} = BN_{(ТВ)}$	60890 (±430)	-3,55	32,24 (±0,07)	298-1700
3				
$KBF_{4(ТВ)} + 1½Mg_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½MgF_{2(ТВ)}$	88160 (±400)	4,42	-5,78 (±0,40)	298-337
$KBF_{4(ТВ)}` + 1½Mg_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½MgF_{2(ТВ)}$	94790 (±450)	7,13	-0,21 (±0,39)	337-556
$KBF_{4(ТВ)}`` + 1½Mg_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½MgF_{2(ТВ)}$	90180 (±450)	12,9	-25,71 (±0,6)	556-843
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½MgF_{2(ТВ)}$	94340 (±480)	13,34	-20,85 (±0,6)	843-923
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(Ж)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½MgF_{2(ТВ)}$	95780 (±750)	12,78	-19,67 (±0,93)	923-1040
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(Ж)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½MgF_{2(ТВ)}$	98130 (±800)	7,28	-0,87 (±1,06)	1040-1131
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(Ж)} = B_{(ТВ)} + KF_{(Ж)} + 1½MgF_{2(ТВ)}$	93100 (±860)	3,6	5,96 (±1,1)	1131-1368
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(Г)} = B_{(ТВ)} + KF_{(Ж)} + 1½MgF_{2}`_{(ТВ)}$	150160 (±1060)	-12,91	99,29 (±1,53)	1368-1536
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(Г)} = B_{(ТВ)} + KF_{(Ж)} + 1½MgF_{2(Ж)}$	132240 (±1200)	-20,0	110,08 (±1,66)	1536-1700
4				
$KBF_{4(ТВ)} + Al_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_{3(\alpha)}$	45740 (±500)	3,05	-4,83 (±0,46)	298-337

1	2	3	4	5
$KBF_{4(ТВ)}` + Al_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_{3(\alpha)}$	52370 (±550)	3,76	0,74 (±0,55)	337-556
$KBF_{4(ТВ)}`` + Al_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_{3(\alpha)}$	46760 (±600)	11,53	-24,76 (±0,81)	556-727
$KBF_{4(ТВ)}` + Al_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	46550 (±600)	11,32	-24,45 (±0,81)	727-843
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	51710 (±650)	11,76	-18,59 (±0,86)	843-934
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(Ж)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	53930 (±670)	14,56	-25,23 (±0,9)	934-1040
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(Ж)} = B_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	56280 (±730)	9,06	-6,43 (±1,05)	1040-1131
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(Ж)} = B_{(ТВ)} + KF_{(Ж)} + AlF_3(\beta)$	51250 (±780)	5,37	0,4 (±1,1)	1131-1552
5				
$KBF_{4(ТВ)} + 1½Mg_{(ТВ)} + ¼C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½Mg + F_{2(ТВ)}$	92210 (±600)	4,87	-7,52 (±0,40)	298-337
$KBF_{4(ТВ)}` + 1½Mg_{(ТВ)} + ¼C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + ½Mg + F_{2(ТВ)}$	98840 (±650)	7,58	-1,98 (±0,42)	337-556
$KBF_{4(ТВ)}`` + 1½Mg_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + ½Mg + F_{2(ТВ)}$	93230 (±680)	13,35	-27,45 (±0,60)	556-843
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + ½Mg + F_{2(ТВ)}$	98390 (±720)	13,79	-22,59 (±0,63)	843-923
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + ½Mg + F_{2(ТВ)}$	99830 (±750)	13,23	-21,41 (±0,65)	923-1040
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(Ж)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + ½Mg + F_{2(ТВ)}$	101880 (±780)	7,73	-2,61 (±0,74)	1040-1131
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(Ж)} + ¼C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(Ж)} + ½Mg + F_{2(ТВ)}$	97150 (±800)	4,04	4,22 (±0,76)	1131-1368
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(Г)} + ¼C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(Ж)} + ½Mg + F_{2(ТВ)}$	154210 (±940)	-12,46	97,55 (±1,05)	1368-1536
$KBF_{4(Ж)} + 1½Mg_{(Г)} + ¼C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(Ж)} + ½Mg + F_{2(ТВ)}$	136290 (±1040)	-19,51	108,34 (±1,14)	1536-1700
6				
$KBF_{4(ТВ)} + Al_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\alpha)$	50060 (±560)	3,50	-6,57 (±0,34)	298-337
$KBF_{4(ТВ)}` + Al_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\alpha)$	56420 (±600)	6,21	1,00 (±0,4)	337-556
$KBF_{4(ТВ)}`` + Al_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\alpha)$	50810 (±630)	11,98	-26,5 (±0,54)	556-727

1	2	3	4	5
$KBF_{4(ТВ)}$`` $+ Al_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	50500 (±630)	11,77	-26,19 (±0,56)	727-843
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	55760 (±670)	12,21	-21,33 (±0,61)	843-934
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(Ж)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	57980 (±680)	15,01	-26,97 (±0,63)	934-1040
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(Ж)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	60330 (±720)	9,51	-8,17 (±0,73)	1040-1131
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(Ж)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	55300 (±750)	5,82	1,35 (±0,76)	1131-1552
7				
$KBF_{4(ТВ)} + 1½ Mg_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½ MgF_{2(ТВ)}$	149500 (±530)	-0,87	26,46 (±0,30)	297-337
$KBF_{4(ТВ)}$` $+ 1½ Mg_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½ MgF_{2(ТВ)}$	156040 (±560)	3,58	32,03 (±0,31)	337-556
$KBF_{4(ТВ)}$`` $+ 1½ Mg_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½ MgF_{2(ТВ)}$	150430 (±570)	9,35	6,52 (±0,42)	556-843
$KBF_{4(Ж)} + 1½ Mg_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½ MgF_{2(ТВ)}$	155590 (±630)	9,79	11,39 (±0,49)	843-923
$KBF_{4(Ж)} + 1½ Mg_{(Ж)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½ MgF_{2(ТВ)}$	157030 (±640)	9,23	12,57 (±0,48)	923-1040
$KBF_{4(Ж)} + 1½ Mg_{(Ж)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½ MgF_{2(ТВ)}$	159020 (±690)	3,73	31,37 (±0,54)	1040-1131
$KBF_{4(Ж)} + 1½ Mg_{(Ж)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + 1½ MgF_{2(ТВ)}$	153990 (±720)	0,04	38,20 (±0,57)	1131-1368
8				
$KBF_{4(ТВ)} + Al_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\alpha)$	105630 (±480)	-0,50	27,41 (±0,26)	298-337
$KBF_{4(ТВ)}$` $+ Al_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\alpha)$	113260 (±510)	2,21	32,98 (±0,29)	337-556
$KBF_{4(ТВ)}$`` $+ Al_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\alpha)$	107650 (±540)	7,98	7,48 (±0,42)	556-727
$KBF_{4(ТВ)}$`` $+ Al_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	107440 (±540)	7,77	7,79 (±0,48)	727-843
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	112500 (±580)	8,21	12,65 (±0,45)	843-934
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(Ж)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	114820 (±590)	11,01	7,01 (±0,46)	934-1040
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(Ж)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	117170 (±630)	5,51	25,81 (±0,54)	1040-1131

1	2	3	4	5
$KBF_{4(Ж)} + Al_{(Ж)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + KF_{(ТВ)} + AlF_3(\beta)$	112140 (±660)	1,82	32,64 (±0,57)	1131-1552
9				
$½ B_2O_{3(ТВ)} + 1½ Mg_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + 1½ MgO_{(ТВ)}$	64830 (±130)	-6,99	28,8 (±0,57)	298-723
$½ B_2O_{3(Ж)} + 1½ Mg_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + 1½ MgO_{(ТВ)}$	65240 (±140)	4,02	-4,1 (±0,5)	723-923
$½ B_2O_{3(Ж)} + 1½ Mg_{(Ж)} = B_{(ТВ)} + 1½ MgO_{(ТВ)}$	76530 (±180)	5,91	-5,11 (±0,38)	923-1368
$½ B_2O_{3(Ж)} + 1½ Mg_{(Г)} = B_{(ТВ)} + 1½ MgO_{(ТВ)}$	120300 (±180)	-5,74	70,0 (±0,27)	1368-1800
10				
$½ B_2O_{3(ТВ)} + Al_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + ½ Al_2O_3$	49070 (±150)	-5,44	23,28 (±0,3)	298-723
$½ B_2O_{3(Ж)} + Al_{(ТВ)} = B_{(ТВ)} + ½ Al_2O_3$	49480 (±170)	5,27	-7,62 (±0,23)	723-934
$½ B_2O_{3(Ж)} + Al_{(Ж)} = B_{(ТВ)} + ½ Al_2O_3$	54420 (±180)	2,93	5,51 (±0,26)	934-1800
11				
$½ B_2O_{3(ТВ)} + ½ Mg_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C + 1½ MgO_{(ТВ)}$	68880 (±480)	-6,24	27,66 (±0,62)	298-723
$½ B_2O_{3(Ж)} + ½ Mg_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C + 1½ MgO_{(ТВ)}$	69290 (±490)	4,25	-3,84 (±0,54)	723-923
$½ B_2O_{3(Ж)} + ½ Mg_{(Ж)} + ¼ C_{(ТВ)} = 1/4 B_4C + 1½ MgO_{(ТВ)}$	71580 (±530)	6,36	-6,85 (±0,43)	923-1368
$½ B_2O_{3(Ж)} + ½ Mg_{(П)} + ¼ C_{(ТВ)} = 1/4 B_4C + 1½ MgO_{(ТВ)}$	124350 (±530)	-5,29	68,25 (±0,32)	1368-1700
12				
$½ B_2O_{3(ТВ)} + Al_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + ½ Al_2O_{3(ТВ)}$	53120 (±500)	-4,99	21,14 (±0,35)	298-723
$½ B_2O_{3(Ж)} + Al_{(ТВ)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + ½ Al_2O_{3(ТВ)}$	53530 (±520)	5,72	-9,36 (±0,27)	723-934
$½ B_2O_{3(Ж)} + Al_{(Ж)} + ¼ C_{(ТВ)} = ¼ B_4C_{(ТВ)} + ½ Al_2O_{3(ТВ)}$	58470 (±530)	3,38	3,77 (±0,18)	934-1700
13				
$½ B_2O_{3(ТВ)} + ½ Mg_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + 1½ MgO_{(ТВ)}$	125720 (±230)	-10,54	61,04 (±0,4)	298-723
$½ B_2O_{3(Ж)} + ½ Mg_{(ТВ)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + 1½ MgO_{(ТВ)}$	126130 (±240)	0,47	30,14 (±0,35)	723-923
$½ B_2O_{3(Ж)} + ½ Mg_{(Ж)} + ½ N_{2(Г)} = BN_{(ТВ)} + 1½ MgO_{(ТВ)}$	128420 (±260)	2,30	27,13 (±0,28)	923-1368

1	2	3	4	5
½ $B_2O_{3(Ж)}$ + ½ $Mg_{(П)}$ + ½ $N_{2(Г)}$ = $BN_{(ТВ)}$ +1½ $MgO_{(ТВ)}$	181190 (±260)	-9,29	102,23 (±0,2)	1368-1700
14				
½ $B_2O_{3(ТВ)}$ + Al $_{(ТВ)}$ + ½ $N_{2(Г)}$ = $BN_{(ТВ)}$ + ½ $Al_2O_{3(ТВ)}$	109960 (±240)	-9,29	55,52 (±0,22)	298-723
½ $B_2O_{3(Ж)}$ + Al $_{(ТВ)}$ + ½ $N_{2(Г)}$ = $BN_{(ТВ)}$ + ½ $Al_2O_{3(ТВ)}$	110370 (±250)	1,72	24,62 (±0,17)	723-934
½ $B_2O_{3(Ж)}$ + Al $_{(Ж)}$ + ½ $N_{2(Г)}$ = $BN_{(ТВ)}$ + ½ $Al_2O_{3(ТВ)}$	115310 (±260)	-0,62	37,75 (±0,11)	934-1700

1.4 СВС элементного бора при горении систем KBF_4–Mg и KBF_4–Al

В экспериментах использовались порошки KBF_4, B_2O_3, борной кислоты (H_3BO_3), Mg, Al и C в виде сажи. Дисперсность используемых порошков менялась в зависимости от условия синтеза и поставленной задачи.

Порошки предварительно перемешивались в фарфоровой ступке в течение 15–20 минут. Из приготовленной смеси прессовались цилиндрические образцы диаметром 10–40 мм, которые помещались в бомбу постоянного давления. Инициирование горения производилось с помощью вольфрамовой спирали с торца образца в среде аргона, азота или в атмосфере.

Максимальная температура горения измерялась с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20 диаметром 100 мкм. Скорость горения определялась по формуле

$$U_г = S_о/\tau,$$

где $S_о$ – длина пологого участка осциллограммы, τ – время прихода фона горения к термоспаю с момента начала горения.

Изменение массы в процессе синтеза определяется как относительная разность начальной ($m_н$) и конечной ($m_к$) масс образца по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_н - m_к}{m_н} \cdot 100\%$$

При определении химического состава изучаемых продуктов использовались описанные в работе [42] методы. В процессе анализов определялись:

- общее содержание магния комплексометрическим методом после переведения всей навески образца в раствор соляной кислоты;
- содержание магния (металлического) в исходных продуктах по количеству водорода, выделившегося при обработке навески образца раствором соляной кислоты (1:1);
- содержание кислорода методом импульсного нагрева графитовой капсулы с навеской образца в токе инертного газа с газохроматографическим определением в составе CO;
- содержание бора методами титрования;
- содержание связанного и свободного углерода по количеству CO_2 кулонометрическим титрованием;
- содержание азота в нитриде бора методом щелочного плавления.

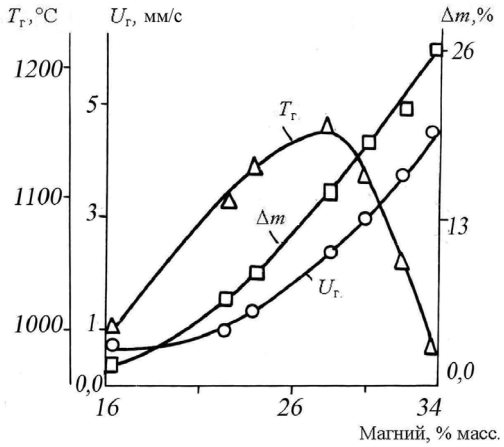


Рис.1.3. Зависимость параметров синтеза элементного бора при горении системы KBF_4–Mg от содержания магния в исходной шихте

В экспериментах фиксировали температуру горения ($T_г$), скорость горения ($U_г$) и изменение массы образца *(Δm)* в зависимости от состава исходной шихты и дисперсности компонентов. Полученные продукты после химического обогащения подвергались химическому и рентгенофазовому анализам.

Изменение значений параметров горения системы KBF_4–Mg представлено на рис.1.3. Как следует из этих данных, при увеличении содержания магния в исходной шихте до 28% масс. температура горения растет при увеличении потерь в весе образцов. Следует заметить, что при содержании в шихте 16% масс. магния выход целевого продукта в виде бора α-ромбоэдрической модификации достигает примерно 100% (рис.1.4). С увеличением содержания магния в шихте в процессе горения образуется соединение K_2MgF_4, которое, судя по интенсивности дифракционных максимумов, в максимальных количествах образуется при состове 28% Mg в шихте (рис.1.5. пики 2, 5, 6). По мере дальнейшего увеличения содержания магния скорость горения растет во всем исследованном интервале концентраций. При этом уменьшается содержание бора в продуктах горения, хотя его чистота после химического обогащения остается прежней. По-видимому, избыточный магний связывает свободный бор с образованием боридов.

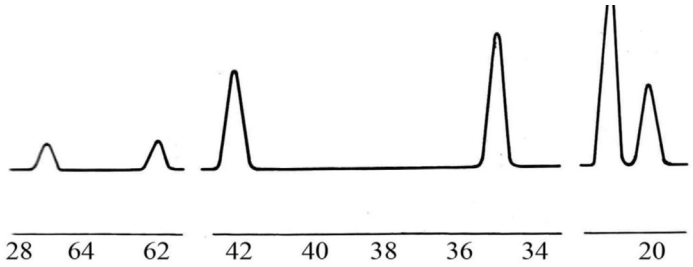


Рис. 1.4. Дифрактограмма элементного бора после химического обогащения.

При горении системы KBF_4–Al изменение массы образца значительно меньше, чем в предыдущем случае. Поэтому указанное изменение фактически не влияет на температуру и скорость горения. Скорость горения, подобно тому, как это происходит в системе KBF_4–Mg, растет во всем исследуемом интервале концентраций (рис.1.6). Уменьшение температуры горения при содержании Al выше 25 % масс. связано с наличием в шихте избыточного алюминия, который ведет себя, как балласт.

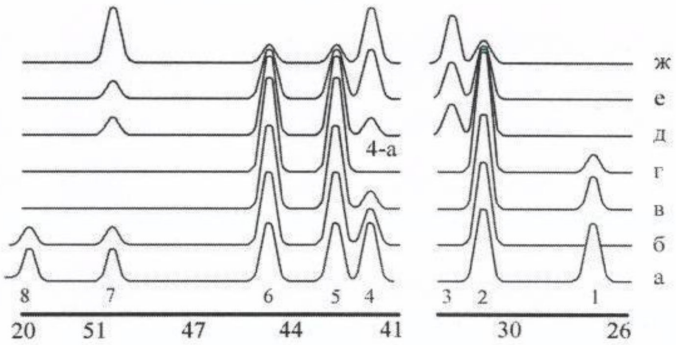


Рис.1.5. Дифрактограмма продуктов горения системы KBF_4–Mg при содержании магния в исходной шихте (% масс.): 16 (а), 22 (б), 24 (в), 28 (г), 30 (д), 32 (е), 34 (ж)

Это подтверждается присутствием в продуктах горения свободного непрореагировавшего алюминия. Следует отметить, что выход бора не меняется и равен примерно 90%.

Обобщая приведенные результаты, можно сделать следующий вывод: в процессах СВС с восстановительной стадией с использованием тетраборфтората калия в качестве исходного реагента можно получать элементный бор чистотой ~ 99,9% при выходе целевого продукта ~ 95%. Следует отметить, что в случае использования обогащенного изотопом бора (B^{10}) тетраборфтората калия можно получать изотоп элементного бора. При этом закономерности синтеза не зависят от степени обогащения изотопом исходного реагента.

Методом СВС с восстановительной стадией можно синтезировать элементный бор из борного ангидрида, борной кислоты и их смеси.

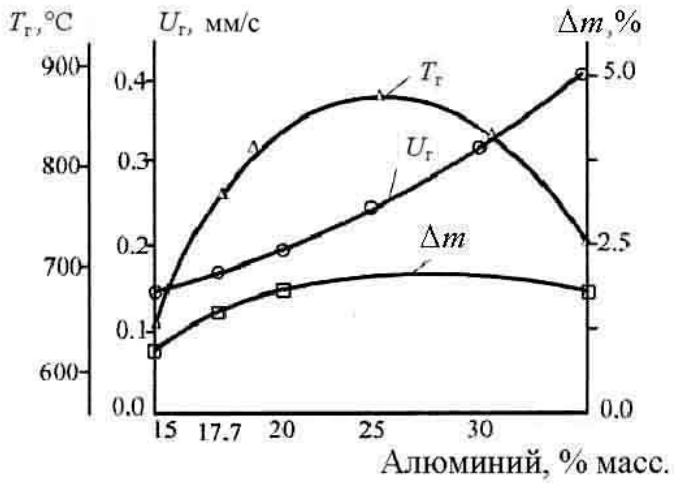


Рис.1.6. Зависимость параметров синтеза элементного бора при горении системы KBF_4–Al от содержания алюминия в исходной шихте.

Таким образом, описанные в параграфе 1.2 методы получения бора можно дополнить ещё одним – методом СВС, который благодаря таким преимуществам, как простота аппаратурного оформления, экономичность, продуктивность и качество получаемой продукции, заслуживает отдельного рассмотрения в списке классических методов получения бора. Для доказательства этого утверждения более подробно опишем классический метод получения бора металлотермическим восстановлением.

Оксид бора, галогениды и борфтораты металлов восстанавливаются до бора наиболее электроположительными металлами, в основном, щелочными (Na, K, Li) и щелочноземельными (Mg, Ca). Как отмечалось выше [24], из упомянутых реакций наибольшее применение нашел магнийтермический процесс, который ведется в следующей последовательности: смесь оксида бора и магния загружают в шамотно-графитовые или железные тигли, футерованные оксидом магния, и нагревают в печи до 1000°С в инертной атмосфере. При температуре порядка 800°С начинается самопроизвольный процесс восстановления, скорость которого с повышением температуры возрастает. После охлаждения продукт выбивают из тигля, дробят, измельчают и обрабатывают горячим разбавленным раствором соляной кислоты. Выщелачиванием из продукта удаляется избыток оксида бора, борат и бориды магния. Остаток представляет собой коричневый аморфный порошок (содержащий 80–90% основного продукта) т.н. «муассановский бор», названный в честь французского химика Анри Муассана, предложившего магнийтермическое восстановление бора из B_2O_3. После обработки «муассановского бора» различными способами его чистота повышается до 98 – 99,8%. При этом наиболее эффективной является вакуумно-термическая обработка при температурах близких к температуре плавления бора. Применение в качестве восстановителя других металлов даёт продукт с низким содержанием бора (50–70%), содержащий прочные бориды, от которых бор трудно очищается. Конечным продуктом описанного «муассановского метода» является аморфный бор, тогда как при СВС получают кристаллические модификации бора.

Сопоставляя СВС с многообразными вариантами металлотермического восстановления, можно прийти к заключению, что СВС представляет собой один из наиболее эффективных способов получения элементного бора из его соединений.

1.5 Свойства бора, полученного методом СВС

1.5.1 Структурные особенности бора

С точки зрения структуры, бор представляет собой необычно сложный элемент: он может существовать как в виде различных кристаллических модификаций, так и в аморфном состоянии. В литературе появились работы, в которых описаны несколько новых модификаций бора. На самом деле, некоторые из них являются либо смесями различных форм бора, либо боридами. Они представляют собой метастабильные образования или нестехиометрические

бориды, обогащенные бором при их получении в соответствующих кинетических условиях.

В зависимости от технологических условий, главным образом, от способа нагрева, температуры подложки и скорости осаждения, получают различные модификации бора: до температуры порядка 1100°С обычно образуется α-ромбоэдрическая и аморфная модификации, выше 1400°С предпочтительно синтезируется β- ромбоэдрический бор [43].

α-ромбоэдрический бор стабилен до температуры порядка 1200°С. При более высоких температурах он становится метастабильным и при 1400°С необратимо переходит в β-ромбоэдрическую структуру.

Переплав аморфного бора любого происхождения при обычных давлениях дает структуру β-ромбоэдрической модификации. Вакуумно-термическая обработка аморфного бора также вызывает его превращение в β-ромбоэдрический полиморф. Считают, что описанная в литературе структура α-тетрагонального бора относится не к чистому бору, а к материалу на основе бора, структура которого стабилизирована атомами углерода, азота или металлами (Ti, V, Ni, Be). Вопрос о структуре β-тетрагонального бора также остается открытым [43]. Из всех модификаций бора β-ромбоэдрическая модификация является термически наиболее устойчивой – ее структура при давлении в 1 бар сохраняется до температуры плавления (около 2200°С).

Основной структурной единицей всех модификаций бора, многих его соединений (карбид бора, субоксид бора, гидридов, карборанов и др.) и аморфного бора служит икосаэдр (B_{12}), в двенадцати вершинах которого размещены атомы бора. Более того, согласно данным работы [44] икосаэдрическое расположение атомов бора сохраняется и в жидкой фазе.

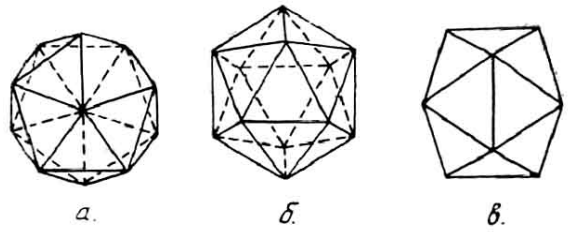


Рис.1.7. Элементы симметрии икосаэдра вдоль осей пятого (*а*), третьего (*б*) и второго (*в*) порядка [43].

Таким образом, основным строительным элементом структуры бора, в отличие от металлов, является не атом, а 12-ти атомный полиэдр-икосаэдр. Икосаэдр – один из пяти известных правильных многогранников, имеет 20 граней, 30 ребер и 12 вершин, в каждой из которых сходятся 5 ребер. Такой многогранник характеризуется множеством элементов симметрии: он имеет центр симметрии, шесть пятикратных, десять трехкратных, пятнадцать двукратных осей симметрии и пятнадцать зеркальных плоскостей (рис 1.7).

Самой уникальной характеристикой этого полиэдра является нерегулярность его структуры, т.е. наличие осей пятикратной симметрии, которые не могут привести к образованию дву- и трехмерных решеток. Вообще, наличие икосаэдрических элементов является довольно необычным в неорганических структурах.

Как известно, регулярное заполнение трехмерного пространства возможно кристаллическими формами, имеющими оси симметрии 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. В отличие от металлических структур, икосаэдр – основной строительный элемент бора с симметрией 5-го порядка, не может, транслируясь, заполнить пространство без пробелов и перекрытий, подобно тому, как правильными пятиугольниками невозможно непрерывно покрыть плоскость. Другими словами, правильный икосаэдр не является кристаллографическим элементом из-за недопустимости в кристаллах оси симметрии 5-го порядка.

Атомы бора образуют между собой электрон-дефицитные направленные связи с разными координационными числами (6, 8, 9). Это способствует образованию пространственных группировок икосаэдров, которые объединяются в рамках элементарной ячейки и, транслируясь, заполняют пространство. Так, например, элементарная ячейка β-ромбоэдрического бора представляет агрегат из тринадцати икосаэдров B_{12}. Такая ячейка содержит 105 атомов, размещенных в ромбоэдре с параметрами a = 10,145 Å и Ω = 65,3 град (таблица 1.3). Длина связей колеблется между 1,6–1,87 Å со средним значением 1,79 Å. Из этих 105 атомов 91 имеют координационное число 6, 12 атомов – 8 и два атома – 9. Каждый атом бора в вершине икосаэдра связан с пятью пентагонально размещенными атомами в икосаэдре и образует еще одну связь, ориентированную наружу, вдоль оси симметрии 5-го порядка [45].

Изолированный атом бора характеризуется 2s 1p электронным состоянием. 12 атомов бора, располагающихся в вершинах икосаэдра B_{12}, могут отдать 36 валентных электрона. Однако этого недостаточно для осуществления связей внутри икосаэдра и еще 12-ти дополнительных связей, направленных наружу, для объединения с соседними икосаэдрами. Следовательно, полиэдр B_{12} является электронно-дефицитным структурным элементом. Согласно теории валентных связей, атомы бора образуют каждый по три связи, резонирующие между шестью направлениями. Очевидно, что пять из них ориентированы на пять атомов, образующих пентагональную пирамиду, а шестая направлена к вершине соседнего икосаэдра [46].

Как правило, средняя длина связи B–B внутри икосаэдра больше, чем длина шестой связи, направленной наружу. Это свойство отражает электронно-дефицитный характер ячейки B_{12} и обуславливает жесткость структуры бора [45, 50].

Длина ребра, вписанного в сферу радиусом R = 1 правильного икосаэдра, равна

$$\sqrt{4 - \cos ec^2 36°} = 1{,}0515,$$

что больше диаметра частицы ($2r$ = 1). Следовательно, в геометрическом центре полиэдра B_{12} можно поместить тринадцатый атом

бора. Как известно, такая конфигурация из тринадцати атомов характеризуется исключительно высокой локальной плотностью, так как содержит только тетраэдрические пустоты. Её плотность превосходит плотность кристаллических структур ГЦК и ГПУ, имеющих коэффициент заполнения K = 0,74. Это происходит потому, что элементарная ячейка последних помимо тетраэдрических пустот содержит и октаэдрические пустоты.

Таблица 1.3 Параметры элементарных ячеек кристаллических полиморфных модификаций бора

Модификация	Параметры элементарной ячейки	Пространственная группа	Число атомов в элементарной ячейке	Преимущественные структурные элементы	Плотность, г/см^3
α-ромбоэдрическая	a = 5,057 Å Ω = 58,06 град.	R3m	12	B_{12}	2,46
β-ромбоэдрическая	a=10,145 Ω = 65,3 град.	R3m3	105	$B_{84}+2B_{10}+B$	2,35
α-тетрагональная	a = 8,75 Å c = 5,06 Å	$R4_2/nnm$	50	$4B_{12}+2B$	2,31
β-тетрагональная	a = 10,14 Å c = 14,17 Å	$R4_1/R4_3$	190	$4B_{12}+8B_{12}+10B$	2,36

Согласно основополагающему определению, минимум потенциальной энергии в металлах $F(r_1 \ldots r_n)$ достигается при плотнейшем размещении атомов. Согласно этому определению, Лавесом выдвинуто предположение о том, что металлы стремятся к более полному заполнению пространства. С учётом этой тенденции им выведен пространственный принцип, который, наряду с двумя другими принципами – симметрии и объединения, играет решающую роль при образовании металлических фаз [47]. Однако конфигурация с тринадцатью атомами бора (B_{13}) нереализуема, поскольку центральный атом бора катастрофически увеличивает электронный дефицит икосаэдра. Более того, центральная

пустота икосаэдра запрещена не только для бора, но и для других элементов. На самом деле, в структурных модификациях бора в центральной пустоте икосаэдра ни в одном случае не обнаружен атом какого-либо элемента или самого бора. Между тем известно, что бор охотно реагирует с металлами, кислородом, углеродом и т.д., образуя растворы внедрения. Это вызвано тем, что объединение полиэдров B_{12} в элементарной ячейке приводит к образованию очень рыхлой кристаллической структуры. Например, пространственное заполнение атомами бора β-ромбоэдрической структуры составляет 36% [48]. Следовательно, элементарная ячейка бора содержит много межузельных пустот-пор достаточно больших для вмещения чужеродных атомов.

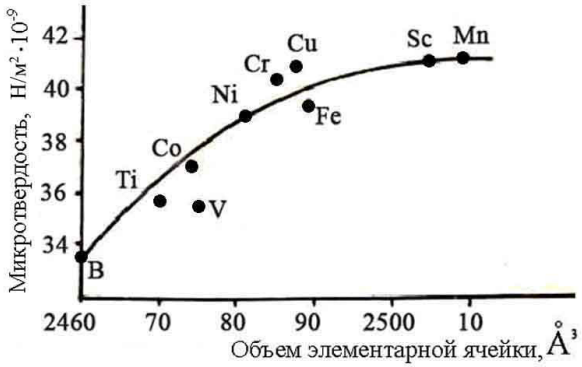


Рис.1.8. Микротвердость β-ромбоэдрического бора и объем элементарной ячейки твердых растворов переходных металлов [43].

В элементарной ячейке всех модификаций бора имеются различные по величине и форме пустоты. В системе бор–металл возможно существование высокобористой фазы, образованной в решетке бора на основе твердого раствора элемента. Образование таких растворов возможно для всех полиморфных форм бора, но особенно для α- и β-тетрагонального бора.

Внедрение инородных атомов в пустоты между икосаэдрами элементарной ячейки вызывает значительное изменение параметра решетки, что сопровождается увеличением прочности. Это подтверждается изменением твердости в зависимости от объема элементарной ячейки (рис.1.8), что справедливо для всех переходных металлов.

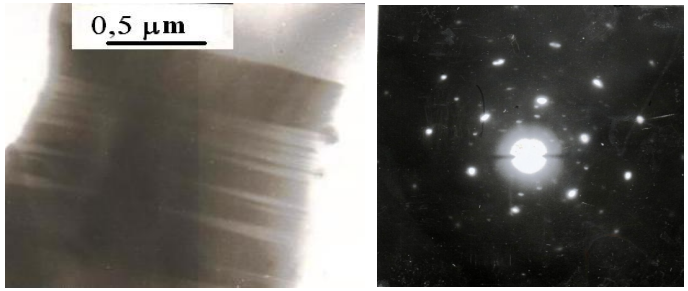
Легкость, с которой чужеродные атомы внедряются в пустоты в решетке бора, по мнению автора работы [49], является причиной трудности получения бора высокой чистоты.

1.5.2 Электронно-микроскопические исследования полученного бора

Рентгенофазовый анализ образцов проводился при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН/3, сопряженного с вычислительным комплексом ЭВМ «Искра-1256». Использовалось Cu-Kα излучение, в качестве монохромата применялся графит.

Электронографические исследования проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100К, с гониометрической приставкой ДО-2 в режиме электронографа. Электронные дифракционные картины получали при ускоряющем напряжении 100 кВ. Расшифровку точечных электронограмм проводили методом сравнения экспериментальных электронограмм с расчетными, построенными с помощью ЭВМ.

Для электронно-микроскопических исследований образцы подготавливались следующим образом: небольшое количество порошка взбалтывалось в спирте, и полученная масса запрессовывалась в заранее свернутые из металлической фольги трубочки. Трубочки прогревались при температуре 200°С в течение пяти часов. Полученные цилиндрические образцы извлекали из фольги и шлифовали на абразивной бумаге.



а б

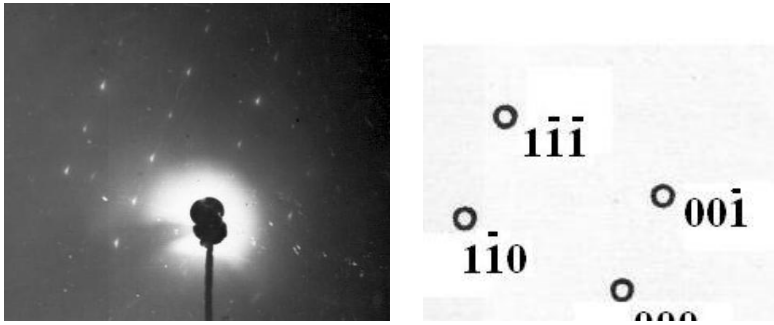
α –B (H)
(hkl) D = 0 $\bar{1}$ 4
[UVW] = 0 0 1
[UVW]D = $\bar{5}$ $\bar{1}\bar{0}$ 1 ω = .0810368

с

Рис.1.9. α –фаза бора в двойникованном состоянии:
а **- микрофотография,** б **– дифракционная картина,** с **– расчетная дифракционная картина**

Специфическая структура кристаллических модификаций бора обуславливает ярко выраженную анизотропию теплового расширения и, следовательно, склонность к растрескиванию при формировании определенной структурной модификации. Это особо сильно выражено при выращивании кристаллов бора в условиях быстропротекающих неравновесных процессов.

Вышесказанное подтверждается результатами исследования структуры бора, полученного в процессе СВС при протекании различных химических реакций. Нередко на электронограммах наблюдаются дифракционные эффекты, обусловленные дисперсностью порошка. Форма отдельных частиц неправильная, некоторые из них удлинены и заканчиваются тонкими наростами.



а б

Рис.1.10. Электронограмма совершенного кристалла α-бора: а **– дифракционная картина;** б **– индицирование по оси 110.**

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что формирование структуры происходит в условиях протекания химической реакции в интервале 800–900°С, т.е. в той области, где обычно кристаллизуется α-ромбоэдрический бор. Характерной особенностью структуры отдельных частиц бора является их сильнодеформированное состояние и высокая концентрация структурных дефектов. Последние оказывают решающее влияние на формирование тонкой дифракционной структуры в плоских сечениях обратного дифракционного пространства. Это обнаруживается в искажении рефлексов, узлов, а также в изменении интенсивностей рефлексов-сателлитов вблизи основных узлов обратной решетки.

На рис.1.9 представлена электронограмма α-фазы бора с характерной для микродвойникования тонкой структурой. Большинство рефлексов имеют короткие тяжи. Как показывает индицирование, наблюдаемые тяжи и слабые расщепления интенсивных рефлексов обусловлены одновременной дифракцией как на матричном, так и двойниковых кристаллах по плоскости двойникования (014). α-ромбоэдрическая модификация в кристаллическом состоянии обнаруживается и при других ориентациях. Иногда на электронограммах (рис.1.10) рефлексы менее искажены, и отсутствуют дополни-

тельные рефлексы. Это, вероятно, связано с относительно высоким совершенством структуры исследуемой частицы.

Для α-ромбоэдрического бора более характерным является неоднородное деформированное состояние ультрадисперсных частиц (рис.1.11). Электронограмму можно рассматривать как картину, составленную из дифракционных колец, расположенных по кольцам расщепленных рефлексов. Их совмещение свидетельствует о присутствии в просвечиваемой электронным пучком области разрозненных частиц с линейными размерами от нескольких десятков ангстрем до нескольких мкм. Согласно индицированию, параллельно электронному пучку выведена ось симметрии кристалла 3-го порядка. Расщепление сильных рефлексов по кольцам, видимо, связано с аксиальной текстурой. Однако наличие тяжей переменной толщины и интенсивности дает основание полагать, что в дифракции также принимают участие скопления тончайших двойниковых прослоек в α-ромбоэдрическом боре.

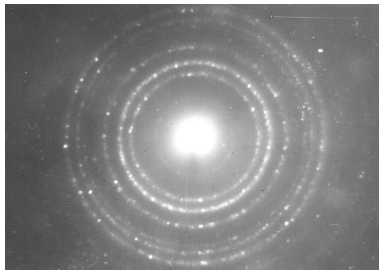


Рис.1.11. Электронограмма ультрадисперсного α-бора.

В появлении тонких дифракционных колец или расщеплении ряда интенсивных рефлексов, может быть, определенную роль играет субоксид бора, параметры элементарной ячейки которого весьма незначительно отличаются от таковых элементарной ячейки α-ромбоэдрического бора. Технологические условия получения высокодисперсного бора не исключают его окисления с последующим образованием микрокристаллической оксидной фазы B_6O.

Была также обнаружена наиболее стабильная кристаллическая модификация β-ромбоэдрического бора. Однако анализ наблюдаемой тонкой дифракционной структуры на электронограмме показывает наличие множества микродвойников (рис. 1.12). Согласно результатам индицирования, двойникование в β-боре осуществлено в кристаллографической плоскости (201). Обычно в этой системе двойники наблюдаются весьма редко. Для их возникновения в β-боре требуются мгновенные механические воздействия и тепловые удары, которые могут иметь место при реакциях СВС.

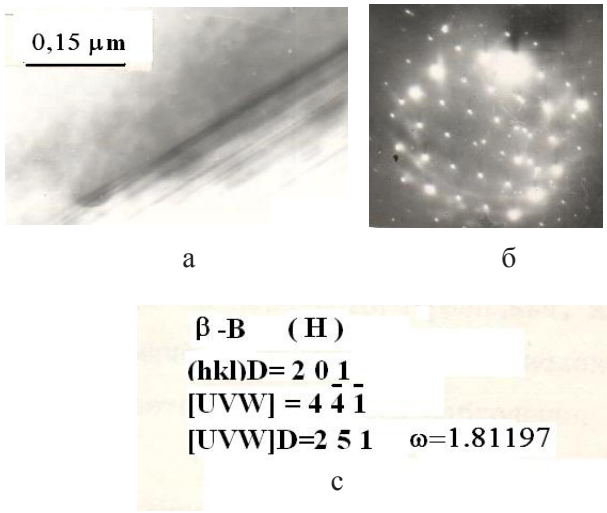


Рис.1.12. Двойники в β-боре: а – **микрофотография;** б – **дифракционная картина;** *с* – **расчетная дифракционная картина.**

Таким образом, в большинстве случаев модификации бора сильно деформированы. Причиной деформации, очевидно, являются высокие тепловые перегрузки и, соответственно, образование в неравновесных условиях большого количества структурных дефектов. Просмотр множества электронограмм свидетельствует о том, что в продуктах горения присутствуют следовые количества определенных соединений бора, в частности, карбид и субоксид, а также низшие оксиды бора в аморфном состоянии. Некоторую пе-

риодичность изменения интенсивности ряда основных дифракционных рефлексов, образование гало вблизи нулевого узла, тяжей и т. д. можно отнести к дифракционным эффектам, обусловленным наличием следовых количеств указанных соединений.

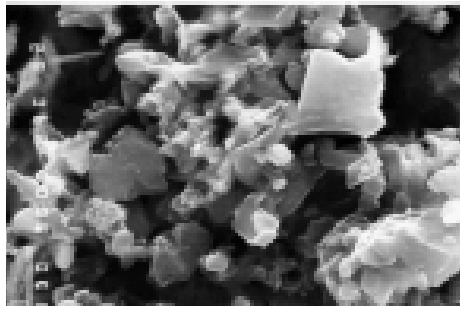


Рис.1.13. Форма частиц порошка, полученного при горении системы KBF_4–Mg.

Важным фактором для определения области применения полученных порошков бора является форма их частиц. На рисунке 1.13 показана морфология частиц порошка, полученного при горении системы KBF_4–Mg. Как видно, порошок состоит из чётко ограненных кристалликов неправильной формы, что обусловлено неравновесностью процесса их образования. Эти кристаллические образования дают рентгеновские дифракционные максимумы, соответствующие α-ромбоэдрическому бору.

Размер частиц порошка бора, полученного при горении системы KBF_4–Mg, колеблется в пределах 0,96–15 мкм, причём максимальную долю составляют частицы диаметром 1,21–2,41 мкм.

Результаты электронно-дифракционных исследований структуры продуктов СВС позволяют сделать вывод о том, что основной продукт – бор находится в микрокристаллическом состоянии. В зависимости от степени чистоты исходного сырья и температуры горения формируются известные α- и β-ромбоэдрические кристаллические модификации бора в ультрадисперсном состоянии, а также тетрагональный бор с 50-ю атомами в элементарной ячейке.

1.5.3 Термический анализ порошков бора

Термический анализ порошков бора, полученных методом СВС, проводился на дериватографе системы Ф. Паулика, И. Паулика и Л. Эрдея. Запись кривых температуры (T) , изменения веса (ТГ) и теплоемкости (ДТА) велась при скорости нагрева 10°С/мин. в потоке гелия.

Образцы массой 0,63–1,36 г помещались в корундовый тигель. В качестве инертного вещества использовался предварительно прокаленный до 1100°С оксид алюминия. Чувствительность по шкалам ДТА и ДТГ – 1/5 и 1/5. Пределы измерения по шкалам T и ТГ – от 0 до 1000°С и от 0 до 500 мг соответственно.

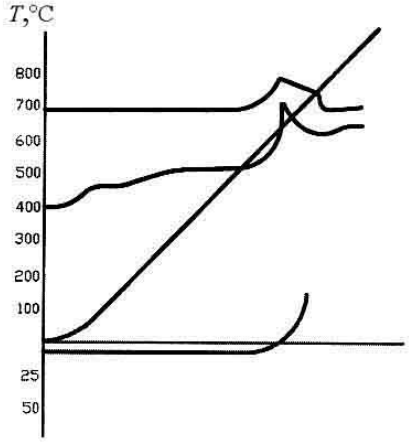


Рис.1.14. Дериватограмма бора, полученного методом СВС при горении системы KBF_4–Mg.

На ДТА кривой дериватограммы образца, полученного в системе KBF_4–Mg, наблюдается небольшой экзотермический эффект в интервале температур 570–700°С. В этом же интервале происходит прибавление массы образца, что и отражается на кривых ТГ и ДТГ (рис. 1.14). Замеченные эффекты говорят о слабом окислении бора до борного ангидрида (B_2O_3).

Термический анализ элементного бора, полученного методом СВС с восстановительной стадией, показывает, что продукт, полученный при горении системы KBF_4–Mg, практически чист (содержание бора ~99,99%).

На его дериватограммах отсутствуют ярко выраженные двойные экзотермические эффекты, характерные для остальных продуктов. Степень окисления бора в процессе нагрева незначительна и говорит об относительной стабильности его структуры.

1.6 Закономерности образования карбида и нитрида бора

1.6.1 СВС карбида бора из тетраборфтората калия

На рис. 1.15 приведены кривые изменения параметров горения системы KBF_4–Mg–C в зависимости от содержания углерода в исходной шихте. Как видно из рисунка, при содержании углерода в шихте N_c = 1,8 % масс. значение температуры горения проходит через минимум, скорость горения – через максимум, а значение потери в весе образцов уменьшается во всем исследуемом интервале концентрации углерода в шихте.

Обогащенные продукты реакции были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Как видно из рентгенограммы (рис.1.16), при содержании углерода в шихте 1,5% масс. продукт представляет собой смесь борида магния и свободного углерода. При N_c = 1,8% масс. интенсивность пиков уменьшается, а при N_c = 2% масс. в продукте появляется карбид бора, при N_c > 2,5% масс. продукт представляет собой однофазный карбид бора с содержанием основного вещества 99,9% (пики 1, 4, 5), хотя при N_c > 3% масс. в продукте с карбидом бора появляется свободный углерод из-за его сверхстехиометрического содержания в исходной шихте.

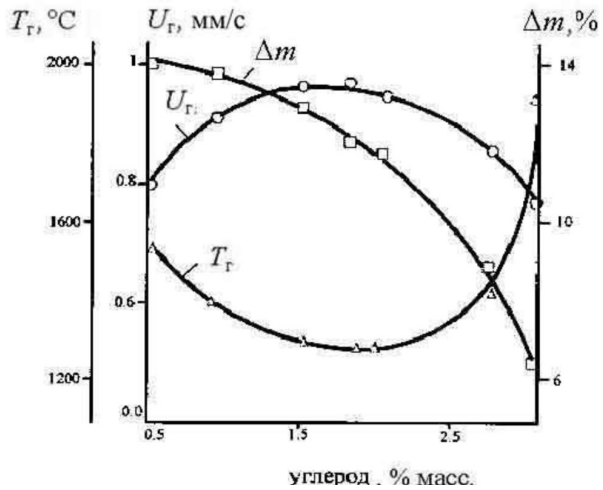


Рис.1.15. Зависимость параметров горения системы KBF_4–Mg–C от содержания углерода в исходной шихте

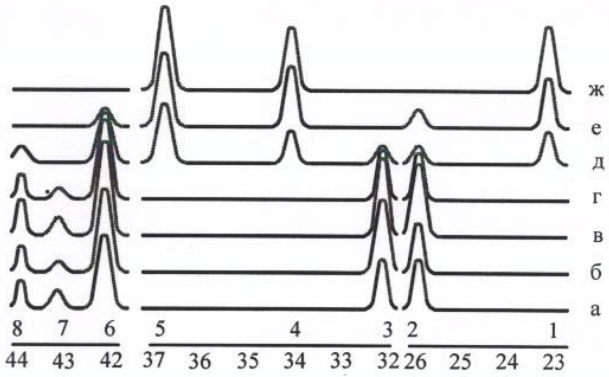


Рис.1.16. Схематическое изображение дифрактограмм продуктов горения системы KBF_4–Mg–C при содержании углерода в исходной шихте (% масс.): 0,5 (а), 1,0 (б), 1,5 (в), 1,8 (г) 2,0 (д), 2,5 (е) и 3 (ж).

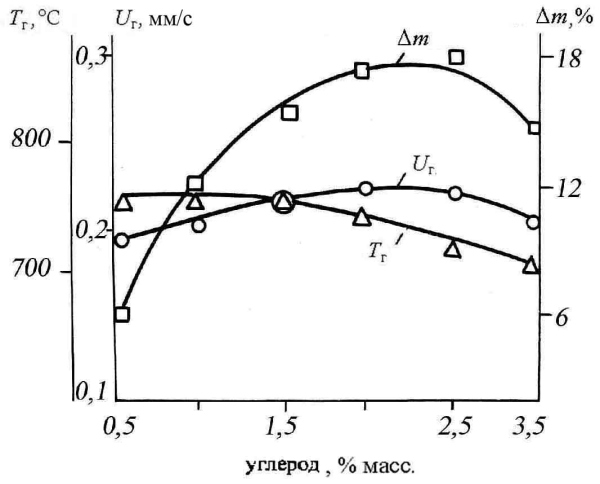


Рис.1.17 Зависимость параметров горения системы KBF_4–Al–C от содержания углерода в исходной шихте при давлении P = 10 атм

Параметры синтеза в системе KBF_4–Al–C, по-видимому, мало зависят от процесса карбидообразования (рис.1.17). При увеличении содержания углерода в шихте до N_c = 2,5 % масс. значение изменения веса образцов растет, что вызывает уменьшение температуры горения. При содержании углерода в шихте более 2,5% масс. значение потери в весе образцов уменьшается вместе с уменьшением скорости горения, что, вероятно, связано с появлением свободного углерода в продукте. Значение температуры горения незначительно уменьшается во всем исследуемом интервале содержания углерода.

Из вышесказанного следует, что в процессах СВС с восстановительной стадией при участии тетраборфтората калия возможно получение карбида бора с высоким выходом и чистотой до 99,99%.

1.6.2 СВС нитрида бора из тетраборфтората калия

При горении систем KBF_4–Mg–N_2 параметры горения в отдельных случаях изменяются иначе, чем в системах с участием углерода. Это вызвано агрегатным состоянием третьего реагирующего компонента: в первом случае реагент твердый (углерод), а во втором – газообразный (азот). Если во всех системах без участия азота изменение (потери) веса образца обусловлено, в основном, испарением продуктов горения, то в системах с участием азота, изменение (прирост) веса образца вызвано двумя конкурирующими процессами – испарением и азотированием компонентов.

В некоторых случаях, для упрощения графического изображения кривых изменения параметров горения для данных систем на оси изменения веса образцов была отложена условная величина - Δm.

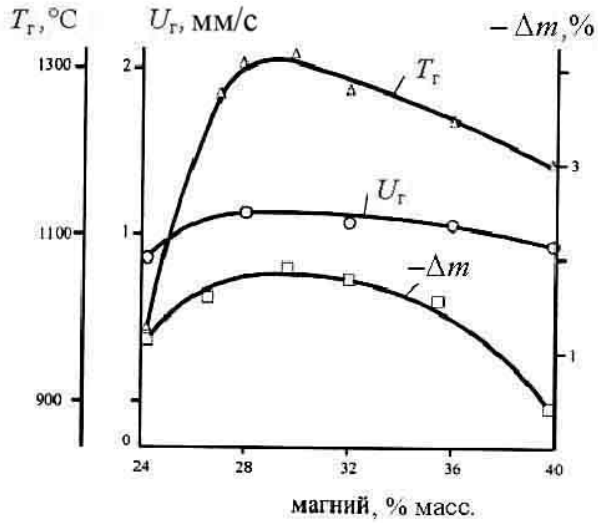


Рис.1.18. Зависимость параметров горения системы KBF_4–Mg–N_2 от содержания магния в исходной шихте.

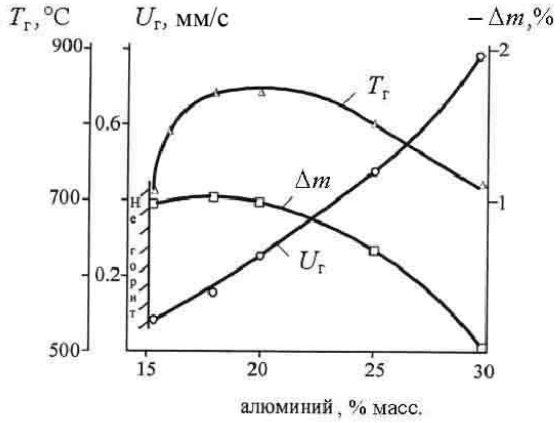


Рис.1.19. Зависимость параметров горения системы KBF_4–Al–N_2 от содержания алюминия в исходной шихте.

Для системы KBF_4–Mg–N_2 при увеличении содержания магния в исходной шихте кривые зависимости температуры и скорости горения проходят через максимум, который соответствует стехиометрическому содержанию магния 28–30% (рис. 1.18). Именно в этой области наблюдается максимальная степень азотирования продукта (максимум на кривой зависимости Δm). С последующим увеличением содержания магния в исходной шихте степень азотирования уменьшается, по-видимому, из-за процесса испарения избыточного магния. Следует отметить, что оптимальный продукт – нитрид бора чистотой ~ 99,9% при выходе по бору ~ 94%, образуется при стехиометрическом содержании магния в продукте.

При горении системы KBF_4–Al–N_2 с увеличением содержания алюминия в шихте образцы теряют вес, несмотря на высокое содержание азота в системе (P_{N2} = 50 атм). Это говорит о существенной роли процесса испарения. С увеличением содержания алюминия в шихте до N_{Al} = 30% масс. потери в весе образцов уменьшаются до нуля. При содержании алюминия близкого к стехиометрическому температура и скорость горения уменьшаются. Это, по-видимому, связано с образованием во фронте горения соединений алюминия

с калием, фтором и бором, а также нитрида алюминия. Предел горения при N_{Al} < 15% масс. говорит о значительной роли процессов испарения в общей реакции (рис. 1.19).

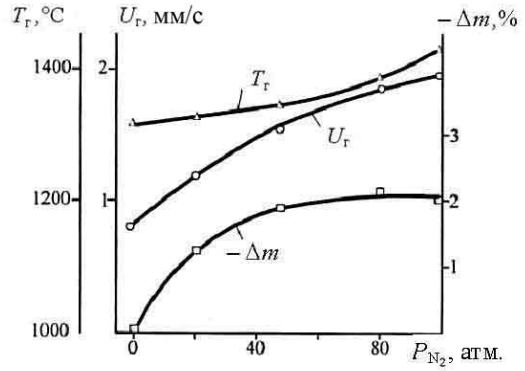


Рис.1.20. Зависимость параметров горения системы KBF_4–Mg–N_2 от начального давления азота

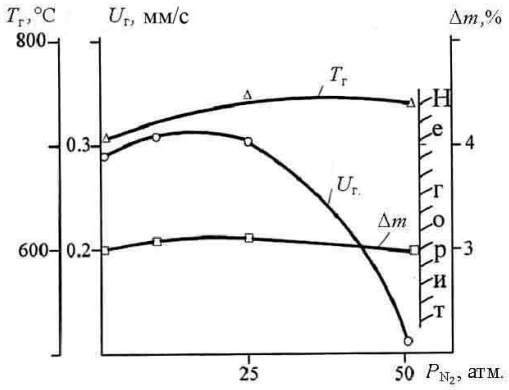


Рис.1.21. Зависимость параметров горения системы KBF_4–Al–N_2 от начального давления азота.

Изменение параметров горения системы KBF_4–Mg–N_2 в зависимости от начального давления азота приводится на рис. 1.20. Как

видно из рисунка, с увеличением давления азота степень азотирования продуктов растет. Следовательно, уменьшается вклад процесса испарения в общую реакцию, что вызывает рост температуры и скорости горения.

При горении системы KBF_4–Al–N_2 с увеличением давления азота кривые температуры горения и потери в весе образцов при P_{N2} > 25 атм выходят на пересыщение. В интервале давления 25–50 атм скорость горения резко уменьшается (рис. 1.21). Интересно, что при давлении азота более 50 атм прекращается распространение фронта горения. Это говорит о том, что реакция, протекающая в газовой фазе, определяет распространение фронта горения по всему образцу, т.к. при давлении выше 50 атм сильно уменьшается испарение реагирующих компонентов.

1.7 Технология получения элементного бора и его карбида из тетраборфтората калия

Технологическая схема получения элементного бора

Тетраборфторат калия Магний
↓ ↓
Дозирование
↓
Смешивание
↓
Подготовка к синтезу ← аргон
↓
Синтез полупродукта ← сжатый воздух
↓
Зачистка полупродукта
↓
Дробление, размол
↓
Кислотное обогащение

Технологическая схема получения карбида бора идентична вышеприведенной с той лишь разницей, что в исходной шихте кроме тетраборфтората калия и восстановителя (магний) присутствует углерод.

Перед синтезом тетраборфторат калия высушивается в течение 5–6 часов при температуре 200°С.

Соотношение исходных компонентов в % масс.

а) для получения элементного бора:
тетраборфторат калия – 77,5;
магний – 22,5;

б) для получения карбида бора:
тетраборфторат калия – 76,1;
магний – 22,09;
углерод – 1,8.

Исходные компоненты в заданном соотношении загружаются в шаровые мельницы из расчета 0,4 кг шихты на 1 литр объема мельницы. Отношение веса шихты к весу шаров – 1:2, время смешивания – не менее 3-х часов. Выгрузка шихты после смешивания производится в корзину из сетки (2,5 мм), установленную на противень. Контроль степени смешивания ведется визуально.

Синтез проводится в реакторах СВС-20. Перед каждым синтезом проверяется исправность системы сброса газа и водяного охлаждения. Для проверки системы сброса газа вся линия сброса (реактор, трубки, распределитель) продувается сжатым воздухом или газом (аргон). Исправность системы водяного охлаждения проверяется по сливу воды из реактора или по показаниям манометра в замкнутой системе охлаждения.

Перед загрузкой шихты реактор устанавливается в вертикальном положении. Внутренние стенки реактора выкладываются бумагой в 2–3 слоя. Шихта засыпается в реактор совком слоями в 2–3 приема. Каждый слой уплотняется стержнем из дерева или цветного металла. Вес загружаемой шихты составляет от 1 до 3 кг.

Для инициирования используется спираль из вольфрамовой проволоки (диаметр проволоки 0,7–0,8 мм, диаметр витка спирали 4–5 мм, длина 40–60 мм). Спираль надевается на электровводы,

приводится в соприкосновение с шихтой, на поверхность которой насыпается 20–30 г инициирующей смеси.

Инициирующая смесь, состоящая из 80% титанового порошка и 20% сажи, готовится путем тщательного перемешивания компонентов в ступке или в шаровой мельнице в режиме смешивания исходной шихты. Шихта сверху закрывается бумагой, а свободный объем заполняется графитовой крошкой. Реактор герметизируется, через входной и сбросовый вентили продувается один раз аргоном и заполняется им до давления 10–20 атм.

Перед инициированием горения включается водяное охлаждение реактора. На распределителе вентиль сброса остается открытым, а входной и запорный вентили закрываются. На инициирующую спираль с пульта управления подаётся электрический импульс (20–40 В, 50–100 А) в течение 2–5 сек. О протекании процесса горения можно судить по показаниям манометра. С началом горения в реакторе начинает повышаться давление. После окончания синтеза и сброса газа сбросовый и запорный вентили перекрываются. Через 50–60 минут газ из реактора сбрасывается полностью. Перед разгрузкой реактора во избежание воспламенения магния реактор заполняется сжатым воздухом до давления 10 атм, затем через 5–10 минут давление сбрасывается. Эта операция повторяется дважды.

При выгрузке материала, образовавшегося в результате горения, открывается передняя крышка реактора и вынимается полупродукт в виде спёка, имеющего форму реакционного стакана. Вследствие теплопотерь около холодных стенок на поверхности спёка присутствуют непрореагировавшие исходные компоненты. Поверхность спёка очищается с помощью стального скребка или металлической щетки. Количество отходов не превышает 3%. Спёк дробится в щековой дробилке и подается на размол в шаровые мельницы. Режим размола: соотношение веса полупродукта к весу шаров – 1:5, время размола – не менее 5 часов. На литр объема мельницы загружается 0,4 кг полупродукта. Размолотый полупродукт с размером частиц, не превышающим 0,1 мм, выгружается в металлические сетки и подвергается химическому обогащению по известной методике.

Ниже приведен химический состав полученных продуктов (элементного бора и его карбида):

а) бор общий — не менее 99,99 % масс.;
калий — следы;
железо — следы;

б) карбид бора
бор общий — 78 % масс.;
углерод — 21,5 % масс.;
магний — следы;
калий — следы;
углерод свободный — менее 0,4.

Выход целевого продукта в обоих случаях – не менее 96% по бору.

Таблица 1.4 Параметры режима синтеза по операциям

Наименование операции	Продолжительность, час	Температура, °С	Масса загруженных компонентов, кг		Выход годного продукта, %	Примечание
			бор	карбид бора		
Дозировка исходной шихты	0,3–0,5	комн.	KBF_4 – 0,775-0,84 Mg – 0,225-0,16	KBF_4 – 0,761 Mg – 0,221 C – 0,18	100	на 1 кг шихты
Смешивание исходной шихты	не менее 3	комн.	0,2–0,3 кг на 1 л объема мельницы	0,2–0,3 кг на 1 л объема мельницы		вес шихты = 0,5 веса шаров
Подготовка к синтезу	0,2–0,5	комн.				реактор СВС-20
Синтез полупродукта	1,0–1,5	900–1400				учтено время синтеза и охлаждения
Зачистка полупродукта	0.15–0,25	комн.			95	

В таблице 1.4 приведены параметры режима процесса синтеза по операциям, а в таблице1.5 – нормы расхода сырья, материалов и энергоресурсов.

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что метод СВС с восстановительной стадией позволяет синтезировать порошки элементного бора и его карбида с минимальными материальными затратами. Весьма важно, что разработанная технология позволяет синтезировать в больших количествах порошки изотопообогащенного бора и его карбида из тетраборфтората калия изотопного происхождения.

Таблица 1.5 Нормы расхода сырья, материалов и энергоресурсов

Наименование сырья и материалов	Единица измерения	Расход на 1 кг продукта		Примечание
		бор	карбид бора	
Магний	кг	0,226	0,214	
Тетраборфторат калия	кг	1,25	0,962	
Сажа	кг		0,07	
Титан	кг	0,06		
Сажа (на инициирование)	кг	0,01		
Вольфрамовая проволока	м	0,06		
Электроэнергия	кВт	0,1		Затраты на воспламенение
Аргон	$м^3$	0,15		
Сжатый воздух	$м^3$	0,1		
Бумага	кг	0,15		

1.8 Градиентный композиционный материал $B_4C–Al_2O_3–Ni$

Проводимые в последние годы исследования в области порошковой металлургии показали, что дальнейшего повышения эксплуатационных свойств композиционных материалов можно добиться путем создания сплавов с дифференцированными по объему составом и свойствами. Данный класс материалов получил название «Функционально-градиентные материалы» (ФГМ) [54]. К этому классу материалов относится техническая керамика – материал, область применения которого практически неограниченна. Техническая керамика, благодаря сочетанию высоких физико-механических, электрических, жаропрочных, жаростойких и коррозионностойких свойств, находит весьма широкое применение в различных областях современной техники и, несомненно, представляет собой материал будущего. Однако его производство традиционными методами связано с большим расходом материалов, длительностью технологического процесса и, что самое главное, большими энергозатратами. Учитывая достижения в области технологий СВС, мы использовали этот метод для получения технической керамики состава $B_4C \times Al_2O_3$ с добавками Ni в качестве связывающего металла.

При выборе данной композиции мы руководствовались следующими соображениями:

1. Карбид бора (B_4C) и окись алюминия (Al_2O_3) характеризуются высокой твердостью, температурой плавления и жаростойкостью.
2. Никель – пластичный металл, хорошо смачивая Al_2O_3 ($\theta = 45^o$ [55]) и взаимодействуя с B_4C, обеспечивает высокую адгезию между составляющими компонентами изделия (W = 2500–3000 мДж/м^2 [56]).

Основной реакцией является экзотермическое взаимодействие борного ангидрида (B_2O_3) с алюминием и углеродом по схеме (см. таблицу 1.2, реакция 12):

$$\frac{1}{2}B_2O_3 + Al + \frac{1}{4}C = \frac{1}{4}B_4C + \frac{1}{2}Al_2O_3 \qquad (1.6)$$

Относительно нейтральный никель в реакционной смеси выступает в роли теплового балласта. Поэтому в тепловом балансе реакции необходимо учесть количество тепла, которое потребуется для расплавления никелевой связки.

Молярная энтальпия реакции (1.6) может быть оценена по закону Гесса из данных таблицы 1.1 с учетом энтальпий образования участвующих в реакции (1.6) веществ:

$$\Delta H = -1/2\Delta H\,(Al_2O_3) - 1/4\Delta H\,(B_4C) + \Delta H\,(B_2O_3).$$

В приближении, что изобарные теплоемкости при этом не меняются ($\Delta C_p = 0$), получаем:

$\Delta H = -200000$ кал/моль $= -5000$ кал/г.

Учитывая значения средней удельной изобарной теплоемкости

($C_p^* = 0{,}14$ кал/г К в температурном интервале от 633 К до температуры плавления $T_{пл} = 1723$ К) и удельную теплоту плавления никеля ($L^*_{пл} = 70$ кал/г [37]), по соотношению

$$\Delta H^* = m[C_p^*(T_{пл} - 298) + L^*_{пл}] \qquad (1.7)$$

оценивается максимальная масса никеля ($m \approx 18$ г), которую можно перевести в жидкую фазу за счет выделившегося в ходе реакции (1.6) тепла ($\Delta H^* = 5000$ кал/г). Данная величина массы никеля значительно превосходит таковую (10–15%) связывающей добавки никеля, которую обычно используют в подобных экспериментах. Таким образом, использование никеля в качестве связывающей добавки в реакционной смеси не имеет ограничений.

Для определения оптимальных условий синтеза были проведены исследования с целью установления корреляции между параметрами горения, диаметром реакционного объема (ф) и давлением прессования ($P_{пр}$) (рис. 1.22 и 1.23).

В экспериментах использовались порошки со следующими характеристиками:

- борный ангидрид: содержание основного вещества 98,5%, размер частиц меньше 500 мкм;
- алюминий марки АСД-4: средний размер частиц ~ 5 мкм;
- ламповая сажа;.
- никель марки «Ч».

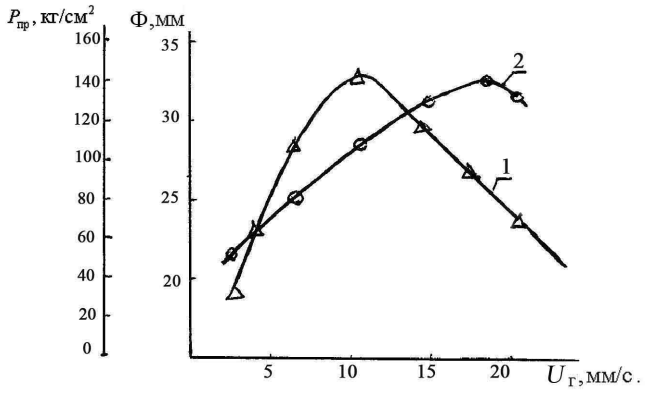


Рис. 1.22. Зависимость скорости горения (Uг) от диаметра реакционного объема (1) и давления прессования (2)

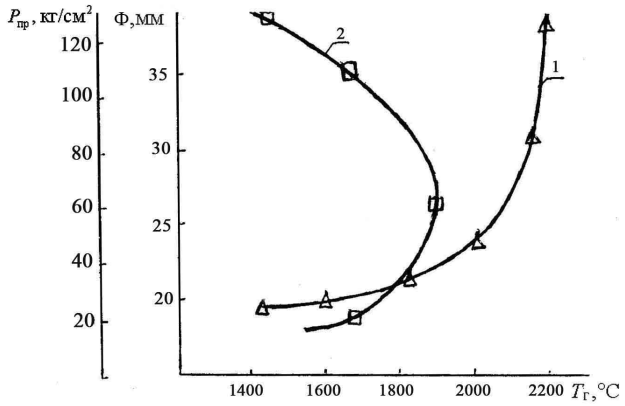


Рис. 1.23. Зависимость температуры горения от диаметра реакционного объема (1) и давления прессования (2).

Заготовка для синтеза состояла из двух или нескольких слоев реакционного состава (B_2O_3–Al–C–Ni) и никелевого слоя (соотношения компонентов приведены в табл. 1.7), которые предварительно прессовались в брикеты размером 50x50 или 100x100 мм. Собранная заготовка устанавливалась в реакционную пресс-форму (рис. 1.24), в которой проводились процессы синтеза и прессования.

Практический безынерционный нагрев образца за счет тепловыделения химической реакции и последующая высокотемпературная обработка давлением дают возможность получить изделие из технической керамики с относительной пористостью менее 1%.

Таблица 1.7 Состав реакционной шихты

№	Соотношение компонентов, % масс.			
	B_2O_3	C	Al	Ni
1	41	25	24	10
2	42	23	23	12
3	41	24	22	13
4	40	23	22	15

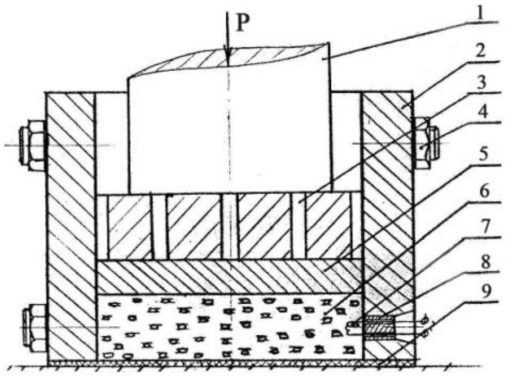


Рис. 1.24. Реакционная пресс-форма. 1 – пуансон, 2 – корпус, 3 – газоотводные каналы, 4 – крепежные болты, 5 – никель, 6 – шихта, 7 – инициирующая спираль, 8 – гнездо, 9 – теплоизолятор.

В результате проведенных исследований определены условия получения композиций с различными типами градиента металла-связки, выявлены основные закономерности формирования их структуры и определены некоторые физико-механические свойства.

Из полученных композиций можно выделить две характерные формы концентрационных профилей никеля: симметричную и несимметричную. Это свидетельствует о возможности структурообразования в качественно различных режимах.

С помощью методики термопарных изменений в дальнейшем было доказано, что формирование симметричных концентрационных профилей происходит при условии полного расплавления никелевого слоя к моменту приложения давления прессования. В этом случае в реакционном слое, контактирующем с расплавом никеля, имеется пространство сообщающихся пор. Следовательно, при структурообразовании преобладающим является процесс пропитки. Если же к моменту прессования никелевый слой не успевает расплавиться, то формируется несимметричный профиль. В этом случае, к моменту расплавления слоя никеля, пространство сообщающихся пор в реакционном слое уже отсутствует, и преобладающим процессом при структурообразовании является миграция вещества [52], для которой характерно формирование несимметричного градиента [53].

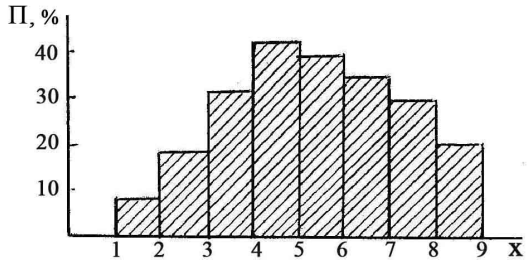


Рис. 1.25 Распределение пористости по толщине образца.

В результате проведенных исследований установлено, что при формировании симметричных концентрационных профилей, наряду

с процессом пропитки, значение имеет внешнее давление (~10 МПа), прикладываемое при горении реакционной смеси. Внешнее давление влияет на характеристики пористого пространства, образующегося после сгорания с симметричным распределением пористости по толщине (Рис. 1.25). В то же время внешнее давление (~10 МПа) не должно быть слишком высоким, чтобы не затруднять процесс удаления адсорбированных на частицах порошков газов при горении.

Характерной особенностью полученного композиционного сплава является то, что он по существу, представляет собой двухслойный композит типа металл–керамика, в котором никелевый слой (2,5–3 мм) прочно связан с керамическим основанием (3–4 мм). Физико-механические характеристики полученного материала приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 Свойства композиционных сплавов

Прочность на изгиб, МПа	Твердость фазовых составляющих, кгс/мм^2	Ударная вязкость, кгм/см^2	Коэффициент вязкости разрушения, МПа×М^{0,5}	Хрупкая микропрочность, гПа	Удельный вес, г/см^3
1200	2000–5200	0,9–1,2	9–15	3–5,2	2,8–4,2

Хорошая технологичность, высокие значения вязкости разрушения и хрупкой микропрочности, твердости и сравнительно малый удельный вес позволяют использовать полученный материал в качестве баллистической брони для бронепанелей, бронекабин самолетов, вертолетов и другой спецтехники.

2 ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НИХ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВС-ПРЕССОВАНИЯ

2.1 Изделия из боридов как альтернативы вольфрамсодержащих сплавов

Область применения твердых сплавов на основе боридов сложилась еще не полностью. Однако такие важные свойства, как высокая износостойкость, сопротивление окислению при высоких температурах, химическая устойчивость в различных агрессивных средах, способность сохранять механическую прочность до высоких температур и т.п., делают их весьма перспективными для применения в различных отраслях современной техники [57] и, в частности, для изготовления инструментов металлообрабатывающей промышленности.

Одной из актуальных материаловедческих задач является разработка новых прогрессивных методов для получения безвольфрамовых твердых сплавов, по стойкости не уступающих вольфрамсодержащим. С этой точки зрения, бориды переходных металлов титана и циркония являются перспективными материалами для получения безвольфрамовых твердых сплавов.

К настоящему времени методом СВС синтезировано свыше 200 различных соединений (карбидов, боридов, нитридов, силицидов, халькогенидов, интерметаллидов и т.д.), использующихся при изготовлении жаростойких, жаропрочных, конструкционных, инструментальных, электротехнических и других материалов и изделий, способных работать в экстремальных условиях. Кроме того, полученные СВС-методом порошки нашли применение в качестве абразивного материала. Принципиально важным является возможность прямого получения конечной продукции в виде изделий заданной формы. В [58, 59] был предложен способ изготовления безвольфрамовых твердых сплавов путем проведения СВС в многокомпонентных смесях порошков металлов и неметаллов в сочетании с прие-

мами прессования образующихся продуктов. Этим способом были получены безвольфрамовые твердые сплавы, содержащие 30% Ti и 70% TiB и получившие название СТИМ – синтетический твердый инструментальный материал. Разработан ряд новых рецептур сплавов СТИМ, в которых в качестве исходных реагентов используются титан и углерод, образующие карбид титана в результате СВС. В качестве дополнительных реагентов в некоторых составах используются бор и хром. В шихту вводят также связующие металлы: никель, молибден, медь и др. (дефицитный кобальт не используется).

Таблица 2.1 Физико-механические свойства различных СТИМ

Марка сплава	Состав	Плотность, г/см^3	Средний размер зерна, мкм	Твердость, HPA	Предел прочности на изгиб, кг/мм^2	Ударная вязкость, кг см^2
СТИМ-1Б/3	TiC;TiB_2;Ni	4,94	5–7	93,5	70–80	0,09
СТИМ-2	TiC; Ni	5,5	5–7	90	100–110	0,15
СТИМ-2А/3	TiC; Ni	6,4	1–2	87	170–180	0,12
СТИМ-ВБ	TiC;Cr_3C_2; Ni	5,37	3–5	92,5	90–100	0,09

Физико-механические характеристики различных СТИМ приведены в Табл. 2.1. [59]. Из таблицы видно, что метод СВС позволяет получать как высокотвердые (СТИМ-1Б/3, 93–94 HPA), так и высокопрочные (СТИМ-2А) твердые сплавы. Если продукт СВС образуется в жидком состоянии (в виде расплава), для получения изделий используют литье. Получение литых изделий из тугоплавких материалов, имеющих температуру плавления 3000–3500 К – уникальная задача, решение которой стало возможным при использовании метода СВС [60].

Полученные результаты дали стимул для продолжения работы в области получения и исследования безвольфрамовых борсодержащих твердых сплавов. При их создании мы ограничились композициями на основе боридов титана и циркония. В качестве пластичной связки использовались титан или цирконий, образующий соответствующий борид [61–66].

При выборе этих систем руководствовались следующими соображениями:

1. Бориды титана и циркония характеризуются высокой твердостью, температурой плавления и жаростойкостью;
2. Они характеризуются узкой областью гомогенности и незначительно растворяются в титане и цирконии. Иначе говоря, компоненты удовлетворяют условиям совместимости;
3. Выбранные металлы и их бориды обладают близкими коэффициентами термического расширения (КТР). Таким образом, в соответствующих твердых сплавах может быть достигнута минимальная величина «деформационного потенциала мозаичности» ($\Delta\alpha\ \Delta T$) [67], которая обратно пропорциональна уровню стойкости композитного материала к термоциклированию;
4. Взаимодействие в системах Ti–B и Zr–B в режиме СВС протекает при высоких температурах и скоростях, а выделившееся в ходе реакции тепло достаточно для плавления связующего металла и обеспечения условий, необходимых для компактирования твердого сплава.

Основная цель нашей работы в данном направлении – исследование возможности получения методом СВС-прессования крупногабаритных изделий на основе боридов титана и циркония и определение областей их применения.

2.2 Бориды переходных металлов

Общим недостатком твердых сплавов на основе боридов считается их хрупкость и недостаточно высокая термостойкость, что обычно связывается с некоторыми специфическими свойствами боридов переходных металлов [68]. Вообще, для систем бор–переходный металл характерно наличие интерметаллических (электронных) фаз с весьма узкими областями гомогенности. Помимо этого с переходными металлами бор образует фазы внедрения, характери-

зующиеся широкими областями гомогенности. Склонность к образованию боридных фаз усиливается при переходе от титана (циркония) к молибдену (вольфраму). Первые обнаруживают сходство с электронными фазами, а бориды молибдена и вольфрама имеют ряд признаков, свойственных фазам внедрения.

Хэгг обнаружил, что в сплавах переходных металлов с неметаллами (C, B, N), атомы неметалла занимают междоузлия в подрешетке металла, когда отношение атомных радиусов неметалла (R_x) и металла (R_m) удовлетворяет условию $R_x / R_m < 0{,}59$. Если отношение радиусов больше этой величины, обычно образуются соединения внедрения с более сложными структурами [69].

Хегговские фазы внедрения относятся к тем немногочисленным объектам, структурный тип которых зависит от относительных атомных размеров. Нормальные валентные соотношения в этих фазах не выполняются, а анализ структуры энергетических зон указывает на то, что некоторые из *p*-электронов передаются атомам переходного металла. Этим объясняют большую энергию связи и высокие температуры плавления соединений бора [69].

Если принять атомный радиус бора равным 0,87 Å то очевидно, что сплавы циркония ($R_x / R_m = 0{,}54$) и титана ($R_x / R_m = 0{,}59$) удовлетворяют условию Хэгга.

Бориды переходных металлов имеют разнообразные структуры, в которых важную роль играют связи между атомами бора. Характерным является усиление связей между атомами бора при увеличении их доли в боридных фазах. Низкая термостойкость боридов переходных металлов, очевидно, связана с жесткостью их структуры. Анализ данных по термостойкости материалов и физико-механическим свойствам тугоплавких соединений показывает, что большинство борид-содержащих композитов не могут применяться в условиях циклических нагревов. В связи с этим представлялось интересным рассмотреть возможности использования технологий СВС для получения новых борид-содержащих композиционных материалов устойчивых к циклическим тепловым нагрузкам.

Форма образующихся в результате СВС продуктов весьма разнообразна: в экспериментах, в зависимости от отношения температуры горения к температуре плавления продукта, получаются порошки, спёки или расплавы. В отдельных случаях достигаются весьма высокие температуры и скорости нагрева в волне горения. Это позволяет относить СВС к категории так называемых экстремальных химических процессов и накладывает ограничения на технологические особенности процесса горения [71, 72].

В зависимости от агрегатного состояния компонентов, участвующих в СВС, осуществляются три типа процесса: твердое–твердое, твердое–газ, твердое–жидкость. К системам, в которых исходные реагенты – твердые вещества (тв + тв), относятся смеси порошков металлов с бором, углеродом, кремнием, серой и т.д. Закономерности и механизмы «безгазового» горения в системах Ti–B, Zr–B были изучены в работах [73–81]. В частности, было показано, что титан взаимодействует с бором в режиме горения в широком интервале массового содержания бора: от 8,3 до 56%, что соответствует составам Ti+0,4 B и Ti +5,7 B. В данной системе обнаружены две боридные фазы: TiB с орторомбической структурой и TiB_2 – с гексагональной. В работе [80] при исследовании продуктов горения этой системы обнаружена еще одна фаза – Ti_3B_4 с орторомбической структурой. Согласно [77], в составах $TiB_{0,4}$ – $TiB_{0,8}$ основными продуктами горения являются моноборид и свободный титан. Начиная с состава $TiB_{0,9}$ до $TiB_{1,2}$, наряду с моноборидом и свободным титаном появляются еще две фазы : Ti_3B_4 и TiB_2. С увеличением содержания бора моноборид исчезает, а доля диборидной фазы растет (за счет уменьшения количества фазы Ti_3B_4), и в продуктах горения присутствует только диборидная фаза (рис. 2.1 [82]). Кроме того, известны еще две фазы: Ti_2B и Ti_2B_5. Первая является неустойчивой высокотемпературной фазой, образуется при 2200°C в результате перитектической реакции и разлагается на TiB и Ti при $T < 1800$°C. Вторая фаза (Ti_2B_5) устойчива только при $T > 2500$°C.

Механизм горения системы Ti–B был предложен в работе [80], в которой показано, что систему Ti–B следует отнести к категории безгазовых. Упругость паров реагирующих элементов в этой системе даже при самой высокой температуре горения (3190 K, что со-

ответствует СВС состава TiB_2) невелика (P_{Ti} = 60 мм рт. ст., а P_B = 3 мм рт. ст.) Плавление реагентов происходит в зоне прогрева, где реакции еще не идут. Основные важные для понимания механизма процессы происходят в той части зоны прогрева, где температура колеблется от 1950 К до 2450 К. Расплавленный титан смачивает твердые частицы бора и, благодаря силам поверхностного натяжения, растекается по поверхности частиц бора (эффект капиллярного растекания [81]). Таким образом, к моменту плавления частицы бора оказываются покрытыми слоем расплавленного титана. В результате, параметром, определяющим время диффузионного процесса, является не размер частиц титана, а размер частиц бора, который в проведенных экспериментах не превышал 1 мкм [74].

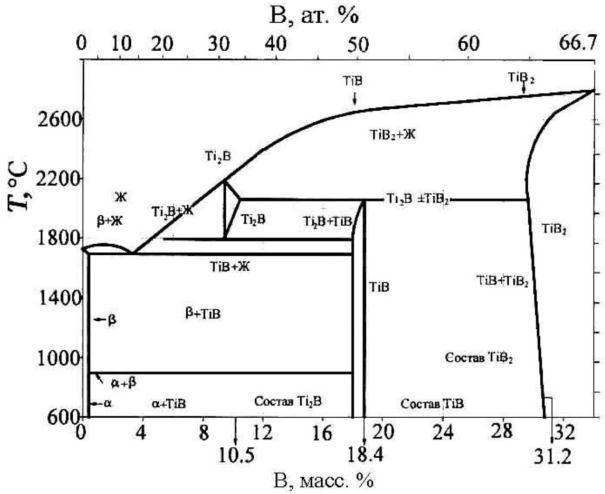


Рис.2.1. Диаграмма состояния системы Ti–B

Цирконий взаимодействует с бором в режиме горения при содержании бора в смеси от 6,5 до 37 масс. %, что соответствует составам Zr + 0,6 B и Zr + 0,5 B соответственно. В работах [83–86] показано, что в системе Zr–B существуют три промежуточные фазы: ZrB (10,60 % B), ZrB_2 (19,18 % B) и ZrB_{12} (58,74 % B). Диаграмма состояния системы Zr–B приведена на рис. 2.2 [84]. Согласно [74], моноборид циркония (ZrB) не был получен ни при горении в обыч-

ных условиях, ни при закалке в жидком аргоне. Во всех сгоревших образцах найдена фаза ZrB_2. Если в шихте количество бора недостаточно для образования диборида циркония, в конечном продукте остается непрореагировавший цирконий. В этой же работе исследована скорость горения системы Zr–B в зависимости от соотношения исходных компонентов.

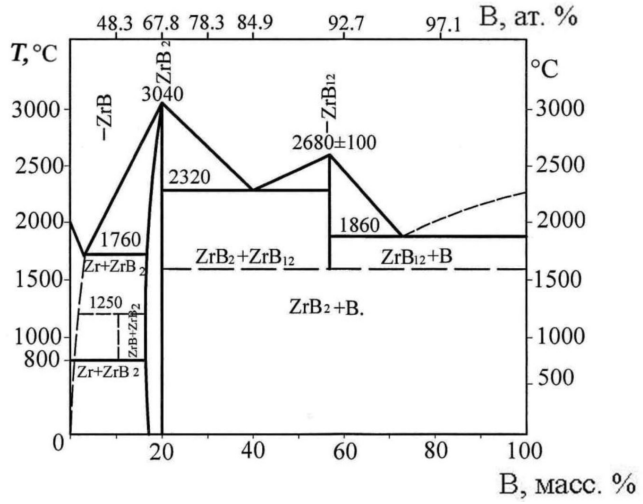


Рис.2.2. Диаграмма состояния системы Zr–B

2.3 Структура порошков

Исходным шихтовым материалом для осуществления СВС являются порошки металлов и неметаллов, производимые многообразными методами порошковой металлургии. Порошки металлургического происхождения, также как строительные материалы (цемент, песок, гравий), многие сельскохозяйственные и продовольственные продукты (пшеница, ячмень, рис, сахарный песок, крупы и т.д.), являются сыпучими материалами. Общие свойства такого рода систем исследуются в рамках специального раздела приклад-

ной механики – механики зернистых сред [87].

Наиболее наглядной макроскопической характеристикой сыпучей среды, связанной с пространственным расположением частиц, является коэффициент плотности упаковки *К,* определяемый как отношение суммарного объема частиц (v_i) к полному объему системы (V_0):

$$K = \frac{\Sigma v_i}{V_0}. \qquad (2.1)$$

Проблема упаковки сыпучих сред одна из старейших. С древних времен известно, что при заполнении объема сыпучим материалом одной фракции, пористость составляет $П = 1 - K = 0{,}36$, а смешение резко различных по размерам частиц приводит к ощутимому повышению *К* сыпучей массы. Процесс упаковки зернистых сред не подлежит точному аналитическому описанию. Даже для коэффициента плотности упаковки монодисперсной системы, значение которого неоднократно подтверждалось экспериментально и в наше время [88, 89], не было получено аналитическое выражение. Компьютерное моделирование, широко применяемое для решения этой проблемы, не дает однозначный результат [90, 91]. Очевидным остается факт, что минимальная пористость больших объемов, нерегулярно плотно заполненных одинаковыми шаровыми частицами, не зависит от размера частиц, постоянна и составляет П = 0,36 %.

Структура или пространственное расположение частиц в значительной степени определяют свойства материй. Что понимается под структурой сыпучей среды, как охарактеризовать ее внутреннюю конфигурацию? Вопрос сложный и требует специального рассмотрения.

Наиболее простую структурную модель сыпучей среды строят в сферическом приближении, предполагая, что составляющие её частицы имеют сферическую форму. Моделирование монофракционной среды реализуется путем исследования ансамбля случайно упакованных твердых сфер, например, одинаковых стальных шариков. Целью такого моделирования является создание геометрического образа случайной структуры и выяснение статистических за-

кономерностей его построения. Модель дает возможность получить картину распределения в пространстве центров частиц наподобие того, как соприкасающимися сферами моделируется идеальный кристалл.

Согласно Берналу [92] существует два, исключающих друг друга, способа заполнения пространства материальными шарами одинакового размера: упорядоченное, регулярное заполнение, свойственное кристаллам и неупорядоченное, нерегулярное (случайное) заполнение, характерное для сыпучих сред.

Модель кристалла показывает правило пространственного размещения центров атомов, задает расстояние между ними и определяет объем, приписываемый каждому атому в виде ячейки Вигнера–Зейтца. Коэффициент плотности упаковки, *К* однозначно определяет тип и, соответственно, правило геометрического построения структуры кристалла. Например, коэффициенту упаковки $K = 0{,}68$ соответствует единственный способ размещения центров атомов в пространстве с созданием объемно-центрированной структуры, $K = 0{,}74$ – плотнейшему размещению с созданием гексагональной плотнупакованной (ГПУ) и гранецентрированной кубической (ГЦК) структур, $K = 0{,}52$ соответствует простому кубу и т.д.

Аналогично этому модель монофракционной сыпучей среды должна описывать нерегулярную пространственную сетку центров частиц. При этом регулярная структура характеризуется совершенно определенными дискретными значениями *К*, тогда как для сыпучих сред *К* меняется монотонно. В насыпном состоянии структура сыпучей среды рыхлая за счет наличия мостиков и арочных скоплений. Нижний предел *К* нерегулярной случайной упаковки для одинаковых сфер оценен экспериментально и составляет $K = 0{,}59$ [88, 93]. В таком неплотном состоянии сыпучая среда характеризуется лабильным равновесием, и поэтому всякое ее возмущение, например, путем встряхивания или вибрации, сопровождается уменьшением межчастичных пор и приводит к уплотнению системы. Это объясняется стремлением системы к состоянию с минимальной потенциальной энергией, которая достигается при минимуме объема системы. Эффектом уплотнения сыпучих сред механическим воз-

мущением мы пользуемся в повседневной жизни для заполнения сосуда максимальным количеством сыпучего материала. Как указывалось выше, верхний предел коэффициента упаковки большого числа одинаковых шаров не зависит от размера частиц, постоянен и составляет $K = 0{,}64$.

Регулярное расположение частиц характеризуется кристаллическими формами, имеющими оси симметрии II, III, IV и VI порядков. Плотнейшее заполнение пространства $\left(K = \frac{\pi}{\sqrt{18}} \approx 0{,}74\right)$ достигается в случае, когда шары упакованы в ГПУ или ГЦК структуры. Эти структуры близки друг к другу и представляют два варианта кристаллической регулярной упаковки сферических частиц равного размера. В плотнейшей регулярной упаковке каждый шар контактирует с двенадцатью себе подобными. Однако это не единственно возможная локальная комбинация размещения шаров: двенадцать шаров могут контактировать с центральным шаром, если они уложены в вершинах икосаэдра. Такие многогранники, характеризуясь симметрией 5-го порядка, как отмечалось в главе 1.4, не могут, транслируясь, заполнить пространство подобно тому, как правильными пятиугольниками невозможно покрыть плоскость. Однако они реализуются в статистическом смысле в монодисперсных неупорядоченных системах.

Симметрия 5-го порядка характерна для плотного нерегулярного размещения шаров в пространстве. Перефразируя вышеупомянутый тезис Бернала, можно утверждать, что два состояния – хаотическое и кристаллическое представляют собой две альтернативные (регулярная и нерегулярная) формы плотнейшего заполнения пространства частицами одного и того же вещества.

В правильной кристаллической решетке всегда можно выбрать такую примитивную ячейку, которая обладает полной симметрией решетки Бравэ. Такой ячейкой является, например, ячейка Вигнера–Зейтца, которая строится путем проведения перпендикулярных плоскостей по середине векторов, соединяющих произвольно выбранную точку решетки с ближайшими соседними точками. Получаемый при этом многогранник Вигнера–Зейтца с центром в одной

из точек решетки ограничивает область пространства таким образом, что любая точка этой области ближе к центральной точке, чем к другим точкам решетки.

Трансляция такого многогранника заполняет все пространство без пробелов и перекрытий и поэтому он является замещающей областью для данной решетки. Следовательно, кристалл можно представить как регулярный ансамбль ячеек Вигнера–Зейтца. Очевидно, что число граней ячейки равно координационному числу, которое остается постоянной величиной для любого узла заданной регулярной решетки. Для нерегулярной структуры понятие координационного числа лишено столь строгого физического смысла.

Для случайной плотноупакованной системы частиц, когда периодичность решетки полностью нарушена и имеется нерегулярная система точек, вышерассмотренное построение дает ансамбль многогранников Вороного. При этом число граней многогранника однозначно характеризует число соседей данной частицы.

Многогранники Вороного нерегулярны, неидентичны и не обладают симметрией решетки Бравэ. Поэтому координация в нерегулярной структуре не может характеризоваться постоянной величиной, как это наблюдается в случае регулярной решетки. Следует заметить, что если ближайшая координация для регулярной упаковки шаров определяется по числу физически контактирующих единиц, то для нерегулярного построения в ближней координации участвуют как физические, так и геометрические соседи. Такой подход использовался для описания координационных многогранников металлических фаз типа фаз Лавесса [94] и успешно развивается для описания структуры неупорядоченных систем [95].

Таким образом, основным строительным элементом случайно плотно упакованной среды являются полиэдры Вороного, преимущественное число граней которых находится в пределах 13,3 [96] – 14 [97]. При этом большинство встречающихся p-угольных граней представлено в виде пятиугольников. Здесь важно отметить, что если для плотнейшей регулярной структуры многогранник Вороного вырождается в ячейку Вигнера-Зейтца в виде кубооктаэдра с двенадцатью гранями, указывающими на то, что каждая сфера имеет 12

соседей, то для нерегулярной структуры количество соседей имеет статистический смысл и меняется в широких пределах [92]. Однако максимум этой функции, получаемой как из механических моделей, так и путем аналитических оценок, дает наиболее вероятное значение ближайшей координации (~13,5), свидетельствующее о преобладании пятиугольных граней многогранников.

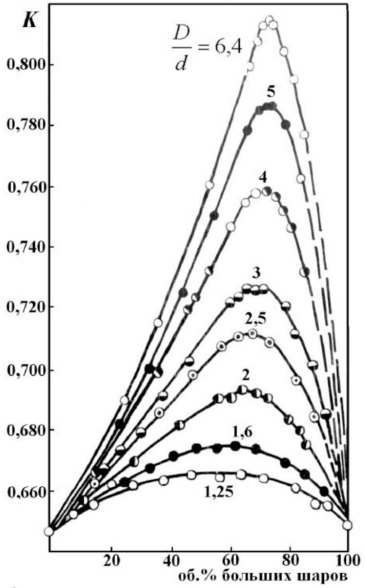


Рис. 2.3. Концентрационная зависимость коэффициента плотности упаковки двухкомпонентных смесей с различным соотношением диаметров смешиваемых пар [98]

В противоположность кристаллическим структурам, координационные многогранники которых представляются правильными или архимедовыми многогранниками, для сыпучей среды существенным условием является нерегулярность соседних многогранников. В сыпучей среде нет дальнего порядка и симметрии, хотя квазиравные (почти равные), нерегулярные многогранники обеспечивают заполнение всего пространства. Тенденция статистически расположенных частиц образовывать многогранники Вороного в виде неправильных выпуклых многоугольников с тринадцатью

пентагональными гранями указывает на стремление частиц объединяться в икосаэдральные группы. Это следует из того экспериментального факта, что додекаэдр и икосаэдр двойственны друг другу. Поэтому для икосаэдрического расположения точек в пространстве ячейкой Вороного для центральной точки является додекаэдр. Точки соприкосновения вписанной в додекаэдр сферы образуют икосаэдр и наоборот.

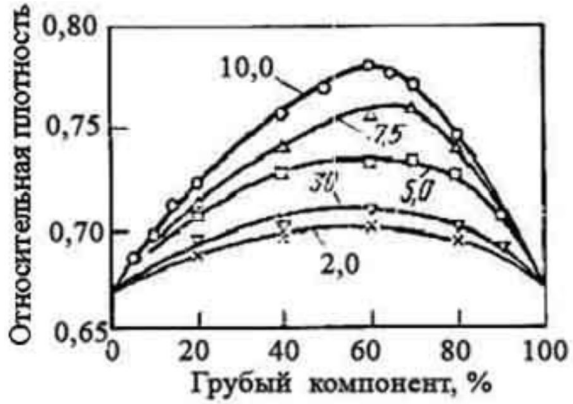


Рис.2.4. Влияние величины соотношения грубой и мелкой фракции (цифры у кривых) на относительную плотность утряски смеси [4].

Для описания свойств сыпучих материалов широко используется механическое моделирование, при котором исследуются фракционно-концентрационные зависимости свойств смесей, моделируемых стальными шариками. Известно, что смешение различных по размерам шаровых тел приводит к повышению плотности упаковки [98] (рис. 2.3). Качественно близкие результаты приведены в работе [4] (рис. 2.4).

Для двухкомпонентных смесей K монотонно возрастает от K = 0,64 при $D = d$, (где D и d – диаметры смешиваемых частиц), асимптотически стремясь к K= 0,87 при $\frac{D}{d} \to \infty$ (рис.2.5). Минимум пористости бинарной сыпучей смеси с резко различающимися размерами частиц достигается при заполнении всех пор между

большими шарами частицами мелкой фракции с диаметром d. При этом мелкие частицы занимают 64% суммарного объема пустот между большими шарами и пористость системы в пределе $\frac{D}{d} \to \infty$ уменьшается до П = 0,13 при содержании в смеси 26 % объемн. мелкой фракции.

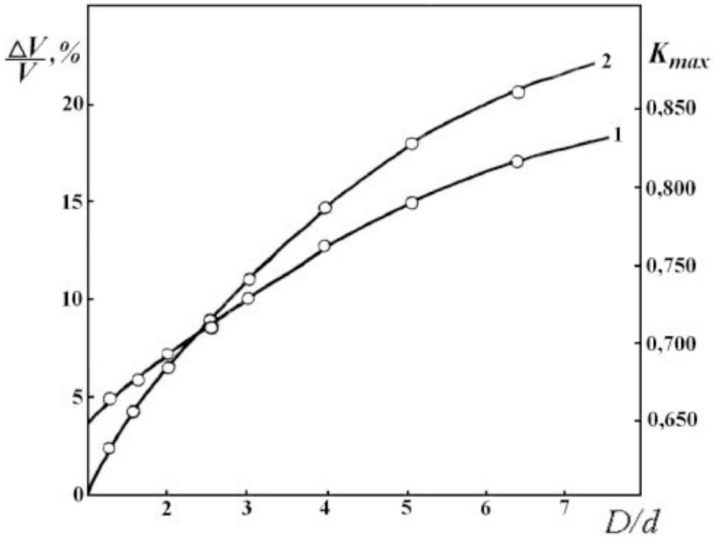


Рис. 2.5 Зависимость максимального коэффициента плотности упаковки (1) и относительной компрессии (2) от отношения диаметра шаров

Разумеется, закономерности, получаемые для сферического приближения, не в состоянии описать все многообразие поведения в реальных порошковых системах. Это объясняется тем, что гранулометрический состав реальных порошков, как правило, меняется в широких пределах (10–20%), к тому же порошки характеризуются большим морфологическим разнообразием. В результате их свойства (размер и форма частиц, удельная поверхность, текучесть, насыпная плотность, прессуемость и т.д.) достаточно индивидуальны в каждом конкретном случае и трудно поддаются обобщению. Тем не менее, установлено, что порошки со сферическими частицами

менее склонны к образованию мостиков (связок), имеют относительно хорошую текучесть и сравнительно плотно заполняют объем. Насыпная плотность (т.е. масса единицы объема), например, реального порошка со сферическими частицами, больше чем плотность порошков с угловатыми частицами. Их насыпная плотность может составлять до 50% плотности соответствующего компактного вещества. Крайне низки насыпные плотности чешуйчатых порошков, составляющие иногда всего 10% от плотности компактной массы.

Гранулометрический состав мало влияет на плотность порошков со сферическими частицами, тогда как насыпная масса порошков с чешуйчатыми частицами по мере уменьшения размеров частиц значительно уменьшается. Это вызвано увеличением удельной поверхности и, следовательно, увеличением трения при снижении дисперсности порошка. Для иллюстрации сказанного в таблице 2.2 приведены данные работы [4].

Таблица 2.2 Зависимость насыпной массы от размера частиц

Размеры частиц, мкм	150–100	100–75	75–50	50–40	<40
Насыпная масса, г/см^3					
Хромоникелевая сталь (сферические частицы)	4,5	4,5	4,5	4,5	4.3
Электролитическое железо	3,6	3,4	3,1	2,8	2,4
Восстановленное железо	2,15			2,08	1,87

В работе [99] путем исследования статистических свойств многогранников Вороного, возникающих в разбавленных бифракционных смесях, предложена следующая формула для оценки координационного числа в системе разновеликих сфер

$$Z = \frac{Z_0}{4}\left(\frac{D}{d}+1\right)^2, \qquad (2.2)$$

где $Z_0 = 14$ – координационное число монофракционной смеси при $D = d$.

Эти результаты позволяют оценить число частиц типа d, участвующих в создании локальной координации вокруг частицы типа D, и показывают, что в начальной и конечной частях концентрационного интервала в неизомегетических смесях (в смесях разновеликих частиц) число разноименных связей неодинаково.

Свойства реальных неупорядоченных систем тесно связаны с числом разноименных связей $Z_{1\text{-}2,}$ т.е. числом контактов возникающих между большими и мальенькими частицами. Для их вычисления в [100, 101] предложена формула:

$$\frac{Z_{1-2}}{ZN_0} = \frac{1}{4} N(1-N)\left[\alpha^*(1-N) + \beta^* N\right], \qquad (2.3)$$

где $\alpha^* = \left(1+\frac{D}{d}\right)^2$, $\beta^* = \left(1+\frac{d}{D}\right)^2$, D и d – диаметры смешиваемых частиц (при этом $D > d$), а N – доля частиц большего размера.

Несколько опережая дальнейшее изложение, отметим, что для смесей с частицами одинакогого размера (изомегетические смеси) $D = d$, $\alpha^* = \beta^* = 4$ и уравнение (2.3) описывает изменение числа разноименных связей идеальной смеси (2.6). С возрастанием фракционного различия компонентов величина $Z(N)$ монотонно увеличивается, стремясь к бесконечности при $\frac{D}{d} \to \infty$.

Полученные характеристики представляют интерес для структурной теории сыпучих сред и, в частности, для объяснения некоторых явлений, имеющих место при СВС, рассмотрением которых займемся ниже.

2.4 Влияние дисперсности шихты на СВС

Фазовый состав и качество продукта СВС определяются главными параметрами процесса: температурой и скоростью горения а также темпом охлаждения горячего продукта. Характер последних

зависит от многих факторов, и одним из решающих может оказаться соотношение размеров частиц порошков металла и неметалла.

Ниже дается термохимическое обоснование влияния гранулометрического состава компонентов шихты на СВС для систем, процесс в которых может быть описан при использовании классической модели твёрдого пламени [102].

Если размеры частиц порошков металла и неметалла одинаковы, то при их смешении образуется монофракционная двухкомпонентная статистическая смесь. В такой смеси можно наблюдать контакты $Z_{i\text{-}j}$ трех видов: частицы контактируют с себе подобными, образуя связи 1–1 и 2–2, а также образуют разноименные (гетерогенные) контакты 1–2. Согласно законам статистической физики энтропия такой хаотической системы равна:

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \qquad (2.4)$$

вероятность возникновения одноименных контактов пропорциональна доле компонента (N_i):

$$\frac{Z_{1-1}}{ZN_0} = N_1, \quad \frac{Z_{2-2}}{ZN_0} = N_2, \qquad (2.5)$$

а концентрационная зависимость числа разноименных контактов ($Z_{1\text{-}2}$) описывается симметричной параболой

$$\frac{Z_{1-2}}{ZN_0} = N_1 N_2, \qquad (2.6)$$

где N_0 – суммарное число частиц в системе, а Z – координационное число частицы, которое в силу монофракционности (изомегетичности, т.е. геометрической эквивалентности частиц системы) – постоянная величина во всем концентрационном интервале. Максимальное значение коэффициента плотности упаковки для монофракционных сыпучих сред, как отмечалось неоднократно, достигает $K = 0{,}64$.

Однако при смешении неравновеликих частиц эти закономер-

ности не выполняются. Различие в размерах смешиваемых пар, как мы видели выше, приводит к увеличению K (рис. 2.3), меняет внутреннюю структуру смеси (2.2) и вызывает увеличение числа разноименных связей (2.3) по сравнению с монофракционной системой. Это легко понять, если представить, что в неупорядоченной системе одинаковых частиц некоторое их количество заменяется в одном случае таким же числом частиц аналогичного размера, но другого «цвета», а в другом – частицами большего размера. В первом случае число «разноцветных» или разноименных контактов можно вычислить из статистики идеальных смесей (2.6), а во втором – по формуле (2.3), которая описывает статистику двухфракционных систем.

Функция (2.3) описывает семейство несимметричных параболообразных кривых, которые тем сильнее сдвинуты в сторону компонента с меньшим размером, чем больше отношение D/d. При значительном гранулометрическом различии смешиваемых порошков коэффициент β^* в формуле (2.3) становится пренебрежимо малым, и поэтому можно считать, что число разноименных контактов возрастает пропорционально $\left(1+\frac{D}{d}\right)^2$.

Физически оправданным представляется предположение о том, что характер горения при СВС зависит от числа разноименных контактов. Представим идеализированную картину плотноупакованной статистической совокупности частиц сферической конфигурации металла и неметалла (рис.2.6). При этом принимаем во внимание тот хорошо известный факт, что диаметр частиц (D), применяемых в подобных системах металлических порошков, на один-два порядка выше диаметра (d) неметаллического порошка: $D >> d$. Процесс представляется следующим образом: в элементарном объеме реакционной зоны в местах соприкосновения разноименных частиц или гетерогенных контактов возбуждается реакция с образованием твердых продуктов горения (бориды, карбиды, силициды). Выделившееся в процессе реакции тепло расплавляет металлическую частицу и распространяется наружу, подогревая близлежащие слои шихты. Металлический расплав, смачивая вновь

образующиеся твердые продукты горения по механизму капиллярного растекания [81], проникает к следующим слоям разогретых, но непрореагировавших частиц неметалла и вступает с ними в реакцию. Таким образом, волна горения самопроизвольно перемещается по образцу. Наличие жидкой фазы улучшает контакт между реагентами, усиливает процессы тепло- и массопереноса и в целом интенсифицирует процесс горения.

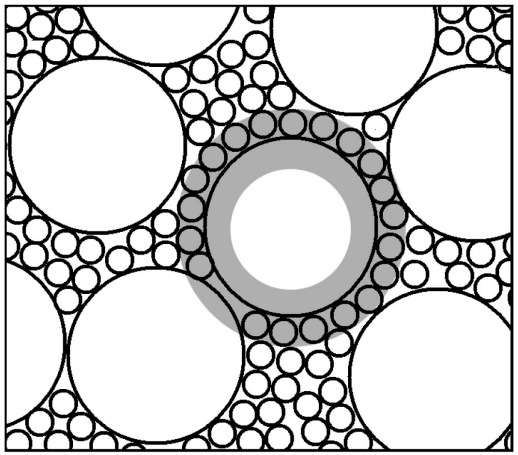


Рис.2.6 Модель структуры порошка; $D > d$; $n = 2$; толщина слоя – $2d$ (n – отношение толщины реакционного слоя к диаметру мелкой частицы)

Из представленного механизма горения следует, что число гетерогенных контактов, возникающих в смеси между частицами металла и неметалла, определяет успешное развитие процесса синтеза – чем больше число разноименных контактов, тем, по-видимому, эффективнее должна протекать реакция. Как мы уже видели, число разноименных контактов возрастает пропорционально $\left(1+\frac{D}{d}\right)^2$, но одновременно в соответствии с кубической зависимостью $\left(\frac{D}{d}\right)^3$ увеличивается объем металлической частицы и, следовательно, теплота, требуемая для её расплавления. Таким

образом, соотношение величин – теплоты реакции ($Q_р$) и теплоты, необходимой для расплавления металла ($Q_{пл}$), определяет ход дальнейших событий в процессе синтеза.

Реакция возбуждается на поверхности металлической частицы в местах ее контакта с неметаллическими мелкими частицами. Допустим, что она распространяется в n слоях, толщина каждого из которых равна диаметру мелкой частицы d. Тогда тепловой эффект реакции можно выразить соотношением:

$$Q_р = \pi D^2 n d \gamma_р \Delta H^*_р. \qquad (2.7)$$

Это тепло расходуется на плавление металлической частицы и обогрева окружающей ее области.

Необходимое для расплавления металлической частицы тепло равно:

$$Q_{пл} = \frac{\pi}{6} D^3 \gamma_м \left[C^*_р (T_{пл} - 298) + L^*_{пл}\right], \qquad (2.8)$$

где $\gamma_р$ и $\gamma_м$ – плотности продуктов реакции и чистого металла соответственно, $\Delta H^*_р$ – удельная теплота реакции $nM+mN = M_nN_m$, $C^*_р$ – средняя удельная изобарная теплоемкость металла в интервале 298 К – $T_{пл}$, а $L^*_{пл}$ – его удельная теплота плавления.

Записав (2.7) и (2.8) в виде:

$$Q_р = \pi n \gamma_р \Delta H^*_р \left(D/d\right)^2 d^3, \; Q_{пл} = \frac{\pi}{6} \gamma_м \left[C^*_р (T_{пл} - 298) + L^*_{пл}\right] \left(D/d\right)^3 d^3, \qquad (2.9)$$

получаем функциональные зависимости, связывающие $Q_р$ и $Q_{пл}$ с гранулометрическим соотношением $\left(\frac{D}{d}\right)$ исходной смеси. Постоянные $A_1 = \pi n \gamma_р \Delta H^*_р$ и $A_2 = \frac{\pi}{6} \gamma_м \left[C^*_р (T_{пл} - 298) + L^*_{пл}\right]$ однозначно определяются термохимическими параметрами и свойствами данной пары металл–неметалл. В общем случае вид функции (2.9) задается постоянными величинами A_1 и A_2. Если $A_1 \le A_2$, тогда $Q_р$, квадратично зависящая от $\frac{D}{d}$, всегда меньше $Q_{пл}$, которая является кубической функцией $\frac{D}{d}$, т.е. теплота, необходимая для расплавления металлической частицы для любых соотношений $\frac{D}{d}$ выше

теплоты, выделяемой во время реакции, и СВС не осуществим. При $A_1 > A_2$ в определенном, начальном интервале значений отношения $\frac{D}{d}$, $Q_р > Q_{пл}$, и горение начинается. Этот интервал значений $\frac{D}{d}$ тем шире, чем больше отношение A_1/A_2.

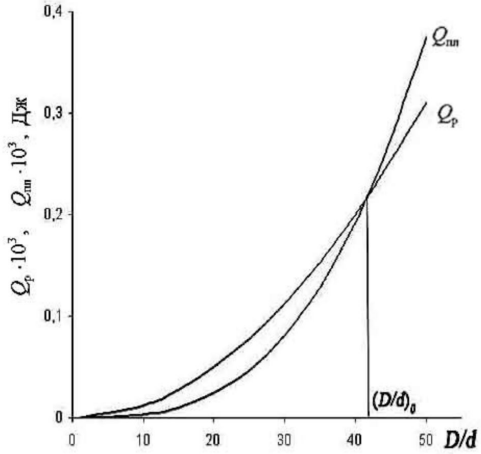


Рис.2.7 Зависимость $Q_р$ и $Q_{пл}$ от гранулометрического состава шихты в системе Ti–B.

Очевидно, что условие $Q_р > Q_{пл}$ при постоянстве других факторов (химический состав смеси, давление, относительная плотность и т.д.) определяет пороговое состояние процесса горения. Приравнивая (2.7) и (2.8), определяем соотношение размеров частиц компонентов исходной шихты

$$\left(\frac{D}{d}\right)_0 = \frac{6 n \gamma_р \Delta H^*_р}{\gamma_м \left[C^*_р (T_{пл} - 298) + L^*_{пл}\right]} = \frac{A_1}{A_2}, \qquad (2.10)$$

выше которого реакция синтеза не может распространяться в виде волны. Отношение A_1/A_2 определяет пороговое значение $(D/d)_0$. Для примера на рис.2.7 представлены соответствующие зависимости для системы Ti–B при условии, что реакция протекает в двух слоях (n = 2) (рис. 2.6). При этом, сохраняя обобщающий подход,

можно считать d = 1 мкм, понимая, что для $d \neq$ 1мкм получим аналогичные зависимости в масштабе d^3.

Удельная теплота реакции Ti + B → TiB_2 равна $\Delta H^*_р = 4{,}65 \cdot 10^3$ Дж/г. Средняя удельная изобарная теплоемкость титана $C^*_р = 0{,}61$ Дж/гК, а удельная теплота плавления $L^*_{пл} = 305$ Дж/г [37]. Учитывая, что $\gamma_{Ti} \approx \gamma_{TiB_2} = 4{,}5$ г/см^3, согласно уравнению (2.10) получаем $\frac{D}{d} = 43$.

Можно заметить, что рабочий интервал $1 < D/d > (D/d)_0$ тем шире, чем больше отношение A_1/A_2. Абсолютные значения A_1 и A_2 определяют абсолютную разность $Q_p - Q_{пл}$. При малых значениях D/d, а также в окрестности порога, разность $Q_p - Q_{пл}$ уменьшается и, по-видимому, эффективность синтеза будет понижаться. Этим объясняется эмпирически установленное правило, согласно которому дисперсность применяемых в процессе СВС металлических порошков (D) должна быть значительно меньше, чем дисперсность неметаллических частиц (d). Отсюда следует и то, что при обратном сочетании дисперсности порошков реакция синтеза не инициируется, хотя концепция разноименных контактов остается прежней.

В таблице 2.3 представлены термохимические параметры некоторых систем, взятые из работы [37], и по формуле (2.10) оценены пороговые величины отношения $(D/d)_0$.

Результаты, получаемые согласно описанной модели не могут претендовать на высокую точность, поскольку рассмотренная модель предельно упрощает структуру порошка, заменяя ее морфологическое и фракционное многообразие сферическими частицами одного размера. На практике дисперсность порошка определенной марки колеблется в пределах 20–30%. Кроме того, поверхность частиц порошков более развита и шероховата по сравнению с гладкой сферической поверхностью. Следовательно, площадь поверхности реальной частицы может оказаться заметно больше поверхности сферы такого же объема. Это приводит к возрастанию числа гетерогенных контактов и, естественно, к росту Q_p.

При учете несферичности частиц, например, при использовании метода эквивалентной сферы [4], реальные величины $(D/d)_0$ будут больше, чем оцененные по формуле (2.10). Следовательно, пороговое соотношение дисперсности для реальных порошков всегда будет больше вычисленного по (2.10).

Таблица 2.3 Расчет порогового состояния некоторых систем

Продукт синтеза	$\Delta H^*_р$, кДж/г	$L^*_{пл}$, кДж/г	$C^*_р$, Дж/г К в интервале 298-$T_{пл}$	Температура плавления, $T_{пл}$, К	Плотность, г/см^3		$A_1 \cdot 10^3$, Дж/см^3	$A_2 \cdot 10^3$, Дж/см^3	$A_1/A_2 = (D/d)_0$
					Металла	соединения			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiB_2	4,65	0,305	0,611	1941	4,51	4,50	126	2,95	43
ZrB_2	2,87	0,211	0,309	2130	6,49	6,10	105	2,52	42
CrB_2	1,25	0,402	0,643	2148	7,14	5,60	42	5,65	7
NiB	1,44	0,292	,541	1726	8,90	7,39	64	4,73	14
$TiC_{0,6\text{-}11}$	3,06	0,305	0,611	1941	4,51	4,25	78	2,95	26
$ZrC_{0,96}$	1,96	0,211	0,309	2130	6,49	6,40	75	2,52	30
VC	1,59	0,328	0,656	2173	6,10	5,36	51	4,75	11
Ti_5Si_3	1,78	0,305	0,611	1941	4,51	4,32	46	2,95	16

2.5 Характеристика исходных материалов и технологический процесс получения твердых сплавов на основе боридов титана и циркония

Согласно вышеописанной модели «твёрдого пламени» обрабатывались результаты экспериментов по СВС в системах Ti–B и Zr–B. В указанных экспериментах использовались:

- бор аморфный, коричневый, дисперсностью не более 1 мкм.

Содержание бора – не менее 94,0% масс. Бор элементный – не менее 92,5% масс.

- порошок титана марки ПТМ, дисперсностью 40 мкм, Содержание основного компонента – не менее 99,1 % масс.;
- порошок титана марки ПТК, дисперсностью 100 мкм. Содержание основного компонента – не менее 99,1 % масс.;
- порошок циркония марки ПЦРК, дисперсностью ~ 90 мкм. Содержание активного циркония – 98,6 % мас.;
- порошок стали Ст45, полученный из отходов при фрезеровании стальных прутков, дисперсностью, после просеивания через сито, 100 мкм;

а также порошки: меди дисперсностью ~ 50 мкм (содержание основного компонента – не менее 99,3 % масс.), молибдена дисперсностью ~ 40 мкм (содержание молибдена – 98,89% масс.) и алюминия дисперсностью 50 мкм (содержание основного компонента – 99,2% масс.).

Последовательность операций изготовления твердых сплавов методом СВС-прессования осуществлялась в соответствии с технологической схемой, основными этапами которой являются:

Сушка исходных компонентов
|
Дозировка шихты
|
Смешение компонентов
|
Предварительное прессование шихты
|
Синтез твердосплавных заготовок
|
Изготовление образцов и изделий для испытаний

Порошки титана, циркония, алюминия, молибдена и меди просушивались в вакуумном сушильном шкафу при остаточном давлении не более 1 мм рт. ст. при температуре 60–70°С в течение 10–12 часов.

Порошок бора просушивался при температура 150–180°С (время сушки – 24 часа). Навески компонентов шихты помещались в стальную цилиндрическую мельницу со смешивающими телами (твердосплавными шарами). Смешение шихты проводилось на валках, время смешения составляло 40 ч. при скорости вращения валков 43 об/мин. Предварительное прессование шихты проводилось на гидравлическом прессе с усилием 10 тс в пресс-форме диаметром 68 мм.

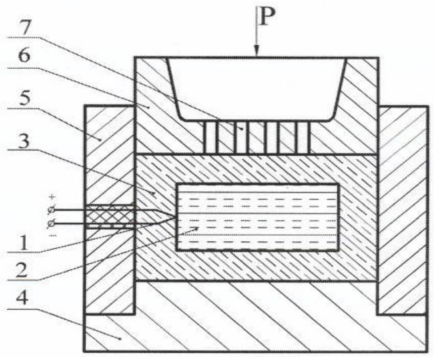


Рис.2.8 Реакционная пресс-форма для получения твердых сплавов методом СВС- прессования: 1 – вольфрамовая спираль для инициирования процесса, 2 – таблетка шихты, 3 – теплоизолирующий материал, 4 – поддон пресс-формы, 5 – направляющий стакан, 6 – пуансон с газоотводными каналами, 7 – газоотводные каналы

Синтез твердосплавных заготовок проводился на специальной установке, состоящей из реакционной пресс-формы, гидравлического пресса (160 тс) и блока автоматического управления. Реакционная пресс-форма диаметром 105 мм (рис. 2.8) устанавливалась на рабочий стол пресса. Ее основание до верхнего уровня заполнялось кварцевым песком, в боковые электровводы вставлялась инициирующая спираль, с помощью которой в шихте возбуждался процесс СВС.

На блоке автоматического управления устанавливались параметры прессования (время инициирования, время задержки начала прессования, время прессования). На контактном манометре пресса

устанавливались значения давления предварительной подпрессовки и давления прессования. Полученный после прохождения реакции СВС пористый продукт подвергался компактированию при помощи пресса. Синтез в системах Ti–B и Zr–B проводился по следующему режиму (табл. 2.4).

Таблица 2.4 Режимы синтеза твердых сплавов систем Ti–B и Zr–B

	Наименование операции	Система	
		Ti – B	Zr – B
1.	Время инициирования, с	0,5	0,5
2.	Время задержки начала прессования, с	1–14	0,5–8
3.	Время прессования, с	1,0–15	0,5–10
4.	Давление предварительной подпрессовки, кг/см^2	60–80	60–80
5.	Давление прессования, кг/см^2	200–1000	150–1400
6.	Напряжение инициирования, В	20–25	20–25

Рис.2.9 Заготовки, полученные методом СВС-прессования

На рис. 2.9 представлены заготовки, полученные методом СВС-прессования. С целью снятия внутренних напряжений проводился отжиг синтезированных заготовок в электропечи в течение 2 часов при температуре 800°С.

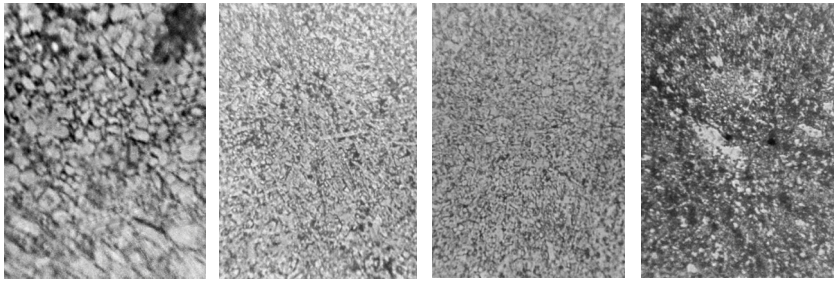
Отожженные заготовки твердых сплавов проходили механическую обработку – шлифовку опорных плоскостей алмазными кругами на плоскошлифовальном станке высокой точности и разрезку заготовок на образцы для измерения физико-механических свойств и изготовления изделий.

2.6 Закономерности образования конечного продукта при горении систем Zr–B и Ti–B

При получении твердых сплавов в одну стадию методом СВС-прессования полностью исключаются промежуточные операции по измельчению и гомогенизации продуктов синтеза. Для обеспечения оптимальных физико-химических свойств, характеризующих твердые сплавы, получаемые в режиме СВС, конечные продукты горения должны обладать не только заданным химическим и фазовым составом, но, что не менее важно, они должны иметь мелкодисперсную и однородную структуру. В связи с этим необходимо исследовать закономерности фазообразования в системах, предназначенных для СВС твердых сплавов.

Рентгенофазовый анализ показал, что при горении системы Zr–B (содержание бора от 6,5 до 19,5% масс.) образуются диборид циркония и твердый раствор бора в цирконии [62, 63]. Образование твердого раствора подтверждается измерением микротвердости циркония, которая составляет 950 кг/мм^2, что хорошо согласуется с литературными данными. Согласно [25] при растворении бора до 2,81 % масс. микротвердость циркония возрастает от 120 до 1150 кг/мм^2. Однофазный продукт ZrB_2 образуется при горении стехиометрической смеси Zr + 2B. Микроструктура чистого диборида циркония приведена на рис.2.10*а*. Видно, что зерна ZrB_2 имеют округлую форму с размером ~12–15 мкм. С увеличением в твердом сплаве избыточного содержания циркония (связки), наблюдается измельчение микроструктуры материала. При содержании избыточного Zr до 20 % масс. зерна боридной фазы принимают вытянутую форму «иголок» длиной 6–8 мкм (рис. 2.10*б*), что характерно для хорошо

сформировавшихся кристаллов соединений бора с переходными металлами. Дальнейшее увеличение содержания избыточного циркония приводит к округлению формы и значительному уменьшению среднего размера зерна до 1–3 мкм (рис. 2.10*в, г*).



а *б* *в* *г*

Рис.2.10 Микроструктура ZrB_2 (*а*) и сплавов: ZrB_2 + 20% Zr (*б*), ZrB_2 + 30% Zr (*в*), ZrB_2 + 50% Zr (*г*) (X700)

Наблюдаемое изменение формы зерен боридной фазы объясняют следующим образом. При горении шихты исходного состава образуется только одна фаза – ZrB_2, температура горения которой составляет 3300K [73]. На основании термодинамических расчетов [73] предполагают, что в адиабатическом режиме горения соответствующей стехиометрической системы Zr–B с получением диборида титана доля жидкой фазы составляет ~ 20%. В реальных условиях из-за больших теплопотерь эта доля существенно уменьшается. Поэтому кристаллизация зерен ZrB_2 происходит в условиях дефицита жидкой фазы, что приводит к образованию зерен округлой формы. При избытке циркония в виде жидкой фазы механизм роста зерен ZrB_2 изменяется – гексагональная структура кристаллической решетки диборида циркония обуславливает различные скорости роста зерна в разных направлениях и, в результате, игольчатую форму кристаллов. При дальнейшем увеличении содержания избыточного циркония наблюдается измельчение зерен и обратный процесс – переход от «игольчатой» формы кристаллитов к округлой форме. Измельчение и округление зерен ZrB_2 в этом случае, по-видимому,

следует связывать с уменьшением температуры образца, что в свою очередь способствует снижению скорости роста зерен.

Значительно сложнее протекает фазообразование в многофазной системе Ti–B [61]. На рис. 2.11 показано количественное изменение фазового состава продуктов горения системы Ti–B в зависимости от изменения содержания бора в исходной шихте (8,5–31,2 % масс.). Видно, что вблизи нижнего концентрационного предела продукт горения содержит фазы TiB и Ti, образующие эвтектику. Образование эвтектики подтверждается характерной для сплавов этого типа микроструктурой (рис. 2.12*а*). С увеличением в исходной смеси содержания бора в указанном диапазоне концентрации происходит изменение микроструктуры сплава, появляются зерна TiB (рис. 2.12*б*), размер которых в зависимости от состава сплава конечного продукта изменяется от 1 до 50 мкм. Максимальный размер кристаллов этой фазы соответствует максимуму ее содержания в конечном продукте.

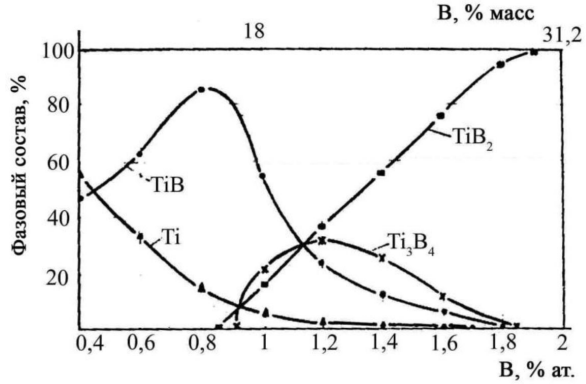


Рис.2.11 Изменение фазового состава продуктов горения в системе Ti–B в зависимости от содержания бора в исходной шихте

При горении состава Ti + B (18 % масс) помимо однофазного продукта TiB образуются фазы Ti_3B_4, TiB_2 и частично непрореагировавший титан. Содержание моноборида титана (TiB) в продукте горения составляет 55% масс. Появление указанных новых фаз, по-видимому, связано с закалкой образца его быстрым охлаждением,

т.к. в соответствии с равновесной диаграммой состояния системы Ti–B (рис. 2.1), в рассматриваемой области фаза TiB_2 существует только при высокой температуре, а данные о фазе Ti_3B_4 в литературе отсутствуют.

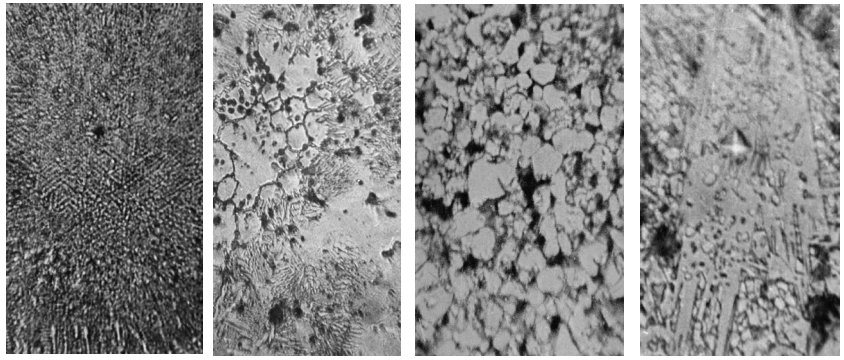
Дальнейшее увеличение содержания бора в исходной шихте (> 18% масс.) приводит к возрастанию доли фаз Ti_3B_4 и TiB_2. Максимальное количество фазы Ti_3B_4 образуется при исходном содержании бора 24% масс, затем ее доля уменьшается.

Однофазный продукт горения, диборид титана образуется при содержании бора в смеси, соответствующем стехиометрии. Размер зерна TiB_2 изменяется в пределах 1–10 мкм (рис. 2.12*в*).

Особенность синтеза фазы TiB_2 выражается в том, что она появляется не только на межфазной границе, но и внутри зерна TiB (рис. 2.12*г*). Кристаллы TiB_2, вследствие высокой температуры кристаллизации, первыми выпадают из жидкой фазы и становятся центрами дальнейшей кристаллизации менее тугоплавкого моноборида. В результате такой двухстадийной кристаллизации зерна TiB_2 обволакиваются фазой TiB.

Исследование закономерностей образования конечных продуктов при горении систем Ti–B и Zr–B показало, что изменение соотношения металла и бора в исходной шихте позволяет получить конечный продукт с составом твердого сплава. Наиболее просто это достигается в системе Zr–B. Продукт горения этой системы всегда двухфазный: диборид циркония и твердый раствор бора в цирконии. Иная картина наблюдается при горении системы Ti–B. В этой системе образуются несколько боридных фаз (TiB, TiB_2, Ti_3B_4), которые ограничивают возможность получения компактных твердых сплавов. Это связано с тем, что необходимое количество связующего металла для компактирования присутствует в материале только в том случае, когда из всех боридов титана образуется только моноборид (содержание бора от 8,5 до 15,2% масс.). В случае, когда содержание бора в исходной шихте > 15,2% масс. из-за образования многофазного продукта горения количество титановой связки недостаточно для получения твердого сплава с минимальной пористостью (< 1%). Измерением микротвердости установлено, что в системе ZrB_2–Zr связующий металл (Zr) имеет микротвердость 950 кг/мм^2, а в системе TiB–Ti микротвердость связки (Ti) составляет 200 кг/мм^2. Это указывает на то, что в цирконии находится значительное количество растворенного бора, в результате чего повышается микротвердость Zr. Титан, по-видимому, незначительно растворяет бор, что приводит к сохранению его пластичности.

Металлографические исследования показали, что размер и форма зерен твердых сплавов на основе систем TiB–Ti и ZrB_2–Zr, полученных методом СВС, в значительной степени зависят от содержания металла-связки. При малом содержании связующего металла наблюдается структура с округлыми зернами (размер зерен ~ 10–15 мкм). С увеличением содержания связки происходит изменение как формы, так и размера кристаллитов (рис.2.10). Мелкозернистая структура (2–3 мкм) твердого сплава наблюдается при содержании металла-связки ~ 30–50% масс. Таким образом, варьируя содержание связки в твердом сплаве, можно управлять формой и размером зерен твердой фазы.



а *б* *в* *г*

Рис. 2.12 Микроструктура твердых сплавов TiB + 40% Ti (*а*), TiB + 15% Ti (*б*), диборида титана (*в*) и многофазного материала системы Ti–B (*г*). (X700)

2.7 Физико-химические и механические свойства твердых сплавов на основе боридов титана и циркония

Основными свойствами твердых сплавов, определяющими области их применения, являются: твердость, прочность, пластичность, термостойкость и износостойкость. Важными являются также коррозионная стойкость, теплопроводность и электропроводность. По этой причине большой интерес представляет определение этих свойств исследуемых объектов.

2.7.1 Предел прочности при изгибе и сжатии

Для определения предела прочности при изгибе и сжатии готовились образцы размерами соответственно 5x5x35 мм и 3x3x5 мм. Испытания проводились на универсальном тестере фирмы «Instron-1195». Для получения среднего значения прочности проводили 10 независимых измерений на 10 образцах.

На рис. 2.13 приведены зависимости предела прочности на изгиб и сжатие от содержания связующего металла (Zr и Ti) [63, 103]. Из рисунка видно, что на кривых имеются ярко выраженные максимумы. Материал на основе системы TiB–Ti обладает максимальным значением предела прочности ($\sigma_{изг}$ = 1200 МПа, $\sigma_{сж}$ = 3100 МПа) при содержании титана 45% масс., а на основе системы ZrB_2–Zr ($\sigma_{изг}$ = 540 МПа, $\sigma_{сж}$ = 2200 МПа) – при содержании циркония 30% масс. Отклонение от стандартного изменения прочностных свойств твердых сплавов – уменьшение предела прочности (как при изгибе, так и при сжатии) с увеличением содержания связывающего металла (> 45% масс.), связано с понижением скорости горения систем (табл. 2.5.). В результате нарушаются изотермические условия проведения процесса компактирования, что препятствует получению сплавов с минимальной остаточной пористостью (< 1%).

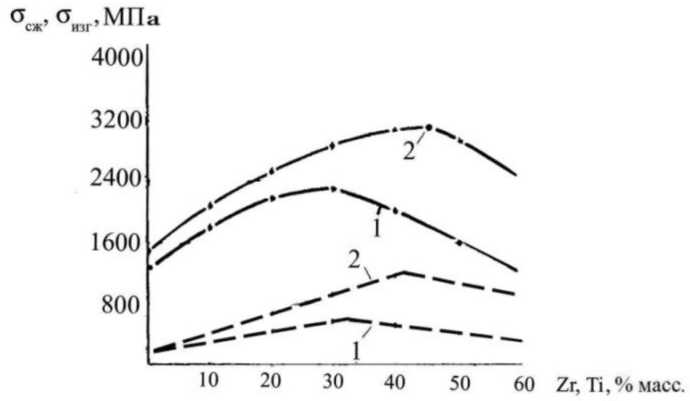


Рис. 2.13 Зависимость предела прочности твердых сплавов ZrB_2–Zr (1) и TiB–Ti (2) на сжатие (сплошная линия) и изгиб (пунктир) от содержания металла-связки в исходной шихте

Таблица. 2.5 Температура и скорость горения систем TiB–Ti и ZrB_2–Zr

Система	Температура горения, $T_г$, К	Скорость горения, $U_г$, см/с
TiB + Ti (от 10 до 50% масс.)	2400–2000	3–1
ZrB_2 + Zr (от 10 до 50% масс.)	3100–2800	11–6

2.7.2 Твердость

Твердость образцов измерялась на приборе Роквелла алмазной пирамидой при нагрузке 60 кг, при нанесении 5 наколов на каждом образце.

Твердость сплавов на основе систем TiB–Ti и ZrB_2–Zr с различным содержанием связки изменяется аналогично твердым сплавам на основе карбидных систем, например, WC–Co. Общий уровень твердости сплавов системы ZrB_2–Zr выше, чем TiB–Ti (рис. 2.14),

хотя микротвердость составляющих этих сплавов практически одинакова (микротвердость диборида циркония составляет 2250 кг/мм^2, а моноборида титана – 2200 кг/мм^2). Различие в твердости этих сплавов, как показано выше, вызвано тем, что цирконий растворяет значительно больше бора, чем титан. В сплавах системы ZrB_2–Zr роль связки вместо чистого циркония выполняет твердый раствор бора в цирконии, микротвердость которого значительно выше (950 кг/мм^2), чем у твердого раствора бора в титане. В связи с незначительным растворением бора в титане (0,5% масс.) микротвердость титана почти не меняется.

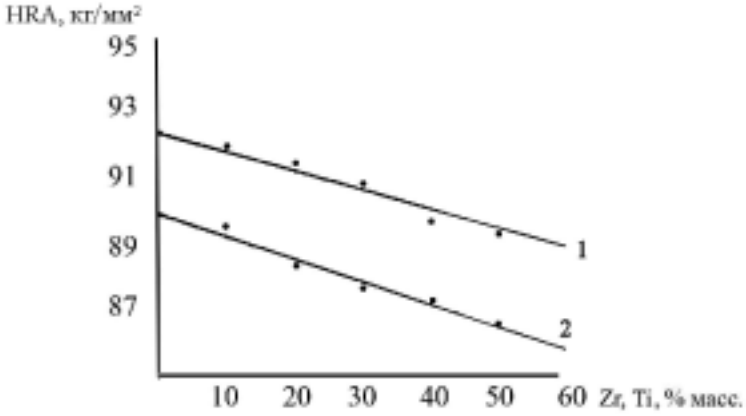


Рис.2.14 Зависимость твердости сплавов ZrB_2–Zr (1) и TiB–Ti (2) от содержания связки.

2.7.3 Термостойкость

Исследование термостойкости проводилось на образцах размерами 12x12x5 мм в условиях нагрева материала до 1000°С и выдержки в течение 5 минут с последующим охлаждением в воде до комнатной температуры. За критерий термостойкости принималось число циклов (ξ) нагрев-охлаждение, которые удавалось осуществить до момента разрушения образца. Испытывали пять пластин каждого состава.

Для получения твердых сплавов, отличающихся высокой стойкостью к тепловым ударам, необходимо удовлетворить следующим условиям:

а) подобрать твердую фазу и пластичную связку с наиболее близкими значениями КТР и теплопроводности;

б) компоненты полученного материала должны обладать высокой прочностью (прежде всего, это относится к металлу-связке).

С учетом этих требований, были выбраны системы TiB–Ti, ZrB_2–Zr и TiB–Ti–ZrB_2. Соответствующие полученные материалы обладают высокой термостойкостью, что подтверждает правильность вышеизложенных принципов подбора компонентов твердого сплава.

В простейшем случае термостойкость твердых сплавов (ξ) можно оценить как отношение прочности металла-связки к амплитуде напряжения, обусловленного термоциклированием:

$$\xi = \frac{\sigma_{св}}{E_{св}(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T}, \qquad (2.11)$$

где $\sigma_{св}$ – предел прочности металла-связки при растяжении, $E_{св}$ – модуль упругости металла-связки, α_1 , α_2 – КТР связки и твердой фазы сплава соответственно, ΔT – амплитуда температурных колебаний.

В таблице 2.6. приведены результаты расчета термостойкости по вышеприведенной формуле и экспериментальные данные по числу циклов теплосмен (ξ) до разрушения образцов для различных твердых сплавов, содержащих одинаковое количество (30% об.) связующего металла.

Как экспериментальные, так и расчетные результаты показывают, что термостойкость твердых сплавов систем TiB–Ti, ZrB_2–Zr существенно превосходит аналогичную характеристику известных промышленных твердых сплавов систем TiC–Ni, WC–Co. Это свидетельствует о том, термостойкость сплавов действительно зависит от близости КТР компонентов твердого сплава – пластичной связки и твердой фазы.

Таблица 2.6 Экспериментальные и расчетные значения термостойкости образцов различных твердых сплавов, содержащих одинаковое количество связки (30% об.)

Материалы	Термостойкость (расчетная)	Термостойкость (экспериментальная)
TiC–Ni	10	19
WC–CO	10	22
ZrB_2–Zr	20	54
TiB–Ti	40	72

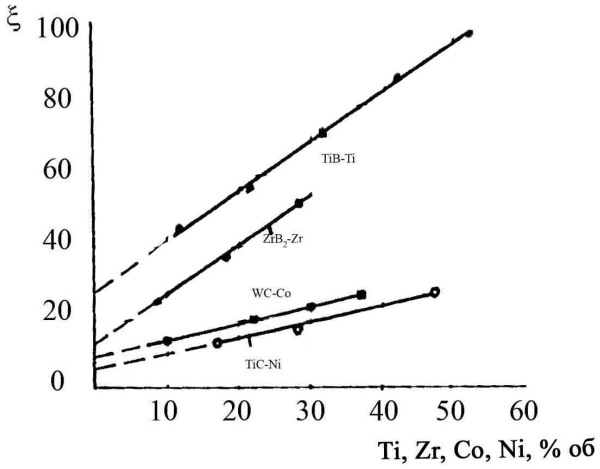


Рис. 2.15 Влияние содержания связывающего металла на термостойкость твердых сплавов ξ

На рис. 2.15 приведены экспериментальные данные по влиянию содержания связующего металла на термостойкость твердых сплавов систем TiB–Ti, ZrB_2–Zr, TiC–Ni, WC–Co. Как видно из графика, с увеличением количества металла-связки термостойкость сплавов растет. Такое изменение термостойкости свидетельствует о существенном влиянии прочности (при прочих равных условиях) на стойкость к тепловым ударам, т.к. с увеличением количества металла-связки прочность твердых сплавов, как правило, возрастает.

Исследование твердых сплавов показало, что использование в качестве связующей фазы металла, образующего соответствующие бориды, позволяет получать твердосплавные материалы с высокой термостойкостью.

2.7.4 Жаростойкость

Исследования жаростойкости проводились на образцах размерами 40x40x6 мм, которые нагревались в муфельной печи до 500, 700, 900 и 1000°С, выдерживались там и затем охлаждались в эксикаторе. О жаростойкости судили по привесу образца, который определяли как значение, усреднённое по данным пяти опытов.

При окислении боридов протекают два процесса: испарение борного ангидрида и образование боратов [70]. Борный ангидрид обладает высокой летучестью, роль которой весьма значительна при низких температурах. Однако при температурах 1100–1300°С начинает преобладать процесс образования пироборатов тугоплавких металлов, повышающих защитные свойства окисной пленки. Это обстоятельство определяет относительно высокую жаростойкость (окалиностойкость) боридов, превосходящую в ряде случаев жаростойкость карбидов и нитридов. Бориды переходных тугоплавких металлов являются, как правило, устойчивыми против действия различных агрессивных сред (кислот, расплавленных металлов и солей, горячих газов и др.). Перечисленные свойства боридов переходных металлов делают перспективным их использование в производстве твердых сплавов.

Применение твердых сплавов в качестве материалов, работающих при высоких температурах, в значительной степени, обусловлено их жаростойкостью. Следовательно, изучение жаростойкости исследуемых систем твердых сплавов представляется интересным как с теоретической, так и с практической точки зрения. Такие исследования способствуют выяснению закономерностей высокотемпературного окисления и выявлению наиболее жаростойких композиций сплавов.

Термостатирование образцов исследуемых сплавов TiB–Ti, ZrB_2–Zr, TiB–Ti–ZrB_2 в интервале температур 500–1000°C в течение 50 часов показало, что кинетика процесса окисления, в основном, зависит от состава сплава и температуры. Процесс характеризуется ярко выраженным торможением [62].

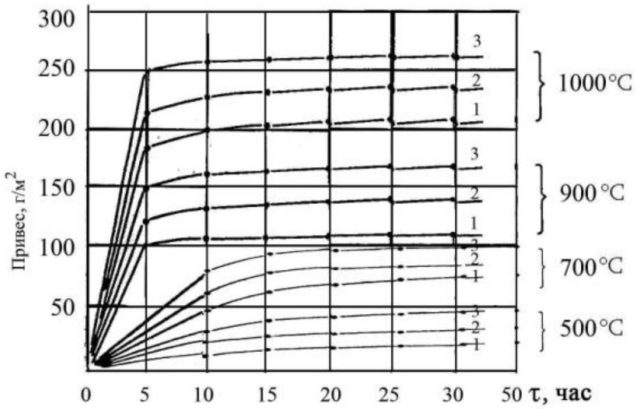


Рис. 2.16 Зависимость привеса образцов сплавов TiB–Ti от времени выдержки при разных температурах для TiB + 10% Ti (1), TiB + 20% Ti (2), TiB + 30% Ti (3)

На рис. 2.16 показана зависимость привеса образцов с различным содержанием титана от времени выдержки сплавов системы Ti–B при различных температурах. При температуре 500–700°C наиболее интенсивное окисление идет в течение первых десяти часов. Далее существенного изменения привеса не наблюдается, и кривые выходят на плато. Это свидетельствует о том, что в течение первого периода на поверхности образцов достаточно быстро формируется защитная пленка. При температурах 900 и 1000°C защитная пленка образуется значительно быстрее – в течение 5 часов. Дальнейшее увеличение продолжительности термостатирования практически не приводит к изменению веса образца. Таким образом, при более низких температурах (500–700°C) защитная пленка образуется и уплотняется примерно за 20 часов выдержки, а при температурах

900–1000°C этот процесс заканчивается за 5 часов.

Рентгеноструктурный анализ окисной пленки показал, что она в основном состоит из TiO_2. Возрастание содержания связки (титана) в исследуемых сплавах приводит к повышению содержания TiO_2 в оксидной пленке.

На рис. 2.17 показана зависимость привеса образцов от времени выдержки сплавов системы ZrB_2–Zr с разным содержанием циркониевой связки. Следует заметить, что продолжительность интенсивного окисления сплавов системы ZrB_2–Zr, по сравнению со сплавами TiB–Ti, больше, а эффект автоторможения выражен слабее. Различие связано с тем, что окисная пленка на поверхности образцов циркониевых сплавов представляет собой рыхлый пористый слой, который сравнительно легко отделяется от образца. Диффузия кислорода сквозь толщину такой окисной пленки происходит легче.

Как и в случае сплавов системы TiB–Ti, с увеличением количества связки-циркония в сплавах ZrB_2–Zr, их стойкость к окислению понижается.

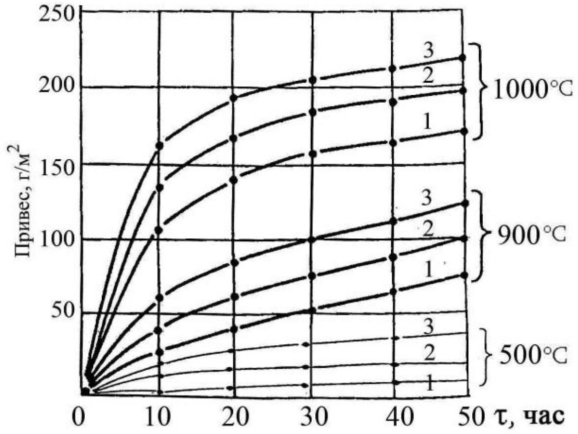


Рис.2.17 Зависимость привеса образцов сплавов ZrB_2–Zr от времени выдержки при разных температурах для ZrB_2 + 10% Zr (1), ZrB_2 + 20% Zr (2), ZrB_2 + 30% Zr (3)

Проведенные исследования показали, что в сплавах системы

ZrB_2–Zr не образуется стойкая окисная пленка, способствующая дальнейшей защите материала от окисления, хотя общий уровень стойкости к окислению сплавов ZrB_2–Zr выше, чем у сплавов системы TiB–Ti, что говорит о возможности их использования в качестве жаростойких материалов.

Исследована также жаростойкость сплава TiB + 40% Ti с добавлением диборида циркония (рис. 2.18). Как видно из рисунка, с увеличением содержания диборида циркония стойкость сплавов к окислению возрастет.

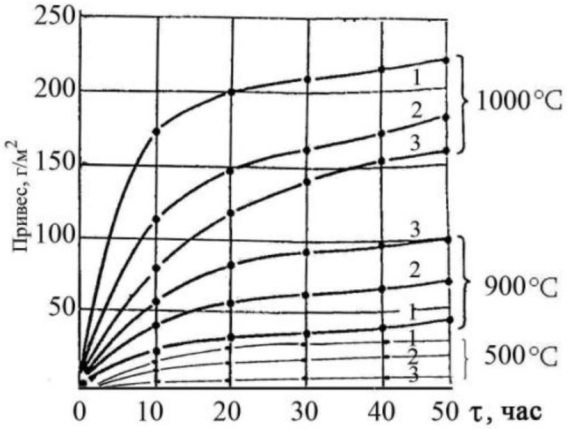


Рис.2.18 Зависимость привеса образцов сплавов системы TiB–Ti–ZrB_2 от времени выдержки при разных температурах для (TiB–40%Ti) + 10% ZrB_2 (1), (TiB–40% Ti) + 20% ZrB2 (2), (TiB–30% Ti) + 30% ZrB_2 (3)

Для представления механизма окисления сравнивались кинетические кривые окисления исследуемых сплавов и чистых металлов [105]. Оказалось, что привес образца пропорционален содержанию металла-связки в сплаве. Из этого можно сделать вывод о том, что основной вклад в увеличение веса осуществляется за счет окисления металла-связки. Этот результат хорошо согласуется с литературными данными о высокой жаростойкости боридов титана и циркония [104].

Также были определены величины эффективных энергий активации для всех трех исследуемых сплавов. Оказалось, что эти величины близки между собой и равны: $\underline{E}$ = 10 ккал/моль. Эти значения соответствуют уровню активации диффузионного процесса массопереноса при окислении композиционных материалов.

В табл. 2.7 приведены значения жаростойкости промышленных сплавов типа ВК, ТК и исследуемых композиций TiB–Ti, ZrB_2–Zr, TiB–Ti–ZrB_2.

Таблица 2.7 Жаростойкость промышленных и исследуемых сплавов

Состав материала	Привес за время окисления при 900°С,%		
	5 ч	10 ч	15 ч
66% WC, 25%TiC, 6% Co	10	17,5	22
35% WC, 60%Ti, 5% Co	8	14	17
94% W, 6% Co	17	-	-
TiB + 20%Ti	10	12	12,5
ZrB_2 + 30% Zr	6	8	10
(TiB + 40% Ti) + 20% ZrB_2	9	11	11

Из таблицы видно, что по жаростойкости исследуемые композиции сплавов на основе систем TiB–Ti, ZrB_2–Zr, TiB–Ti–ZrB_2 находятся на одном уровне с промышленными сплавами, а в некоторых случаях даже превосходят их. Результаты исследования доказывают перспективность использования твердых сплавов на основе боридов титана и циркония в качестве жаростойких материалов.

2.7.5 Коррозионная стойкость

Исследовалась коррозионная стойкость образцов размерами 20x20x5 мм в серной кислоте при температуре 200°С, а также в расплавах и парах лития гравитометрическим методом [106]. Продукты коррозии с поверхности образцов удаляли механически с последующей промывкой в проточной воде. По разнице в массе до и после испытания рассчитывали массовый показатель скорости коррозии (г/м²).

Таблица 2.8 Коррозионная стойкость твердых сплавов TiB–Ti, ZrB_2–Zr, TiB–Ti–ZrB_2 в 10% H_2SO_4 при температуре 200°С

Состав твердого сплава	Скорость коррозии, г/м^2 час	
	20 ч	40 ч
TiB+20% Ti	0,43	0,65
TiB+30% Ti	0,38	0,55
TiB+40% Ti	0,54	1,2
TiB+50% Ti	0,52	1,5
TiB+60% Ti	0,6	1,4
ZrB_2+10% Zr	1,2	1,6
ZrB_2+10% Zr	1,4	1,5
ZrB_2+30% Zr	0,8	1,2
ZrB_2+40% Zr	1,1	2,2
ZrB_2+50% Zr	1,8	2,8
ZrB_2+60% Zr	1,6	3,2
(TiB+40% Ti) + 10% ZrB_2	0,65	1,6
(TiB+40% Ti) + 20% ZrB_2	0,95	2,5
(TiB+40% Ti) + 30% ZrB_2	1,4	2,2
(TiB+40% Ti) + 40% ZrB_2	1,3	2,8
(TiB+40% Ti) + 50% ZrB_2	1,4	2,6

Исследование коррозионной стойкости твердых сплавов в серной кислоте при температуре 200°С показывает, что скорость коррозии увеличивается во времени (табл. 2.8.). Это, вероятно, связано с увеличением поверхности контакта среда–материал. Сплавы системы TiB–Ti (с различным содержанием связки-титана) обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем сплавы систем ZrB_2–Zr и TiB–Ti–ZrB_2. С повышением содержания связующего металла коррозионная стойкость всех исследуемых сплавов снижается. Это указывает на неудовлетворительную стойкость связующих металлов (титана и циркония) в окислительных средах, в частности, в растворах серной кислоты [107]. По указанной причине в сплавах системы ZrB_2–Zr наблюдается избирательное растворение метал-

лической фазы, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями снятых с поверхности образцов продуктов коррозии, состоящих из ZrB_2. Избирательное растворение одной фазы, как известно, может катализировать процесс растворения другой. Следует отметить, что с добавлением диборида циркония коррозионная стойкость сплава TiB + 40% Ti уменьшается.

Сопоставление данных по коррозионной стойкости сплавов TiB–Ti, ZrB_2–Zr, TiB–Ti–ZrB_2 и известных сплавов ВК, показывает, что твердые сплавы на основе боридов титана и циркония обладают лучшей коррозионной стойкостью.

2.7.6 Электропроводность

Измерение теплопроводности и электросопротивления проводилось одновременно на лабораторной установке в условиях стационарного теплового режима в защитной среде в температурном интервале 20–1000°С. Погрешность измерения теплопроводности составляла 3–5%, удельного электросопротивления, 1–1,5%.

Исследование показало, что удельное электросопротивление сплавов TiB–Ti, ZrB_2–Zr и TiB–Ti–ZrB_2 с увеличением содержания связующего металла и температуры (табл. 2.9) возрастает. Удельное электросопротивление сплава TiB–Ti–ZrB_2 с увеличением количества диборида циркония уменьшается, а с увеличением температуры растет. Сравнение температурных зависимостей удельного электросопротивления исследуемых сплавов и их составляющих указывает на то, что проводимость этих сплавов при низких содержаниях связующего металла (<30% вес.) определяется, в основном, боридной фазой, а при высоких содержаниях (>30% вес.) проводимостью металла-связки [108,109]..

На рис. 2.19 приведены экспериментальные и расчетные результаты удельного электросопротивления твердых сплавов TiB–Ti и ZrB_2–Zr с разным содержанием связующего металла. Расчет проводился в приближении обобщенной теории проводимости [110,

111]. В модели предполагается, что боридная фаза (TiB или ZrB_2) является гомогенной, а связка (Ti или Zr) распределена по объему образца однородно и изотропно, в виде сферических включений малого диаметра, не имеющих между собой электрического контакта.

Эффективное удельное электросопротивление такой системы находят из уравнения:

$$\frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0 + 2\rho} = \varsigma \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0 + 2\rho_1}, \qquad (2.12)$$

где ρ – эффективное удельное электросопротивление твердых сплавов, ρ_1– удельное электросопротивление металла-связки (Ti, Zr), ρ_0 – удельное электросопротивление боридной фазы (TiB, ZrB_2), ς – объемная доля металла-связки.

Таблица 2.9 Удельное электросопротивление твердых сплавов систем TiB–Ti, ZrB_2–Zr и TiB–Ti–ZrB_2 в температурном интервале 20–1000°С

Состав твердого сплава, % вес.	Удельное электросопротивление, мкОм см					
	20	200	400	600	800	1000
TiB+10% Ti	46	55	65	72	80	88
TiB+20% Ti	50	60	68	74	79	90
TiB+30% Ti	52	70	76	82	88	94
TiB+40% Ti	56	72	78	84	98	104
TiB+50% Ti	61	78	88	96	100	108
ZrB_2+10% Zr	42	50	56	64	70	78
ZrB_2+20% Zr	45	58	66	72	79	84
ZrB_2+30% Zr	48	64	70	76	82	88
ZrB_2+40% Zr	50	74	80	86	92	98
ZrB_2+50% Zr	52	77	83	88	94	100

(TiB+40% Ti) + 10% ZrB_2	54	70	82	88	92	98
(TiB+40% Ti) + 20% ZrB_2	51	64	76	82	88	94
(TiB+40% Ti) + 30% ZrB_2	48	56	74	78	84	90
(TiB+50% Ti) + 40% ZrB_2	44	54	70	76	82	88
(TiB+40% Ti) + 50% ZrB_2	41	50	60	70	78	85

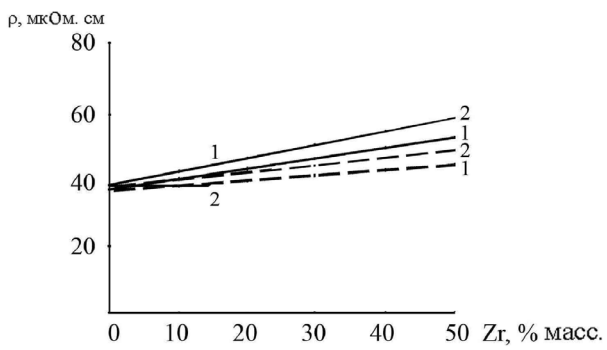


Рис.2.19 Зависимость экспериментальных (сплошная линия) и расчетных (пунктир) значений удельного электросопротивления систем ZrB_2–Zr (1) и TiB–Ti (2) при 20°С

Согласно представленным на рис. 2.19 данным, экспериментальные и расчетные значения удельного электросопротивления при малом содержании связки удовлетворительно описываются моделью Клаузиуса–Моссоти. Этот факт указывает на то, что частицы связующего металла отделены друг от друга и не имеют электрического контакта между собой. Удельное электросопротивление таких сплавов должно определяться электропроводностью боридной фазы (TiB, ZrB_2). С увеличением содержания связки изменяется структура сплава, возникают электрические контакты между частицами связующего металла и, естественно, растет расхождение между экспериментальными и расчетными данными.

Характерное изменение структуры сплавов TiB–Ti подтверждается данными металлографического анализа. В частности, на рис. 2.12 видно, что при малом содержании связки частицы металла на-

ходятся в сплаве в виде изолированных включений, а при увеличении концентрации титана образуется непрерывная металлическая матрица, которая содержит зерна боридной фазы.

Результаты исследования показали, что характер изменения удельного электросопротивления сплавов TiB–Ti, ZrB_2–Zr и TiB–Ti–ZrB_2 при изменении состава и температуры аналогичен известным зависимостям для других сплавов.

2.7.7 Теплопроводность

Теплопроводность твердых сплавов TiB–Ti и ZrB_2–Zr с повышением температуры увеличивается, а сплавов TiB–Ti–ZrB_2 уменьшается (табл. 2.10). При этом с увеличением содержания связующего металла теплопроводность систем TiB–Ti и ZrB_2–Zr понижается, а системы TiB–Ti–ZrB_2 возрастает. Сравнение температурных зависимостей теплопроводности этих сплавов и их составляющих свидетельствует о том, что теплопроводность, в основном, определяется боридной фазой. Для качественного объяснения изменения теплопроводности исследуемых твердых сплавов экспериментальные данные были сопоставлены с расчетными. Предполагалось, что, как и в случае исследования электропроводности, при малых содержаниях связующего металла в структуре твердого сплава, включения пространственно изолированы. В этом приближении справедливо соотношение [110]:

$$\lambda = \lambda_1 \left(1 - \frac{\varsigma}{\dfrac{1}{1 - \lambda_1 / \lambda_2} - \dfrac{1-\varsigma}{3}} \right), \qquad (2.3)$$

где λ – теплопроводность твердого сплава, λ_1, λ_2– теплопроводность твердой фазы и связки соответственно, ς – объемное содержание связки

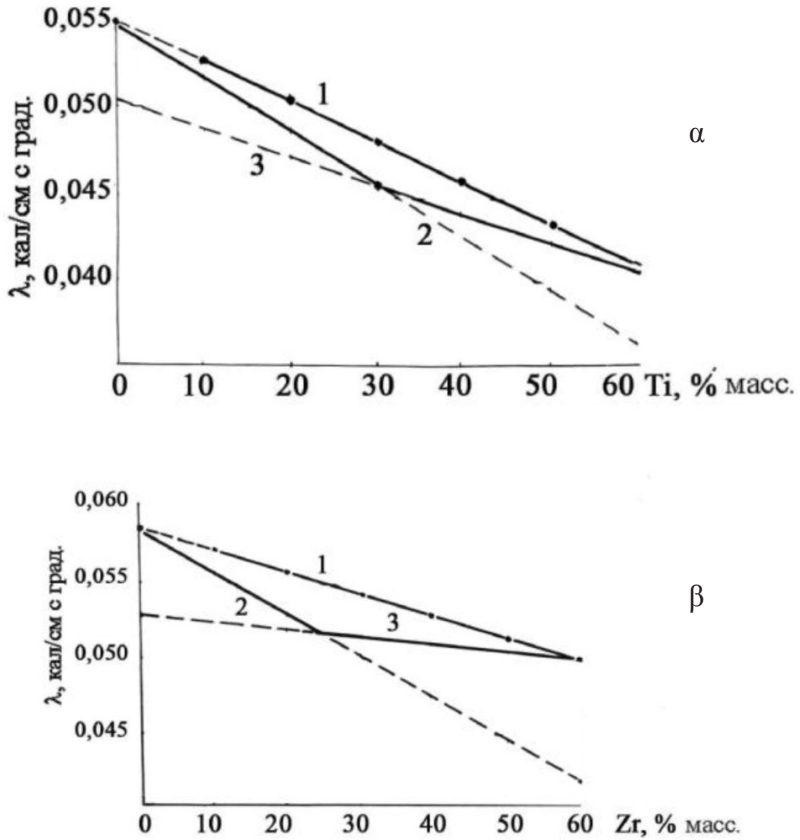


Рис. 2.20 Зависимость экспериментальных (1) и расчетных (2, 3) значений теплопроводности сплавов TiB–Ti (α) и ZrB_2–Zr (β) от содержания связки

На рис. 2.20 экспериментальные результаты по теплопроводности твердых сплавов на основе систем TiB–Ti, ZrB_2–Zr сопоставлены с их расчетными значениями. Видно, что с увеличением содержания связки разность между расчетными и экспериментальными значениями увеличиваются.

Результаты проведенных исследований показали, что свойства полученных материалов находятся на уровне известных промышлен-

ных твердых сплавов, а в некоторых случаях даже превосходят их.

Таблица 2.10 Температурная зависимость теплопроводности твердых сплавов TiB–Ti, ZrB_2–Zr и TiB–Ti–ZrB_2 в температурном интервале 20–1000°С

Состав твердых сплавов, % масс.	Теплопроводность λ, кал/см с град.						
	20	200	400	600	800	900	1000
TiB+10% Ti	0,054	0,056	0,057	0,059	0,060	0,061	0,063
TiB+20% Ti	0,052	0,054	0,055	0,056	0,057	0,059	0,061
TiB+30% Ti	0,049	0,051	0,052	0,054	0,055	0,055	0,058
TiB+40% Ti	0,046	0,049	0,051	0,052	0,052	0,054	0,055
TiB+50% Ti	0,043	0,045	0,045	0,046	0,047	0,049	0,052
ZrB_2+10% Zr	0,058	0,059	0,059	0,061	0,062	0,062	0,064
ZrB_2+20% Zr	0,057	0,058	0,061	0,062	0,063	0,064	0,065
ZrB_2+30% Zr	0,055	0,054	0,056	0,057	0,058	0,059	0,063
ZrB_2+40% Zr	0,054	0,055	0,057	0,058	0,059	0,061	0,062
ZrB_2+50% Zr	0,052	0,055	0,056	0,057	0,058	0,060	0,061
(TiB+40% Ti) + 10% ZrB_2	0,050	0,048	0,049	0,047	0,046	0,045	0,044
(TiB+40% Ti) + 20% ZrB_2	0,052	0,049	0,048	0,046	0,044	0,043	0,044
(TiB+40% Ti) + 30% ZrB_2	0,054	0,049	0,047	0,045	0,045	0,046	0,047
(TiB+50% Ti) + 40% ZrB_2	0,056	0,054	0,053	0,052	0,049	0,049	0,047
(TiB+40% Ti) + 50% ZrB_2	0,057	0,056	0,055	0,052	0,051	0,050	0,049

2.7.8 Температурная зависимость коэффициентов термического расширения сплавов СТИМ-4 и моноборида титана

Коэффициент термического расширения исследовался в температурном диапазоне 20–1000°С при помощи специальной дилатометрической ячейки из плавленого кварца (рис. 2.21), состоящей из трубки и толкателя. Исследуемый образец диаметром 4 мм и длиной 30 мм зажимался между выступом на нижнем конце трубки и толкателем. Собранная дилатометрическая ячейка помещалась в печь с температурным регулятором и термопарой ПП-1. Изменение длины образца в зависимости от температуры, передавалось посредством толкателя индикатору типа 1 МГМ с ценой деления 0,001 мм. Длина образца фиксировалась через каждые 100°С с учетом собственного хода прибора и теплового расширения кварца.

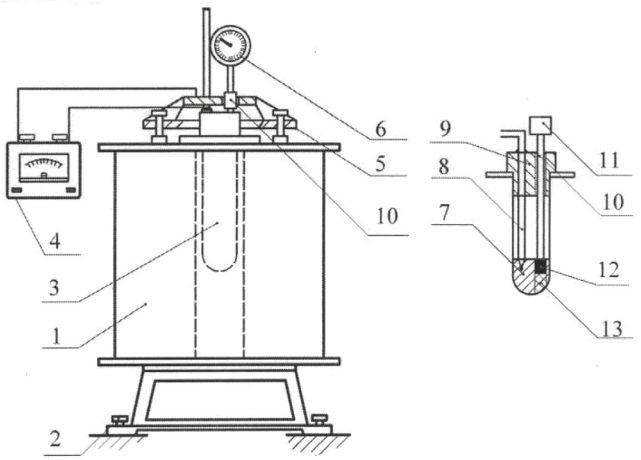


Рис.2.21 Схема кварцевого дилатометра: 1 – печь, 2 – установочные винты печи, 3 –кварцевая трубка, 4 – гальванометр, 5 – фиксирующее устройство для индикатора, 6 – индикатор, 7 – графитовый стакан, 8 – термопара, 9 – центрирующая втулка, 10 – кварцевый толкатель (стержень), 11 – головка, 12 – образец, 13 – кварцевый упор.

К свойствам, обеспечивающим работоспособность твердых сплавов при высоких температурах, относится термостойкость, т.е. способность материала без разрушения выдерживать резкие смены температуры. Среди многочисленных факторов, которые определяют уровень термостойкости, одним из важнейших является температурный коэффициент термического расширения КТР. К примеру, твердый сплав ВК8, имея высокую теплопроводность и прочность, характеризуется низкой термостойкостью, что вызвано большим различием величин КТР (в 3 раза) твердой фазы и пластичной связки. В результате, в процессе эксплуатации сплава ВК8 возникают термические напряжения, которые понижают термостойкость материала.

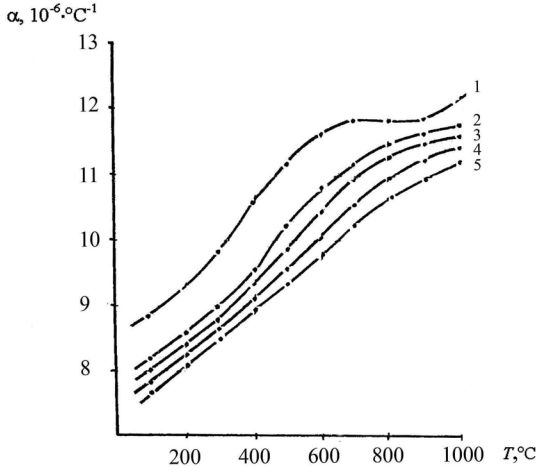


Рис.2.22 Зависимость КТР от температуры для Ti (1), TiB + 50% Ti (2), TiB + 30% Ti (3), TiB + 10% Ti (4), TiB (5)

Известно, что с уменьшением КТР и плотности термостойкость твердых сплавов увеличивается. Кроме КТР на термостойкость влияет теплопроводность, размер зерна, прочность и пластичность.

Исследование твердых сплавов марки СТИМ-4 показало, что они обладают высокой термостойкостью [63]. Это объясняется тем, что фазовые составляющие этих твердых сплавов (твердая фаза и

металл-связка) имеют близкие КТР, поскольку твердая фаза получена из связующего металла.

Преждевременные поломки твердосплавного инструмента вызваны высоким уровнем остаточных напряжений, которые часто являются следствием недостаточно обоснованного выбора материала корпуса инструмента. Для использования твердых сплавов марки СТИМ-4 в качестве различных инструментов в композиции с другими материалами, в частности металлического бандажа, необходимо исследовать зависимость его КТР от температуры. В работе [112] приводятся данные КТР сплавов марки СТИМ, в том числе и СТИМ-4. Однако в ней отсутствуют данные о влиянии содержания металла связки на КТР. В связи с этим, была исследована зависимость КТР от температуры сплавов марки СТИМ-4 с различным содержанием металла-связки.

На рис. 2.22 приведена зависимость КТР от температуры для чистого титана (кривая 1), сплавов СТИМ-4 (кривые 2, 3, 4) и моноборида титана (кривая 5). Как видно КТР чистого титана с увеличением температуры изменяется сложным образом. КТР сплавов марки СТИМ-4 с ростом температуры увеличиваются.

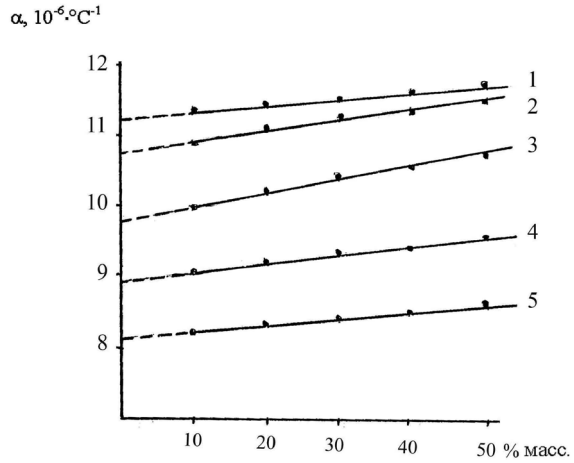


Рис. 2.23 Зависимость КТР сплавов СТИМ от содержания металла-связки при 1000°С (1), 800°С (2), 600°С (3), 400°С (4), 200°С (5)

В литературе отсутствуют данные о КТР моноборида титана. Результаты исследования КТР сплавов СТИМ-4 позволяют получить зависимость КТР моноборида титана путем линейной экстраполяции данных КТР сплавов СТИМ-4 при разных температурах до пересечения с осью ординат, т.е. до нулевого содержанияе металла-связки (рис. 2.23). Кривая 5 на рис.2.22 показывает экстраполированную зависимость КТР моноборида титана от температуры.

Из представленных на рис. 2.22 данных следует, что средний КТР титана и моноборида титана в температурном интервале 20–1000°С составляет $10{,}3\times10^{-6}\ T^{-1}$ и $9{,}8.10^{-6}\ T^{-1}$ соответственно. По литературным данным [113] КТР диборида титана составляет $8{,}1\times10^{-6}\ T^{-1}$. Разница между КТР моноборида титана и титана меньше соответствующей величины для пары диборид титана–титан.

Подытоживая обсуждаемые в этой главе результаты, можно сказать, что использование титана и циркония в качестве связок для соответствующих боридов позволяет получить твердые сплавы с высокими значениями термостойкости, существенно превосходящей данную характеристику известных промышленных твердых сплавов. Изучение стойкости твердых сплавов к тепловым ударам показывает, что она в основном зависит от прочности металла-связки и от близости КТР твёрдой фазы и пластичной связки. Эти характеристики для твердых сплавов на основе систем TiB–Ti, ZrB_2–Zr очень близки, что определяет их высокую термостойкость.

2.8. Лабораторные и заводские испытания износостойкости твердых сплавов

Режущие свойства материалов изучались на стандартных неперетачиваемых пластинах, размером 12,7х12,7х4,76 мм. Испытания на износостойкость проводились на токарно-винторезном станке при точении углеродистой конструкционной стали по следующему режиму:

скорость резания – 200 ± 10 м/мин

подача – 0,074 мм/об;

глубина резания – 0,5 мм;

контрольное время резания – 8 мин.

Величина износа режущего клина (l) измерялась с помощью лабораторного микроскопа. Износостойкость рассчитывалась по формуле

$$\psi = 0{,}014 \cdot l$$

К факторам, сильно влияющим на износостойкость твердых сплавов, относятся твердость, прочность при изгибе и сжатии, а в особых случаях также жаропрочность, стойкость против коррозии и образования окалины. Износостойкость твердых сплавов систем TiB–Ti, ZrB_2–Zr, TiB–Ti–ZrB_2 определялась по величине износа задней поверхности режущих пластин («палочек»), изготовленных из твердых сплавов с оптимальными механическими характеристиками. Результаты испытаний износостойкости твердых сплавов приведены на рис. 2.24. Из представленных данных видно, что износостойкость твердых сплавов в значительной степени зависит от их состава. Твердые сплавы системы ZrB_2–Zr (кривая 1) характеризуются относительно высокой износостойкостью. Следует отметить, что эти сплавы не теряют своих режущих свойств даже при больших содержаниях связки (30–40 % масс.). Как отмечалось выше, это объясняется тем, что в сплавах ZrB_2–Zr функцию связующего компонента выполняет не чистый цирконий, а твердый раствор бора в цирконии, обладающий высокой микротвердостью.

В сплавах системы TiB–Ti при увеличении содержания связки более 20% масс. наблюдается резкое падение износостойкости (кривая 2). Возможно, это связано с тем, что рабочие температуры режущей кромки в рассматриваемых условиях находятся в диапазоне 850–950°С [114], т.е. превышают температуру полиморфного превращения (883°С) титановой связки. Как известно [115], после полиморфного превращения титан теряет способность к упругому деформированию и переходит в пластичное состояние. Однако это не единственная причина понижения износостойкости титан-бор содержащих сплавов. Износостойкость твердого сплава зависит не

только от полиморфного превращения металла-связки, но и от микроструктуры, т.е. от размера и формы зерна. На рис. 2.24 (кривая 3) приведена зависимость величины износостойкости сплава TiB + 40% Ti от содержания связки при частичной замене TiB на ZrB_2. Видно, что износостойкость сплава TiB + 40% Ti с добавлением диборида циркония заметно возрастает. Объяснить этот результат изменением пластичности металла-связки при полиморфном превращении не представляется возможным, т. к. в обоих случаях связкой является один и тот же металл. По-видимому, главную роль здесь играет структура. На самом деле, по мере увеличения содержания диборида циркония округлая форма зерна моноборида титана становится игольчатой (рис. 2.25). В результате образуется жесткий каркас из тугоплавкого материала, который обеспечивает высокое сопротивление износу, связанному с отрывом одиночных зерен и агрегатов из сплава.

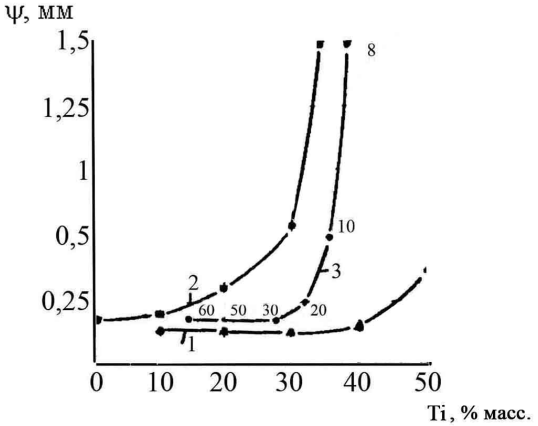
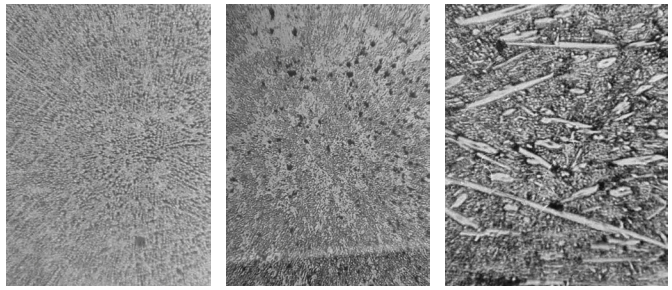


Рис.2.24 Зависимость износа резца по задней поверхности (ψ) от содержания металла-связки для ZrB_2–Zr (1), TiB (2), TiB–Ti–ZrB_2 (3). В скобках указано содержание ZrB_2 в сплавах системы TiB–Ti–ZrB_2

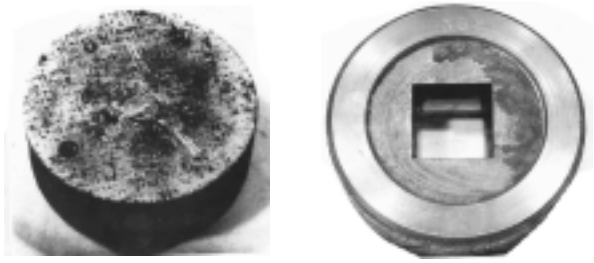
В этом аспекте представляет интерес определение износостойкости исследуемых твердых сплавов в условиях, когда рабочая температура инструмента ниже температуры полиморфного превращения

связующего металла, например, при волочении стали. Как известно, температура разогрева волок крупных калибров зависит от проходного сечения: чем больше сечение, тем ниже температура разогрева. Она, как правило, меняется в пределах 200–400°С [116]. Высокая термостойкость (90–100 циклов теплосмен в температурном интервале 20–1000°С) и прочность ($\sigma_{изг}$ = 900–1200 МПа) твердых сплавов на основе системы TiB–Ti [63, 64] позволяют получить методом СВС-прессования крупногабаритные твердосплавные заготовки диаметром > 100 мм и высотой >70 мм. Следует отметить, что получение качественных крупногабаритных изделий из твердых сплавов на основе других систем, например TiC–Ni, весьма затруднительно.



а *б* *в*

Рис.2.25 Микроструктуры сплавов: TiB + 40% Ti (*а*); (TiB + 40% Ti) + 10% ZrB_2 (*б*) и (TiB + 40% Ti) + 30% ZrB_2 (*в*) X 1000



а ***б***

Рис.2.26 Твердосплавная заготовка из сплава TiB + 40% Ti (*а*) и изготовленная из нее волока (*б*)

На рис. 2.26 приведена фотография твердосплавной заготовки, изготовленной из твердого сплава системы TiB–Ti методом СВС-прессования. Из подобных заготовок, на предприятии ПО „Ижсталь“ были изготовлены волоки, которые в дальнейшем прошли испытания в заводских условиях. Испытания проводились на прямолинейном стане при волочении стали 40Х, 45ф35 на ф32. Некоторые характеристики заготовок приведены в таблице 2.11.

Таблица. 2.11 Характеристики заготовок волок

№№	Состав твердого сплава	Твердость HPA, кг/мм^2	Предел прочности при изгибе, МПа
1	TiB+30%Ti	88	800
2	TiB+40%Ti	87,5	1000

Результаты производственных испытаний волок приведены в табл. 2.12. Из представленных результатов видно, что волоки, изготовленные из твердого сплава на основе системы TiB–Ti, по работоспособности (5,0 т) и износостойкости превосходит промышленный вольфрамсодержащий твердый сплав ВК-8. Следовательно, твердый сплав системы TiB–Ti с разным содержанием связки успешно может быть использован в качестве износостойкого инструмента с рабочей температурой < 800°С.

Таблица 2.12 Результаты производственных испытаний волок

№ волока	Состав	Обрабатываемый Материал	Масса обрабатываемых профилей до замера, т	Величина износа, мм
1	TiB+30%Ti	40Х	1	0,03
2	TiB+40%Ti	Ст 45	1	0,03
			2	0,03
			3	0,06
			5	0,09
3	ВК8	Ст 45	4	0,1

3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА

Эксплуатационные характеристики твердых сплавов на основе боридов титана с титановой связкой можно улучшить, если в качестве износостойкого компонента взамен моноборида титана (TiB) использовать более тугоплавкий и твердый диборид (TiB_2). Однако получение твердого сплава указанного состава в режиме СВС является сложным, т.к. продукты горения системы Ti–B многофазны [51,61].

Как было показано в предыдущей главе, качество получаемого в процессе СВС продукта во многом определяется гранулометрическим составом исходной шихты, т.е. соотношением размеров частиц порошков металла и неметалла. Кроме того, к связующим материалам в боридных сплавах предъявляются жесткие требования. Температура плавления связки должна быть существенно ниже, чем $T_{пл}$ твердой фазы. Связующий металл должен обладать высокой пластичностью и хорошо смачивать твердую фазу.

Учитывая вышесказанное, для получения твердых сплавов на основе диборида титана в качестве металла-связки были выбраны Ti и Ст45 [62–66].

В настоящем разделе исследуется возможность управления фазовым составом конечного продукта – твердого сплава в системе TiB_2–Ti и TiB_2–Ст45 путем изменения дисперсности исходных порошкообразных компонентов.

3.1 Выбор дисперсности металла-связки в исходной шихте

В процессе СВС реакция протекает в узкой зоне, которая в виде волны горения с определенной скоростью самопроизвольно перемещается по объему спрессованной шихты и отделяет исходные реагенты от разогретых продуктов реакции. Как неоднократно отмечалось, высокая температура горения в ходе реакции достигается

за счет высвобождения химической энергии исходной системы и не связана с подводом энергии извне.

В общем случае используемая для синтеза шихта состоит из элементов А, В, и С. Элементы А играют роль горючего, элементы В – окислителя, а элементы С – связующей композиции. Все элементы находятся в порошкообразном состоянии. Между элементами А и В в конденсированной фазе происходит химическое взаимодействие с образованием тугоплавких соединений, а элементы С, слабо взаимодействующие с продуктами горения, заполняют поры между зернами порошка и одновременно играют роль связки.

Представим идеализированную схему среды, в которой сферические частицы компонента С (частицы металла-связки) одинакового размера равномерно распределены в реакционной смеси, состоящей из более мелких частиц бора.

В такой системе реакционная смесь расположена в промежутках между зернами крупнодисперсного наполнителя. Характерный размер областей, занятых реакционной смесью, по порядку величины совпадает с размерами частиц крупнодисперсного наполнителя. Как было отмечено в главе 2.4, горение в процессе СВС зависит от числа разноименных контактов – чем больше их число, тем эффективнее, по-видимому, протекает реакция синтеза. При определенных критических значениях отношения *D/d*, теплота реакции оказывается недостаточной для расплавления крупных частиц, и наступает пороговое состояние, при котором СВС затормаживается и, наконец, останавливается. Следует учесть и то обстоятельство, что с увеличением фракционного различия компонентов могут образоваться микрообласти с большим количеством мелких частиц, лишенных гетерогенных контактов и поэтому слабо или вообще не участвующих в процессе синтеза. При определенном соотношении гранулометрических характеристик исходных порошков этот фактор также может тормозить дальнейшее развитие процесса синтеза. Одновременно на процесс СВС оказывают влияние кинетические и диффузионные факторы, с изменением которых меняется и фазовый состав продуктов синтеза. Следовательно, меняя фракционный состав порошков бора и связующей композиции (титан или Ст45)

в разумных пределах, можно получить целевой фазовый состав конечного продукта горения. Для достижения желаемых кинетических условий синтез тугоплавкого соединения (время процесса $\tau_г$) должен опережаться процессом полного расплавления низкоплавкого компонента (время расплавления $\tau_{пл}$), т.е.

$$\tau_г \le \tau_{пл}. \qquad (3.1)$$

Это условие подразумевает наличие избытка расплавленного наполнителя в процессе синтеза, что, согласно диаграмме состояния Ti–B, обеспечивает образование диборида титана. При низком отношении *D*/*d* для шихты условие (3.1) может не выполняться: в продуктах синтеза доля диборида будет понижаться за счет увеличения содержания низших боридов.

Время плавления наполнителя ($\tau_{пл}$) в первом приближении можно считать пропорциональным массе или размеру частиц металла (δ).

Время синтеза тугоплавкого соединения ($\tau_г$) зависит от скорости горения ($U_г$) реакционной смеси и температуропроводности ($a = \lambda / C\gamma$). Очевидно, что горение протекает тем быстрее, чем быстрее проходит процесс синтеза. Одновременно, чем легче выравнивается температура за счет температуропроводности наполнителя, тем быстрее идет процесс. С учетом сказанного, условие (3.1) можно записать в виде:

$$\frac{a}{U_г} \le \delta . \qquad (3.2)$$

Сделаем количественную оценку неравенства (3.2). Температуропроводность фазовых составляющих конечного продукта синтеза рассчитываем с учетом:

- коэффициента теплопроводности, λ (таблица 3.1);
- теплоемкости, *C* (таблица 2.3.2);
- плотности, γ (таблица 2,3).

В результате, получаем значения коэффициентов температуро-

проводности тирана и стали составят 0,073 см^2/с и 0,062 см^2/с соответственно.

Как было отмечено в главе 2 (таблица 2.5), скорость горения систем Ti–B и Ti–Ст45 достигает 3 см/с. Следовательно, с учетом рассчитанных значений коэффициентов температуропроводности согласно неравенству (3.2) для титановой связки получаем $\delta \geq 240$ мкм, а для стальной связки $\delta \geq 210$мкм.

Таким образом, соблюдая условие (3.2), можно получить твердые сплавы на основе диборида титана. Нижеприведенные экспериментальные результаты наглядный тому пример.

3.2 Исследование конечных продуктов

Исследование продуктов горения системы Ti–B показало, что получение двухфазного состава (твердый сплав–связывающий металл) достигается при содержании бора до 16% масс [77, 80, 117]. Следует отметить, что результаты весьма обнадеживающие: полученные твердые сплавы состава TiB–Ti обладают высокими механическими свойствами и по работоспособности не уступают известным промышленным твердым сплавам.

На рис. 3.1–3.3 приведены результаты рентгенофазового и металлографического анализов системы Ti–B в зависимости от их дисперсности и содержания связывающего металла в исходной шихте. Применялись порошки титана дисперсностью: δ = 40–100, 100–140, 140–200, 200–300 и 300–500 мкм и порошок бора дисперсностью $\delta \approx 1$ мкм.

Из данных рис. 3.1 следует, что при средней дисперсности металла-связки 70 мкм, продукт горения двухфазный. При этом с увеличением в исходной шихте содержания металла-связки количество TiB_2 уменьшается, а TiB растет. Увеличение размера частиц металла-связки приводит к увеличению содержания диборида титана. При средней дисперсности металла-связки 120 мкм в конечном продукте синтеза наблюдается наличие свободного металла, количество которого возрастает с увеличением дисперсности металла-связки (рис. 3.3*а*). При наличии металла-связки дисперсностью 200–300

мкм конечный продукт представляет собой смесь диборида титана и свободного титана (рис. 3.1). Фаза TiB_2 имеет вид четко ограненных кристаллов прямоугольной или округлой формы белого цвета (рис. 3.3*б*). Зерна борида титана окружены фазой чистого титана. С увеличением количества металла-связки содержание свободного титана увеличивается, а диборида титана уменьшается [118].

Дальнейшее увеличение дисперсности связующего металла в исходной шихте (> 300 мкм) приводит к ухудшению качества конечного продукта (рис. 3.2). В частности, полученные образцы характеризуются большой пористостью и, следовательно, низкой прочностью. В некоторых случаях образцы после синтеза разрушаются. Это объясняется тем, что при высоких значениях дисперсности металла-связки нарушается тепловой режим компактирования материала, что приводит к увеличению пористости и нарушению неоднородности материала.

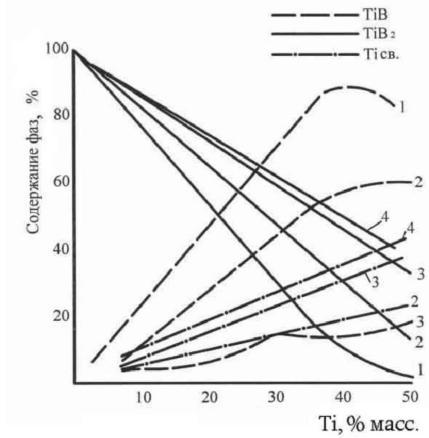


Рис.3.1 Изменение фазового состава продуктов горения системы Ti–B в зависимости от содержания металла-связки (Ti) при средней дисперсности титана в исходной шихте 70 мкм (1), 120 мкм (2), 160 мкм (3), 250 мкм (4).

На рис. 3.4 приведена зависимость содержания фаз в системе Ti–B–Ст45 от количества связующего металла (Ст45). Из рисунка видно, что конечный продукт содержит TiB_2 и связующий металл. При этом с увеличением содержания металла-связки количество

диборида титана уменьшается, и микроструктура материала измельчается. При содержании связки до 20% масс. зерна боридной фазы имеют вытянутую форму (рис. 3.5*а*). Средняя длина зерен составляет 4–6 мкм. Дальнейшее увеличение содержания связки приводит к округлению зерен и к уменьшению их среднего размера до 2–4 мкм (рис. 3.5 *в*).

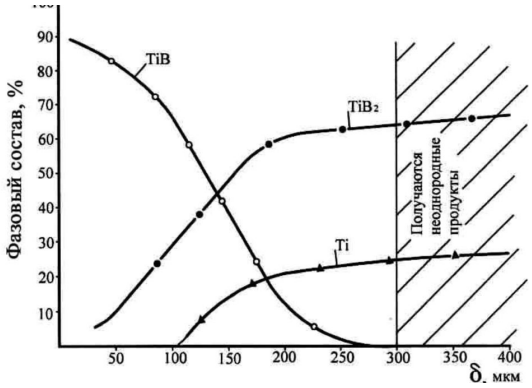


Рис.3.2 Изменение фазового состава продуктов горения системы TiB_2 + 30% Ti в зависимости от дисперсности связывающего металла в исходной шихте

а *б* *в*

Рис. 3.3 Микроструктура твердого сплава TiB_2 + 30% Ti, полученного из исходной шихты с дисперсностью 100–140 мкм (*а*), 200–300 мкм (*б*), > 300мкм (*в*) (×700)

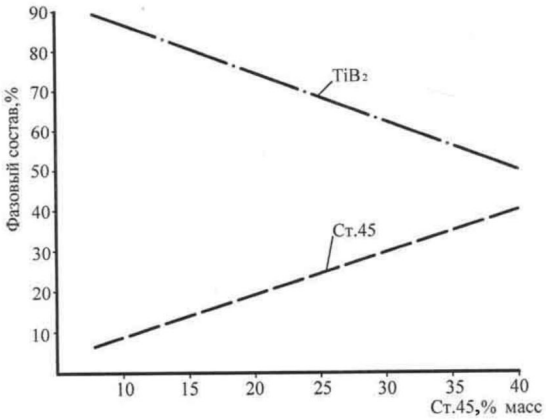
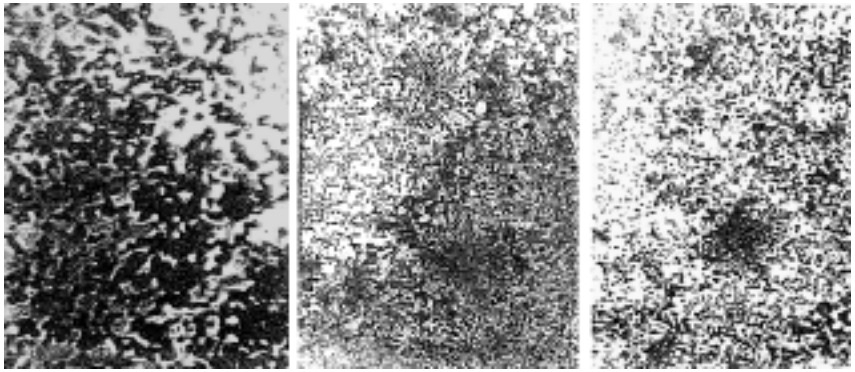


Рис. 3.4 Изменение фазового состава продуктов горения системы Ti–B–Ст45 в зависимости от содержания связывающего металла в исходной шихте



а *б* *в*

Рис. 3.5 Микроструктура твердых сплавов TiB2 + 15% Ст45 (*а*), TiB_2 + 20 % Ст45 (*б*), TiB_2 + 45 % Ст45 (*в*) (×700)

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение дисперсности металла-связки в сплавах системы Ti–B и Ti–Ст45 позволяет управлять фазовым составом и структурой продукта и дает возможность получать двухфазные твердые сплавы системы TiB_2–Me.

3.3 Физико-механические свойства твердых сплавов системы TiB_2–Ti и TiB_2–Ст45

3.3.1 Предел прочности при изгибе и сжатии

На рис. 3.6 приведена зависимость предела прочности при изгибе и сжатии твердых сплавов систем TiB_2–Ti и TiB_2–Ст45 от количества связующего металла (средняя дисперсность Ti и Ст45 в исходной шихте составляет 250 и 150 мкм соответственно). Как видно, на кривых имеются ярко выраженные максимумы.

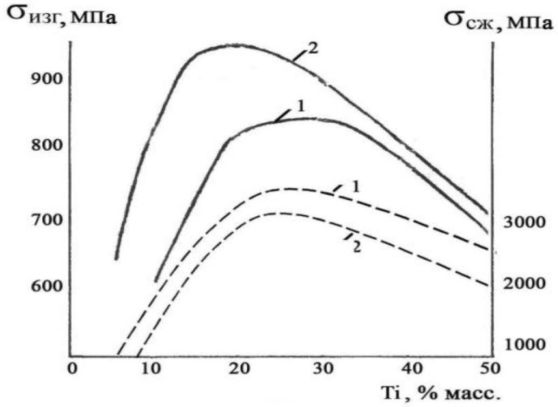


Рис.3.6 Зависимость предела прочности твердых сплавов при изгибе (сплошная линия) и сжатии (пунктир) от содержания металла-связки для TiB_2–Ti (1), δ = 250 мкм и TiB_2–Ст45 (2), δ = 150 мкм

При малом содержании связки изменение предела прочности при изгибе соответствует стандартному поведению прочности твердых сплавов. После достижения максимума с увеличением содержания связующего металла наблюдается понижение предела прочности. Уменьшение прочности при изгибе объясняется понижением температуры горения образца. При этом содержание свободного бора возрастает, и прессование продукта реакции проводится в неизотермических условиях, что приводит к повышению пористости конечного продукта.

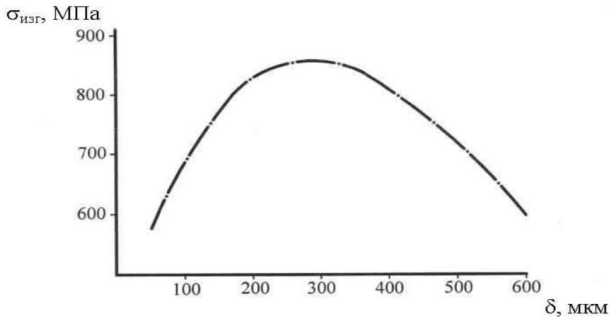


Рис. 3.7 Зависимость предела прочности на изгиб твердого сплава TiB_2 + 30% Ti от размера исходного зерна наполнителя

На рис. 3.7 приведена зависимость предела прочности при изгибе от дисперсности металла-связки в исходной шихте. Из результатов следует, что максимальное значение прочности 850 МПа для системы TiB_2–Ti достигается при значении дисперсности δ = 250–300 мкм. Это связано с тем, что в указанных пределах дисперсности в исходной смеси конечный продукт является двухфазным (рис. 3.1, 3.2). При более высоких значениях дисперсности связки падение прочности связано с высокой пористостью образцов, а при низких значениях – многофазностью продуктов синтеза.

Таким образом, исследование прочности при изгибе показало, что лучшие результаты достигаются в том случае, когда продукт горения является двухфазным, что свидетельствует о существенном влиянии дисперсности металла-связки в исходной шихте на прочностные характеристики.

Исследование предела прочности при сжатии (рис. 3.6) показало, что на первом этапе с увеличением содержания металла-связки прочность сплава возрастает, что объясняется высокой прочностью связи между боридными частицами и металлом. Для сплавов системы TiB_2–Ti максимальное значение прочности составляет 3500 МПа (при содержании связки ~ 28% масс.), а для системы TiB_2–Ст45 – 3100 МПа (при содержании связки 25% масс.). Дальнейшее увеличение содержания связки приводит к снижению прочности при сжатии, что объясняется нарушением

однородности материала. Одновременно с этим, увеличение содержания связки в сплаве приводит к уменьшению числа контактов боридных зерен, в результате чего растет среднее напряжение в области контакта, которым определяется межзеренное разрушение или разрушение боридных зерен. Полученные твердые сплавы TiB_2 +30% Ti и TiB_2 + 20% Ст45 по прочности не уступают промышленным твердым сплавам.

3.3.2 Твердость

Твердость сплавов системы TiB_2–Ti фракционного состава 200–300 мкм при увеличении содержания титана до 50% масс. практически не меняется и составляет 92–93 единиц. Твердость же сплавов системы TiB_2–Ст45 с увеличением содержания связки монотонно уменьшается от 93 до 90 единиц при содержании 50% масс. Ст45. Следовательно, эти сплавы по твердости превосходят карбидную систему WC–Co, что, по-видимому, обусловлено большей прочностью связи Me–B по сравнению с Me–C.

3.3.3 Износостойкость

Износостойкость, определяемая по величине износа задней поверхности режущих пластин (ψ), показывает, что с увеличением содержания металла-связки примерно до 45 % масс. износ изменяется незначительно а затем резко возрастает (рис. 3.8). Падение износостойкости связано с тем, что уровень рабочих температур режущей кромки в рассматриваемых условиях лежит в температурном интервале 800–950°C [114, 119], т.е. превышает температуру полиморфного превращения металла-связки. Выше температуры полиморфного превращения Ti (883°C) и Ст45 (911°C) теряют способность к упругому деформированию и переходят в пластичное состояние [115].

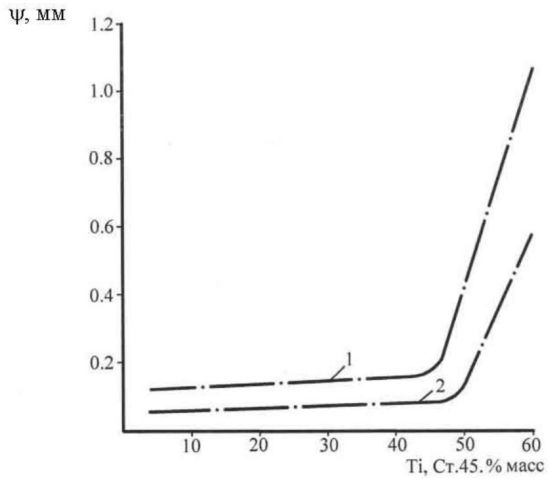


Рис. 3.8 Зависимость износа резца по задней поверхности (ψ) от содержания металла-связки для TiB_2–Ti, δ= 200–300 мкм (1), TiB2–Ст45, δ = 150 мкм, (2)

Из полученных данных следует, что твердые сплавы TiB_2 + 30% Ti и TiB_2 + 20% Ст45 успешно могут быть использованы в качестве износостойкого инструмента при температурах соответственно < 800°C и < 900°C.

3.3.4 Термостойкость

Одной из важнейших характеристик, используемых для обоснования работоспособности материалов в различных высокотемпературных конструкциях, является термостойкость. Она определяет способность тела выдерживать без разрушения термические напряжения, возникающие при циклическом нагреве материала. Значение термостойкости твердых сплавов зависит от характеристик составляющих фаз, в частности таких, как величина коэффициента термического расширения (КТР), теплопроводность, плотность и пластичность.

Для получения твердых сплавов с высокой устойчивостью к тепловым ударам необходимо подобрать твердую фазу и пластичную связку с наиболее близкими значениями коэффициентов термического расширения и теплопроводности, что способствует снижению уровня термических напряжений [62]. В табл. 3.1 приведены значения коэффициента термического расширения и теплопроводности компонентов твердых сплавов систем TiB_2–Ti и TiB_2–Ст45.

Таблица 3.1 Свойства компонентов твердых сплавов

Материал	КТР, 10^{-6}/°С		Коэффициент теплопроводности, кал/см с град	
	Твердая фаза	Связка	Твердая фаза	Связка
TiB_2 + 30% Ti	6,5	9,95	0,055	0,041
TiB_2 + 20% Ст45	6,5	14,5	0,055	0,050

Исследование термостойкости сплавов TiB_2–Ti и TiB_2–Ст45 проводилось в условиях циклического нагрева до 1000°С с последующим охлаждением в воде до 20°С. За критерий термостойкости принималось число циклов теплосмен до разрушения образца.

На рис.3.9 представлены экспериментальные данные по влиянию содержания связующего металла на термостойкость твердых сплавов систем TiB_2–Ti и TiB_2–Ст45. С увеличением количества металла-связки термостойкость сплавов растет, что свидетельствует о существенном влиянии прочности связующего металла на стойкость к тепловым ударам. Термостойкость сплавов системы TiB_2–Ti превосходит термостойкость сплавов системы TiB_2–Ст45. Для сплавов первой системы КТР фазовых составляющих отличаются в полтора раза, тогда как для последних это различие больше двух (таблица 3.1). Это еще раз указывает на то, что уровень термостойкости твердых сплавов, в основном, зависит от отношения коэффициентов термического расширения составляющих его фаз.

Общий уровень термостойкости разработанных сплавов в 1,5 раза выше промышленных (табл. 3.2), что расширяет возможность их применения в различных областях промышленности.

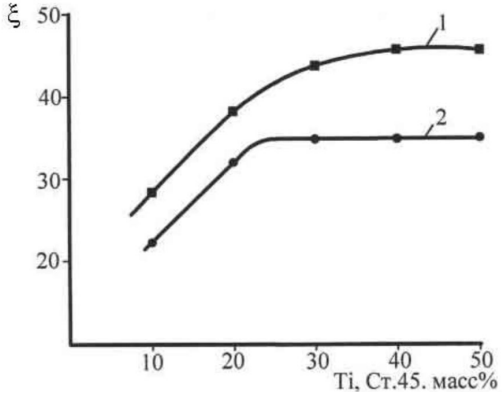


Рис.3.9 Влияние содержания связующего металла на термостойкость твердых сплавов TiB_2–Ti, δ_{Ti} = 250–300 мкм (1), TiB_2–Ст45, $\delta_{Ст45}$ = 150 мкм (2)

Таблица 3.2 Экспериментальные значения термостойкости образцов различных твердых сплавов, содержащих одинаковое количество связки (30% об.)

Материал	Термостойкость
TiC–Ni	19
WC–Co	22
TiB_2–Ti	45
TiB_2–Ст45	32

3.3.5 Жаростойкость

Одним из важнейших требований к твердым сплавам является стойкость в различных средах, в частности, на воздухе при высоких температурах. На рис. 3.10 и 3.11 показана зависимость привеса образцов сплавов систем TiB_2–Ст45 и TiB_2–Ti с различным

содержанием связки от времени их выдержки в температурном диапазоне 500–700°С. При температуре 500°С наиболее интенсивное окисление сплавов с образованием окисной плёнки происходит в первые 8–10 часов. Привес увеличивается тем быстрее, чем выше содержание связки. Окисная пленка на обоих сплавах при температуре 500°С состоит, в основном, из TiO_2 (рутил), имеет чешуйчатую структуру и характеризуется низкой адгезией с поверхностью сплава, что обеспечивает его непосредственный контакт с окислительной средой. При увеличении продолжительности окисления происходит спекание чешуйчатых образований и залечивание пор. В результате оксидная пленка, сплошь покрывая поверхность образцов, препятствует контакту с кислородом воздуха и пассивирует поверхность. При температуре 700°С величина привеса, по сравнению с окислением при 500°С, возрастает на полпорядка. Окисная пленка в данном случае состоит из рутила и борного ангидрида.

В случае сплавов системы TiB_2–Ст45 окисная пленка с повышением температуры обогащается окислами железа, причем, с ростом содержания связки доля Fe_2O_3 в окалине резко возрастает.

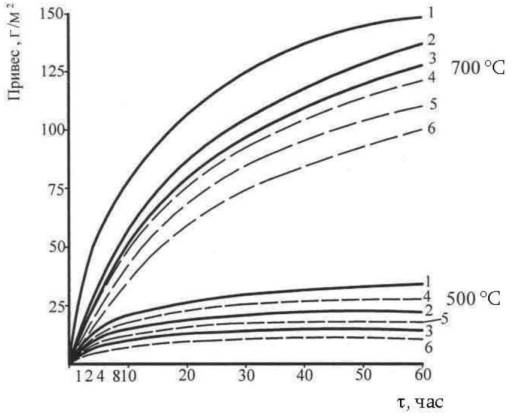


Рис.3.10 Зависимость привеса образцов сплавов систем TiB_2– Ст45 (сплошная линия) и TiB_2–Ti (пунктир) с различным содержанием связки от времени выдержки при температурах 500–700 °С для TiB_2–25% Ст45 (1), TiB_2–20% Ст45 (2), TiB_2–15% Ст45 (3), TiB_2–35% Ti (4), TiB_2–30% Ti (5), TiB_2–20% Ti (6)

Дальнейшее повышение температуры окисления сплавов системы TiB_2–Ст45 до 1000°С (рис. 3.11) приводит к интенсивному образованию окалины на поверхности образцов: привес возрастает на целый порядок по сравнению со сплавами системы TiB_2–Ti. Внешний вид образцов также свидетельствует о различном механизме окисления. В сплавах системы TiB_2–Ст45 наблюдается образование толстой окисной пленки, состоящей из двух слоев: тонкого очень хрупкого наружного слоя, который легко отделяется от второго внутреннего более толстого, плотного, стекловидного слоя, прочно связанного с образцом. Повышение температуры и увеличение содержания связки приводят к увеличению количества окислов железа в окисных пленках и снижению окалиностойкости сплавов. При температуре 1000°С на образцах сплава системы TiB_2–Ст45 с 20% связки образуются двухслойные окисные пленки с различным содержанием кислорода: в наружном слое содержится Fe_2O_3, во внутреннем – FeO.

Для сплавов системы TiB_2–Ti отмечается некоторое падение скорости окисления. Они покрыты прочно связанной с материалом образца тонкой стеклообразной пленки.

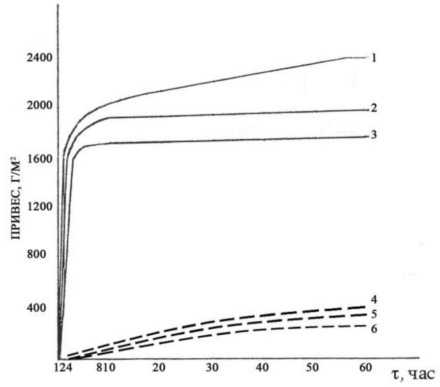


Рис. 3.11 Зависимость привеса образцов сплавов системы TiB2–Ст45 (сплошная линия) и TiB2–Ti (пунктир) с различным содержанием связки от времени выдержки при температуре 1000°С для TiB_2–25% Ст45 (1), TiB_2–20% Ст45 (2), TiB_2–15% Ст45 (3), TiB_2–35% Ti (4), TiB_2–30% Ti (5), TiB_2–20% Ti (6)

Окисление титана, по сравнении с железом, происходит чрезвычайно замедленно [120]. Различия в скоростях окисления гораздо сильнее проявляются с повышением температуры. Окислы FeO (в малом количестве) и Fe_2O_3 характеризуются дефектной дырчатой структурой. Появление при некоторой температуре в составе окалины Fe_2O_3 и увеличение её количества при дальнейшем повышении температуры ускоряют процесс реакционной диффузии через окалину, т.е. процесс окисления. Структура окисной пленки на сплавах борида титана с титаном не являются дефектной: плотные стекловидные пленки, образующиеся при окислении сплавов TiB_2–Ti, хорошо предохраняют их от дальнейшего окисления.

В заключение представляет интерес сравнить окалиностойкость сплавов на основе диборида титана и промышленных твердых сплавов типа ВК и ТК (табл. 3.3). Приведенные в таблице результаты свидетельствуют о том, что сплавы TiB_2–Ti по жаростойкости превосходят промышленные сплавы.

Таблица 3.2 Окалиностойкость сплавов при 1000°С

Состав материала	Привес, %		
	5 ч	10 ч	15 ч
69% WC, 25% TiC, 6% Co	10	17,5	22
99% TiC, 1% Cr	-	-	40
92% TiC, 8%Cr	-	-	15
35,5% WC, 60% TiC, 4,5% Co	8	14	17
94% WC, 6% Co	17	-	-
TiB_2+30%Ti	8	12	15

3.3.6 Температурная зависимость коэффициента термического расширения

Термические свойства твердых сплавов играют большую роль при изготовлении и эксплуатации инструментов. Твердосплавные инструменты чувствительны к условиям нагрева и охлаждения, которые всегда имеют место при пайке пластин твердого сплава к корпусу инструмента, а также при шлифовании и заточке изделий. Из-за дополнительных напряжений, возникающих в результате различия в коэффициентах линейного расширения материала корпуса и твердого сплава, пластины твердого сплава могут отслаиваться по всему сечению вблизи припоя, поэтому большой интерес представляет исследование поведения коэффициента термического расширения.

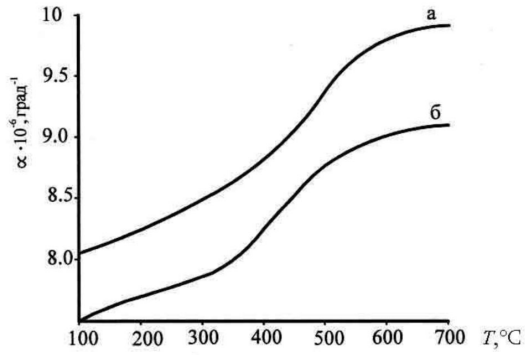


Рис.3.12 Температурная зависимость коэффициента термического расширения твердых сплавов систем TiB_2 + 20% Ti (а) и TiB2 + 20% Ст45 (б)

Обычно средний коэффициент термического линейного расширения твердых сплавов определяют в заданном температурном интервале. На рис. 3.12 приведена зависимость коэффициента термического расширения твердых сплавов системы TiB_2 + 30% Ti с фракционным составом δ_{Ti}= 250–300 мкм и TiB_2 + 20% Ст45 от температуры. Как было найдено экспериментально, в указанном температурном интервале среднее значение КТР для сплава TiB_2 + 30%

Ti составляет $8{,}3\times10^{-6}$град$^{-1}$, а для сплава TiB_2 + 20% Ст45 – $8{,}93\times10^{-6}$град$^{-1}$.

Коэффициент термического линейного расширения твердых сплавов зависит от химического состава материала и может изменяться в довольно широких пределах. На рис. 3.13 видно, что с увеличением содержания связующего металла он повышается, что хорошо согласуется с литературными данными по КТР металлокерамических композиций.

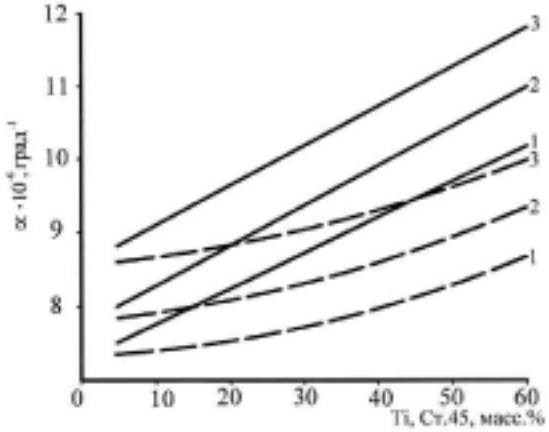


Рис. 3.13 Зависимость коэффициента термического расширения твердых сплавов систем TiB_2–Ст45 (сплошная линия) и TiB_2–Ti, δ = 250–300 мкм (пунктир) от содержания металла-связки при *T* = 20–200°С (1), *T* = 20–400°С (2), *T* = 20–600°С (3)

3.3.7 Производственные испытания твердосплавных изделий на основе диборида титана

Разработанные твердосплавные материалы на основе диборида титана нашли практическое применение для изготовления лопастей дробометных турбин. В настоящее время для очистки отливок от пригара широко используют принцип роторного метания дроби.

Дробомётная обработка, осуществляемая с помощью лопаточных колес, обеспечивает высокое качество очистки деталей и является одним из наиболее экономичных и приемлемых в санитарном отношении способов. Дробометная очистка литья производится потоком дроби, выбрасываемой на отливки быстро вращающимся лопаточным колесом. Применяют чугунную и стальную, литую и колотую дробь размером 0,8–2,5 мм и твердостью НВ = 450–500 кг/мм^2.

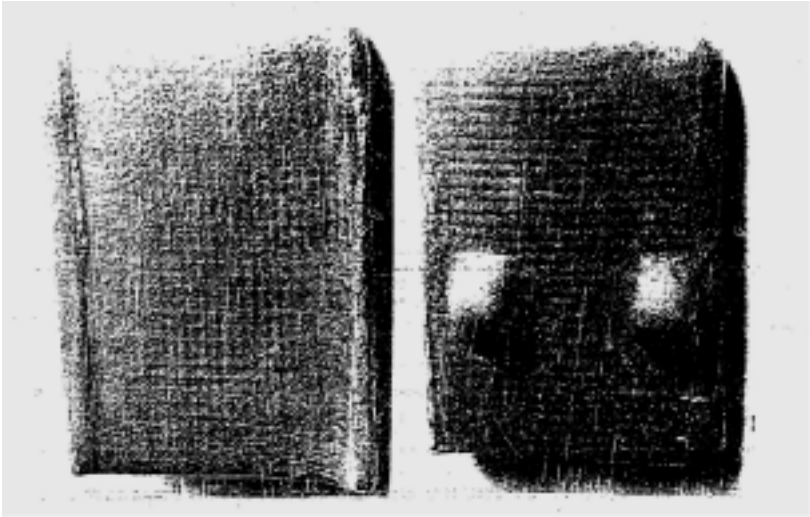


Рис.3.14 Лопасть дробомётных турбин, изготовленная из твердого сплава Ti

Под действием центробежной силы дробь скользит по рабочим лопаткам колеса от центра к периферии и веерообразно выбрасывается с большой скоростью. Недостатком дробометов центробежного типа является интенсивный износ деталей, особенно рабочих полостей. Помимо процесса частого изнашивания рабочих поверхностей, существует проблема общего напряжения лопаток, вызванного действием центробежных сил. Интенсивный износ лопаток дробометных аппаратов вызывает не только простои оборудования, но и увеличение себестоимости продукции. Эти обстоятельства вы-

зывают необходимость изыскания путей увеличения их работоспособности.

На дробометных агрегатах металлургических цехов Кутаисского автомобильного завода использовались лопасти из ИЧХ15Н, срок службы которых составлял 60–75 часов машинного времени.

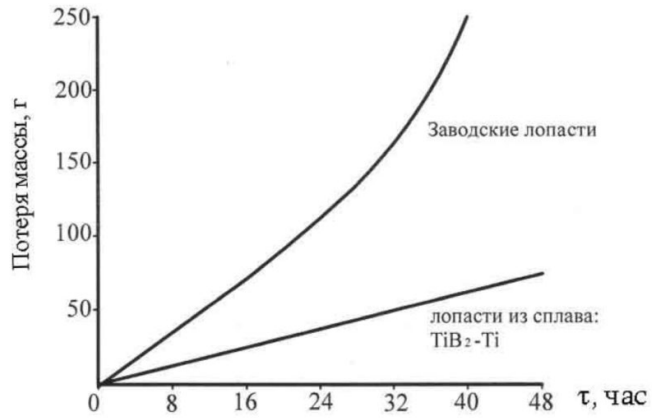


Рис.3.15. Зависимость потери веса лопастей от времени и работы

С целью увеличения износостойкости и, следовательно, долговечности лопастей, они были изготовлены из сплава на основе системы TiB_2–Ti методом СВС-прессования (рис. 3.14). Результаты испытания показали, что лопасти, изготовленные из твердого сплава на основе TiB_2–Ti, в 4–5 раз превосходят по работоспособности лопасти, применяемые в настоящее время в производстве (рис. 3.15).

4 МАКРОКИНЕТИКА ДЕГАЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ СВС

4.1 Экспериментальный подход исследования макрокинетики дегазации

Во многих случаях для получения целевого продукта методом СВС [121] используется схема безгазового горения. Характерная особенность этого процесса состоит в том, что исходные и конечные вещества находятся в конденсированном состоянии.

В чистом виде безгазовое горение реализуется крайне редко. В реальных условиях горение сопровождается выделением газа [122]. Удаление примесей при синтезе целевого продукта иногда называют «самоочисткой», так как конечные продукты обладают обычно более высокой степенью чистоты, чем исходные вещества [123, 124].

Следует заметить, что наряду с положительными особенностями, связанными с очисткой конечного продукта, процессы газовыделения могут привести к таким нежелательным явлениям, как подъем давления в реакторе, а также недостаточно полное превращение, обусловленное разрыхлением реакционной массы. Знание закономерностей дегазации необходимо, таким образом, как для оценки характеристик взрывобезопасной эксплуатации реакторов горения, так и для отработки оптимальных условий получения качественных материалов.

В газодинамическом плане безгазовое горение, сопровождающееся выделением следовых количеств газа, имеет много общего с фильтрационным. В обоих случаях ведущая реакция протекает с образованием конденсированных продуктов, причем процесс горения сопровождается течением газа в пористой среде. В этой связи при разработке методики изучения закономерностей дегазации использован опыт исследования фильтрационного горения металлов в газах [125].

Эксперименты проводили на установке, схема которой показана на рис. 4.1, в условиях, когда выделившийся газ мог фильтроваться только через торцы цилиндрического образца

[131][3]. Образцы горели в трех различных режимах, зависящих от направления фильтрации газа: только через исходную смесь: только через конечный продукт; как через исходную смесь, так и через конечный продукт.

Тщательно перемешанную исходную смесь запрессовывали в реакционную ячейку цилиндрической формы объемом 8,2 см^2. На торцевой поверхности образца устанавливали сетчатые фильтры, которые предотвращали выброс шихты в газоприемные камеры. Объем каждой камеры 200 см^3. Фильтры набирали из нескольких слоев металлической сетки с размером ячейки в свету 500 мкм. Образцы сжигали в среде аргона при исходном давлении, равном атмосферному.

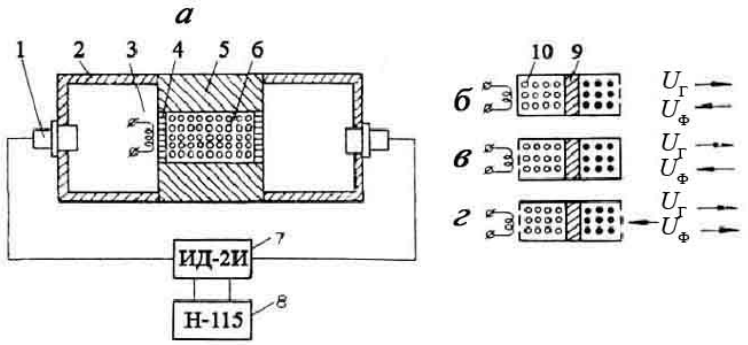


Рис. 4.1 Принципиальная схема установки (а) и режимы дегазации через конечный продукт (б), исходную смесь (в) и как через конечный продукт, так и через исходную смесь (г). 1 — датчик давления, 2 — газоприемная камера, 3 — поджигающая спираль, 4 — фильтры, 5 — реакционная ячейка, 6 — исходная смесь, 7 — преобразователь ИД- 2И, 8 — шлейфовый осциллограф Н-115, 9 — фронт горения; 10 — конечный продукт

Реакцию инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью, установленной на одном из торцов образца. В процессе горения регистрировали изменение давления в газоприемных камерах, соединенных с «холодным» и «горячим» торцами. Давление измеряли индукционными датчиками типа ДД-10, сигналы с которых поступали на вход преобразователя ИД-2И, а затем регистрировали шлейфовым осциллографом Н-115.

3 В экспериментах принимали участие В.А. Щербаков и А.Е. Сычев

Средние значения скоростей горения рассчитывали по характерным изменениям на кривых, отображающих нарастание давления в газоприемных камерах. Для определения температуры вытекающих газов внутри газоприемных камер установлены хромель-алюмелевые термопары.

Описанную установку использовали также для определения коэффициентов газопроницаемости по методике [126].

В качестве объектов исследования были выбраны системы, горящие по твердофазному механизму (Ta + C) и с участием жидкой фазы (Ti + C). Для приготовления реакционной массы использовали материалы, характеристики которых приведены в таблице 4.1. В экспериментах варьировались исходная плотность образцов и степень разбавления шихты конечным продуктом.

4.2 Фильтрационные характеристики образца

Рассмотрим, как изменяются в процессе горения фильтрационные характеристики образца. Увеличение плотности исходного образца приводит к понижению коэффициента газопроницаемости ($k_ф$) в 4,1 раза (рис. 4.2, 4.3, 4.4). Из газодинамики известно [127], что проницаемость капиллярной системы пропорциональна квадрату свободного объема в образце ($k_ф \sim v^2_{св}$). Для простоты расчетов представим пористое тело в виде системы с параллельно расположенными цилиндрическими капиллярами. Проницаемость образца будет определяться диаметром капилляров и их числом 4.1. Изменение $k_ф$ такой модели можно представить как

$$\frac{k_{Ф1}}{k_{Ф2}} = \frac{v^2_{СВ1}}{v^2_{СВ2}}$$

для случая, когда число капилляров остается постоянным (индексы

1 и 2 соответствуют условиям до и после горения). В эксперименте $v_{св}$ = 0,30–0,65. Согласно теоретическим представлениям, $k_Ф$ должен изменяться в 4,7 раза, что очень близко к значению, полученному из экспериментальных данных.

Таблица 4.1 Характеристики применяемых порошков (*N* – массовое содержание основного продукта; *d* – средний диаметр частиц)

Материал	Марка	*N*, %	*d*, мкм
Титан	Птм	98,9	<50
Тантал	ТУ 05-250-74	99,8	<10
Сажа	ПМ-15 ТС	99,0	<1

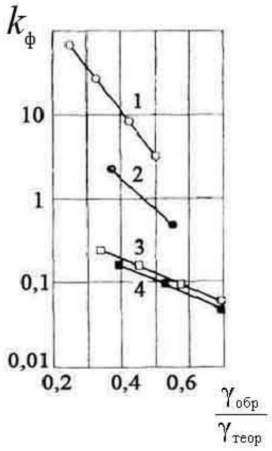


Рис. 4.2 Зависимость коэффициента газопроницаемости от исходной плотности для образцов, содержащих TiC (1), TaC (2), Ti + C (3) и Ta + C (4)

В процессе синтеза карбида тантала коэффициент газопроницаемости сгоревшего образца увеличивается на порядок. Чтобы описать такое повышение в рамках предложенной модели, свободный объем в образце должен возрасти в несколько раз. Однако, как следует из экспериментальных результатов, он увеличивается не более чём на 30%. Это противоречие можно устранить, если предположить, что при горении качественно изменяется структура образца. Масштаб изменения структуры можно найти при помощи системы уравнений

$$n_1 / n_2 \cdot D^4 = K, \quad (4.1)$$

$$n_1 / n_2 \cdot D^2 = 1, \quad (4.2)$$

где n_1 / n_2 и $D = d_1/d_2$ — изменение числа и диаметра капилляров, $K = k_{ф1} / k_{ф2}$ – изменение проницаемости образца.

Из решения этой системы следует, что $D = \sqrt{K}$, а $n_1 / n_2 = 1/K$. Уравнение (4.1) описывает зависимость $k_ф$ от диаметра капилляра, (4.2) отражает тот факт, что свободный объем в образце изменяется незначительно. Из решения следует, что увеличение проницаемости образца на порядок происходит при росте эффективного диаметра капилляров в 3 раза и одновременном уменьшении их числа на порядок.

При горении Ti + C, как и для предыдущей системы, свободный объем в образце возрастает не более чем на 30%, но $k_ф$ увеличивается на два-три порядка. Применив описанную методику расчета, получим, что эффективный диаметр капилляров должен возрасти на порядок, а их число уменьшиться на два порядка.

Для объяснения полученных результатов представим схематично структуры исходных и сгоревших образцов (рис. 4.3). Реакционная смесь представляет собой совокупность частиц двух разнородных материалов (металл и неметалл), средние размеры которых отличаются на два-три порядка. Фильтрационное сопротивление очень велико из-за малого размера пор. В ходе химической реакции частицы сажи растворяются в металле, что приводит к изменению $k_ф$. В первом случае $k_{ф2}$ определяется размером пор между частицами карбида тантала, которые, естественно, значительно больше сажевых.

Еще сильнее изменяется структура образца при горении Ti + C, что связано с плавлением и растеканием титана по частицам сажи [81,128]. Размер пор такого образца определяется размером частиц Ti.

С учетом близости в дисперсном составе исходных порошков Ti и Ta различие на порядок в фильтрационных характеристиках соответствующих карбидов удовлетворительно коррелирует с изменением геометрического масштаба, определяющего сопротивление фильтрации. Размер масштаба изменяется с переходом от диаметра частицы металла к эффективному зазору между этими частицами.

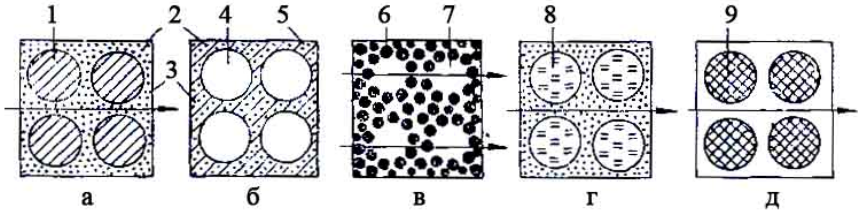


Рис. 4.3 Структурные схемы исходных (а, г) и сгоревших (в, д) образцов для систем Ti–C и Ta–C (стрелками показано направление фильтрации газов) и структура зоны капиллярного растекания металла при горении Ti–C (б): 1, 2 – частицы титана и сажи, 3 — открытые микропоры, 4 — закрытые микропоры, 5 — жидкий титан, 6 — частицы карбида титана, 7 — открытые макропоры, 8, 9 – частицы тантала и карбида тантала

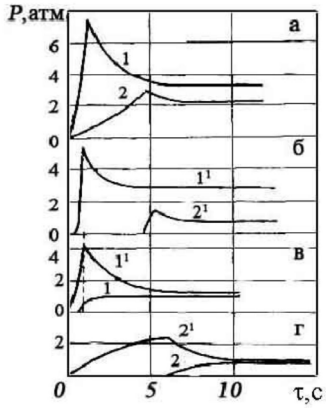


Рис. 4.4 Кривые роста давления газа в газоприемных камерах при дегазации: (а) через конечный продукт для систем Ti–C (1) и Ta–C (2), (б) через исходное вещество для систем Ti–C (1) и Ta–C (2), (в, г) как через исходное вещество, так и через конечный продукт для систем Ti–C и Ta–C соответственно

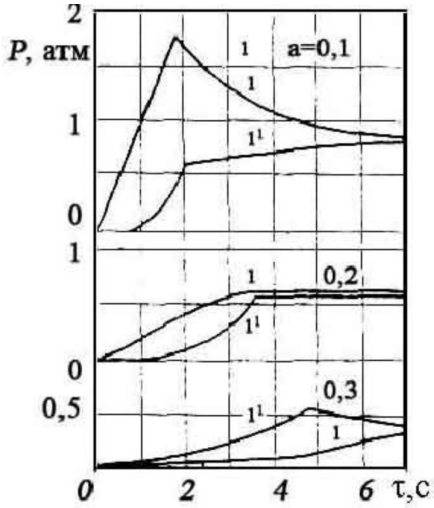


Рис.4.5 Динамика роста давления газа в газоприемных камерах, соединенных с «горячим» (1) и «холодным» (2) торцами при горении системы Ti–C, разбавленной конечным продуктом

4.3 Газовыделение в системах Ta–C и Ti–C

Рассмотрение процессов дегазации удобно начинать с анализа режимов, когда для истечения газа из образца открыт один из торцов. На рис. 4.4*а* представлены типичные диаграммы нарастания давления при горении рассматриваемых систем в случае фильтрации газа через продукты горения. Видно, что начало газовыделения совпадает с началом горения. Давление в газоприемной камере монотонно повышается в течение всего времени горения. Окончанию процесса соответствуют характерные изломы на кривых, связанные с практическим прекращением газовыделения. Измеренные температуры газа в газоприемной камере составляют 200–400°C. Понижение давления, регистрируемое после сгорания всего образца, обусловлено остыванием газа.

При горении образцов в режиме, когда газ может вытекать

только сквозь исходное вещество, давление в газоприемной камере начинает повышаться с заметным запаздыванием по отношению к началу горения (рис. 4.4*б*). Это запаздывание связано с фильтрационными затруднениями, так как несгоревшая смесь, как показано выше, обладает значительно более низким коэффициентом фильтрации, чем продукты горения. Время задержки нарастания давления практически совпадает с временем горения. Это означает, что выделившийся при горении газ находится в порах образца до его полного сгорания.

Рассмотренные режимы газовыделения в системах Та–С и Ti–С качественно не отличаются. Различия в дегазации при горении этих составов проявляются, когда для истечения газа открыты оба торца. На рис. 4.4*в, г* приведены кривые роста давления газа в газоприемных камерах, соединенных с «холодным» и «горячим» торцами образца. Одинаковым для обеих систем является истечение газа через конечный продукт. Здесь наблюдается полная аналогия с первым рассмотренным режимом дегазации. Фильтрация газа сквозь исходную часть образца происходит по-разному. Для системы Та–С давление в газоприемной камере, соединенной с холодным торцом, начинает возрастать только после сгорания всего образца. Этот результат свидетельствует о том, что распределение выделившегося газа в сгоревшую и исходную части образца происходит в соответствии с фильтрационными сопротивлениями этих частей. Выше показано, что они отличаются более чем па порядок, поэтому при горении Та–С практически весь газ фильтруется через продукт горения. После сгорания всего образца газ из камеры, соединенной с «горячим» торцом, перетекает в камеру, соединенную с «холодным».

Несмотря на количественное различие фильтрационных параметров исходных и конечных продуктов в рассматриваемых составах, можно было бы ожидать качественного подобия в закономерностях дегазации. Однако, как показывает эксперимент, при горении Ti–С поток газа, фильтрующийся сквозь исходное вещество, соизмерим с потоком, вытекающим через конечный продукт. При этом его давление на холодном торце начинает возрастать раньше,

чем сгорает весь образец. Полученный результат можно объяснить, если предположить, что образовавшийся за счет плавления и капиллярного растекания слой жидкой фазы в значительной степени препятствует фильтрации через конечный продукт газа, выделившегося в зоне прогрева.

Большое фильтрационное сопротивление слоя жидкой фазы отмечалось при изучении горения циркония в азоте [129]. В случае безгазового горения со стадией капиллярного растекания слой жидкой фазы играет роль своеобразного поршня, который, двигаясь по образцу, выталкивает из него выделившийся газ.

Следует отметить, что регистрируемое предложенной методикой выделение примесного газа в процессе СВС в безгазовых системах может быть использовано для экспериментального изучения структурной макрокинетики. Очевидно, что процесс замены закрытых пор на открытые, проявляющийся в изменении фильтрационных характеристик, непосредственно связан с кинетикой фазообразования.

4.4 Положение источника газовыделения

Образование при горении системы Ti–С жидкого продукта, обладающего большим фильтрационным сопротивлением, позволяет определить положение источника газовыделения. В общем случае возможно существование трех вариантов его расположения относительно газонепроницаемой стенки. Ситуация, когда источник газа сосредоточен в зоне конечного продукта, по-видимому, нереальна, так как весь выделившийся газ фильтровался бы через конечный продукт, а такой режим дегазации при горении этой системы не наблюдался.

В другом случае источник газовыделения может находиться как в зоне конечного продукта, так и в зоне прогрева. В эксперименте, действительно, отмечалась фильтрация газа и через сгоревшую и через исходную части образца. Однако интенсивность такого распределенного источника газа должна зависеть от температуры горения. Для проверки этого предположения рассмотрим результаты

опытов с разбавлением реакционной массы конечным продуктом. Оказалось, что давление газа *P* в газоприемных камерах понижается (рис. 4.5). Вместе с этим изменяется и давление, установившееся к моменту сгорания всего образца в камерах, соединенных с «холодным» и «горячим» торцами. При горении исходного состава, содержащего 10% конечного продукта, величина *p* выше в камере, соединенной с «горячим» торцом. При разбавлении до 20% давление в газоприемных камерах оказывается равным. Дальнейшее разбавление исходной шихты приводит к тому, что *p* становится выше в камере, соединенной с «холодным» торцом.

Для большей наглядности результаты этих опытов представим в виде зависимостей удельного газовыделения[4] через исходное вещество и конечный продукт (рис. 4.6). Видно, что с увеличением разбавления возрастает V_x, но общее удельное газовыделение остается постоянным.

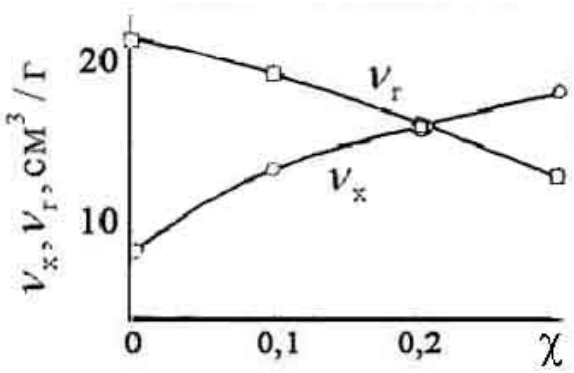


Рис. 4.6 Зависимость удельных газовыделений через конечный продукт ($V_г$) и через исходное вещество (V_x) при горении системы Ti–C от степени разбавления (χ) конечным продуктом

[4] Удельное газовыделение — объем газа, фильтровавшегося через один из торцов образца, приведенный к нормальным условиям, в расчете на 1 г исходной шихты (без учета инертного продукта).Общее удельное газовыделение — сумма удельных газовыделеиий через конечный продукт и исходное вещество.

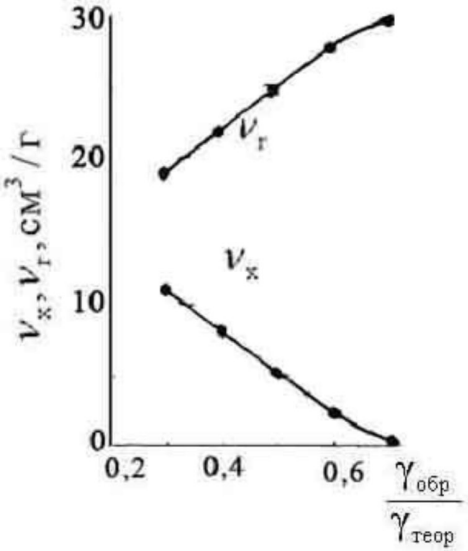


Рис. 4.7 Зависимость $V_г$ и V_x при горении системы Ti–C от исходной плотности образцов

Из этого результата можно сделать два вывода: 1) конечный продукт не принимает участия в процессе дегазации; 2) интенсивность газовыделения не зависит от температуры горения, а следовательно, источник газа в конечном продукте отсутствует.

Рассмотрим третий вариант, когда источник газа сосредоточен в зоне прогрева. В пользу этого предположения указывает то, что с понижением температуры горения повышается но частично газ фильтруется и через конечный продукт. На вопрос – каким же образом газ попадает из зоны прогрева в конечный продукт, можно ответить следующим образом. Выделившийся в зоне прогрева газ не успевает покинуть образец, фильтруясь сквозь исходное вещество. Фильтрации газа через, конечный продукт препятствует слой жидкой фазы. Но поскольку этот слой перемещается по образцу и набегает на область с выделившимся газом, то происходит как бы «захват» части газа жидкой фазой. В результате этот газ попадает в зону химической реакции, откуда уже фильтруется через конечный

продукт. Чем выше скорость горения, а соответственно и скорость перемещения жидкой фазы, тем большее количество газа фильтруется через конечный продукт. Результаты опытов, представленные на рис. 4.7, подтверждают предложенный механизм. С увеличением исходной плотности образца, как известно, повышается $U_г$, а это приводит к росту дегазации через конечный продукт. При исходной плотности 0,7 практически весь газ фильтруется через сгоревшую часть образца.

Влияние дегазации на скорость горения. При рассмотрении закономерностей дегазации отмечалось, что большое влияние на них оказывает скорость горения. Интересно проанализировать обратную задачу – влияние газовыделения на $U_г$.

На рис. 4.8 приведены зависимости $U_г$ от $\gamma_{обр}/\gamma_{теор}$ при различных режимах истечения газа из образцов[5]. Видно, что режим дегазации не оказывает влияния на $U_г$ состава Та+С. Очевидно, в данном случае перенос тепла из зоны реакции в зону прогрева осуществляется только кондукцией.

Для Ti+C обнаружено, что скорость горения значительно возрастает, когда созданы условия для фильтрации газа только сквозь исходное вещество. Увеличение скорости горения, по-видимому, связано с тем, что газ, находящийся при повышенном давлении в порах продукта горения, способствует растеканию расплавленного титана в направлении распространения фронта горения.

Это приводит к более быстрому прогреву слоя исходного вещества, а следовательно, и к увеличению скорости горения. Оценочные расчеты показывают, что максимальное давление в порах может достигать 10^3 атм. Близкую по порядку величину составляет

[5] Следует отметить, что измеренные $U_г$ в системе Ti+C в условиях, когда истечение газа может происходить в обе стороны относительно фронта горения, выше, чем в [130]. Это связано с различием в условиях проведения экспериментов. В [130] спрессованная смесь Ti+C сжигалась без специальных приспособлений, препятствующих изменению геометрических размеров образца в процессе горения. Как было показано в [80], при такой постановке опыта регистрируемая скорость горения меньше истинной. В настоящей работе отсутствие изменения размеров образца в процессе горения обеспечивалось конструкцией установки (см. рис. 4.1).

лапласовское давление при растекании жидкого титана по частицам сажи. В остальных режимах дегазации увеличение скорости горения не происходит, так как давление газа за фронтом горения существенно ниже (порядка 10 атм) по сравнению с лапласовским.

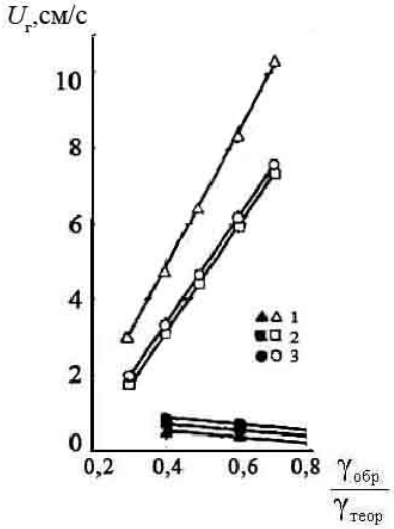


Рис. 4.8 Зависимость скорости горения систем Та+С (темные точки) и TiC (светлые) от исходной плотности образцов при различных режимах дегазации. 1 – через исходное вещество: 2 – через конечный продукт; 3 — как через исходное вещество, так и через конечный продукт

Следует отметить, что горение системы Ti+C в рассмотренных двух предельных режимах протекает стационарно. В том случае, когда выделившийся газ фильтруется через продукт горения, давление за фронтом горения существенно ниже лапласовского, так как характерное время истечения газа из образца практически всегда значительно меньше времени горения. В этом режиме газ не оказывает никакого влияния на скорость растекания жидкой фазы, поэтому режим горения стационарный.

Во втором случае, когда газ фильтруется только сквозь исходное вещество, хотя давление за фронтом горения соизмеримо

с лапласовским и оно оказывает влияние на скорость горения, то по мере приближения фронта горения к открытому торцу перепад давления остается практически постоянным, так как большая часть газа находится в порах конечного продукта при температуре горения. Давлением газа в зоне прогрева можно пренебречь, поскольку температура в этой части образца примерно на порядок меньше, чем в зоне реакции. Таким образом, перепад давления в основном определяется давлением газа за фронтом горения и остается постоянным в течение всего времени горения. Из этого можно сделать вывод, что второй рассматриваемый режим горения также является стационарным.

Таким образом, примесная дегазация, которая всегда имеет место при СВС, является важным фактором для получения качественных твёрдых сплавов методом СВС-комплактирования. Понимание макрокинетики этого процесса крайне необходимо для разработки и усовершенствования технологий СВС-компактирования [131].

5 МАКРОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ

5.1 Характерные времена процесса СВС-компактирования

Для анализа макрокинетики СВС-компактирования целесообразно ввести в рассмотрение характерные времена основных стадий процесса: синтеза, компактирования и остывания. Рассмотрим зависимости этих времен от факторов, определяющих получение качественного, т.е. высокоплотного (а в пределе безпористого) материала. Как будет показано ниже, наиболее важными из них являются два: геометрический размер шихтовой заготовки и состав синтезируемого продукта. Размер заготовки входит в соответствующие формулы в явном виде. Второй фактор оказывает влияние на характерные времена основных стадий через скорость горения реакционной смеси, коэффициент динамической вязкости синтезированного твердого сплава, а также его теплофизические характеристики.

Стадия подготовки пористого образца для высокотемпературной обработки давлением определяется временем синтеза твердого сплава. В данном случае будем рассматривать шихтовые заготовки цилиндрической формы с постоянным диаметром Θ и высотой $H_{заг}$, варьируемыми в пределах $0 < H_{заг}/\Theta < 1$.

Инициирование реакции синтеза твердосплавного материала осуществляют на боковой (цилиндрической) поверхности заготовки. Вследствие локального инициирования реакции СВС любое другое положение поджигающей спирали практически не приводит к существенному (больше, чем в 2 раза) уменьшению времени нагрева. Время синтеза τ_c твердосплавного материала рассчитывалось по формуле

$$\tau_c = \Theta/U_г \qquad (5.1)$$

В расчетах использовались экспериментальные данные по ско-

ростям безгазового горения [74, 132].

Время компактирования твердого сплава. Для описания деформации пористого образца воспользуемся модельными представлениями, развитыми в [133, 134] и макрокинетическим анализом процесса компактирования продукта безгазового СВС, представленным в [144]. В связи с этим будем считать, что усадка однородного пористого материала контролируется процессом вязкого течения. С учетом распределения давления по толщине пористого образца время компактирования ($\tau_к$) от начальной плотности $\gamma_н = 0{,}5$ до конечной $\gamma_к = 0{,}995$ можно представить в виде

$$\tau_к = \frac{3}{4}\frac{\eta}{\bar{P}}\int_{\gamma_H}^{\gamma_k}\frac{\gamma_0{}^3 H_{заг}\gamma}{1-\gamma}, \qquad (5.2)$$

где

$$\bar{P} = \frac{P_{рг}\Theta}{8\vartheta f H_{заг}}[1-\exp(-8\vartheta f H_{заг}/\Theta)], \qquad (5.3)$$

а η – коэффициент динамической вязкости твердого сплава, γ – относительная плотность твердого сплава, ϑ – коэффициент бокового давления, f – коэффициент внешнего трения.

Пластичность твердосплавных материалов значительно повышается при наличии в их составе жидкой фазы. Согласно [135], она выполняет роль смазки, облегчающей взаимное перемещение твердых частиц. При синтезе твердосплавного материала жидкая фаза может образовываться в двух случаях: при плавлении тугоплавких соединений или эвтектик на их основе и при плавлении металлической связки. Долю жидкой фазы можно определить из уравнения теплового баланса, согласно которому выделившееся в ходе СВС тепло (Q) расходуется на нагрев и плавление компонентов твердого сплава:

$$Q = c_1(T_Г - T_0) + \frac{M_ж}{1-M_ж}[L_{пл} + c_2(T_Г - T_0)], \qquad (5.4)$$

где $T_г$ – температура горения, T_0 – начальная температура, c_1, c_2 – средняя теплоемкость твердой фазы и металлической связки, $M_ж$ – доля жидкой фазы, $L_{пл}$ — теплота плавления. В расчетах полагалось, что тугоплавкие соединения не растворяются в металлической связке и не образуют с ней эвтектик.

Уровень динамической вязкости твердосплавного материала определяется содержанием в нем жидкой фазы. В ходе СВС доля последней может изменяться в широком диапазоне. Известные в литературе методики позволяют рассчитать вязкость суспензий с содержанием частиц твердой фазы до 40 об.% [136, 137]. Поэтому в работе использовались экспериментальные зависимости характерных времен прессования твердых сплавов [138, 64] и полученные из этих данных величины динамической вязкости.

Время остывания твердого сплава. Под характерным временем остывания будем понимать время существования жидкой фазы в твердом сплаве. Оно рассчитывалось из решения известной задачи об охлаждении и кристаллизации слоя вещества, помещенного в пористую среду, при граничных условиях четвертого рода — равенстве соответствующих температур и тепловых потоков слева и справа от поверхности контакта. Согласно [139], распределение температуры в остывающем образце определяется выражением

$$\theta = 1 - \frac{1}{1+k}\sum_{k=1}^{\infty}(-k)^{k-1}\left\{erfc\,\frac{(2k-1)\frac{H_{заг}}{2} - x}{2\sqrt{a\tau}} + erfc\,\frac{(2k-1)\frac{H_{заг}}{2} + x}{2\sqrt{a\tau}}\right\} \qquad (5.5)$$

где τ – время, x – пространственная координата, а a – температуропроводность образца.

Время кристаллизации жидкой фазы учитывалось по методике Егера [140] путем добавки к температуре образца величины $M_ж L/c$. Коэффициенты теплопроводности рассчитывались по традиционным методикам [110, 111] с использованием данных [141–143], экстраполированных в область высоких температур. В процессе

компактирования указанные параметры изменяются, так как они зависят от плотности твердосплавного материала.

Существенное различие в тепловых активностях и коэффициентах температуропроводности компактируемого образца из твердого сплава и окружающего его теплоизолятора обусловливают соответствующее температурное поле в образце. Результаты расчета распределения температуры по толщине слоя твердосплавного материала, содержащего TiB_2–20 % масс., TiC–80%, представлены на рис. 5.1. Видно, что образец остывает в безградиентном режиме. В связи с этим при проведении тепловых расчетов использовались средние теплофизические характеристики твердых сплавов, а температура в образце в каждый момент времени считается постоянной, не зависящей от координаты.

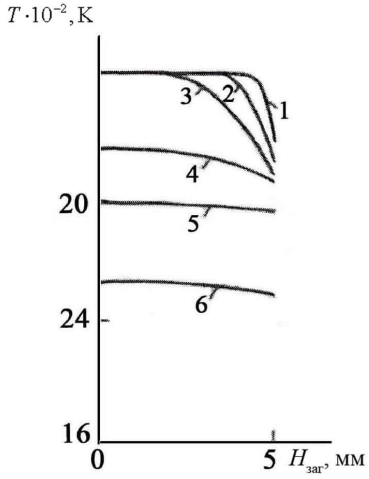


Рис. 5.1 Распределение температуры по толщине образца в различные моменты времени после завершения СВС твердосплавного материала: 1 – 0,001; 2 – 0.01; 3 – 0.1; 4— 1,0; 5 – 7,0; 6 – 10 с. Профили температур 1–6 сливаются в один при $H_{заг}$ = 5 мм

Достоверность выполненных расчетов подтверждается их совпадением с экспериментальными результатами. На рис. 5.2 представлены две температурные кривые остывания образца из твердого сплава TiC–TiB_2 (без стадии прессования). Кривая 1 получена экспериментально в [138], кривая 2 рассчитана из уравнения (5.5). Видно, что они удовлетворительно согласуются между собой. Небольшое расхождение кривых в начальный момент остывания, связано с учетом по методике Егера [140] частичного плавления продуктов синтеза.

5.2 Влияние размера шихтовой заготовки

Рассмотрим предельный случай, когда время синтеза твердосплавного материала значительно меньше времен компактирования и остывания. На рис. 5.3 представлены зависимости характерных времен прессования и остывания от толщины шихтовой заготовки при различных величинах динамической вязкости синтезированного твердого сплава TiC—TiB_2. Видно, что при высокой вязкости материала ($\eta_1 = 10^{10}$ Пз) пересечение кривых отсутствует.

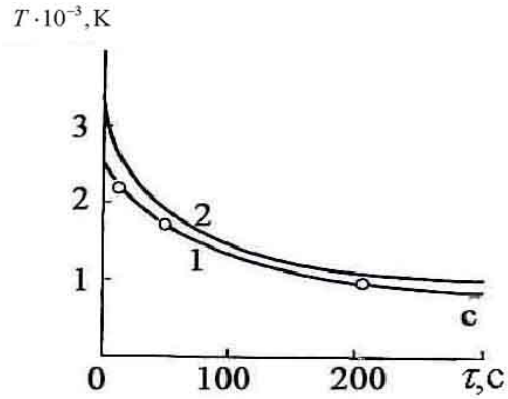


Рис. 5.2 Динамика остывания слоя синтезированного твердосплавного материала, содержащего TiB_2 – 20% и TiC – 80%, помещенного в кварцевый песок; толщина слоя 15 мм

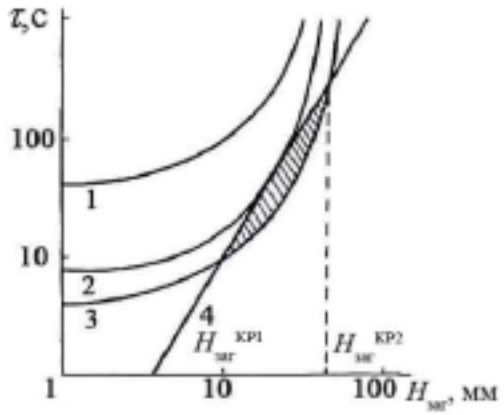


Рис. 5.3 Расчетные зависимости характерных времен компактирования (1–3) и остывания (4) от толщины шихтовой заготовки при различных величинах коэффициента динамической вязкости синтезированного твердого сплава TiC–TiB$_2$: 1–10^{10}; 2–10^9; 3–10^8 Пз; заштрихована параметрическая область, внутри которой можно получить беспористый твердый сплав

Это означает, что при любом геометрическом размере заготовки время остывания меньше времени компактирования.

Уменьшение вязкости синтезированного материала ($\eta_2 = 10^9$ Пз) приводит к тому, что кривые прессования и остывания касаются в одной точке. В этом случае существует только один геометрический размер заготовки, при котором можно получить беспористый твердый сплав. Дальнейшее понижение вязкости продуктов синтеза ($\eta_3 = 10^8$ Пз) приводит к появлению целой области таких геометрических размеров (на рис. 5.3 она заштрихована).

Компактный твердосплавный материал можно получить при выполнении следующего очевидного условия:

$$\tau_с \le \tau_к \le \tau_0, \qquad (5.6)$$

где $\tau_с$ – время синтеза, $\tau_к$ – время компактирования, τ_0 – время остывания.

Размер шихтовой заготовки, при котором выполняется условие

$$\tau_к = \tau_0 \qquad (5.7)$$

будем называть критическим ($H_{заг}^{кр}$).

При компактировании давлением 10^8 Па твердосплавного материала с $\eta = 10^8$ Пз расчетные значения $H_{заг}^{кр}$ составляют соответственно 10 и 50 мм.

Увеличение времени синтеза твердого сплава приводит к уменьшению области геометрических размеров шихтовой заготовки, внутри которой можно получить беспористый твердый сплав (см. рис. 5.4). Необходимо отметить, что в этом случае первый критический размер заготовки определяется соотношением характерных времен синтеза и остывания образца, второй – компактирования и остывания. Дальнейшее уменьшение скорости горения приводит к нарушению условия (5.6).

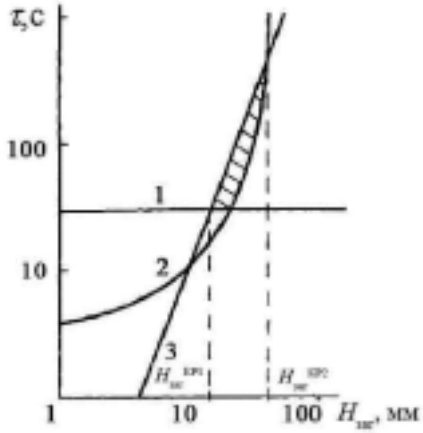


Рис. 5.4 Расчетные зависимости характерных времен синтеза (1) компактирования (2) и остывания (3) твердого сплава, содержащего TiC – 80%, TiB$_2$ – 20%, от толщины шихтовой заготовки

Сопоставим расчетные значения $H_{заг}^{кр}$ с экспериментальными

результатами, полученными в работе [138]. На рис. 5.5 представлена зависимость относительной плотности твердого сплава, содержащего TiC – 80% и TiB_2 – 20% ($\eta = 3{,}5 \cdot 10^8$ пз), от толщины исходной заготовки. Видно, что получение компактного твердого сплава с остаточной пористостью <1% достигается при использовании заготовки толщиной $15 \leq H_{заг} \leq 45$мм. С уменьшением толщины заготовки меньше 15 мм или увеличением больше 45 мм пористость твердосплавного материала возрастает.

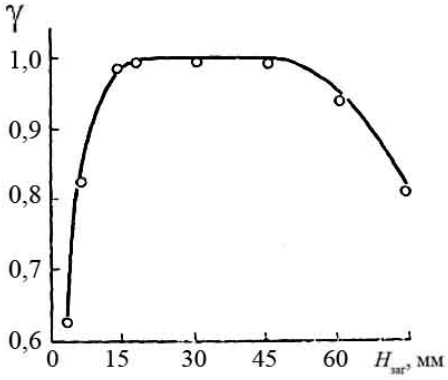


Рис. 5.5 Экспериментальная зависимость относительной плотности твердого сплава от толщины шихтовой заготовки

Полученные расчетные и экспериментальные данные находятся в хорошем качественном и количественном согласии.

5.3 СВС-компактирование твердого сплава из тугоплавких соединений

СВС-комиактирование твердого сплава, состоящего только из тугоплавких соединений, рассмотрим на примере системы TiC–TiB_2. На рис. 5.6 представлены зависимости характерных времен: синтеза, компактирования и остывания от состава целевого продукта, образующегося при горении системы Ti–C–B. Видно, что при любом соотношении компонентов реакционной смеси время синтеза твердосплавного материала много меньше времени компактирования и остывания. Однако условие (5.6) выполняется при синтезе твердого сплава, в котором TiB_2 содержится от 20 до 80%. Это обусловлено тем, что при температуре синтеза он наиболее пластичен (см. рис. 5.7, кривая *1*).

Полученный результат можно объяснить, используя данные об образовании жидкой фазы в ходе СВС твердого сплава TiC–TiB_2, На рис. 5.7 представлена зависимость доли жидкой фазы от состава целевого продукта. Кривая 2 получена из уравнения (5.4), кривая 3 – по экспериментальным данным [138]. Видно, что при горении бинарных систем Ti–C или Ti–B с образованием только одного тугоплавкого соединения TiC или TiB_2 плавление конечных продуктов не происходит. Коэффициент динамической вязкости в этом случае составляет в среднем 10^{11} Пз, что по порядку величины совпадает с вязкостью карбида титана, приведенной в [133]. Низкая пластичность синтезированного материала не позволяет спрессовать его до беспористого состояния.

При горении трехкомпонентной реакционной смеси образуется конечный продукт в виде композиции из зерен TiC, TiB_2 и жидкой фазы эвтектического состава.

Максимальное количество жидкой фазы 40 об. % достигается при содержании в твердом сплаве 20–80% TiB_2. Поэтому указанные твердые сплавы обладают минимальной вязкостью 10^6–10^7 Пз.

По аналогии будем называть критической долю жидкой фазы, при которой выполняется условие (5.7). При СВС-компактировании твердого сплава TiC–TiB_2 существуют два критических условия, которые наблюдаются при содержании в твердом сплаве TiB_2 20 и 80%.

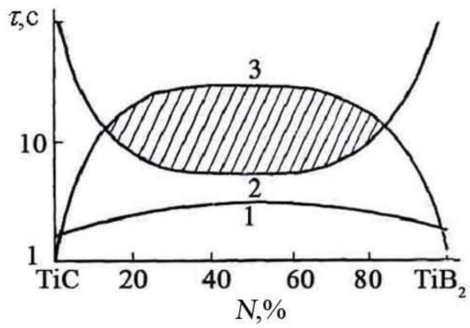


Рис. 5.6 Расчетные зависимости характерных времен синтеза (1), компактирования (2) и остывания (3) от состава твердого сплава TiC–TiB$_2$

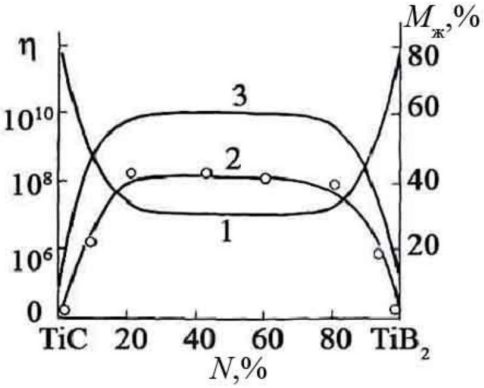


Рис. 5.7 Зависимости коэффициента динамической вязкости (1) и доли жидкой фазы (2 – эксперимент, 3 – расчет) от состава твердого сплава TiC–TiB$_2$

Сопоставим результаты расчетов с экспериментальными значениями плотностей твердых сплавов. На рис. 5.8 представлена зависимость относительной плотности от состава твердого сплава TiC–TiB$_2$. Видно, что пористость материала, образованного исключительно из TiC или TiB$_2$, составляет 15–20%. Компактный твердый сплав с остаточной пористостью менее 1,0% получается при синтезе двухфазного конечного продукта с содержанием TiB$_2$ в интервале 20–60%. Как было показано выше, в этом случае образуется

необходимое количество жидкой фазы (см. рис. 5.6), позволяющее осуществить компактирование синтезированного твердого сплава за время ее существования.

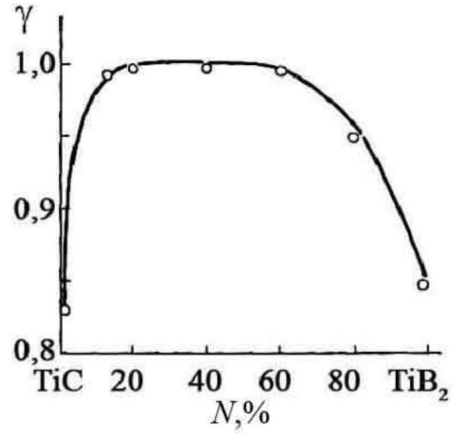


Рис.5.8 Экспериментальная зависимость относительной плотности от состава твердого сплава TiC–TiB$_2$

5.4 СВС-компактирование твердого сплава из тугоплавкого соединения и металлической связки

СВС-компактирование твердого сплава, содержащего металлическую связку, рассмотрим на примере системы TiB–Ti. На рис. 5.9 представлены зависимости характерных времен синтеза, компактирования и остывания от содержания металлической связки. Видно, что, как и в рассмотренном выше твердом сплаве TiC–TiB$_2$,

независимо от концентрации металлической связки время синтеза твердого сплава много меньше времен компактирования и остывания. Условие (5.6) выполняется только при определенном соотношении компонентов, что связано с образованием необходимого количества жидкой фазы (см. рис. 5.9).

Если соотношение титана и бора в исходной смеси таково, что

в СВС-продукте жидкая фаза отсутствует, то конечный продукт обладает высокой динамической вязкостью (10^{10} Пз).

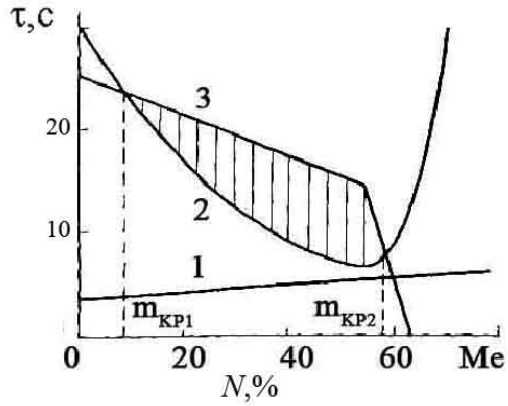


Рис. 5.9 Расчетные зависимости характерных времен синтеза (1), компактирования (2) и остывания (3) твердого сплава TiB–Ti от содержания металлической связки

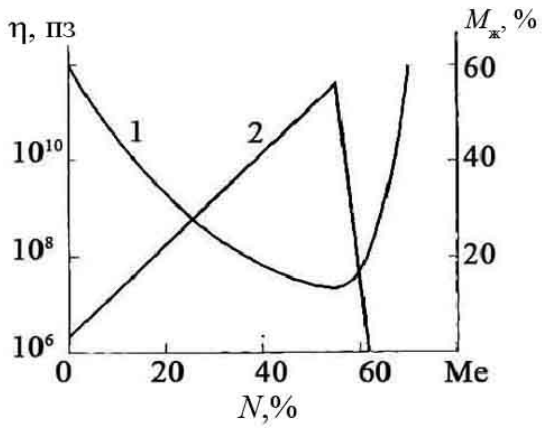


Рис. 5.10 Расчетные зависимости коэффициента динамической вязкости (1) и доли жидкой фазы (2) от содержания металлической связки в твердом сплаве TiB–Ti

Компактирование пористого образца в этих условиях затруднено и получить беспористый твердый сплав не удается (рис. 5.10).

Образование 5–10 об. % расплава в СВС-продукте TiB–Ti[6] приводит к значительному снижению вязкости. С увеличением содержания металлической связки до 50–60% вязкость материала уменьшается до 10^6–10^7 пз. В результате увеличивается скорость деформации пористого образца, и при выполнении условия (5.6) можно получить практически беспористый материал.

Аналогия СВС-компактирования твердого сплава TiB–Ti и TiC–TiB_2 заключается в том, что также существуют два критических условия в зависимости от состава твердого сплава, отличающихся в данном случае содержанием металла связки. Для твердого сплава TiB–Ti первое критическое значение доли титановой связки составляет 5–10%, второе –50% (см. рис. 5.9).

Возникает необычная ситуация: в синтезированном материале содержится максимальное количество расплавленной связки, а беспористый твердый сплав получить не удается. Причина заключается в том, что увеличение содержания металлической связки в исходной шихте приводит, с одной стороны, к росту доли жидкой фазы в конечном продукте, а с другой – к уменьшению времени ее существования вследствие снижения температуры горения. При увеличении концентрации связки выше критической происходит нарушение условия (5.6).

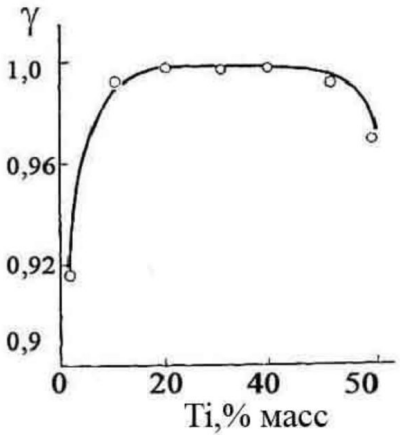
Сопоставим полученные результаты с экспериментальными данными работы [64]. Видно, что критические значения доли жидкой фазы при СВС-компактировании твердого сплава TiB–Ti соответственно равны 10 и 45 об. %. Полученные результаты находятся в качественном и количественном соответствии с экспериментальными данными (см. рис. 5.11).

Представляется интересным сопоставить особенности СВС-компактирования керамического и металлокерамического твердых сплавов. Очевидно, что общим моментом в обоих случаях является определяющая роль наличия жидкой фазы в компактируемом материале.

6 В расчетах полагалось, что тугоплавкие соединеня не растворяются в металической связке и не образуют с ней эвтектик.

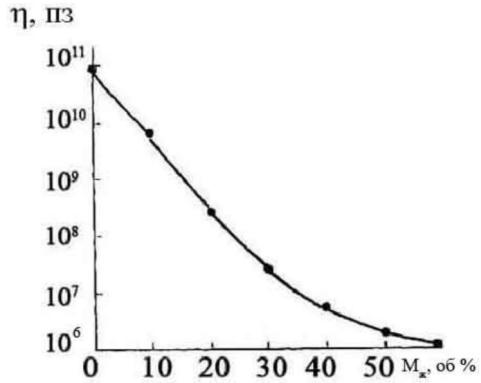
На рис. 5.12 представлена обобщенная зависимость вязкости высоко-наполненной суспензии[7] от содержания жидкой фазы. Видно, что в достаточно широком интервале изменения параметров увеличение содержания жидкой фазы на 10 об. % соответствует снижению вязкости суспензии примерно на порядок.

Рассмотрим зависимости характерных времен компактирования и остывания при получении керамического и металлокерамического твердых сплавов. В первом случае жидкая фаза образуется в результате плавления эвтектики, состоящей из тугоплавких соединений. Особенностью СВС-компактирования керамического твердого сплава является отсутствие инертных в тепловом отношении компонентов сплава, а температура разогрева заготовки в ходе СВС ограничена температурой плавления эвтектики. Естественно, время остывания керамического твердого сплава увеличивается с ростом доли жидкой фазы. В результате кривые $\eta = \eta(M_ж)$, соответствующие прессованию и остыванию, пересекаются только в одной точке (см. рис. 5.13).



5.11 Экспериментальная зависимость относительной плотности твердого сплава TiB – Ti от содержания металлической связки – Ti

[7] Зависимость $\eta = \eta(M_ж)$ получена с использованием экспериментальных [64, 133, 138] значений в предположении, что частицы твердой фазы имеют сферическую форму и смачиваются жидкой фазой.



5.12 Обобщенная зависимость вязкости высоконаполненной суспензии в зависимости от содержания жидкой фазы

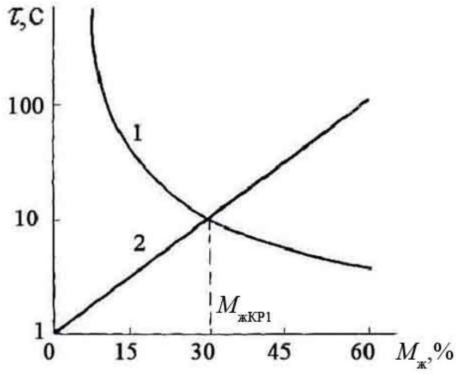


Рис. 5.13 Зависимости характерных времен компактирования (1) и остывания (2) при получении керамического твердого сплава от содержания жидкой фазы

Таким образом, при вариации состава керамического твердого сплава при СВС-компактировании наблюдается только одно критическое значение доли жидкой фазы.

Принципиально другая ситуация реализуется при получении металлокерамического твердого сплава. Жидкая фаза при СВС

твердого сплава этого типа образуется в результате плавления металлической связки, являющейся инертным разбавителем. Температура горения в этом случае, как правило, значительно превышает температуру плавления металлической связки. В связи с этим для большинства практически интересных систем время остывания уменьшается с увеличением содержания расплавленной связки. Поэтому кривые прессования и остывания пересекаются в двух точках (см. рис. 5.14). Таким образом, основное различие режимов СВС-компактирования керамического и металлокерамического твердых сплавов заключается в том, что в первом случае наблюдается только одно критическое значение доли жидкой фазы, а во втором – два .

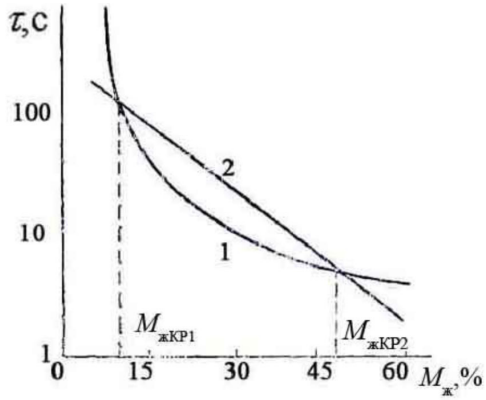


Рис. 5.14 Зависимости характерных времен компактирования (1) и остывания (2) при получении металлокерамического твердого сплава от содержания жидкой фазы

6 ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ БАНДАЖОМ

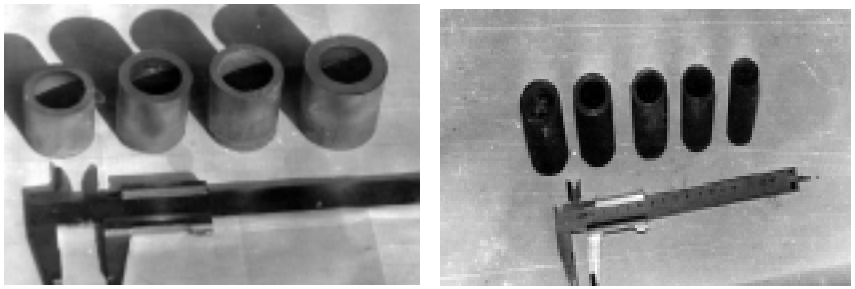
6.1 Процесс бандажирования

Общеизвестно, что под действием радиальных сил твердосплавные инструменты (волоки, фильеры, дорны и т.д.) разрушаются при отсутствии внешней достаточно прочной опоры. Обычно опорой служит металлическая обойма, в которой прочно крепится твердосплавный инструмент. Инструмент в обойму помещается по технологии горячей посадки, что требует предварительной прецизионной обработки поверхности заготовок сажаемых пар и связано с трудоемкими операциями.

Применение СВС в комбинации с прессованием открывает широкие возможности для получения твердосплавных изделий с металлическим бандажом. Возможность применения процесса СВС-компактирования в технологии получения твердосплавных материалов и композиций с другими материалами обусловлена характерными особенностями СВС и, в частности, практически безынерционным нагревом образца до высоких температур за счет тепла химической реакции. Выделившееся в ходе реакции синтеза тепло частично расходуется на нагрев материала бандажа, который находится в контакте с продуктами синтеза. Последующим приложением давления создаются благоприятные условия для обеспечения высокой прочности сцепления между твердосплавным материалом и контактирующим материалом бандажа.

По технологической сущности процесс получения твердого сплава совместно с металлическим бандажом методом СВС-компактирования сильно отличается от классического метода изготовления твердосплавного инструмента методом горячей посадки изделия из твердого сплава в обойму [116]. Это отличие сказывается на надежности и работоспособности инструмента, а также на его себестоимости.

Для успешного бандажирования твердосплавных материалов методом СВС-компактирования следует решить некоторые инженерные задачи. В частности, исходя из термодинамических соображений, необходимо выбрать состав реакционной смеси для твердого сплава и материал металлического бандажа, определить соотношение их масс, рассчитать поперечные размеры для каждого элемента бандажа так, чтобы он вполне надежно сопротивлялся воздействию внешних сил при эксплуатации инструмента и т. д. [145]. Ниже все эти аспекты рассмотрены на примере твердых сплавов системы Ti–B при их бандажировании титаном и сталью марки Ст45 [146-147]. В экспериментах в качестве исходного металлического бандажа применялся как монолитный беспористый, так и пористый металлический бандаж. Беспористый бандаж изготавливался из титанового прутка марки ВТ1-0 диаметром 55 мм и стали марки Ст45. Высота бандажа составляла 65 мм, внутренний диаметр и толщина стенки менялись в пределах 10–50 и 1–6 мм, соответственно. Пористый бандаж изготавливался методом холодного прессования порошков титана и стали вышеуказанных марок в специальной пресс-форме. Высота бандажа составляла 40 мм, внутренний диаметр и толщина стенки менялись так же как в случае использования беспористого бандажа. Относительная плотность составляла 0,70. На рис. 6.1 представлены фотографии бандажей с внутренним диаметром 20 мм.



а *б*

Рис. 6.1 Пористые (а) и беспористые (б) металлические бандажи с внутренним диаметром 20 мм

Предварительное прессование реакционной смеси при использовании монолитного беспористого металлического бандажа производилось на гидравлическом прессе непосредственно внутри бандажа. Относительная плотность реакционной смеси после предварительного прессования составляла 0,75, а высота – 40 мм. Масса реакционной смеси, в зависимости от внутреннего диаметра бандажа, определялась в соответствии с графиком, приведенным на рис. 6.2. Металлический бандаж с реакционной смесью вставлялся в трубу, при этом пространство между трубой и металлическим бандажом заполнялось кварцевым песком. Инициирование реакции синтеза производилось разогретой электрическим током вольфрамовой спиралью, касающейся нижней торцевой поверхности таблетки из реакционной смеси (рис. 6.3). На блоке автоматического управления устанавливались параметры процесса СВС-прессования (время инициирования, время задержки прессования, время прессования, давление прессования). После инициирования реакции синтеза в течение нескольких секунд развивается высокая температура, и образуются продукты синтеза, которые подвергаются обработке давлением до компактного состояния.

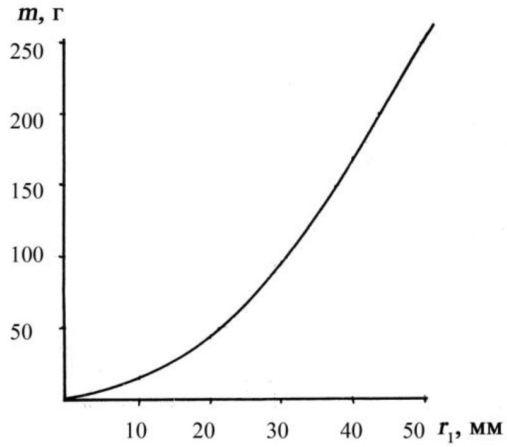


Рис.6.2 Расчет массы шихты (m) по внутреннему диаметру бандажа (r_1) при относительной плотности 0,75 и высоте бандажа 40 мм

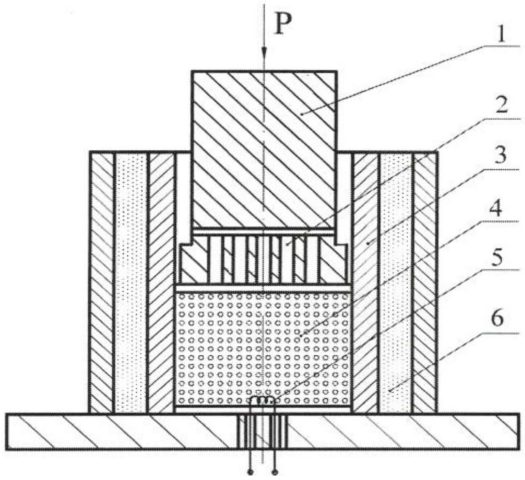


Рис. 6.3 Реакционная пресс-форма для получения твердосплавных изделий с металлическим бандажом методом СВС-компактирования: 1 – пуансон, 2 – газоотводные каналы, 3 – беспористый бандаж, 4 – реакционная смесь, 5 – инициирующая спираль, 6 – кварцевый песок

В случае пористого бандажа реакционную смесь прессовали отдельно в виде цилиндра высотой, равной высоте бандажа, и диаметром на 0,1–0,3 мм меньше, чем внутренний диаметр бандажа. Спрессованный из реакционной смеси цилиндр вставлялся в бандаж и устанавливался в реакционную пресс-форму (рис. 6.4). Дальнейшие операции осуществлялись аналогично описанным выше. Разница заключалась в том, что после завершения синтеза прессование проводилось по всей площади собранной заготовки (рис. 6.4). С целью снятия внутренних напряжений полученные заготовки отжигали в электропечи при 800°С в течение 3 часов.

Одной из важных характеристик полученных изделий является прочность сцепления твердого сплава с металлическим бандажом, для определения которой из полученных изделий вырезались цилиндрические образцы высотой 8 мм. Испытания проводились на гидравлическом прессе. Прочность сцепления определялась способом выдавливания твердого сплава из металлического бандажа. За критерий прочности сцепления принималось отношение усилия

пресса к контактной площади твердого сплава с металлическим бандажом. Для определения горячей прочности сцепления образцы нагревались до 800°С в печи, которая размещалась непосредственно на прессе (рис.6.5).

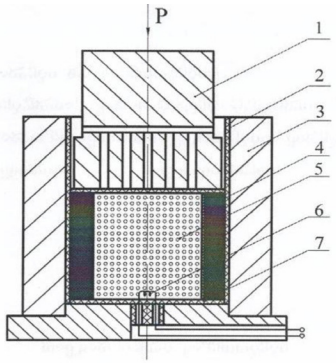


Рис. 6.4 Реакционная пресс-форма для получения твердосплавных изделий с металлическим бандажом методом СВС-компактирования: 1 – пуансон, 2 – теплоизоляция, 3 – корпус, 4 – бандаж из металлических порошков, 5 – реакционная смесь, 6 – инициирующая спираль, 7 – теплоизоляция

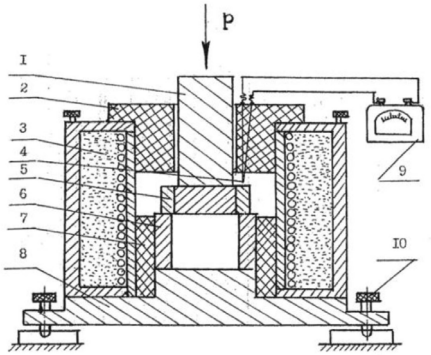


Рис. 6.5 Узел установки для испытания горячей прочности сцепления твердого сплава с металлическим бандажом: 1 – пуансон, 2 – графитовая втулка, 3 – печь, 4 – термопара, 5 – испытуемый образец, 6 – упор образца, 7 – графитовая втулка, 8 – упор установки, 9 – гальванометр, 10 – установочные винты

6.2 Термодинамические оценки и экспериментальные данные температуры горения системы Ti–B

Нагрев металлического бандажа происходит за счет тепловыделения реакции синтеза, поэтому большое значение имеет оценка количества теплоты, выделившейся в ходе синтеза. Соотношение исходных компонентов определяет равновесный состав продукта сгорания, температуру горения смеси ($T_г$) и теплоту реакции ($Q_р$). В результате исследования сплавов системы Ti–B [73] показано, что при постоянном давлении, в предположении идеальности смеси, адиабатичности процесса и равновесности химических и фазовых превращений с увеличением содержания бора от 0 до 32 % масс. количество выделившегося в процессе синтеза тепла ($Q_р$) возрастает (таблица 6.1). При этом с увеличением количества бора в исходной смеси в конечном продукте горения возрастает количество синтезируемой фазы и уменьшается доля металла-связки, который не участвует в синтезе.

Таблица 6.1 Содержание бора в исходной смеси Ti–B, продукты синтеза и теплота реакции

Содержание бора в исходной шихте, % масс.	8	10	12	14	16	18
Содержание TiB в продукте, % масс.	43	54	65	76	87	100
Содержание Ti в продукте, % масс.	57	46	35	24	13	0
Теплота реакции $Q_р$, кал/г	278	349	421	492	563	647

Температуры горения реакционной смеси Ti + B с различным содержанием бора – от 8 до 40% масс. были определены экспериментально. Из приготовленной реакционной смеси с относительной плотностью 0,75 прессовались таблетки диаметром и высотой 25 мм. Наконечник термопары ВР находился в центре таблетки. Температура горения фиксировалась на потенциометре КСП-4. Инициирование реакции синтеза и охлаждение полученных при этом продуктов синтеза происходило в кварцевом песке.

Расчетные и экспериментальные значения температуры горения смеси Ti + B с различным содержанием бора представлены на рис. 6.6. Как видно из данных рисунка, с увеличением содержания бора в исходной смеси от 0 до 32% масс. температура горения увеличивается, растет и теплота реакции. Максимальная расчетная температура горения 3193К (кривая 1) соответствует содержанию бора 32% масс. в исходной смеси и максимальному содержанию фазы TiB_2 в продукте синтеза. Дальнейшее увеличение содержания бора в исходной смеси приводит к понижению температуры горения смеси в связи с тем, что в продукте синтеза остается непрореагировавший бор. Из сопоставления данных термодинамического анализа и результатов эксперимента видно, что расчетная температура горения выше экспериментальной. Это можно объяснить неизотермичностью реального процесса СВС.

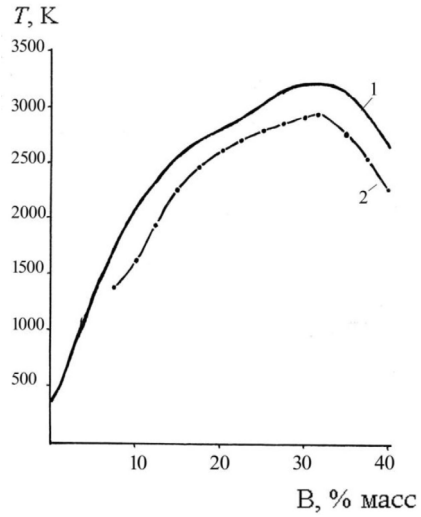


Рис. 6.6 Зависимость расчётной (1) и экспериментальной (2) температур горения от содержания бора в исходной смеси

6.3 Расчет соотношения масс реакционной смеси и металлического бандажа

Анализ термодинамических характеристик реакции синтеза позволяет создать эффективные условия для получения твердых сплавов с металлическим бандажом методом СВС-компактирования. В первую очередь, учитывая термодинамические параметры реакции синтеза, необходимо определить массу реакционной смеси, которая обеспечит получение качественного твердосплавного изделия с металлическим бандажом.

Обычно выделившееся тепло реакции расходуется на нагрев тугоплавкого соединения и окружающей среды. Если синтез осуществляется в металлическом бандаже (рис.6.3), то уравнения теплового баланса можно записать в виде:

$$Q_р = Q_1 + Q_2, \qquad (6.1)$$

где: $Q_р$ – тепловой эффект реакции синтеза тугоплавкого соединения, Q_1 – тепло, расходуемое на нагрев тугоплавкого соединения, Q_2 – тепло, расходуемое на нагрев металлического бандажа.

При строгой постановке вопроса, очевидно, следует учесть и потери тепла в окружающую среду через кварцевый песок и теплоизолирующие детали пресс-формы. Однако при приближенных оценках этими тепловыми потерями можно пренебречь, тем более, что используемые для теплоизоляции материалы характеризуются низкими коэффициентами теплопередачи, а сам процесс заканчивается быстро. Следовательно, если считать, что выделившееся при синтезе тепло нагревает продукт синтеза и металлический бандаж от начальной температуры T_0 до некоторой температуры T, тогда уравнение теплового баланса (6.1) с учетом средних теплоемкостей тугоплавкого соединения (C_1) и материала металлического бандажа (C_2), примет вид:

$$m_1 Q_р = C_1 m_1 (T - T_0) + C_2 m_2 (T - T_0), \qquad (6.2)$$

где m_1 и m_2 – масса реакционной смеси и металлического бандажа соответственно. При расчете соотношений этих масс можно рассмотреть два предельных случая:

1. Если в процессе реакции синтеза количество выделившегося тепла приводит к расплавлению металлического бандажа, то продукт синтеза будет пропитываться расплавленным металлом бандажа, что изменит состав продуктов синтеза и исключит получение полноценного твердосплавного изделия;

2. Если выделившееся в ходе синтеза тепло нагревает тугоплавкое соединение и бандаж до температуры ~ 0,4 $T_{пл}$, ниже которой металлический материал теряет способность к горячему пластичному деформированию, то тогда, после обработки давлением, твердосплавный материал получится пористым, что снижает его физико-механические свойства. Кроме того, из-за интенсивного охлаждения продукта синтеза на поверхности соприкосновения реакционной смеси с металлическим бандажом образуется слой непрореагировавшей смеси, который вызывает резкое падение прочности сцепления твердого сплава с металлическим бандажом.

Исходя из этих предпосылок, компромиссное решение можно получить, если контролировать температуру бандажа в пределах $T_{пл} > T > 0{,}4T_{пл}$. Величина $m_1 Q_р$ может быть оценена при использовании неравенств

$$m_1 Q_р \le C_1 m_1 (T_{пл} - T_0) + C_2 m_2 (T_{пл} - T_0) \qquad (6.3)$$

$$m_1 Q_р \ge C_1 m_1 (0{,}4T_{пл} - T_0) + C_2 m_2 (0{,}4T_{пл} - T_0) \qquad (6.4)$$

Неравенство (6.3) определяет соотношение масс реакционной смеси и металлического бандажа, при котором возможно сохранение бандажа:

$$\frac{m_1}{m_2} \le \frac{C_2 (T_{пл} - T_0)}{Q_р - C_1 (T_{пл} - T_0)}, \qquad (6.5)$$

а неравенство (6.4) – соотношения масс реакционной смеси и металлического бандажа, при котором обеспечивается условие ком-

пактирования продукта синтеза до минимальной пористости и соединения твердого сплава с металлическим бандажом с высокой прочностью сцепления:

$$\frac{m_1}{m_2} \geq \frac{C_2(0{,}4T_{\text{пл}} - T_0)}{Q_{\text{р}} - C_1(0{,}4T_{\text{пл}} - T_0)} \quad . \tag{6.6}$$

Таким образом, условие соотношения масс для получения качественного изделия принимает вид:

$$\frac{C_2(0{,}4T_{\text{пл}} - T_0)}{Q_{\text{р}} - C_1(0{,}4T_{\text{пл}} - T_0)} \leq \frac{m_1}{m_2} \leq \frac{C_2(T_{\text{пл}} - T_0)}{Q_{\text{р}} - C_1(T_{\text{пл}} - T_0)}. \tag{6.7}$$

Зная среднюю изобарную теплоемкость TiB_2 ($C_{\text{р}}$ = 0,19 кал/гК) [37], титана ($C_{\text{р}}$= 0,146 кал/гК), стали ($C_{\text{р}}$= 0,100 кал/гК) и учитывая значение $Q_{\text{р}}$ из таблицы 6.1 можно оценить пределы массовых соотношений реакционной смеси (m_1) и металлического бандажа (m_2). Например, для титанового бандажа при концентрации бора в исходной шихте 32 % масс. эти оценки дают:

$$0{,}125 \leq \frac{m_1}{m_2} \leq 0{,}71.$$

Очевидно, что подобный расчет не может претендовать на высокую точность, однако является весьма полезным для ориентации при практической деятельности.

6.4 Расчет геометрических размеров элементов системы «твердый сплав–металлический бандаж»

Определив соотношение масс реакционной смеси и металлического бандажа (6.7), при котором получается качественное изделие, следует рассчитать конкретные размеры отдельных элементов системы.

Выражения для масс реакционной смеси цилиндрической формы (m_1) и бандажа (m_2) имеют вид:

$$m_1 = \pi r_1^2 H_1 \gamma_1;\ m_2 = \pi\left(r_2^2 - r_1^2\right) H_2 \gamma_2,$$

где r_1 и H_1 – соответственно, радиус и высота цилиндрической заготовки реакционной смеси, r_2– наружный радиус бандажа, γ_1 – плотность реакционной смеси, γ_2 – плотность бандажа, H_2 – высота бандажа.

Следовательно, для соотношения масс реакционной смеси и бандажа имеем:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\pi r_1^2 H_1 \gamma_1}{\pi\left(r_2^2 - r_1^2\right) H_2 \gamma_2}. \tag{6.8}$$

В случае, когда высота элементов одинакова соотношение радиуса бандажа и реакционной смеси принимает вид:

$$\frac{r_2}{r_1} = \sqrt{1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\frac{m_2}{m_1}} \tag{6.9}$$

По формуле (6.9) можно рассчитывать предельные значения наружного радиуса металлического бандажа (r_2) при заданном конкретном значении радиуса заготовки из реакционной смеси (r_1). Для иллюстрации на рис. 6.7 приведена зависимость радиуса титанового бандажа от радиуса реакционной смеси. Как видно, с увеличением радиуса реакционной смеси увеличивается предел наружного диаметра бандажа (заштрихованная область). Построение подобных зависимостей для других пар твердый сплав–бандаж (например TiB_2–Ст45) весьма удобно и облегчает оценку размеров бандажа.

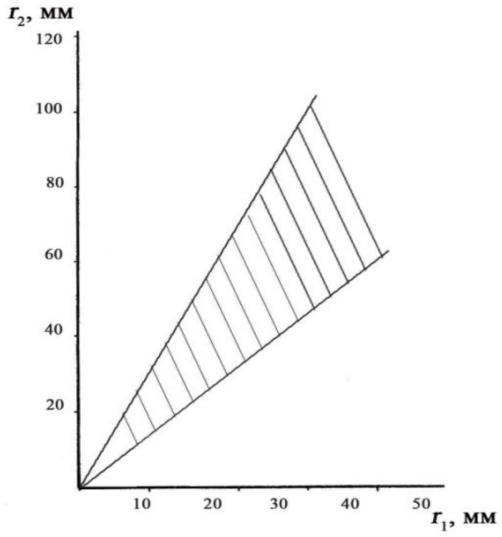


Рис.6.7 Зависимость наружного радиуса титанового бандажа от радиуса твердого сплава

6.5 Расчет напряжений, возникающих в системе «твердый сплав–металлический бандаж»

При конструировании металлического бандажа необходимо учесть размеры и количество материала, обеспечивающего прочность конструкции при эксплуатации. Элементы системы должны рассчитываться так, чтобы наибольшие напряжения, возникающие в узлах при его работе, были меньше тех, при которых материал разрушается. Таким образом, при получении твердого сплава с металлическим бандажом методом СВС-компактирования необходимо рассчитать напряжения, возникающие в отдельных частях системы в момент нагрева и охлаждения. При этом можно пользоваться методами, применяемыми для расчета прочности соответствующих инструментов с учетом специфики термического режима СВС-компактирования, который (как было указано выше) отличается от те-

плового режима традиционной технологии горячей посадки.

При горячей посадке цилиндрических деталей прочность соединения достигается за счет натяга (ε), т.е. некоторой разности внутреннего диаметра охватывающей и наружного диаметра охватываемой деталей. В результате, после запрессовки на поверхности прилегания сопрягаемых деталей возникает контактное давление, обеспечивающее появление сил трения препятствующих взаимному их перемещению. Если сопрягаемые путем прессовой посадки детали имеют одинаковую длину, то контактное давление равномерно распределяется по поверхности касания. Поскольку после соединения деталей внутренний диаметр охватывающей и наружный диаметр охватываемой деталей становятся одинаковыми, то, очевидно, что сумма абсолютных значений радиальных перемещений обеих деталей, вызванных контактным давлением, равна разности радиусов посадочных поверхностей до запрессовки (т.е. половине натяга ε).

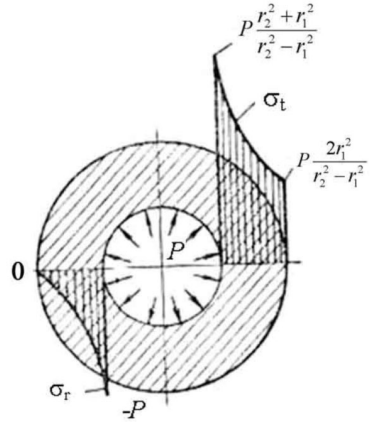


Рис.6.8 Эпюра распределения напряжений по толщине металлического бандажа

В процессе СВС-компактирования на стенки металлического бандажа со стороны нагретого твердого сплава действует давление *P*, которое создает напряжение в элементах бандажа. При охлаждении системы металлический бандаж сжимается и стягивает синте-

зированную вставку из твердого сплава.

Рассмотрим задачу толстостенного полого цилиндра нагруженного внутренним давлением P (рис. 6.8). Если давление P равномерно распределяется по длине бандажа, то, в произвольной точке сечения, на расстоянии r от оси цилиндра, главные нормальные напряжения(тангенциальное, σ_t и радиальное σ_r определяются согласно формулам Ляме [148] как

$$\sigma_t = P\frac{r_1^2}{r_2^2 - r_1^2}\left(1 + \frac{r_2^2}{r^2}\right), \quad \sigma_r = P\frac{r_1^2}{r_2^2 - r_1^2}\left(1 - \frac{r_2^2}{r^2}\right), \qquad (6.10)$$

где: r_2 и r_1 – соответственно, наружный и внутренний радиусы бандажа.

При граничных условиях $r = r_1$ значения тангенциальных и радиальных напряжении принимают вид

$$\sigma_t = p\frac{r_2^2 + r_1^2}{r^2 - r_1^2} \quad \text{и} \quad \sigma_r = p\frac{r_1^2 - r_2^2}{r_2^2 - r_1^2},$$

При $r = r_2$ наружная стенка нагружена только тангенциальными напряжениями $\sigma_t = p\frac{2r_1^2}{r_2^2 - r_1^2}$, а $\sigma_r = 0$. Отсюда следует, что тангенциальными напряжениями в наибольшей степени нагружена внутренняя поверхность бандажа.

Контактное давление на поверхности прилегания твердого сплава и бандажа равно

$$P = \frac{\varepsilon}{2r\left[\frac{C_1}{E_1} + \frac{C_2}{E_2}\right]}, \qquad (6.11)$$

где ε – натяг, E_1 и E_2 – модули Юнга твердого сплава и бандажа соответственно, а C_1 и C_2 определяются соотношениями:

$$C_1 = \frac{1 + (r_1/r_2)^2}{1 - (r_1/r_2)^2} - M_1; \qquad C_2 = \frac{1 + (r_1/r_2)^2}{1 - (r_1/r_2)^2} - M_2.$$

где M_1 и M_2 – коэффициенты Пуассона твердого сплава и бандажа.

Натяг (ε), или разница в геометрических размерах внутреннего диаметра металлического бандажа и наружного диаметра твердого сплава в рассмотренной технологии можно оценить, учитывая тот факт, что в начальный момент при высокой температуре $T_к$ существует тепловое равновесие между обоими элементами системы, находящимися в пластичном состоянии. Разницу между их размерами при конечной температуре T_0 можно рассчитать по формуле:

$$\varepsilon = (\alpha_2 - \alpha_1)(T_к - T_0)r, \qquad (6.12)$$

где α_2 – коэффициент термического расширения материала бандажа, α_1 – коэффициент термического расширения твердого сплава, r – номинальный диаметр.

Исходные данные для расчета натяга приведены в таблице 6.2

Таблица 6.2 Исходные данные для расчета натяга

Материал	α, 10^{-6} см/град	E, кг/мм^2	M
ВК6	4,5	64000	0,24
СТИМ 4	9,6	46000	0,24
Ст45	14,5	20400	0,29
Титан	10,8	10800	0,30

По данным таблицы 6.2 можно рассчитать предельные значения натяга. Результаты расчетов по определению контактного давления и напряжения в системе «твердый сплав–металлический бандаж» приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 Предельные значения натяга

Материал	Контактное давление, МПа		Напряжение, МПа	
	Верхнее* предельное значение	Нижнее** предельное значение	Верхнее предельное значение	Нижнее предельное значение
Титан	32	14	50	280
Ст45	180	120	328	1250

* соответствует максимальной толщине стенки,

** соответствует минимальной толщине стенки.

Предел прочности на растяжение титана и стали, соответственно, составляют 245 и 400 МПа. Сопоставляя эти величины с данными таблицы 6.3, можно заключить следующее:

1. Верхние предельные значения напряжений в обоих металлах существенно меньше их предела прочности. Исходя из этого, при выборе величины верхнего предельного значения толщины стенки бандажа, можно ограничиться только соотношением масс.
2. Для обеспечения необходимой прочности бандажа, толщина стенок титана и Ст45 должна быть соответственно не менее 1,2 и 3,1 мм.

6.6 Производственные испытания твердосплавных изделий с металлическим бандажом

Твердосплавные изделия с металлическим бандажом, полученные СВС-компактированием, прошли производственные испытания. По вышеописанной методике были изготовлены электроды для точечной сварки из БрХ со вставкой сплава СТИМ - 4 [149], а также фильеры и направляющие из того же сплава со стальным бандажом [146-147].

Для испытания был выбран электрод марки 0808-4520. С целью повышения износостойкости, рабочие части электрода были изготовлены из СТИМ-4, посадка которого в исходной заготовке электрода осуществлялась методом СВС-компактирования.

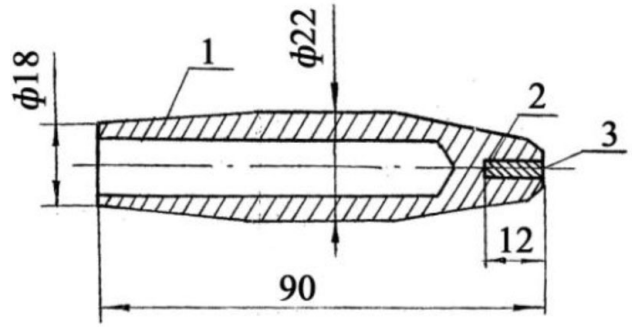


Рис. 6.9 Электрод для контактной точечной сварки: 1 – корпус электрода, 2 – износостойкая вставка, 3 – рабочий торец электрода

На рис. 6.9 показана схема электрода, полученного предлагаемым способом. Испытание стойкости электродов проводились при контактной точечной сварке деталей из Ст3, толщиной 1 мм. Сварку проводили в следующем режиме: темп сварки 20 точек в минуту, плотность сварочного тока – 510А /мм, давление сжатия электрода – 30 кг.с/мм^2, длительность выполнения сварной точки – 0,46 с. За критерий стойкости принималось число выполняемых сваренных точек до разрушения формы рабочей поверхности электродов, т.е. до увеличения диаметра рабочей поверхности на 20%.

Испытания показали, что до полного износа электрод обеспечивает сварку 8500 точек, что в 1,7 раза больше по сравнению с традиционными электродами (таблица 6.4). Необходимо также отметить, что с применением электродов со вставкой СТИМ-4, полностью исключается их термическая обработка, а материал БрХ можно заменить медью.

Таблица 6.4 Результаты производственных испытаний электродов

№ электрода	Материал электрода	Свариваемый материал	Количество свариваемых точек
1	БрХ	Ст3	5000
2	БрХ со вставкой СТИМ-4	Ст3	8500

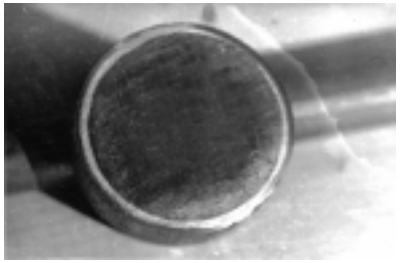
Проведены также производственные испытания твердосплавных изделий системы СТИМ-4–бандаж из Ст45, полученных методом СВС-компактирования. Были изготовлены следующие инструменты: дорн для направления алюминиевых и медных проволок при наложении изоляции и фильеры для волочения алюминиевых проволок ∅1,95 на ∅1,78 (рис. 6.10). Результаты испытаний фильер приведены в таблице 6.5.

Испытания показали, что стойкость инструментов, изготовленных из твёрдого сплава СТИМ-4 с бандажом из Ст45, в 1,3 раза выше, чем стойкость традиционно применяемого инструмента из вольфрамсодержащего твёрдого сплава ВК6.

Таблица 6.5 Результаты производственных испытаний фильер

Номер Фильер	Материал фильеры	Обрабатываемый материал	Масса обрабатываемого материала, т
1	СТИМ-4 со стальным бандажом ВК6	алюминий	4,03
2		алюминий	3,10

Результаты производственных испытаний позволяют сделать вывод о том, что процесс СВС-компактирования можно успешно использовать для получения износостойких и сварочных инструментов, которые по стойкости значительно превосходят аналогичные инструменты.



а

б

Рис.6.10 Твердосплавные изделия из сплава СТИМ-4 со стальным бандажом: фильера (а) и дорн (б)

Результаты производственных испытаний твердосплавных изделий с металлическим бандажом, полученных СВС-компактированием (электродов для точечной сварки из БрХ со вставкой сплава стим-4, а также фильер и направляющих из того же сплава со стальным бандажом) позволяют рекомендовать их широкое использование для получения износостойких и сварочных инструментов, которые по стойкости значительно превосходят применяемые ныне аналогичные инструменты.

Литература

1. Хантадзе Д.В. В мире металлов с Фердинандом Нестеровычем Тавадзе, Тбилиси, „Форма“, 2004, с.335 (на грузинском языке).
2. Францевич И.Н., Кислый П.С., Композиционные материалы. В кн: Неорганическое материаловедение в СССР. Киев, Наукова Думка, 1983. с. 719.
3. Тананаев Н.В. Основные этапы развития неорганического материаловедения. В кн: Неорганическое материаловедение в СССР. Киев, Наукова Думка, 1983. с.719.
4. Порошковая металлургия, спеченные и композиционные материалы. Под редакцией В.Шатта. Москва: Металлургия, 1983, с.519.
5. Раковский В.С., Силаев А.Ф., Ходкин В.И., Фаткулин О.Х. Порошковая металлургия жарапрочных сплавов и тугоплавких металлов. М., Металлургия, 1974, с. 6-30.
6. Мержанов А.Г., Боровинская Н.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. ДАН СССР, 1972, 204, 2, с.366-369.
7. Мержанов А.Г. Проблемы горения в химической технологии и металлургии. Успехи химии, 1976, 45, вып.5, с. 827-847.
8. Мержанов А.Г., Мукосьян А.С., Твердопламенное горения. М., Изд-во ТОРУС ПРЕСС, 2007, с.336.
9. Мержанов А.Г., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений. Вест. АН СССР, 1976, №10, с. 76-87.
10. Левашов Е. А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М., Изд-во„БИНОМ“, 1999, с.175.
11. Юхвид В.И. Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы. Самораспрространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика, Черноголовка, Изд-во „Территория“, 2001, с.252-275.
12. Получение нитрида и карбонитрида титана на полупромышленной СВС установке. Отчет ОИФХ АН СССР, Черноголовка, 1977, с.54.
13. Получение карбида титана на промышленной СВС установке. Отчет ОИХФ АН СССР. Черноголовка. 1989. с.54.
14. Мамян С.С. Образование тугоплавких соединений в СВС-процессах с востановительной стадией. Диссертация на соискание ученой степени кандидата хим. наук. Черноголовка, 1980, с.116.

15. Мамян С.С. Мержанов А.Г. Термодинамический анализ условий получения нитридов титана и циркония из окислов в режиме горения. Вторая Всесоюзная конференция по технологическому горению. Тезисы докладов, Черноголовка, 1988, с. 179-180.
16. Мамян С.С. Термодинамический анализ горения многокомпонентных систем. в сб: Кинетика и механизм химических процессов. Тезисы докладов I Закавказской конференции молодых ученых. Изд. АН. Арм. СССР, Ереван, 1979, с.19-21.
17. Гольдшлегер У.И., Китаин М.М. Мамян С.С. Мержанов А.Г. Термодинамика восстановительных процессов горения в металургии. Вторая Всесоюзная конференция по технологическому горению. Тезисы докладов, Черноголовка, 1978, с. 19-21.
18. Мамян С.С. Мержанов А.Г. Термодинамический анализ возможности получения нитридов и карбидов металлов из галогенидов в режиме горения. ИХФ АН СССР, препринт, Черноголовка, 1978, с.21.
19. Мамян С.С. Мержанов А.Г. Получение бора, нитрида бора и карбида бора из галогенидов и некоторых кислородосодержащих соединений бора в режиме горения. ИХФ АН СССР, препринт Черноголовка, 1979. с.22.
20. Мамян С.С. Мержанов А.Г. Термодинамический анализ возможности получения диборидов некоторых металлов из элементов, окислов и гологенидов в режиме горения, ИХФ АН СССР, препринт,Черноголовка, 1978, с.23.
21. Мамян С.С., Петров Ю.М., Стесик Л.Н. Термодинамическое исследование условий образования некоторых тугоплавких соединении. В сб: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. 1976, с.188-193.
22. Мамян С.С. Мержанов А.Г. Термодинамический анализ возможности металлотерамического восстановления окислов металлов в режиме горения. ИХФ АН СССР, препринт Черноголовка, 1978. с.22.
23. Мамян С.С., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Закономерности СВС с восстановительной стадией порошка карбида бора. ОИХФ АН СССР. препринт Черноголовка, 1987. с.28.
24. Наслен Р. в кн: Препаративные методы в химии твердого тела. Перевод с английского, - М., Мир, 1976, с.466-515.
25. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Воляшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Издательство АН УССР, 1960, с.590.

26. Такубо Хикоито., Термическая диссоциация и осаждение бора, Японский патент, № 1955, 23.03.61. Реф. Ж. металлургия, N, 9, 1962, 9г 127п, с.20.
27. Horn F.H. Bjron, Synthesis, Structure and properties. Plenum press, - New York, 1960, p. 70-74.
28. Niemyski T., Zawadski W. Phisics Letters, vol.2, N1, 1962, p.30-31.
29. Niemyski T., Pracka J., Szszerbinski R., Frukasz Z., In: Boron, vol.2. Preparation , properties andApplications. Plenum Press, New York, 1965, p. 35-43.
30. Medcalf W.E., Bean K.E., Starks R.J. In: Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors - New York - London, Interscience, 1961, p. 381-392.
31. Hood C.B.., Thurston M.O.J. Electrochemical Society, 1962, v 109, N1, p. 66-68.
32. Цагареишвили Г.В. Передовой научно-технический и производственный опыт. вып.7, тема 37, N П-62-79/7, ГОСИНТИ, -М., 1962., с. 33-37.
33. Starks R.J., Medcalf W.E., In: Boron, Synthesis, Structure and Properties. Plenum Press, New York, 1960, p.59-69.
34. Гвелесиани Г.Г., Цагареишвили Д.Ш., Надирадзе А.А. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов. Тбилиси, „Мецниереба“, 1983, с.239.
35. Nadiradze A., Baratashvili I., Fulariani I., Ukleba K., Thermodynamic Probability of Realization of the Process of Silicon Dioxide Reduction by Magnesium at High Temperatures. Bull. Georgia. Nat. Acad. Sce. N. Ser. V3, #2, 2009. p. 95-99.
36. Термодинамические константы неорганических веществ (под ред. В.П. Глушко). Москва, „Металлургия“, 1982, с.390.
37. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. Москва: „Металлургия“, 1984, с.390.
38. Крестовников А.Н.., Владимиров Ф.П., Гуляпинский Б.С., Фишер А.Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций, Москва. Издательство черной и цветной металлургии, 1963, с.416.
39. Цагареишвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси, „Мецниереба“, 1977, с.264.

40. Цагареишвили Д.Ш., Гвелесиани Г.Г. Ускоренный метод расчета высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических соединений. Сообщения АН ГССР, т.37. №3, 1965. с.581-585.
41. Tavadze G., Nadiradze A., K. Ukleba K. Thermodynamic Probability of obtaining Boron, Carbide and Boron Nitride from Potassium Tetrafluoboron and Boron Oxide at Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Bull. Georgian National Academy of Sciences, 2010, vol. 4. no.2. 74-81.
42. Михаиличенко Л.И., Марков В.К., Долгов А.С. и др. Газохроматическое определение кислорода и азота в тугоплавких материалах. Заводская лаборатория. 1973, т.39, №1, с. 13-17.
43. Цагареишвили Г.В., Антадзе М.Е., Тавадзе Ф.Н. Получение и структура бора. Тбилиси, Мецниереба, 1991 г. с.144.
44. Khantadze D.V., Topuridze N.J. Less-Common Metals, 1986, v. 117, #1-2, p.105-107.
45. Цагареишвили Г.В., Тавадзе Ф.Н. Полупроводниковый бор.-М. Наука, 1978, с.78
46. Bullet D.W.J. Phys. C. Solid State Phys., 1982, 15, p.415-426
47. Лавес Ф. Пространственные ограничения в геометрии кристаллических структур металлов и интерметаллических соединении - В кн: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. - М.:Мир, 1970, с.244-259.
48. Andersson S., Lundstrom T. Journal of Solid State Chemistry. 1974, #2, p. 603-611.
49. Naslain R. In: Boron and Refractory Borides. Springer - Verlang Berlin Heidelberger New York, 1977, p.139-202.
50. Tsagareishvili G.V., Tavadze F.N. Prog. Crystal Growth and Charact., 1988, V. 15. p. 341-365.
51. Трент Е.М., Резание металлов., М., 1980.
52. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. Киев, 1984.
53. Левашов Е.А., Богатов Ю.В. и др. Закономерности формирования структуры СТИМ материалов в процессе СВС-компактирования. Инжинерно-Физический журнал, 1992, т.63, 5. 11.
54. Пилютин А.Н.. СВС прессование инструментальных твердых сплавов, функциональных твердых сплавов и функциональных градиентных материалов. Автореферат докторской диссертации, Черноголовка, 1996 г.

55. Кислый П.С., Панасюк А.Д., Масленникова В.Р., Грабчук Б.Л. Исследование адгезии никелевых сплавов к карбиду бора. Адгезия расплавов и пайка материалов.-Киев,1977.- Вып. 2, с.51-53.
56. Кислый П.С., Кузнецова М.А.,Боднарук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. Киев, Наукова Думка. 1988. с. 216.
57. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. -М.: Металлургия, 1968, с.384.
58. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Пилютин А.Н и др. Прямое получение методом СВС безвольфрамовых твердых сплавов и неперетачиваемых режущих пластин марки СТИМ. - Информ. отчет, ДСП, Черноголовка, 1981, с.40.
59. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Юхвид В.И., Ратников В.И. Новые методы получения высокотемпературных материалов. Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981, с.193-206.
60. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Юхвид В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений. ДАН СССР, 1980, 255,№ 1 с.120-124.
61. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Штейнберг А.С., Щербаков В.А., Тавадзе Г.Ф.,Тавадзе Ф.Н. Фазообразование при горении системы Ti-B. Сообщения АН ГССР, 1984, 116, №2, с.374-375.
62. Хвадагиани А.И., Щербаков В.А., Тавадзе Г.Ф. и др. Исследование продуктов горения системы Zr-B. Сообщения АН ГССР, 1989, 135, №3, с.589-591
63. Хвадагиани А.И., Щербаков В.А., Тавадзе Г.Ф. и др. Свойства сплавов на основе боридов титана и циркония. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1984, с.40
64. Хвадагиани А.И., Щербаков В.А., Вишнякова Г.А., Штейнберг А.С., Тавадзе Г.Ф., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Тавадзе Ф.Н. Получение твердых сплавов на основе боридов титана и циркония методом СВС с прессованием. Препринт, Черноголовка, 1985, с.67.
65. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Штейнберг А.С., Щербаков В.А., Тавадзе Ф.Н., Тавадзе Г.Ф., Хвадагиани А.И. Безвольфрамовый термостойкий твердый сплав. Авт. Свидетельство СССР №1412349, 1988.
66. Хвадагиани А.И., Сахвадзе Д.В., Тавадзе Г.Ф. и др. Способ получения твердосплавного материала на основе боридов титана. Авторское Свидетельство № 1547178, 1989.

67. Андреев В.Н., Белаусова Л.А., Режущие свойства пластин из безвольфрамового твердого сплава СТИМ-3Б - Станки и инструмент, 1983, №2, с.18-20.
68. Самсонов Г.В., Портной К.И. Сплавы на основе тугоплавких соединений. М.: Оборонгиз, 1961, с.303.
69. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Часть 1., М., Изд-во „МИР“, 1977, с.419.
70. Самсонов Г.В., Голубева Н.К. ЖФХ, 30, 1956, с.1258-1259.
71. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений. Вестник АН СССР, 1976, №10, с.76-84.
72. Мержанов А.Г. Процессы горения в химической технологии (Препринт ОИХФ АН СССР), Черноголовка, 1976, с.36.
73. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакции СВС. В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. АН СССР, Черноголовка, 1975, с.174-188.
74. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Зависимость состава продукта и скорости горения в системах металл-бор от соотношения реагентов. Физика горения и взрыва. 1974, №2, с.201-206.
75. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Новиков Н.П., Филоненко А.К. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором. Физика горения и взрыва, 1974, 10, №1, с.4-15.
76. Боровинская И.П., Новиков Н.П. Синтез боридов из окислов в самораспространяющемуся режиме. - В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. АН СССР, Черноголовка, 1975, с.131-136.
77. Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения.- Физика горения и взрыва, 1978, №2, с.70-75.
78. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Новиков Н.П. и др. Синтез боридов в режиме горения. Отчет ОИХФ АН СССР, 1974, с.96.
79. Мамян С.С., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ возможности получения диборидов некоторых металлов из элементов окислов и галогенидов в режиме горения. (Препринт ОИХФ АН СССР), Черноголовка, 1978, с.23.
80. Мержанов А.Г. Закономерности и механизм горения пиротехниче-

ских смесей титана и бора. (Препринт ОИХФ АН СССР), Черноголовка, 1978, с.11.
81. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Физика горения и взрыва, 1976, 6, с. 945-948.
82. Palty A. Margolin H., Nielsen J. Trans. Amer. Soc. Metals. 1954, 46, p. 312-315.
83. Kiessling R. Acta Chem. Scand., 1949, 3, #1, p, 90-94.
84. Glasser F.W. Trans.AIME. 1952, 194, p.391-396.
85. Glasser F.W., Post B. Trans.AIME. 1953, 197, p.1117-1118.
86. Меерсон Г.А., Самсонов Г.В. Журнал прикладной химии, 1054, 27, №10, с.1115-1118.
87. Дересеевич Г. Механика зернистой среды. Сб.: Проблемы механики. М.: ИЛ. 1961, вып.3, с.91-152.
88. Scott G. D. Packing of Spheres. Nature. 1960, 188,#4754, p. 908-909
89. Bernal J., Finney J. Random Packing of Spheres in No rigid containers. -Nature. 1967, 214 #5085, p. 265-266.
90. Bennet C. Serially amorphous Aggregates of Hard Spheres. J. Add. Phys.-1972, 43, #6, p.2727-2734.
91. Levine M., Ghernich I. A Numerical Model of Random Packing of spheres. - Nature. 1965, 208, #5005, p.68-69.
92. Бернал Дж. Д. О роли геометрических факторов в структуре материи.- Кристаллография.-1962,7,№4, с.506-519.
93. Rutgers R. Packing of Spheres.-Nature. 1962, 193, #4814, p.465-466.
94. Лавес Ф. Кристаллическая структура и размеры атомов. В кн.: Теория фаз в сплавах. - М.:Металлургиздат, 1961, с. 111-119.
95. Полухин В., Ватолин Н. Моделирование аморфных металлов. М.:Наука, 1985, с.288.
96. Бернал Дж. Д. Геометрический подход к структуре жидкостей. успехи химии. 1961, 60, №10, с.1312-1323.
97. Matske E.B. In the twinkling of on eye.- Bulletin of the Torrey Botanical club. 1950, 77, p. 222-227.
98. Хантадзе Д.В., Топуридзе Н.И. Механизм уплотнения двухкомпонентных сыпучих сред, моделируемых шаровыми частицами.- Инжинерно-физический журн. 1977, 33,№1, с.120-125.
99. Хантадзе Д.В., Топуридзе Н.И. Применение теории расположений для описания ближнего порядка в неизомегетической нерегулярной структуре. - Сб.-Металловедение и коррозия металлов.-Тбилиси:

Мецниереба, 1990, с.103-112.
100. Хантадзе Д.В. Влияние размерного фактора на избыточные термодинамические функции смешения. - В кн.: Проблемы сварки, металлургии и родственных технологий (сборник трудов VIII Международного научно-технической конференции).- Тбилиси, 2003.
101. Хантадзе Д.В. Структурные модели и свойства металлических расплавов. Тбилиси:Форма, 2009, с.160.
102. Тавадзе Г.Ф., Хантадзе Д.В. Термохимическое обоснование влияния дисперсности компонентов шихты на процесс СВС. Georgian Enginering News. #3, 2010, с.86-89.
103. Хвадагиани А.И., Тавадзе Г.Ф., Щербаков В.А., Штейнберг А.С и др. Механические свойства твердых сплавов на основе боридов Ti и Zr. Сообщения АН ГССР, 1989, 136, №1, с.31-34.
104. Пиланкевич А.И., Палян С.В., Луговская Е.С. Структурно-морфологические исследования диборида титана при окислении в разных средах. Порошковая металлургия, 1982, №7, с 27-31.
105. Войтович Р.Ф. Головко Э.И. Высокотемпературные окисление металлов и сплавов, 1980, Киев, Наукова Думка, с.15-45.
106. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозий металлов. М., Изд-во АН УССР, 1945, с. 5-32.
107. Самсонов Г.В. Свойства элементов. М., Металлургия, 1976, с. 21-29
108. Львов С.И., Немченко В.Ф., Самсонов Г.В. Влияние атомов неметаллов на электрические свойства тугоплавких соединений переходных металлов. Порошковая металлургия. 1962, №4, с. 52-60.
109. Самсонов Г.В., Ноуменко В.Я. Охрамчук Л.И. и др. Свойства тугоплавких соединений. Киев. АН УССР, 1972, с.30.
110. Одолевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. Журнал техн.физики. 1951, 21, №6, часть 1,2. с.667-685.
111. Дульнев Г.И., Заричнян Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов Л., Энергия, 1974, с.20-52.
112. Щипков Н..В., Левашов Е.А., Питюлин А.Н., Пронин А.А. Термодинамические исследования сплавов группы СТИМ, полученных методом СВС. Тематический сборник научных трудов „Структура, свойства и технология металлических систем и керметов“. М., 1989, под ред. А.Г. Мержанова и Н.Н. Хавского.
113. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. М., Металлургиздат, 1963.
114. Филиппов Г.В., Режущий инструмент. Л. Изд-во Машиностроение,

1981, с.391.
115. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. Изд. Наука, 1971, с.351.
116. Берникер Е.И. Посадки с натягом в машиностроении. М. Машиностроение, 1966.
117. Азатян Т.С. Спектрально-оптические исследования СВС тугоплавких соединении на основе титана. Черноголовка, 1979.
118. Tavadze G., Khantadze J. The Impact of Fractional Difference of Components on the Properties of Hard Alloys Produced by the SHS Method. Bull.Georg. Natl.Acad.Sci. 2010, 4, № 3, p.70-73.
119. Бажанов М.Ф., Твердые сплавы. М., Металлургия, 1978.
120. Архаров В.И. Окисление металлов. М. Металлургия, 1945.
121. Мержанов А. Г., Шкиро В. М., Боровинская И.П. БИ, 1971, 10.
122. Вершинников В.И., Филоненко А.К. ФГВ. 1978. 14. 5, с.42.
123. Мартиросян И.А., Долуханян С.К., Мкртчян Г. М. и др. Порошковая металлургия. 1977. 27 (175) с.36.
124. Мартиросян И.А., Минасян А.В., Долуханян С.К. – В кн.: Проблемы технологического горения. Т. II. Химия, технология, свойства и применение продуктов горения. Черноголовка. 1981.
125. Питюлин А.Н., Щербаков В.А., Боровинская И.П. и др. ФГВ, 1979, 15. 4. с.9.
126. Беляев А.Ф. и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
127. Боришанский В.М. – В кн.: Вопросы аэродинамики в котельно-топочных процессах. Л-: Госэнергоиздат. 1955.
128. Некрасов Е.А., Максимов Ю.М., Зиатдинов М.Х. и др. ФГВ, 1978. 14. 5, с. 26.
129. Мержанов А.Г., Боровинская, И.П., Володин Ю.С. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4, с.905.
130. Шкиро В.М., Боровинская И.П. – В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. 1975.
131. Щербаков В.А., Сычёв А.С., Штейнберг А.С. ФГВ, 1986, 22, № 4, с. 55–61.
132. Щербаков В.А., Питюлин А.Н. ФГВ. 1983. № 5. С. 108-111.
133. Ковальченко М.С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением. Киев, 1980.
134. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания. Киев, 1972.

135. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М, 1967.
136. Скороход В.В. ИФЖ. 1960. 3, № 11. с. 69-71.
137. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М., 1978.
138. Щербаков В.А., Боровинская И.П., Штейнберг А.С. Влияние процессов дегазации и теплопередачи на компактироваиие продуктов горения системы Ti–C–B, Черноголовка, 1986. (Препринт/ОИХФ АН СССР).
139. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М., 1967.
140. Карслоу Г., Егер Дж. Теплопроводность твердых тел. М., 1964.
141. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М., 1976.
142. Фридлендер Б.А., Орданьян С.С., Нешпор В.С. и др.//Теплофизика высоких температур. 1980. 18, вып. 5. с. 1002-1006.
143. Емельянов А.И., Каримов Ю.С.//Порошковая металлургия. 1986. № 11. с. 75-79.
144. Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Штейнберг А.С. Макрокинетика процесса СВС-компактирования. 1992. Инженерно-Физический Журнал. 63. 5. с. 583-592.
145. Сахвадзе Д.В., Хвадагиани А.И., Хвадагиани А.А., Щербаков В.А., Штейнберг А.С., Тавадзе Г.Ф. Пурелиани Т.О. Расчетно-аналитическое исследование получения твердого сплава с металлическим бандажом методом СВС-компактирования, Препринт, Кутаиси 1990.
146. Хвадагиани А.И., Сахвадзе Д.В., Хвадагиани А.А., Щербаков А.С., Тавадзе Г.Ф., Пурелиани Т.О. Способ получения изделий из твердого сплава с металлическим бандажом. А.С. № 1547180. 1989.
147. Хвадагиани А.И., Сахвадзе Д.В., Штейнберг А.С., Хвадагиани А.А., Щербаков А.С., Тавадзе Г.Ф., Пулериани Т.О. Способ получения изделий из твердого сплава с металлическим бандажом. Авторское Свидетельство № 1693892, 1991.
148. Справочник машиностроителя в шести томах. Т.3. М., МАШГИЗ, 1955, с.217-220.
149. Тавадзе Г.Ф., Хвадагиани А.И., Шаламберидзе М.Ш., Цкалобадзе Л.П., Сахвадзе Д.В. и др. Авторское Свидетельство № 1798087, 1992. Способ получения электрода для электроконтактной точечной сварки.

გიორგი თავაძე, ალექსანდრე შტეინბერგი

სპეციალური მასალების მიღება თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზით

ანოტაცია

მონოგრაფიაში განხილულია თანამედროვეობის ერთ-ერთი პოპულარული ტექნოლოგიის – თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზის (თმს) გამოყენებით მხურვალმტკიცე, მხურვალმედეგი, ზესალი, კოროზიამედეგი და სხვა სპეციალური მასალების მიღების საკითხები. მასალათმცოდნეობის ამ მიმართულებამ ფართო აღიარება მოიპოვა მსოფლიოს მრავალ ქვეყანაში (რუსეთი, იაპონია, შეერთებული შტატები, საფრანგეთი, ჩინეთი, გერმანია და სხვ.), მათ შორის საქართველოშიც.

წიგნის ავტორები არიან ამ დარგის ცნობილი სპეციალისტები:

– გიორგი თავაძე – საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის წევრ-კორესპონდენტი, ტექ. მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი (ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი. საქართველო, 0160, თბილისი, ალ. ყაზბეგის გამზირი, 15);

– ალექსანდრე შტეინბერგი – ფიზ-მათ. მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი (ALOFT/Chemical Engineering and Materials Science, 61 Fairlawn Dr., Berkeley, CA, 94708 USA). მათი თანამშრომლობა ჩერნოგოლოვკაში, სტრუქტურული მაკროკინეტიკის ინსტიტუტში დაიწყო და აკად. ალექსანდრე მერჟანოვის სახელს უკავშირდება. შემდეგ გ.თავაძემ და ა.შტეინბერგმა დამოუკიდებლად განავრცეს თმს-ის გამოყენების არეალი – ერთმა საქართველოში, მეორემ რუსეთსა და აშშ-ში, მაგრამ მათი მეცნიერული საქმიანობა ყოველთვის ერთ იდეას ემსახურებოდა. შესაბამისად ორივე მკვლევარის მიღწევა ერთ მეცნიერულ დოქტრინად ჩამოყალიბდა, რაც თავისთავად საერთაშორისო თანამშრომლობის კარგ მაგალითს წარმოადგენს.

წიგნში განხილულია შემდეგი საკითხები:

- ელემენტური ბორისა და ბორის შემცველი მხურვალმტკიცე ნაერთების მიღება თმს ტექნოლოგიით წინასწარი ლითონთერმული აღდგენის პრობებში. თერმოდინამიკური გათვლების საფუძველზე დადგენილია მოსალოდნელ ქიმიურ რეაქციათა პარამეტრები, რაც საფუძვლად დაედო კალიუმის ტეტრაბორფტორატიდან და ბორის ჟანგეულებიდან კრისტალური ბორის, ბორის კარბიდისა და ბორის ნიტრიდის მიღებას;
- თმს ტექნოლოგიით ტიტანისა და ცირკონიუმის ბორიდების ფუძეზე სალი შენადნობების მიღება და მიღებული მასალების თვისებების კვლევა. განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა ტიტანის დიბორიდის მიღების შესაძლებლობას საწყის კაზმში ფხვნილების გრანულომეტრული თანაფარდობის ცვლის პირობებში;
- თმს პროცესები, მცირე გამონაკლისის გარდა, მიმდინარეობს აირის წარმოქმნის პირობებში. ჩვეულებრივ წვის დროს აირის წარმოქმნა ხელს უწყობს რეაქციაში მონაწილე კომპონენტების "თვითგაწმენდას", რის შედეგადაც მიღებული პროდუქტი უფრო სუფთაა საწყისთან შედარებით. აღსანიშნავია, რომ ხშირ შემთხვევაში აირის წარმოქმნა, პირიქით, ხელს უშლის სინთეზის განხორციელებას და საჭიროებს ფილტრაციის პროცესების გათვალისწინებას;
- ფილტრაციის მაკროკინეტიკური პარამეტრების დადგენამ შესაძლებელი გახადა თმს მეთოდების მართვა, კერძოდ, თმს-ისა და სინთეზირებული პროდუქტის კომპაქტირება ერთ ციკლში და თმს-ით მიღებული მასალის ბანდაჟირება. ეს შესაძლებელი გახდა ტექნოლოგიური ელემენტების – მორეაგირე კომპონენტების მასათა თანაფარდობის, კონსტრუქციის გეომეტრიული პარამეტრების, კონსტრუქციაში აღძრული ძაბვებისა და სხვა საინჟინრო ამოცანების გადაწყვეტის შედეგად.

წიგნი განკუთვნილია თმს სფეროში მოღვაწე სეციალისტებისა და მასალათმცოდნეებისათვის.

206 გვ. 98 სურ. 29 ცხრ. 149 ბიბლ.

დაიბეჭდა საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული
აკადემიის სტამბაში

გამომცემლობა „მერიდიანი“,
ალ. ყაზბეგის გამზ. №45
E – mail: info@meridianpub.com ტ. 239-15-22