

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ТОНКИХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА  
(МИТХТ)

А.В. Касимцев, Ю.В. Левинский

**ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫЕ ПОРОШКИ  
МЕТАЛЛОВ, ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ,  
ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Издательство МИТХТ  
МОСКВА • 2012

УДК 621.7626:006  
ББК 34.39;30.36я92(2)  
К28

Рецензент:  
заведующий лабораторией ОАО «Гиредмет»  
доктор технических наук Ю.Б. Патрикеев

**Касимцев А.В., Левинский Ю.В.**

К28 Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов / А.В. Касимцев, Ю.В. Левинский; Моск. гос. ун-т тонк. хим. технологий им. М.В. Ломоносова. — М. : Издательство МИТХТ, 2012. — 248 с. : ил.  
ISBN

В монографии представлен обзор и анализ как последних опубликованных достижений, так и результатов работы самих авторов в области гидридно-кальциевого получения порошков металлов, интерметаллидов и композиционных материалов. Обсуждены основные положения термодинамики, механизмов и кинетики процессов восстановления и сплавообразования. Приведены технологические схемы и кратко описаны основные виды оборудования, свойства порошков, области их применения. Много внимания уделено возможностям объединения в одном технологическом цикле процессов восстановления и сплавообразования, получения порошков тугоплавких соединений и композиционных материалов. Приведены схемы расчетов процессов, обоснован круг материалов, которые можно и целесообразно получать рассматриваемым методом.

Книга будет интересна специалистам в области металлургии, материаловедения и машиностроения. Она будет также полезна аспирантам и студентам, обучающимся по перечисленным специальностям.

Печатается по решению редакционного совета Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

УДК 621.7626:006  
ББК 34.39;30.36я92(2)

© Касимцев А.В., Левинский Ю.В., 2012  
© МИТХТ, 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Введение .....                                                                                                                                                  | 7         |
| <b>1. Общие положения .....</b>                                                                                                                                 | <b>9</b>  |
| <b>2. Технологическая схема и аппаратурное оформление процесса .....</b>                                                                                        | <b>25</b> |
| <b>3. Технологии получения и свойства порошков металлов и интерметаллидов .....</b>                                                                             | <b>35</b> |
| 3.1. Технология и свойства порошков металлов .....                                                                                                              | 35        |
| 3.2. Процессы получения порошков интерметаллидов и технологии их производства гидридно-кальциевым методом .....                                                 | 42        |
| 3.2.1. Закономерности и механизм образования порошков интерметаллидов .....                                                                                     | 43        |
| 3.2.2. Получение порошков интерметаллидов и их свойства .....                                                                                                   | 53        |
| <b>4. Процессы получения и свойства порошков тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов .....</b>                                                      | <b>74</b> |
| 4.1. Термодинамический анализ, механизм и кинетика процессов восстановления – карбидизации при взаимодействии оксида титана с гидридом и карбидом кальция ..... | 74        |
| 4.2. Состав, структура и свойства порошка карбида титана .....                                                                                                  | 89        |
| 4.3. Закономерности образования и свойства порошка нитрида титана .....                                                                                         | 96        |

|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>5. Теоретические основы получения порошков композиционных материалов гидридно-кальциевым методом</b> .....     | 104 |
| 5.1. Основные положения теории внутреннего насыщения...                                                           | 106 |
| 5.1.1. Скорость перемещения фронта внутреннего окисления.....                                                     | 109 |
| 5.1.2. Одновременное внешнее и внутреннее окисление сплавов.....                                                  | 115 |
| 5.1.3. Зависимость величины оксидных частиц от глубины зоны внутреннего окисления .....                           | 121 |
| 5.1.4. Внутреннее окисление двухфазных сплавов .....                                                              | 134 |
| 5.1.5. Внутреннее окисление многокомпонентных сплавов.....                                                        | 140 |
| 5.1.6. Влияние геометрии образца на скорость внутреннего окисления .....                                          | 143 |
| 5.2. Внутреннее насыщение сплавов азотом, углеродом и другими легкоподвижными элементами .....                    | 146 |
| 5.2.1. Внутреннее азотирование.....                                                                               | 146 |
| 5.2.2. Внутреннее азотирование сплавов на основе молибдена .....                                                  | 150 |
| 5.2.3. Внутреннее азотирование сплавов на основе вольфрама .....                                                  | 152 |
| 5.2.4. Внутреннее азотирование сплавов на основе железа .....                                                     | 153 |
| 5.2.5. Внутреннее азотирование сплавов на основе никеля.....                                                      | 156 |
| 5.2.6. Внутреннее насыщение сплавов углеродом и другими легирующими элементами .....                              | 158 |
| <b>6. Получение порошков композиционных материалов Me–Me'N с использованием гидридно-кальциевого метода</b> ..... | 161 |
| 6.1. Теоретические и экспериментальные исследования получения композиционных металлонитридных материалов.....     | 161 |
| 6.2. Технологии получения и свойства композиционных металлонитридных порошковых сплавов .....                     | 175 |
| <b>7. Получение порошков композиционных материалов Me–Me'C с использованием гидридно-кальциевого метода</b> ..... | 185 |
| 7.1. Теоретические и экспериментальные исследования .....                                                         | 185 |
| 7.2. Технология получения и свойства металлокарбидных порошков .....                                              | 199 |
| <b>8. Области применения гидридно-кальциевых порошковых материалов</b> .....                                      | 204 |
| 8.1. Порошки металлов.....                                                                                        | 204 |
| 8.2. Порошки интерметаллидов.....                                                                                 | 208 |
| 8.2.1. Интерметаллиды конструкционного назначения... ..                                                           | 209 |
| 8.2.2. Интерметаллиды функционального назначения....                                                              | 216 |
| 8.3. Порошковые композиционные материалы .....                                                                    | 221 |
| Приложения .....                                                                                                  | 230 |
| Список литературы .....                                                                                           | 232 |

## ВВЕДЕНИЕ

Металлотермические процессы нашли широкое применение в металлургии, особенно в связи с развитием производства тугоплавких металлов и сплавов, тугоплавких соединений, интерметаллидов, композиционных материалов.

В ряду металлотермических методов восстановления оксидов металлов гидридно-кальциевый занимает особое положение вследствие возможности получения конечных продуктов с минимальным содержанием кислорода и благодаря технологическим особенностям приготовления исходной шихты. Кроме того, этим методом удобно получать не только порошки металлов и металлических сплавов, но и порошки карбидов, нитридов, боридов, силицидов, многих интерметаллидов и композиционных материалов.

Первооткрывателем металлотермии является Н.Н. Бекетов, впервые в 1865 г. сумевший получить алюминий восстановлением криолита магнием [1]. В дальнейшем Н.Н. Бекетов восстановил калий, рубидий и барий из их солей также алюминием, который впоследствии стал одним из самых распространенных металлов-восстановителей. В последнее время наряду с магниетермией и алюмотермией широко применяются кальциетермия, силикотермия, боротермия, натриетермия, литиетермия, лантанотермия и др. [2–5].

Основа металлотермии – реакции восстановления оксидов (хлоридов, фторидов и др.) металлов другими металлами. Технологическое оформление этих процессов различно. Они могут осуществляться без подвода тепла (с иницилирующим поджигом);

с временным или постоянным подводом тепла; открытым (внепечным) или закрытым (в реакторах) способом; в вакууме или при высоком давлении инертных или активных газов; с участием в процессе твердых, жидких и газообразных фаз и т. д.

Длительное время металлотермия развивалась в основном эмпирически. Главным критерием успешности ее осуществления являлась так называемая «термичность» – разность теплот  $\Delta H^\circ$  образования исходных и конечных оксидов. Механизмам и кинетике реакций отводилась второстепенная роль.

В последние десятилетия положение существенно изменилось в основном благодаря работам Мержанова А.Г. и учеников его школы [6, 7]. Ими подробно разработана теория процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Первоначально эта теория рассматривала только вопросы непосредственно синтеза, то есть получения соединений из элементов. Впоследствии некоторые аспекты теории самораспространяющегося процесса в порошковых смесях были распространены и на другие реакции (восстановления, замещения и т. д.). Полезными они оказались и для трактовки процессов металлотермии.

Восстановление оксидов гидридом кальция является частью металлотермии, в частности, кальциетермии. Гидрид кальция обладает некоторыми технологическими преимуществами перед кальцием. Использование этих преимуществ в совокупности с развивающимися представлениями о механизмах металлотермических процессов позволили в последнее время существенно развить этот метод и расширить области его применения. Гидридно-кальциевым методом в промышленном масштабе уже получают не только порошки металлов и сплавов, но и порошки карбидов, нитридов, боридов, силицидов, интерметаллидов и порошки композиционных материалов, каждая частица которых представляет собой слоистый, либо дисперсноупрочненный композиционный материал.

Обзору сведений о термодинамике, механизмах, технологическом оформлении гидридно-кальциевых процессов и последних достижений в этой области и посвящена предлагаемая монография.

## ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Восстановление металлов из оксидов гидридом кальция является одной из разновидностей металлотермии. Поэтому основные положения термодинамики и кинетики металлотермических процессов распространяются и на гидридно-кальциевые методы получения порошков металлов и соединений на их основе.

Термодинамика позволяет делать выводы о принципиальной возможности реакции восстановления и о ее тепловом эффекте  $Q$ . Как будет показано ниже, основным восстановителем в гидриде кальция является кальций. Поэтому при термодинамическом анализе проще и без потери точности можно рассматривать восстановление оксидов металлов не гидридом кальция, а кальцием.

В первом приближении можно оценить возможность восстановления различных оксидов металлов кальцием, рассматривая упрощенное представление процесса восстановления в виде:



Реакция (1.1) должна проходить слева направо, если свободная энергия образования  $\text{CaO}$  больше свободной энергии образования  $\text{MeO}$ . Сопоставление стандартных значений свободной энергии образования  $\Delta G^\circ_{\text{MeO}}$  различных оксидов в интервале температур 300–1700°C представлено на рис. 1.1, из которого следует, что оксид кальция является термодинамически наиболее устойчивым.

Представление процесса восстановления реакцией (1.1) условно по нескольким причинам. Во-первых, в большинстве случаев

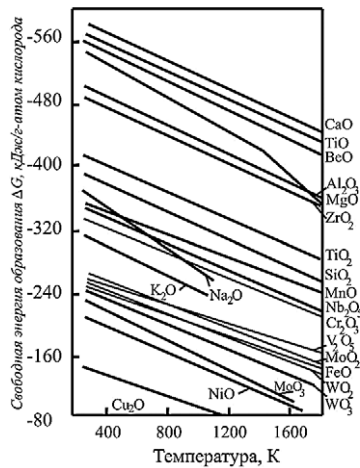


Рис. 1.1. Средство металлов к кислороду

процесс происходит через несколько стадий с образованием промежуточных оксидов восстановленного металла и металла восстановителя. Например, при восстановлении диоксида титана  $TiO_2$  по мере увеличения парциальной свободной энергии кислорода  $\Delta G_{O_2}$  и соответственно уменьшения его равновесного давления в атмосфере будет происходить при температуре  $1000^\circ C$  последовательное образование низших оксидов: ряда фаз Минелли с общей формулой  $Ti_n O_{2n-1}$ ;  $\beta-Ti_2O_3$ ;  $\beta-TiO$  (50–55% ат. O) [8]. Таким образом, с использованием данных рис. 1.1 можно сделать первое приближенное заключение о том, что  $TiO_2$  при  $1000^\circ C$  может быть восстановлен магнием до  $TiO$ , а кальцием до титана.

Во-вторых, многие оксиды металлов образуют широкие области гомогенности, а сами металлы в больших количествах растворяют кислород. Кроме того, образуются сложные оксидные фазы переменного состава и твердые растворы, содержащие кроме кислорода оба металла (восстанавливаемого и восстановителя). Характер изменения парциального давления кислорода над оксидами переменного состава иллюстрирует рис. 1.2 [9] на примере системы  $Ti-O$  в области концентраций от  $Ti_2O_3$  ( $O/Ti = 1,5$ ) до  $TiO_2$  ( $O/Ti = 2,0$ ). Видно, что в фазе даже с очень узкой областью гомогенности  $Ti_3O_5$  парциальное давление кислорода изменяется на три порядка.

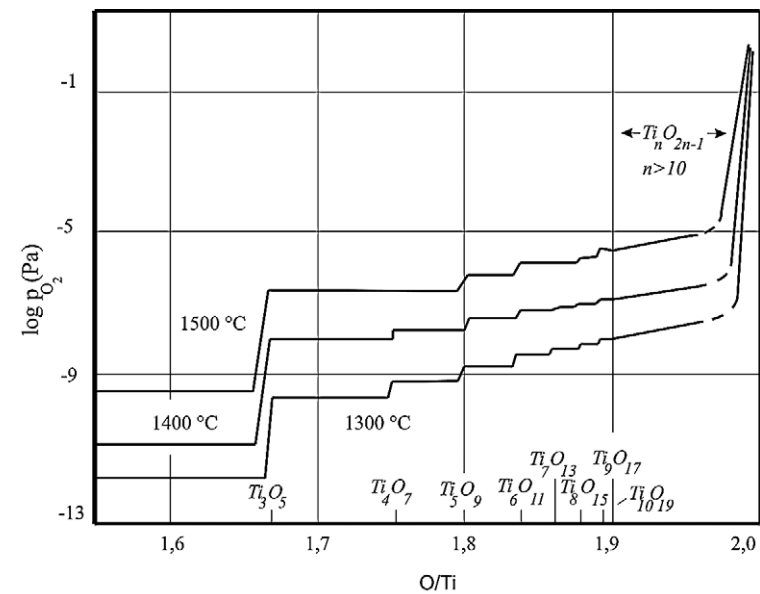


Рис. 1.2. Равновесное давление кислорода при различных температурах в системе  $Ti_2O_3-TiO_2$  [9]

В целом, чем меньше содержание кислорода в твердой фазе, тем меньше равновесное давление кислорода. При уменьшении содержания кислорода в твердом его растворе в металле до нуля, парциальное давление также стремится к нулю (парциальная свободная энергия  $\Delta G_{O_2}$  увеличивается до бесконечности). Поэтому с теоретической точки зрения нельзя при восстановлении получить металл, полностью свободный от кислорода.

Минимально достижимая концентрация кислорода в твердом растворе восстанавливаемого металла определяется степенью средства к оксиду металла-восстановителя.

На схеме (рис. 1.3) сплошная линия соответствует давлению кислорода над оксидом  $MeO$  и твердым раствором кислорода в восстанавливаемом металле  $Me(O)$ , а пунктирные линии – парциальное давление кислорода над оксидами восстановителей  $Me^I O$  и  $Me^{II} O$ . Использование восстановителя  $Me^I$  позволяет получить содержание кислорода в восстанавливаемом  $Me$ , равное  $C^I_O$ , а использование восстановителя  $Me^{II}$  с большим средством к кислороду –  $C^{II}_O$ .

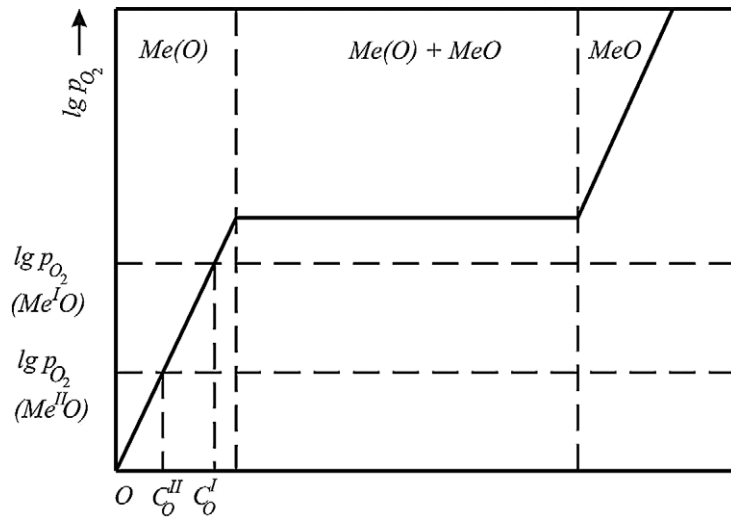


Рис. 1.3. Схема зависимости парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  от его концентрации в Ме (сплошная линия) и уровня равновесного давления кислорода над оксидами  $Me^I O$  и  $Me^{II} O$  (пунктирные линии)

Таким образом, описание процесса восстановления реакцией (1.1) является условным, суммирующим ряд последовательных превращений. Вещества, обозначенные в правой и левой частях уравнения (1.1), не находятся в равновесии. Поэтому свободная энергия реакции (1.1), рассчитанная как  $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{CaO} - \Delta G^\circ_{MeO}$ , не может быть использована для определения равновесных условий восстановления.

Схему расчетов условий равновесия рассмотрим на примере заключительной стадии восстановления кальцием оксидов титана. Как следует из диаграммы состояния системы титан – кислород (рис. 1.4), при температуре  $1000^\circ C$  и содержании кислорода в сплавах 0–50% ат. в равновесии по мере уменьшения кислорода будут находиться фазы  $\beta\text{-TiO}$  (50% O);  $\alpha\text{-Ti}$  (33–8% O);  $\beta\text{-Ti}$  (0–4% O). Соответственно, по мере восстановления кальцием будут иметь место реакции:

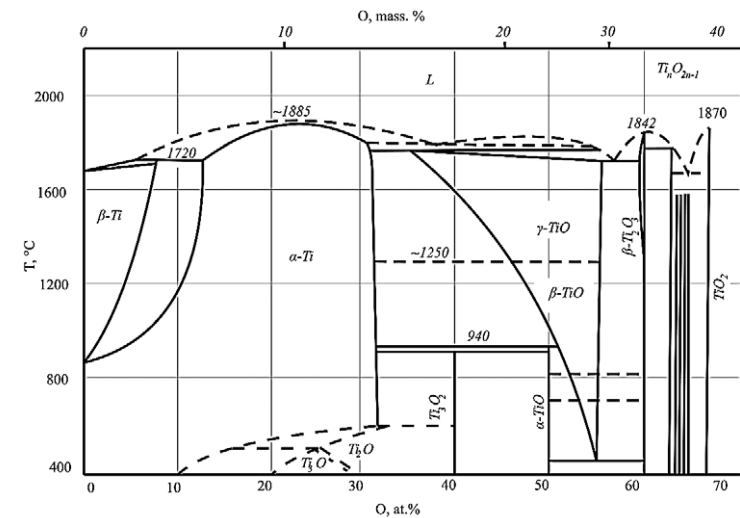
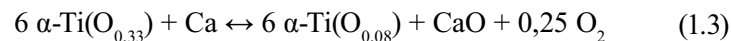
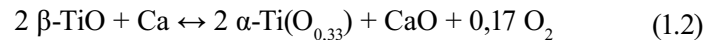
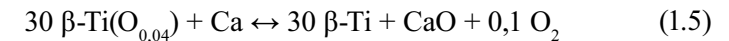
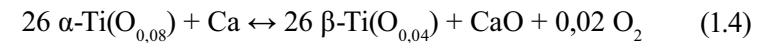


Рис. 1.4. Диаграмма состояния системы Ti–O [10]



Константы равновесия этих реакций, соответственно  $K^I_p$ ,  $K^{II}_p$ ,  $K^{III}_p$ ,  $K^{IV}_p$ , имеют вид:

$$K^I_p = \frac{(a_{\alpha\text{-Ti}(\text{O}_{0,33})})^2 \cdot P_{O_2}^{0,17}}{(a_{\beta\text{-TiO}})^2} \quad (1.6)$$

$$K^{II}_p = \frac{(a_{\alpha\text{-Ti}(\text{O}_{0,08})})^6 \cdot P_{O_2}^{0,25}}{(a_{\alpha\text{-Ti}(\text{O}_{0,33})})^6} \quad (1.7)$$

$$K^{III}_p = \frac{(a_{\alpha\text{-Ti}(\text{O}_{0,04})})^{26} \cdot P_{O_2}^{0,02}}{(a_{\alpha\text{-Ti}(\text{O}_{0,08})})^{26}} \quad (1.8)$$

$$K^{IV}_p = \frac{(a_{\beta\text{-Ti}})^{30} \cdot P_{O_2}^{0,1}}{(a_{\beta\text{-Ti}(\text{O}_{0,04})})^{30}} \quad (1.9)$$

Реакция (1.2) представляет равновесие с участием стехиометрического оксида  $\beta$ -TiO с твердым раствором кислорода в  $\alpha$ -Ti, соответствующим его предельной растворимости. Реакция (1.3) – равновесие с участием твердого раствора кислорода в  $\alpha$ -Ti. Реакция (1.4) – равновесие  $\alpha$ -Ti с минимальным содержанием кислорода с предельно насыщенным кислородом  $\beta$ -Ti. Реакция (1.5) – равновесие  $\beta$ -Ti с переменным содержанием кислорода.

Запись констант (1.6)–(1.9) предполагает, что участвующий во всех равновесиях CaO имеет стехиометрический состав, а Ca не содержит кислорода, то есть  $a_{\text{CaO}} = 1$  и  $a_{\text{Ca}} = 1$ .

В соответствии с правилом фаз давление кислорода и составы конденсированных фаз равновесий (1.2) и (1.4) постоянны, а в равновесиях (1.3) и (1.5) давление кислорода переменное и зависит от состава твердых растворов.

Для расчета по уравнениям (1.6)–(1.9) необходимы величины активности всех фаз и твердых растворов, либо связанные с ними уравнением Гиббса–Дюгема величины парциальных давлений кислорода, а также температурные и концентрационные зависимости этих величин. При этом особое внимание следует уделять выбору стандартного состояния. В частности, для фаз системы Ti–O при температуре 1000°C и стандартном состоянии «чистый  $\beta$ -Ti» в расчетах необходимо учитывать характеристики  $\beta \leftrightarrow \alpha$ -перехода титана. Константы равновесия могут быть рассчитаны и по соотношению  $\Delta G_o = -RT \ln K_p$ , но для этого необходимы величины парциальных энергий кислорода и всех конденсированных фаз, участвующих в реакции.

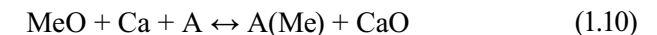
Необходимые для расчетов по уравнениям (1.6)–(1.9) константы определяются экспериментально различными методами. Однако измерения эти сопряжены с большими методическими трудностями [11–14]. Для большинства используемых в металлургии, в том числе и кальциетермии, систем уже измеренные термодинамические характеристики недостаточны для достоверного расчета условий равновесия реакций. В то же время они бывают полезны для оценок отдельных этапов процессов восстановления и сравнительных сопоставлений.

В-третьих, запись реакции (1.1) предполагает наличие в реакционной системе только кальция, кислорода и одного восстанов-

ливаемого металла Me. В реальных процессах это условие практически никогда не соблюдается. Исходные металлы и оксиды всегда содержат примеси. Во многих случаях в исходную шихту вводят ряд технологических добавок, снижающих или увеличивающих термичность процесса, влияющих на свойства шлаков и флюсов в случае проведения процессов с участием расплавов и т. д.

Особую группу представляют гидридно-кальциевые процессы получения порошков металлических двух- и многокомпонентных сплавов, интерметаллидов, тугоплавких соединений, композиционных материалов. Термодинамика таких многокомпонентных и многофазных систем очень сложна, и обсуждать ее с привлечением реакций типа (1.1) вообще некорректно.

С практической точки зрения полезным может оказаться общий подход, в соответствии с которым любое связывание восстанавливаемого металла (растворение, образование соединений) с другим металлом или элементом способствует восстановлению. В общем виде такие процессы можно представить реакциями:



В реакциях (1.10)–(1.12) A – это четвертый элемент, участвующий в процессе. В реакции (1.10) A является растворителем восстанавливаемого металла Me [A(Me) – твердый раствор Me в A]. В реакции (1.11) A образует с Me химическое соединение  $\text{Me}_x\text{A}_y$ . В реакции (1.12) A не только связывает восстанавливаемый металл Me, но и сам участвует в восстановлении MeO, образуя оксид  $\text{A}_z\text{O}_{x-1}$ .

Во всех случаях в правых частях уравнений (1.10)–(1.12) присутствуют твердые растворы или химические соединения, образующиеся с выделением свободной энергии. Эту энергию, способствующую восстановлению MeO, следует учитывать при анализе общего энергетического баланса процесса.

В реальных процессах восстановления часто происходит изменение агрегатного состояния веществ (плавление, испарение, кипение), а твердые кристаллические фазы могут претерпевать аллотропические превращения. Свободную энергию этих процес-



сов также необходимо учитывать при термодинамическом анализе восстановления.

В-четвертых, при термодинамическом анализе с использованием соотношений типа (1.1), (1.10)–(1.12) следует помнить, что они характеризуют равновесие изолированных систем, не обменивающихся с окружающей средой массой и энергией. Реальные металлотормические процессы проходят в открытых системах, в которых существует перепад термодинамических параметров (температуры, давления, химического потенциала) между зоной реакции (например, пространством внутри автоклава) и окружающей средой. Если в таких системах с двух сторон перегородки неограниченно создавать и долго поддерживать разность какого-либо термодинамического параметра, например, химического потенциала, то возникает так называемое «стационарное» состояние, для характеристики которого можно использовать обычные термодинамические функции.

Применительно к металлотормическим, и в частности, гидридно-кальциевому процессам восстановления оксидов, основное следствие из сказанного заключается в следующем.

Обычно выводы о возможности восстановления тех или иных оксидов или уровне содержания кислорода в твердом растворе восстановленного металла делают, сопоставляя парциальную свободную энергию кислорода или парциальное давление кислорода над продуктами восстановления и оксидами металла-восстановителя. Чем выше сродство металла к кислороду, тем ниже над ним равновесное давление кислорода. Над большинством оксидов металлов-восстановителей парциальное давление кислорода ничтожно мало. Так, над СаО равновесное давление кислорода при рабочих температурах 1000–1300°C составляет всего  $10^{-18}$ – $10^{-16}$  Па [13]. Такое «космически» низкое давление ни в какой технической аппаратуре, а тем более в применяемых в металлотормии автоклавах, при температуре 800–1300°C создать и удержать невозможно. Поэтому процесс металлотормического восстановления независимо от того, проводится ли он в вакууме, в инертном газе или водороде, сопровождается потоками газа, приводящими к выравниванию парциального давления кислорода в рабочем пространстве и окружающей атмосфере. Интенсивность этого массообмена, этого потока кислорода из окружающей среды в реакционный объем зависит от многих технологических факторов: герметичности и

объема реакционных сосудов, степени чистоты и интенсивности потоков пропускаемых через реактор инертных газов, скорости реакции, количества избыточного по отношению к необходимому для восстановления металла-восстановителя. Последнее обстоятельство часто играет решающую роль. Поэтому при гидридно-кальциевом восстановлении технология должна быть организована таким образом, чтобы в течение всего процесса во всем рабочем объеме избыточный по отношению к необходимому для восстановления кальция имел возможность поглощать избыточный по отношению к равновесному кислород.

Из перечисленных в четырех пунктах доводов следует, что единой методики термодинамических расчетов оптимальных условий процессов и состава равновесных продуктов гидридно-кальциевых процессов нет. Для каждого конкретного случая получения порошков сплавов, интерметаллических соединений или композиционных материалов должна быть создана своя схема расчетов. Точность расчетов по таким схемам определяется, помимо степени допущения приближенности принятых при их создании допущений, еще и точностью необходимых для расчетов термодинамических констант, определяемых, как правило, независимыми методами.

Даже сугубо приближенные термодинамические оценки бывают все же полезны при сравнительном сопоставлении различных вариантов металлотормических процессов. Примером таких оценок является расчет «термичности реакции». Под термичностью  $T$  понимают количество тепла реакции, выделяющегося 1 г (или 1 кг) участвующих в реакции веществ. Величину  $T$  можно оценить, сопоставляя стандартные величины теплот образования оксидов восстанавливаемого металла и металла-восстановителя при комнатной температуре. Стандартные теплоты образования некоторых оксидов при комнатной температуре приведены в табл. 1.1.

Температура металлотормического процесса кроме термичности зависит от многих факторов: условий теплоотвода, массы шихты, дисперсности составляющих ее компонентов и т. д. По величине  $T$  можно лишь приближенно судить о температуре процесса. С этой целью рассчитывают адиабатическую температуру процесса, то есть такую температуру, при которой вся теплота реакций расходуется только на разогрев шихты, а теплообмен с окружающей средой отсутствует.

Таблица 1.1.

## Теплоты образования некоторых оксидов [15]

| Оксид                          | $-\Delta H_{298}^0$ , кДж/атом О<br>(ккал/атом О) | Оксид                          | $-\Delta H_{298}^0$ , кДж/атом О<br>(ккал/атом О) |
|--------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------|
| CaO                            | 635,1 (151,7)                                     | Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 417,8 (99,8)                                      |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 637,6 (152,3)                                     | Na <sub>2</sub> O              | 416,6 (99,5)                                      |
| TiO                            | 607,1 (145,0)                                     | V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 412,8 (98,6)                                      |
| TiO <sub>2</sub>               | 611,3 (146,0)                                     | MnO                            | 404,0 (96,5)                                      |
| BeO                            | 619,6 (148,0)                                     | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 387,7 (92,6)                                      |
| MgO                            | 611,7 (146,1)                                     | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 377,6 (90,2)                                      |
| Li <sub>2</sub> O              | 595,8 (142,3)                                     | K <sub>2</sub> O               | 360,9 (86,2)                                      |
| BaO                            | 556,8 (133,0)                                     | M <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | 373,0 (89,0)                                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 548,9 (131,0)                                     | MoO <sub>2</sub>               | 298,9 (71,4)                                      |
| Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 541,4 (129,3)                                     | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 312,3 (74,6)                                      |
| ZrO <sub>2</sub>               | 540,1 (129,0)                                     | WO <sub>2</sub>                | 276,3 (66,0)                                      |
| UO <sub>2</sub>                | 529,6 (126,5)                                     | FeO                            | 269,2 (64,3)                                      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 486,9 (116,3)                                     | WO <sub>3</sub>                | 272,1 (65,0)                                      |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 481,5 (115,0)                                     | MoO <sub>3</sub>               | 246,2 (58,8)                                      |
| TiO <sub>2</sub>               | 456,4 (109,0)                                     | NiO                            | 244,5 (58,4)                                      |
| SiO <sub>2</sub>               | 431,2 (103,0)                                     | CuO                            | 157,0 (37,5)                                      |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | 442,1 (105,6)                                     |                                |                                                   |

Диабатическую температуру можно просто оценить, используя для расчета стандартные значения  $\Delta H_{298}^0$ , приведенные в табл. 1.1. Можно провести и более точные расчеты, учитывая температурные зависимости теплот образования участников реакции. Однако такие расчеты, как правило, не имеют практического смысла из-за условности определения массового соотношения компонентов, изменяющегося в процессе реакции. Кроме того, при отсутствии аллотропических и агрегатных превращений разность в теплотах образования начальных и конечных продуктов реакции с температурой изменяется незначительно. Эта разность, определяемая соотношением

$$\Delta H_T^0 = \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT \quad (1.13)$$

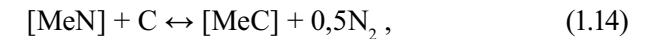
зависит от  $\Delta C_p(T)$ , которая в свою очередь изменяется с температурой очень мало, так как процессы восстановления проходят вблизи или выше характеристических температур участников реакции. Но самое главное заключается в том, что адиабатическая температу-

ра имеет весьма отдаленное отношение к температуре реального процесса.

По суммарному энергетическому эффекту нельзя делать выводы о направлении начальных стадий комплексных реакций, так как реакции идут не с образованием продуктов с наибольшим выигрышем энергии, а продуктов с наибольшей скоростью в выигрыше этой энергии, с максимальной величиной  $d(\Delta G_{обп})/dt$ . Последняя зависит от механизма и кинетики массопереноса.

Справедливость утверждения о решающей роли скорости выделения свободной энергии в выборе направления процесса можно проиллюстрировать хорошо изученной кинетикой карбидизации и азотирования порошков IV группы (титана, циркония, гафния) [16–21]. Получение порошков этих соединений гидридно-кальциевым методом будет описано в последующих разделах монографии.

Тугоплавкие карбиды и нитриды металлов IV группы имеют одинаковую ГЦК-решетку. Параметры решетки карбидов и нитридов одного и того же металла близки друг другу. Эти карбиды образуют непрерывные твердые растворы, по термодинамическим свойствам близкие к идеальным [21–24]. Состав твердых растворов при наличии в системе конденсированного углерода зависит от температуры и давления азота. Этот состав удобно анализировать, рассматривая равновесие



где  $[MeN]$  и  $[MeC]$  – концентрации карбида и нитрида в равновесном твердом растворе MeC – MeN.

Константа равновесия реакции имеет вид:

$$K_P = \sqrt{P_{N_2}} \frac{[MeC]}{[MeN]} \quad (1.15)$$

Равновесный состав твердого раствора может быть достигнут, если в качестве исходных веществ брать либо правые, либо левые суммы веществ, то есть карбидизировать нитрид или азотировать карбид. Равновесие будет достигнуто, когда результат будет одинаков.

Равновесие реакции (1.14) для титана, циркония и гафния подробно экспериментально исследовано в работах [16–18]. В качестве

исходных материалов использовали порошки нитридов и карбидов с размером частиц 2–10 мкм, ламповую сажу и спектрально чистый азот.

Для температурных зависимостей констант равновесия (1.15) в интервале температур 1480–2480°C получены выражения:

$$\text{для титана} \quad \lg K_p = -5600/T + 2,78 \quad (1.16)$$

$$\text{для циркония} \quad \lg K_p = -5200/T + 2,76 \quad (1.17)$$

$$\text{для гафния} \quad \lg K_p = -3380/T + 2,00 \quad (1.18)$$

В указанном выше интервале температур и атмосферном давлении азота состав равновесных карбонитридов (твердых растворов карбидов и нитридов) всех металлов колеблется в интервале  $[\text{MeC}] / [\text{MeN}] = 0,3\text{--}0,9$ .

Механизм перехода от исходного состояния к равновесному при карбидизации порошков нитридов и азотировании порошков карбидов аналогичен и заключается в диффузионном замещении в металлоидной подрешетке атомов одного металлоида атомами другого. Скорость этих процессов достаточно медленная по сравнению со скоростью карбидизации и азотирования чистых металлов. Объясняется это не только тем, что диффузионная подвижность углерода и азота в металлах выше, чем в карбидах и нитридах, но и тем, что встречные диффузионные потоки выделяющихся атомов азота и углерода замедляют установление равновесия [19–21, 25–27]. При температурах 2150, 1930, 1810 и 1700°C равновесие реакции (1.14) при использовании в качестве исходных веществ порошков с указанными выше размерами частиц достигалось в течение 0,1–0,25; 1,5–2,0; 5,0–6,0 и 20–24 ч соответственно, а при температуре 1400°C не достигалось и за несколько десятков часов. В то же время порошки аналогичной дисперсности чистых металлов азотируются и карбидизируются с образованием карбидов и нитридов даже при температурах 1400–1500°C за 0,5–2,0 ч [19, 20].

В связи с этим возникло предположение о возможности получения карбонитридов равновесного состава с использованием иных, более быстрых механизмов. Предположение было основано на том, что равновесие в системах  $\text{Me-C-N}$  может быть достигнуто не только при использовании в качестве исходных веществ носителей металлов – соответствующих нитридов и карбидов, но

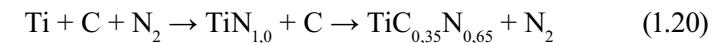
и чистых металлов. Другими словами, для получения равновесных карбонитридов можно использовать реакцию:



Можно было предположить, что реакция пойдет по пути образования наиболее равновесного продукта, то есть по пути высвобождения максимальной свободной энергии. В связи с тем, что диффузионная подвижность углерода и азота в металлах намного выше, чем в нитридах и карбидах, ожидалось, что равновесие реакции (1.19) будет достигнуто быстрее, чем реакции (1.14). Эксперимент опроверг эти предположения и ожидания.

Порошок титана со средним размером зерен около 10 мкм в смеси с избытком сажи был нагрет в атмосфере азота при температуре 1480°C [17]. После выдержки в течение 4 ч рентгеновским фазовым анализом было установлено, что порошок состоит из смеси чистого нитрида титана и сажи. Только увеличение последующей выдержки до 32 ч приводило к получению равновесного карбонитрида состава  $\text{TiC}_{0,35}\text{N}_{0,65}$ .

Таким образом, превращение (1.19) проходит в два этапа:



На первом этапе относительно быстро образуется неравновесный продукт  $\text{TiN}_{1,0}$ . Свободная энергия при этом хотя и уменьшается, но не достигает минимума. На втором этапе очень медленно неравновесный  $\text{TiN}_{1,0}$  преобразуется в равновесный карбонитрид состава  $\text{TiC}_{0,35}\text{N}_{0,65}$ . Объясняется такая последовательность превращений тем, что благодаря быстрому азотированию скорость уменьшения свободной энергии  $d(\Delta G)/dt$  при образовании нитрида титана выше, чем скорость при образовании равновесного карбонитрида.

Сопоставим две возможности получения равновесного карбонитрида титана, предоставляемые выбором исходных веществ – по реакциям (1.14) и (1.19). На первый взгляд, равновесие реакции (1.14) достигается медленнее из-за более низкой подвижности азота и углерода в  $\text{TiC}$  и  $\text{TiN}$  по сравнению с их подвижностью в титане. На самом деле равновесие по реакции (1.14) устанавливается быстрее, чем по реакции (1.19), так как исходные вещества реакции (1.14) являются промежуточными продуктами реакции (1.19).

Ситуацию с произвольным выбором системой путей перехода из исходного состояния в равновесное наглядно можно проиллюстрировать следующей схемой (рис. 1.5).

Рассмотрим систему, состоящую из трех вертикально расположенных сосудов 1, 2 и 3. Сосуды соединены трубами разного диаметра, перекрытыми кранами 4, 5 и 6. Верхний сосуд заполнен водой. Под действием гравитации при открытых кранах вода будет переливаться в сосуды 2 и 3 с понижением свободной энергии системы. Минимальная свободная энергия будет достигнута, когда вся вода окажется в сосуде 3. Пропускная способность потоков воды через трубы 4, 5 и 6 составляет 1 мин, 1 год и 100 лет соответственно.

Предоставить системе возможность переходить из исходного состояния в равновесное, то есть переместить воду из сосуда 1 в 3, можно двумя путями. Первый путь – при закрытых кранах 4 и 6 открыть кран 5. Равновесие будет достигнуто за 1 год. Второй путь – при закрытом кране 5 открыть краны 4 и 6. Равновесие будет достигнуто через 100 лет. Но можно открыть все краны одновременно и предоставить системе самой выбирать пути перехода в равновесное состояние из всех возможных. Система выберет второй путь, и равновесие будет достигнуто только за 100 лет, но зато половину выигрыша свободной энергии система получит уже за первую минуту.

Из приведенных примеров следует, что величина разности свободной энергии исходных и конечных продуктов при возможном стадийном протекании процесса еще не дает основания определять пути перехода в равновесное состояние. Пути и скорости различных этапов металлургических процессов определяются механизмами и кинетикой тепло- и массопереноса, скоростями химических реакций, адсорбции, плавления, смачивания, растекания и т. д.

Анализ металлургических, в том числе и гидридно-кальциевых процессов осложняется факторами, диктуемыми необходимостью создания оптимальных условий проведения восстановления.

Величина термичности процессов разделяет их на проводимые с подводом тепла извне и без него. В последнем случае для регулирования температуры часто в исходную шихту вводят стабилизирующие, а иногда и стимулирующие добавки. Эти добавки, хотя во многих случаях и считаются инертными, всегда в той или иной

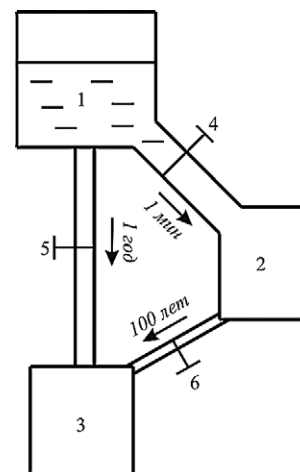


Рис. 1.5. Схема перехода системы из исходного состояния в равновесное

мере принимают участие в химических превращениях. Аналогичным образом влияют на процесс и технологические добавки, вводимые для формирования флюсов, изменения вязкости расплавов, их поверхностного натяжения, плотности и т. д.

При расчете металлургических реакций часто используют термодинамические данные и химический состав исходных веществ и продуктов реакции либо при комнатной температуре, либо при температуре заключительной выдержки. Оба варианта содержат недостатки, обусловленные неизотермичностью начальной стадии процесса. При нагреве исходной шихты до заключительной (обычно в пределах 900–1400°C) исходные вещества уже претерпевают ряд превращений с изменением кристаллической структуры, агрегатного состояния и химического состава. Эти изменения необходимо учитывать при определении условий равновесия в конце процесса.

Ярким примером такой необходимости является использование в качестве восстановителя гидроксида кальция.

Еще в середине прошлого века состоялась оживленная дискуссия по вопросу о механизме восстановления металлов гидридом кальция. Первоначально существовало мнение, что в восстановительном процессе активное участие принимает атомарный водород, образующийся при разложении гидроксида кальция [28]. Затем в работах под руководством Г.А. Меерсона теоретическими расчетами

и экспериментально было убедительно доказано, что основным восстановителем является кальций [29, 30]. Дискуссии могло бы и не быть, если бы к тому времени была известна гораздо более поздняя работа [31], в которой показано, что гидрид кальция разлагается при температурах более низких, чем температура активного восстановления оксидов металлов.

Замена кальция в металлотермических процессах гидридом кальция обусловлена тем, что из металлического кальция практически невозможно изготовить порошок, необходимый для получения однородной смеси с оксидами. Гидрид кальция же представляет собой хрупкое солеподобное соединение ионного типа, легко измельчающееся в порошок.

Из рассмотренного в этом разделе материала следует, что единого подхода к термодинамическому анализу гидридно-кальциевого восстановления оксидов нет. В каждом конкретном случае необходимо устанавливать количество и чередование этапов, включающих в себя, помимо непосредственно реакции восстановления, также полиморфные превращения, плавление, образование твердых и жидких растворов, испарение, образование зародышей и рост новых фаз, их коагуляцию и т. д. Рассчитывать можно термодинамику как отдельных процессов, так и их совокупности. В большинстве случаев эти расчеты требуют постановки отдельных исследований.

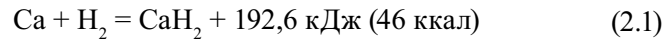
Термодинамика процессов еще более усложняется, если они совмещают восстановление металлов с их одновременным или последовательным соединением в тугоплавкие фазы, интерметаллиды или композиционные материалы. В последующих разделах для некоторых систем будут приведены примеры такого анализа.

## ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

Восстановителем при гидридно-кальциевом процессе является кальций, который, как было отмечено выше, полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к металлу-восстановителю при металлотермических процессах [15]: при взаимодействии кальция с оксидами металлов образуется оксид кальция, который обладает наибольшей величиной убыли свободной энергии образования (рис. 1.1), что позволяет кальцию восстанавливать все практически важные оксиды металлов и неметаллов, включая даже такие трудновосстановимые, какими являются  $TiO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$  и др. Кроме того, кальций со многими металлами не дает химических соединений, сплавов и твердых растворов; образующийся в процессе восстановления оксид кальция является хорошим разъединителем металлических частиц, так как при температурах реакции восстановления находится в твердом состоянии и легко удаляется из готового продукта в результате гидрометаллургической обработки, например, растворением в слабой соляной кислоте.

Однако применение металлического кальция в промышленных условиях затруднительно, поскольку приготовить из него дисперсный порошок, требуемый для получения однородной смеси компонентов шихты, практически невозможно. Промышленных способов измельчения кальция, а также и его хранения, из-за его высокой химической активности пока не существует. В связи с этим в качестве восстановителя применяют гидрид кальция ( $CaH_2$ ), получаемый путем

взаимодействия металлического кальция и водорода по следующей экзотермической реакции:



Плотность  $\text{CaH}_2$  равна  $1,54 \text{ г/см}^3$ . Стехиометрическое содержание водорода в  $\text{CaH}_2$  составляет 4,76% мас. Гидрид кальция является хрупким солеподобным соединением, легко измельчающимся в порошок, что позволяет, смешивая его с оксидами и порошками металлов, получать однородные смеси.

Гидрид кальция (даже в порошке) химически более инертен, чем металлический кальций и, как показал многолетний опыт его использования, при соблюдении правил техники безопасности, может изготавливаться и применяться в промышленных масштабах.

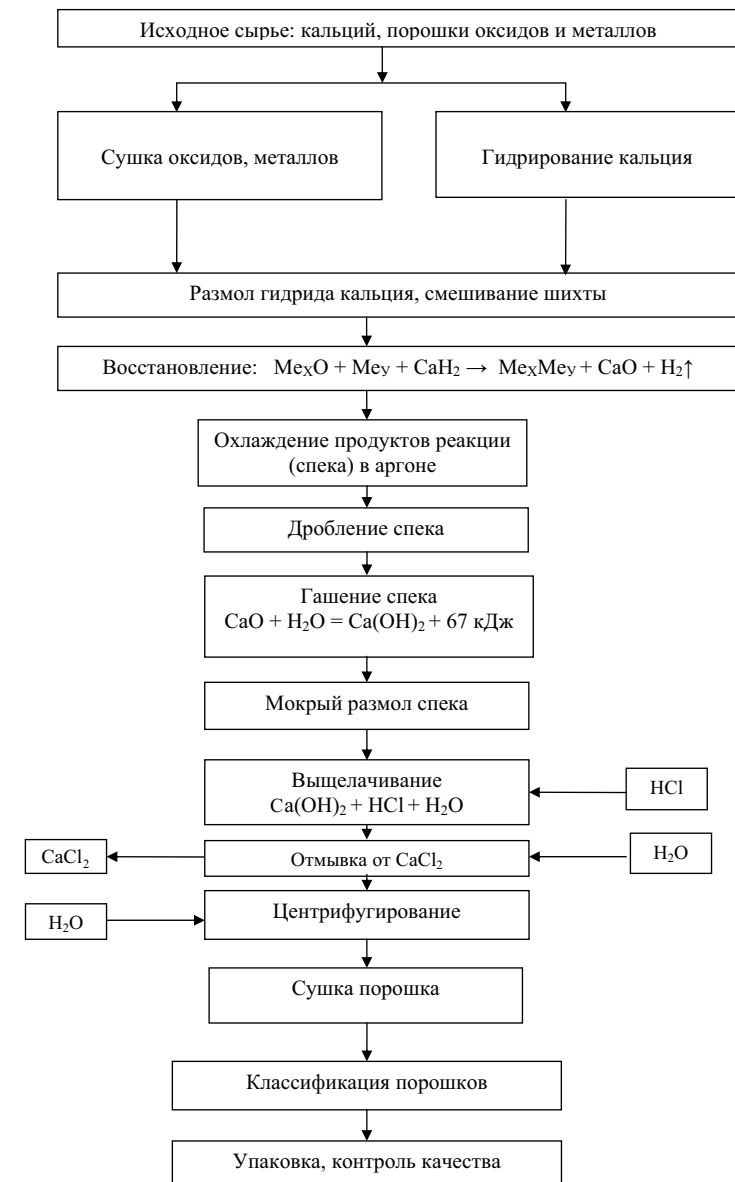
Обобщенная схема получения порошков металлов и сплавов гидридно-кальциевым методом представлена на рис. 2.1. Она состоит из следующих основных операций.

#### Гидрирование металлического кальция

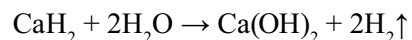
Сырьем для получения гидрида кальция служит металлический кальций двойной дистилляции, поставляемый в виде цилиндрических болванок (слитков) диаметром  $\sim 300\text{--}350 \text{ мм}$ , массой  $\sim 60\text{--}70 \text{ кг}$  в герметичной упаковке. Контейнеры для гидрирования изготавливают из нержавеющей стали X23H18, диаметр контейнеров 720 мм. В них устанавливают в специальной кассете одновременно шесть слитков металлического кальция общей массой  $\sim 360\text{--}400 \text{ кг}$ .

Гидрирование осуществляют следующим образом. Контейнер с кальцием помещают в предварительно нагретую до  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  электропечь сопротивления с потребляемой мощностью 80 кВт. Затем в контейнер подают водород; изменяя его расход, регулируют температуру процесса, т.к. реакция гидрирования (2.1) происходит с выделением тепла. Процесс поглощения водорода ведут при  $600\text{--}650^\circ\text{C}$ , общее время гидрирования составляет 40–48 ч, расход водорода на стадии интенсивного поглощения составляет  $8\text{--}10 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Полноту гидрирования оценивают по содержанию водорода в  $\text{CaH}_2$  (л/кг), который определяют объемным методом при его выделении в результате взаимодействия  $\text{CaH}_2$  с водой по реакции:



**Рис. 2.1. Технологическая схема получения порошков металлов и сплавов гидридно-кальциевым методом**



Стехиометрическое содержание водорода в  $\text{CaH}_2$  составляет 1075 л/кг. Практически получаемый  $\text{CaH}_2$  содержит водорода несколько меньше (1030–1060 л/кг), а по техническим условиям ТУ 14-1-1737-76 на товарный продукт содержание его должно быть не менее 1000 л/кг. При всех указанных количествах водорода достигается и другая цель гидрирования – обеспечить охрупчивание продукта, создать возможность его измельчения и равномерного перемешивания с восстанавливаемыми оксидами и металлами.

После окончания процесса гидрирования и охлаждения контейнера гидрид кальция выгружают и проводят операцию разбраковки, осуществляемую вручную. Разбраковка необходима в связи с тем, что верхние слои слитков кальция азотируются в ходе дистилляции, в результате чего увеличивается содержание азота в готовых порошках. Разбраковку гидрида кальция выполняют по цвету: в производство направляют  $\text{CaH}_2$  белого цвета; желто-зеленоватый нитрид кальция  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , с характерным запахом аммиака, отбраковывают.

После разбраковки гидрид кальция дробят на крупные куски, которые затем измельчают с помощью стандартных дробилок. С целью создания условий для безопасной работы при разбраковке и дроблении под прессом у рабочих мест обеспечивают интенсивную местную вентиляцию. Предварительно измельченный гидрид кальция (в виде кусков) загружают в герметичные сосуды и направляют на операцию приготовления шихты.

#### Приготовление шихты для восстановления

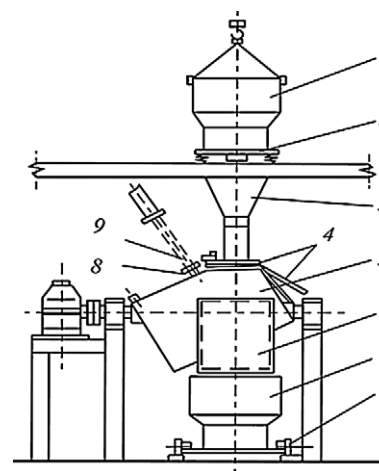
Операцией приготовления шихты предусмотрено измельчение восстановителя и одновременно его смешивание с порошками металлов и оксидами с целью обеспечения равномерного распределения компонентов в объеме шихты.

Некоторые шихтовые материалы перед смешиванием подвергают специальной обработке. Например, некоторые оксиды, особенно наиболее гигроскопичные ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) предварительно прокачивают на воздухе в контейнерах диаметром 620 мм при 800–900°C для снижения влажности до уровня не более 0,2%. Необходимость про-

каливания компонентов шихты объясняется тем, что при контакте влажных материалов с гидридом кальция выделяется водород и возникает возможность взрыва воздушно-водородной смеси, образующейся в замкнутом объеме смесителя.

Предварительно подготовленные шихтовые материалы тщательно взвешивают в соотношениях, предусмотренных марочным составом. Емкостью для взвешивания служит саморазгружающийся бункер. Шихту приготавливают в два приема: сначала размалывают восстановитель ( $\text{CaH}_2$ ), а затем смешивают его с остальными компонентами. Обе операции выполняют в смесителях объемом 0,85 м<sup>3</sup> с эксцентрической осью вращения. Размол восстановителя и его смешивание с компонентами осуществляют с помощью титановых шаров диаметром 50–100 мм. Количество шаров зависит от массы шихты и составляет 100–140 кг.

Шихту приготавливают в следующем порядке (рис. 2.2). Гидрид кальция взвешивают в переносном саморазгружающемся бункере 1, который кран-балкой устанавливают на направляющую воронку 3, расположенную над смесителем 5 с открытой крышкой 4. На направляющей воронке 3 установлены пневмовибраторы 2, ускоряющие подачу материала и устраняющие его «зависание» в бункере. После загрузки восстановителя смеситель герметично закрывают, продувают азотом, после чего размалывают  $\text{CaH}_2$ . Продолжительность



**Рис. 2.2. Схема приготовления шихты:**

- 1 – бункер; 2 – пневмовибраторы;
- 3 – направляющая воронка;
- 4 – крышка смесителя;
- 5 – смеситель с эксцентрической осью вращения;
- 6 – направляющий желоб;
- 7 – транспортная тележка;
- 8 – клапан для стравливания избыточных газов;
- 9 – пневмоцилиндр

размола  $\text{CaH}_2$  зависит от его количества и обычно не превышает 1 ч. После окончания размола восстановителя смеситель продувают азотом и загружают остальные компоненты шихты.

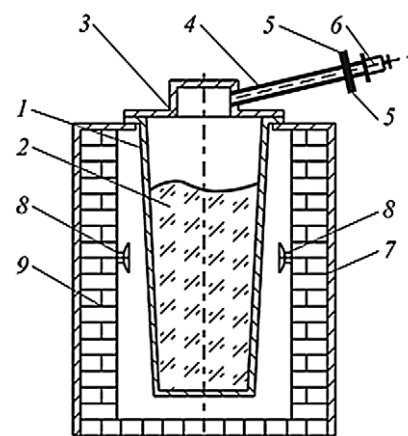
Продолжительность смешивания составляет 2–3 ч и зависит от количества шихты и ее компонентов. В начальный период смешивания через каждые 1, 3, 5 и 10 мин из смесителя выпускают газы, образовавшиеся в результате взаимодействия влаги с гидридом кальция. Это осуществляют (при остановке смесителя) дистанционно, нажатием штока пневмоцилиндра 9 на клапан 8. Разгрузка шихты из смесителя в бункер 1, установленный на тележку 7, происходит самопроизвольно во время его замедленного вращения по направляющему желобу 6 при открытой крышке смесителя.

Тележку с бункером, наполненным шихтой, выкатывают с помощью лебедки из отделения смешивания. Бункер кран-балкой переносят на контейнер для его загрузки шихтой. Чтобы улучшить условия восстановления и облегчить извлечение спекшихся в ходе восстановления продуктов реакции (спек), на дно контейнера помещают слой оксида кальция толщиной 15–20 мм. После загрузки шихты контейнер заполняют инертным газом и герметизируют. Подготовленный контейнер отправляют в отделение восстановления.

#### Восстановление шихты

При производстве порошков гидридно-кальциевым методом процесс восстановления в настоящее время проводят в контейнерах из стали Х23Н18 диаметром 620 или 720 мм. В качестве термического оборудования используют шахтные газовые печи с четырьмя радиационными газовыми горелками, обеспечивающими максимальную температуру в рабочей зоне 1280°C. Схема печи с установленным контейнером представлена на рис. 2.3.

Контейнер с шихтой кран-балкой устанавливают в печь, предварительно нагретую до 700–800°C. Отходящий через центральный патрубок крышки контейнера водород поджигают. При установке контейнера температура в печи снижается примерно до 550°C, а затем за 4–8 ч ее поднимают до 1200±30°C (по термопаре печи); выдержка при 1200°C составляет 8–20 ч в зависимости от состава



**Рис. 2.3.** Схема шахтной газовой печи с контейнером для восстановления шихты:  
1 – контейнер; 2 – шихта;  
3 – крышка реторты;  
4 – центральный патрубок;  
5 – боковые патрубки;  
6 – заглушка; 7 – печь;  
8 – газовые горелки;  
9 – огнеупорная кладка печи

шихты. После прекращения выделения водорода центральный патрубок перекрывают; к одному из боковых патрубков присоединяют мановакуумметр, а через второй по достижении избыточного давления 0,01 МПа периодически выпускают водород.

При установившемся в контейнере избыточном давлении не выше 0,005 МПа в него через первый боковой патрубок подают аргон, предварительно отсоединив мановакуумметр. Затем с целью удаления оставшегося водорода проводят еще несколько выпусков. После окончания выдержки печь отключают и охлаждают вместе с контейнером до 800–850°C, затем контейнер устанавливают в холодильник и охлаждают до 20°C. После этого контейнер вместе с продуктами реакции направляют на участок гидрометаллургической обработки.

#### Гидрометаллургическая обработка

Для отделения металлического порошка от оксида кальция (и избытка металлического кальция) используют гидрометаллургический способ обработки спекшихся продуктов (спек) реакции восстановления (рис. 2.4). Этот способ в значительной мере определяет свойства металлических порошков и выход годного.

Гидрометаллургическая обработка спеков состоит из следующих основных операций: гашения, истирания, кислотной обработки и отмывки.



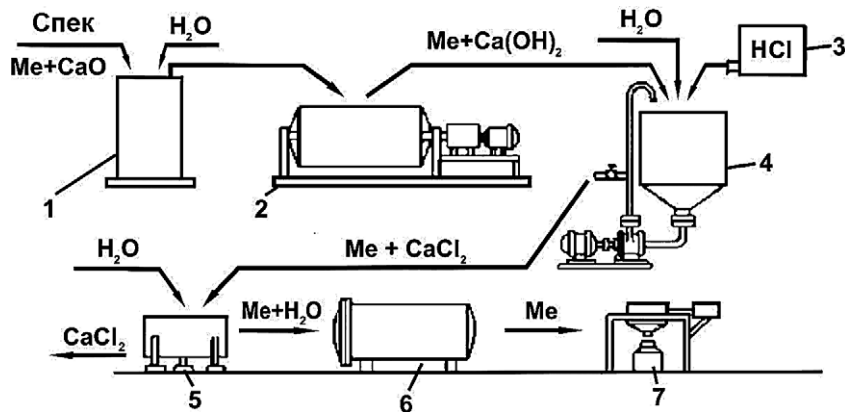
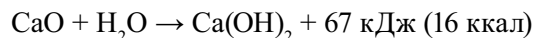


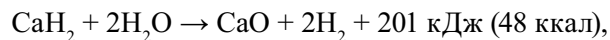
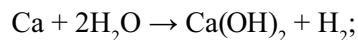
Рис. 2.4. Аппаратурно-технологическая схема гидрометаллургической обработки шлаков:

- 1 – бак для гашения спека; 2 – истиратель;  
 3 – бак-мерник кислоты; 4 – бак выщелачивания;  
 5 – центрифуга; 6 – вакуумный сушильный шкаф;  
 7 – просеивальный станок

**Гашение спека.** Спек, измельченный на куски крупностью 50–100 мм, загружают в специальные емкости и заливают водой. При взаимодействии оксида кальция с водой образуется гидроксид кальция и выделяется большое количество тепла:



При гашении спека необходимо соблюдать меры предосторожности, связанные с наличием в нем избыточных количеств металлического кальция и гидрида кальция, взаимодействующих с водой с выделением водорода:

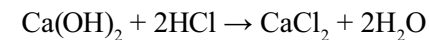


который с воздухом образует взрывоопасную смесь. Во избежание окисления порошков температуру гашения поддерживают не выше 60°C, что регулируют подачей воды. Продолжительность гашения не менее 16 ч.

**Размол – истирание спека.** Спек после гашения загружают в мельницу мокрого размала из расчета получения 100 кг готового порошка. Параметры размала: отношение массы порошка к массе шаров П : Ш = 1 : 1,5; количество воды составляет 2/3 объема истирателя; продолжительность процесса 4–6 ч. Полученную пульпу транспортируют в промежуточные емкости для хранения с помощью разрежения, создаваемого вакуумным насосом. Пульпу подают в баки кислотного выщелачивания за счет создания избыточного давления в емкостях-хранилищах.

Кислотная обработка пульпы осуществляется в баках из нержавеющей стали емкостью 6 м<sup>3</sup>, в которые подают воду и техническую соляную кислоту (ГОСТ 857-69; плотность 1,174–1,188 г/см<sup>3</sup>; 35–38% HCl).

В результате взаимодействия кислоты с гидроксидом кальция образуется хорошо растворимый в воде хлористый кальций:



Обработку ведут при постоянном перемешивании до устойчивого показателя кислотности pH 5–6. Температура обработки не должна превышать 40°C, что регулируют подачей воды.

Кислотная обработка продуктов реакции для удаления избытка кальция вызвана тем, что растворимость CaCl<sub>2</sub> в воде значительно превосходит растворимость Ca(OH)<sub>2</sub>: при 20°C растворимость CaCl<sub>2</sub> в 100 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O составляет 536 г, а Ca(OH)<sub>2</sub> – 0,156 г.

При гашении и кислотной обработке возможно частичное образование гидроксидов никеля, хрома, кальция или других соединений металлов как правило черного (темного) цвета. Эти соединения при визуальном контроле удаляют сифонированием раствора после достижения им заданного значения pH и отстаивания порошка в течение 30 мин.

Полноту перевода гидроксида кальция в хлористый кальций контролируют фенолфталеином. Для этой цели к пробе порошка массой ~5 г добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и затем тщательно растирают его в ступке. Отсутствие малинового окрашивания свидетельствует о полном переводе гидроксида кальция в хорошо растворимый в воде хлористый кальций.

Отмывка. После кислотной обработки пульпу центрифугируют, порошок отмывают водой от хлористого кальция и обезвоживают. Контроль качества отмывки порошка от хлористого кальция осуществляют азотнокислым серебром. Обычно применяют центрифуги ФБМ-803 К-03 с верхней выгрузкой порошка, что затрудняет механизацию труда на данной операции.

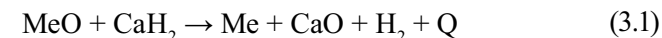
Сушка и просев порошка. Обезвоженный на центрифуге от основной массы влаги порошок загружают в емкости из нержавеющей стали слоем не более 25 мм, которые затем устанавливают в вакуум-сушильный шкаф марки ЦВШ-10,5 с паровым обогревом. Для обеспечения безокислительных условий сушку порошка проводят при 60–80°C в течение 12 ч в вакууме при остаточном давлении не более 0,0133 МПа (100 мм рт. ст.).

Просев порошка ведут на стандартных установках с выделением необходимых потребителю фракций порошка. После отсева проба порошка направляется в лабораторию для контроля качества.

## **ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ**

### **3.1. ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ**

Восстановление оксидов металлов гидридом кальция протекает по реакции:



Важным фактором, определяющим условия проведения гидридно-кальциевого процесса, также как и других металлотермических процессов, является величина теплового эффекта Q реакции (3.1).

В процессе восстановления оксидов MeO с небольшой химической прочностью металлом-восстановителем, обладающим высоким сродством к кислороду, обычно выделяется большое количество тепла, которого в ряде случаев достаточно для того, чтобы реакция протекала самопроизвольно с большой скоростью без дополнительного подвода тепла. В отдельных случаях тепловой эффект реакции настолько велик, что она идет слишком бурно, с интенсивным выделением газов, в результате чего возможен выброс шихты из контейнера. При восстановлении оксидов MeO с большой химической прочностью выделяющегося тепла, как правило, недостаточно и требуется дополнительный подогрев контейнера с шихтой.

При проведении металлотермического, а также гидридно-кальциевого процессов необходимо знать величину удельного

теплового эффекта реакции, приходящегося на 1 г (или 1 кг) шихты. Согласно правилу Жемчужного, для самопроизвольного протекания алюминотермических процессов восстановления оксидов железа и марганца с развитием температуры выше точек плавления железа и марганца, оптимальным удельным тепловым эффектом считается ~2093–2303 кДж на 1 кг шихты [15].

Для гидридно-кальциевого процесса, проводимого с применением дополнительного обогрева, величина удельного теплового эффекта реакции восстановления должна быть в пределах ~209,3–502,4 кДж (50–120 ккал) на 1 кг шихты [15]. При более высоком тепловом эффекте реакция идет слишком бурно, становится неуправляемой, возможен взрыв; при меньшем тепловом эффекте реакция протекает вяло, в результате чего полученный порошок содержит повышенное количество кислорода. В этом случае требуется интенсивный внешний обогрев контейнера с шихтой. Для снижения теплового эффекта реакции рекомендуется часть компонентов шихты применять в виде металлических порошков.

В табл. 3.1 [15] приведены удельные величины теплот реакций восстановления титана, хрома и ванадия, которые показывают, что с уменьшением сродства металла к кислороду (см. рис. 1.1) восстановление его оксида гидридом кальция протекает с изменением характера реакции с эндотермического на экзотермический, и в случае выделения большого количества тепла для целого ряда оксидов металлов, например,  $V_2O_5$ ,  $MoO_2$ ,  $FeO$ ,  $NiO$  и др., будет носить неуправляемый характер (взрыв). Эти данные необходимо учитывать в технологии получения порошков металлов и сплавов и соблюдать соответствующие требования техники безопасности.

Для полноты картины, характеризующей сложность процессов, идущих в смесях  $MeO+Me+CaH_2$  при нагреве, необходимо отметить, что фактически восстановителем при гидридно-кальциевом процессе является кальций, а в этом случае реакции восстановления даже трудновосстановимых оксидов ( $TiO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и др.) также носят экзотермический характер. В табл. 3.2 приведены расчеты теплот реакций восстановления оксидов металлическим кальцием в сравнении с гидридом кальция [15]. Эти данные будут экспериментально подтверждены ниже при исследовании термических эффектов в ходе нагрева смеси  $CaH_2+TiO_2$ .

Таблица 3.1.  
Удельные величины теплот реакции восстановления шихты в зависимости от ее состава

| Марка порошка | Состав шихты на 1 кг готового порошка сплава, г |               |                   | Теплота реакции, кДж     |               | Характер протекания реакции          |
|---------------|-------------------------------------------------|---------------|-------------------|--------------------------|---------------|--------------------------------------|
|               | масса оксидов                                   | масса $CaH_2$ | общая масса шихты | на 1 кг готового порошка | на 1 кг шихты |                                      |
| Титан         | $TiO_2$<br>1670                                 | 1930          | 3600              | -576,9                   | -160,4        | Вялый                                |
| Хром          | $Cr_2O_3$<br>1490                               | 1360          | 2850              | +1913,4                  | +669,9        | Активный, требуется медленный нагрев |
| Ванадий       | $V_2O_5$<br>1785                                | 2060          | 3845              | +6363,9                  | +1653,8       | Взрыв шихты                          |

Таблица 3.2.  
Величины теплот реакций восстановления оксидов металлов  $CaH_2$  и металлическим  $Ca$ , кДж/г-атом  $O_2$

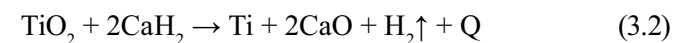
| Оксид     | $CaH_2$ | $Ca$  | Оксид     | $CaH_2$ | $Ca$    |
|-----------|---------|-------|-----------|---------|---------|
| $FeO$     | 173,3   | 365,9 | $MoO_3$   | 196,4   | 389,0   |
| $NiO$     | 198,0   | 390,6 | $WO_3$    | 170,4   | 363,0   |
| $Cr_2O_3$ | 64,9    | 257,5 | $TiO_2$   | -13,8*  | 178,8** |
| $V_2O_5$  | 130,2   | 322,8 | $TiO$     | -164,5* | 28,1**  |
| $V_2O_3$  | 29,7    | 222,3 | $Al_2O_3$ | -106,3* | 86,2**  |

\* Эндотермическая реакция (поглощение тепла)

\*\* Экзотермическая реакция (выделение тепла)

#### Порошки титана

Получение порошка титана восстановлением его оксида гидридом кальция можно представить в следующем виде:



Процесс восстановления протекает в спокойном контролируемом режиме, так как реакция восстановления (3.2) носит эндотер-

Таблица 3.3.

## Химический состав гидридно-кальциевых порошков титана

| Марка порошка | Содержание примесей, % мас., не более |      |      |      |      |       |             |
|---------------|---------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------------|
|               | N                                     | C    | H    | Si   | Ca   | Cl    | ∑ (Fe + Ni) |
| ПТС           | 0,08                                  | 0,05 | 0,35 | 0,10 | 0,08 | 0,004 | 0,40        |
| ПТМ           | 0,08                                  | 0,05 | 0,35 | 0,10 | 0,08 | 0,004 | 0,40        |
| ПТОМ          | 0,08                                  | 0,05 | 0,35 | 0,10 | 0,08 | 0,004 | 0,40        |

Таблица 3.4.

## Гранулометрический состав и насыпная плотность порошков титана

| Марка порошка | Содержание фракции, % мас. номера сеток по ГОСТ 3584-73 |                 |                  |                  | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Текущность, с (50 г, Ø 2,5 мм) |
|---------------|---------------------------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
|               | +028<br>не более                                        | +01<br>не более | +0045<br>(+0040) | -0045<br>(-0040) |                                       |                                |
|               | ПТС                                                     | 1,0             | не опред.        | не менее 25,0    |                                       |                                |
| ПТМ           | 0,0                                                     | 2,0             | не менее 25,0    | остальное        | 1,0–1,3                               | не течет                       |
| ПТОМ          | 0,0                                                     | 1,0             | не более 5,0     | остальное        | 1,25–1,45                             | не течет                       |

Таблица 3.5.

## Уплотняемость порошков титана при различных давлениях прессования

| Давление прессования, МПа | Марки порошка                |                    |                              |                    |                              |                    |
|---------------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------|
|                           | ПТС                          |                    | ПТМ                          |                    | ПТОМ                         |                    |
|                           | плотность, г/см <sup>3</sup> | относит. плотн., % | плотность, г/см <sup>3</sup> | относит. плотн., % | плотность, г/см <sup>3</sup> | относит. плотн., % |
| 100                       | 2,17                         | 47,8               | 2,06                         | 45,4               | 2,25                         | 49,6               |
| 200                       | 2,62                         | 57,7               | 2,45                         | 54,0               | 2,55                         | 56,2               |
| 300                       | 2,91                         | 64,1               | 2,67                         | 58,8               | 2,73                         | 60,1               |
| 400                       | 3,08                         | 67,8               | 2,81                         | 61,9               | 2,92                         | 64,3               |
| 500                       | 3,23                         | 71,2               | 3,06                         | 67,4               | 3,08                         | 67,8               |
| 600                       | 3,41                         | 75,1               | 3,17                         | 69,8               | 3,19                         | 70,3               |
| 700                       | 3,48                         | 76,7               | 3,46                         | 76,2               | 3,28                         | 72,3               |

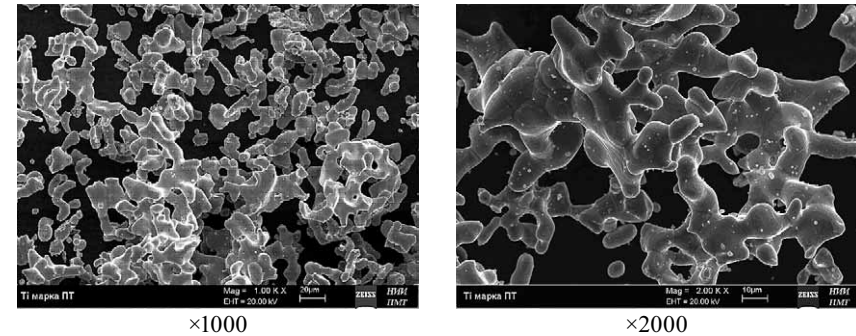


Рис. 3.1. Морфология частиц гидридно-кальциевого порошка титана

мический характер (табл. 3.1), и ее скорость контролируют скоростью нагрева печи.

В настоящее время порошок титана гидридно-кальциевым методом производится по ТУ 14-22-57-92, согласно которым предусмотрены три основные марки порошка: ПТС – порошок титановый средний, ПТМ – порошок титановый мелкий и ПТОМ – порошок титановый очень мелкий. Химический состав порошка представлен в табл. 3.3.

Содержание кислорода в порошках составляет, как правило, 0,2–0,3% мас. Технологические свойства гидридно-кальциевых порошков титана представлены в табл. 3.4; данные по их уплотняемости – в табл. 3.5.

Технологические свойства гидридно-кальциевых порошков зависят во многом от свойств исходного сырья – оксидов металлов. В табл. 3.4 и 3.5 приведены свойства порошков титана, полученных из оксида титана марки АН-М ТУ 6-10-1430-85.

Форма частиц гидридно-кальциевого порошка титана, представленная на рис. 3.1, характеризуется губчатым разветвленным строением, высокоразвитой поверхностью, каждая порошинка представляет собой агломерат из отдельных спекшихся частиц меньшего размера.

## Порошки хрома

В качестве сырья для получения порошка хрома используют оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марок ОХП-1 или ОХП-2 ГОСТ 2912-79. Реакцию восстановления хрома можно представить в следующем виде:



Согласно термодинамическим расчетам, эта реакция носит экзотермический характер, количество выделяющегося тепла на 1 кг шихты составляет +669,9 кДж. Это определяет достаточно активный характер процесса восстановления. Поэтому нагрев шихты до температуры изотермической выдержки 1200°C после установления контейнера в печь ведут медленно, осторожно в течение ~5 ч.

Химический состав восстановленного порошка хрома согласно ТУ 14-1-1474-75 представлен в табл. 3.6.

По гранулометрическому составу порошки подразделяются на марки ПХС – фракцией менее 150 мкм и ПХМ – фракцией менее 100 мкм. Технологические свойства порошков хрома представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.6.

Химический состав порошка хрома

| Марка порошка | Содержание примесей, % мас., не более |      |     |     |     |
|---------------|---------------------------------------|------|-----|-----|-----|
|               | N                                     | C    | Fe  | Ni  | Si  |
| ПХ            | 0,009                                 | 0,07 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |

Таблица 3.7.

Технологические свойства порошков хрома

| Марка порошка | Текучесть, с (50 г, Ø 2,5 мм) | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Уплотняемость, г/см <sup>3</sup> |      |      |      |      |      |      |
|---------------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|               |                               |                                       | Давление прессования, МПа        |      |      |      |      |      |      |
|               |                               |                                       | 100                              | 200  | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  |
| ПХС           | не течет                      | 2,02                                  | 4,37                             | 4,80 | 5,15 | 5,44 | 5,64 | 5,83 | 6,00 |
|               |                               | 2,56                                  | 4,40                             | 4,73 | 5,10 | 5,43 | 5,63 | 5,79 | 5,96 |
|               |                               | 2,20                                  | 4,37                             | 4,86 | 5,20 | 5,53 | 5,74 | 5,92 | 6,00 |
|               |                               | 2,15                                  | 4,40                             | 4,90 | 5,30 | 5,60 | 5,80 | 6,00 | 6,21 |
|               |                               | 2,37                                  | 4,28                             | 4,80 | 5,20 | 5,50 | 5,70 | 5,90 | 6,10 |

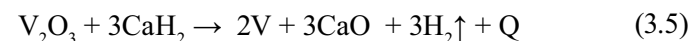
### Порошок ванадия

Сырьем для получения порошка ванадия служит оксид ванадия состава  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Применение пентоксида ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  невозможно, так как реакция восстановления



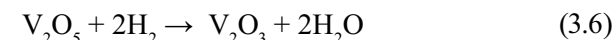
протекает со взрывом: удельная теплота реакции на 1 кг шихты составляет +1653,8 кДж при оптимальных ~200–500 кДж.

Реакция восстановления  $\text{V}_2\text{O}_3$  гидридом кальция



тоже носит экзотермический характер, но протекает с гораздо меньшим тепловым эффектом. Удельная теплота реакции на 1 кг шихты составляет +322,8 кДж. Процесс восстановления по реакции (3.5) идет в спокойном контролируемом режиме.

Получают  $\text{V}_2\text{O}_3$  путем восстановления  $\text{V}_2\text{O}_5$  в токе водорода при 600–800°C по реакции



Средний химический состав опытно-промышленных партий гидридно-кальциевого порошка ванадия, полученных из исходного сырья пентоксида ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  марки Ч ТУ 6-09-4093-88 по реакциям (3.6) и (3.5), представлен в табл. 3.8.

Таблица 3.8.

Химический состав гидридно-кальциевого порошка ванадия

| Марка порошка | Среднее содержание примесей, % мас. |      |      |      |     |     |      |
|---------------|-------------------------------------|------|------|------|-----|-----|------|
|               | O                                   | N    | C    | Fe   | Ni  | Si  | Ca   |
| Ванадий       | 0,25                                | 0,05 | 0,07 | 0,15 | 0,1 | 0,1 | 0,07 |

Технологические свойства порошка ванадия следующие: текучесть – не течет; насыпная плотность – 1,1–1,5 г/см<sup>3</sup>; основная фракция – менее 100 мкм.

## 3.2. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ МЕТОДОМ

В современном материаловедении важную роль играют интерметаллические соединения, или интерметаллиды, представляющие собой в узком смысле химические соединения металлов друг с другом, а в широком смысле – двух- или многокомпонентные соединения, обладающие преимущественно металлической связью. Как правило, они характеризуются упорядоченным расположением атомов и имеют индивидуальные кристаллические структуры и свойства, отличные от структур и свойств образующих их элементов. Интерметаллические соединения проявляют металлические свойства (в меньшей степени, чем чистые металлы) – высокие теплопроводность и электрическую проводимость и металлический блеск; обычно они обладают значительными твердостью и хрупкостью. Большой практический интерес к этим соединениям связан с высоким уровнем служебных свойств, которые они проявляют как в качестве конструкционных ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ti}_2\text{NbAl}$  и др.), так и функциональных материалов различного назначения, например,  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  – магниты;  $\text{NiTi}$  – сплавы с эффектом памяти формы;  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$  – сверхпроводники;  $\text{TiMn}_2$  и  $\text{Ni}_5\text{La}$  – аккумуляторы водорода и многое другое.

Важной практической особенностью этих соединений является то, что их высокие служебные свойства реализуются только при строгом стехиометрическом соотношении компонентов в области существования этих фаз. Это обуславливает жесткие требования к технологии получения этих материалов в гомогенном состоянии и является в настоящее время серьезной проблемой производства этих соединений в промышленных масштабах на основе традиционных металлургических технологий.

Для разработки технологий получения порошков интерметаллидов гидридно-кальциевым методом были проведены комплексные исследования процессов восстановления и взаимодействия компонентов в ходе нагрева смесей оксидов и металлов с гидридом кальция.

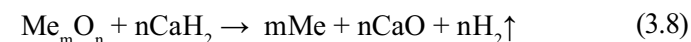
### 3.2.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Получение порошковых сплавов, включая интерметаллиды, гидридно-кальциевым методом заключается в приготовлении шихты, состоящей из смеси гидрида кальция, оксидов и порошков металлов, ее нагреве и выдержке при температуре, не превышающей  $1200^\circ\text{C}$ . При этом в шихте протекают процессы, результат действия которых формально можно представить в виде следующей реакции:



где  $\text{Me}_x\text{O}$  – трудновосстановимые оксиды переходных, редкоземельных и др. металлов,  $\text{Me}_y$  – порошки металлов, как правило группы железа,  $(\text{Me}_x\text{Me}_y)$  – интерметаллиды, твердые растворы, либо их смеси, при этом количество оксидов и металлов, участвующих в реакции, может быть любым:  $x = 1 \div n$ ,  $y = 1 \div m$ .

Очевидно, что ведущими процессами являются восстановление оксидов и сплавообразование за счет диффузионного взаимодействия компонентов. Ранее Г.А. Меерсоном с сотрудниками [29, 30] теоретическими расчетами было установлено, что при получении порошков переходных металлов из их химически прочных оксидов по реакции



основным восстановителем является металлический кальций, который образуется в результате диссоциации гидрида кальция в ходе нагрева шихты. Наиболее активно эта реакция должна протекать при появлении расплава кальция, т. е. более  $840^\circ\text{C}$ .

В работе [31] проведены экспериментальные исследования процессов восстановления в смеси  $\text{MeO} + \text{CaH}_2$  и сплавообразования на примере бинарных интерметаллидов. На дифференциальном сканирующем калориметре проведен термический анализ поведения  $\text{CaH}_2$  (рис. 3.2) и смеси  $\text{CaH}_2 + \text{TiO}_2$  (рис. 3.3) при нагреве в интервале  $20\text{--}1200^\circ\text{C}$ , а также рассчитаны значения равновесного давления паров водорода над смесями твердого раствора водорода в кальции и гидрида кальция при разных температурах по зависимостям [32]:

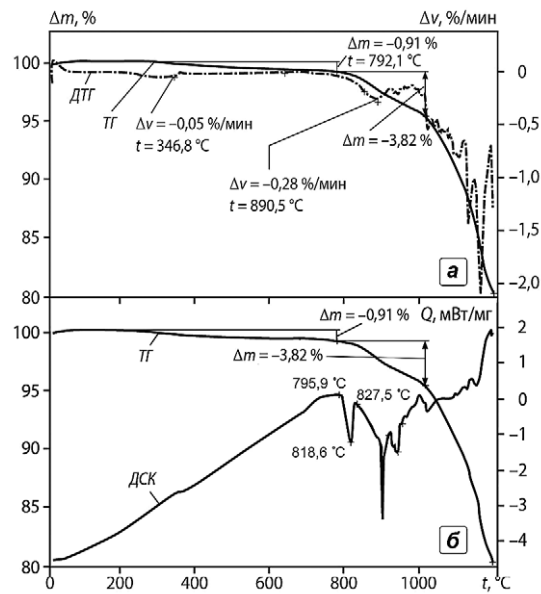


Рис. 3.2. Термогравиметрические характеристики CaH<sub>2</sub> при нагреве до 1200°C в аргоне, V = 10°/мин:

а – температурные зависимости изменения массы ТГ и скорости изменения массы ДТГ; б – зависимости изменения массы ТГ и тепловых эффектов ДСК от температуры

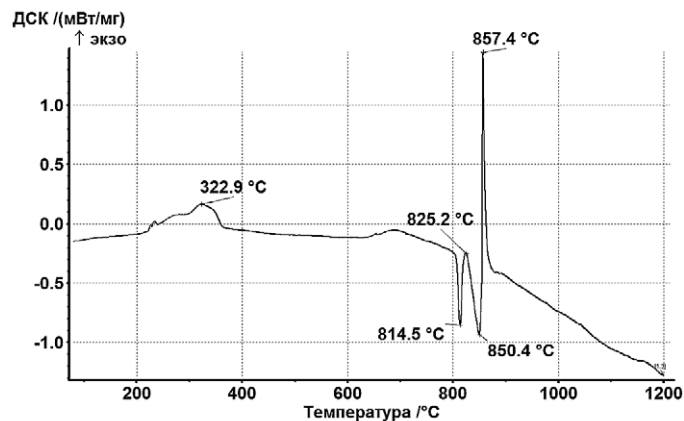


Рис. 3.3. Термограмма нагрева смеси CaH<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> в интервале 20–1200°C

$$\lg P = 12,32 - 9610/T \text{ для } 600\text{--}780^\circ\text{C}; \quad (3.9)$$

$$\lg P = 11,62 - 8890/T \text{ для } 780\text{--}890^\circ\text{C}, \quad (3.10)$$

которые представлены в табл. 3.9.

Анализ термограмм и данных табл. 3.9 показал, что процесс диссоциации гидроксида кальция начинается при температуре выше 345°C, однако активно фазовые превращения начинаются при температуре выше 800°C. Сначала происходит твердофазное полиморфное превращение α-CaH<sub>2</sub> → β-CaH<sub>2</sub> с максимальным эндотермическим эффектом при ~815–818°C; начиная с температуры ~825–827°C происходит интенсивная диссоциация гидроксида кальция с одновременным плавлением кальция и образованием расплава L по реакции β-CaH<sub>2</sub> → L + H<sub>2</sub> (рис. 3.2, 3.3). Температура плавления Ca составляет 840°C, однако наличие примесей в техническом кальции по данным [33] приводит к значительному снижению температуры плавления, что и отмечено в этом эксперименте. Появление жидкого кальция приводит к активизации реакции восстановления TiO<sub>2</sub> + 2Ca → Ti + 2CaO, которая протекает в интервале ~850–870°C с максимальным экзотермическим эффектом (согласно табл. 3.2) при ~860°C (рис. 3.3). Рентгенофазовый анализ продуктов реакции восстановления подтвердил наличие фаз α-Ti и оксида CaO.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают, что при нагреве шихты Me<sub>x</sub>O+Me<sub>y</sub>+CaH<sub>2</sub> происходят последовательно следующие превращения: разложение гидроксида кальция на металлический кальций и водород, которое резко усиливается при появлении расплава кальция вблизи ~825–850°C; с этой температуры начинается процесс восстановления оксидов с возникновением частиц металла Me<sub>x</sub>, которые затем взаимодействуют с частицами Me<sub>y</sub> с образованием сплава или соединения состава (Me<sub>x</sub>Me<sub>y</sub>) согласно уравнению (3.7), при этом восстановителем является металлический кальций, находящийся в

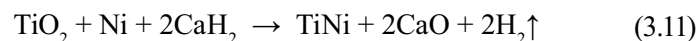
Таблица 3.9.

Значения давления диссоциации паров водорода при разложении гидроксида кальция в зависимости от температуры

| T, °C  | 650   | 700  | 750   | 800  | 850  | 890  |
|--------|-------|------|-------|------|------|------|
| P, кПа | 0,081 | 0,28 | 0,851 | 2,16 | 5,02 | 9,55 |

жидком состоянии. Стадия восстановления активно протекает при температурах до 900°C, и можно считать, что результаты процессов сплавообразования становятся заметными, начиная с температуры ~900°C. Изучение этих взаимодействий было проведено на примере реакций образования интерметаллидов TiNi, TiFe и TiAl в интервале температур 900–1200°C и выдержке 8 ч на опытно-промышленных партиях порошка с массой одной партии не менее 50 кг [31, 34].

Получение никелида титана взаимодействием порошков никеля с продуктами восстановления диоксида титана гидридом кальция можно представить в виде следующей реакции:



Результаты исследования сплавообразования в системе Ni–Ti представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.10.

Фазовый состав порошков, полученных восстановлением смеси Ni и TiO<sub>2</sub> гидридом кальция, % мас.

| T, °C | Ni | α-Ti | TiNi <sub>3</sub> | TiNi (B2+B19) | Ti <sub>2</sub> Ni |
|-------|----|------|-------------------|---------------|--------------------|
| 900   | 8  | 17   | 40                | 23            | 12                 |
| 1000  | 6  | 4    | 18                | 42            | 30                 |
| 1050  | –  | –    | 13                | 79            | 8                  |
| 1100  | –  | –    | –                 | 95            | 5                  |
| 1150  | –  | –    | –                 | 100           | –                  |

Получение порошка интерметаллида TiNi можно представить состоящим из процесса восстановления Ti из TiO<sub>2</sub>, что подтверждается наличием в продуктах реакции при 900 и 1000°C α-Ti, и стадии диффузионного взаимодействия Ni с Ti, о чем свидетельствует присутствие в исследуемых образцах промежуточных фаз TiNi<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>Ni и TiNi. Идентифицированные составы фаз для каждой температуры, представленные в табл. 3.10, соответствуют составам фаз согласно изотермическому разрезу при тех же температурах на равновесной диаграмме состояния Ti–Ni (рис. 3.4).

Сравнительный анализ количества интерметаллидных фаз в порошках, полученных при разных температурах (табл. 3.10), показал,

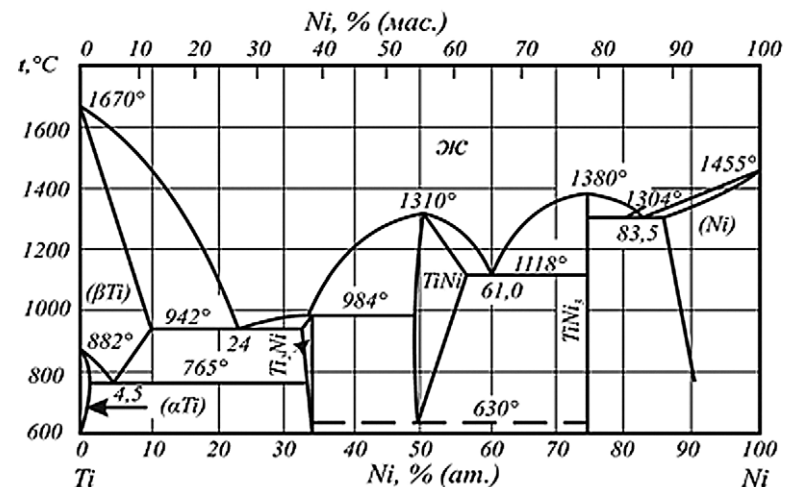


Рис. 3.4. Диаграмма состояния системы Ti–Ni [35]

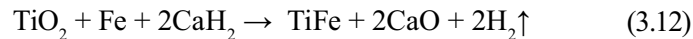
что процесс образования интерметаллидов в системе Ni–Ti в интервале 900–1150°C развивается очень энергично, особенно с учетом присутствия в продуктах реакции (3.11) большого количества тугоплавкого оксида кальция, препятствующего непосредственному контакту частиц восстановленного титана и никеля. При этом ускорение взаимодействия при температурах выше 942°C (температура образования самой легкоплавкой эвтектики в системе Ni–Ti) может быть объяснено появлением жидкой фазы, коэффициенты диффузии в которой существенно выше, чем в твердой фазе [36, 37], но этот фактор отсутствует при температурах ниже температуры образования эвтектики, в то время как суммарное количество интерметаллидных фаз TiNi<sub>3</sub>+TiNi+Ti<sub>2</sub>Ni при температуре 900°C достигает 75% мас. от общего количества Ti и Ni в шихте. Столь быстрое образование при этой температуре интерметаллидных фаз не характерно для твердофазного взаимодействия в данной системе. Даже в случае использования порошковых диффузионных пар Ti–Ni, когда твердофазное взаимодействие активируется за счет наличия пористости и повышенного количества дефектов кристаллической решетки, для достижения такого результата требуются более длительные отжиги [38].



При 900°C твердые частицы титана и никеля при контакте с жидким Са могут растворяться в нем. Согласно диаграммам состояния Ti–Са и Ni–Са [35], растворимость титана в Са при 860, 1000, 1250°C составляет 0,05, 0,08 и 0,18% мас. соответственно, а растворимость никеля в жидком Са в температурном диапазоне 900–1200°C меняется от 52,9 до 81,3% мас. Тогда становится очевидным, что определяющую роль в процессе возникновения и роста интерметаллидных фаз при этой температуре играет расплав кальция, из которого кристаллизуются частицы интерметаллидов, образующихся в результате взаимодействия растворенных в нем титана и никеля.

Исходя из этого, процесс образования порошка никелида титана можно представить следующим образом. При нагреве шихты  $TiO_2 + Ni + CaH_2$  (избыток  $CaH_2$  20% мас.) с появлением жидкого кальция начинается реакция восстановления  $TiO_2$  до чистого титана. Одновременно с этим происходит растворение Ni и восстановленного Ti в расплаве Са с образованием соединений TiNi,  $TiNi_3$  и  $Ti_2Ni$ . При дальнейшем росте температуры скорость образования интерметаллидов титана увеличивается за счет повышения скорости реакции восстановления  $TiO_2$ , увеличения растворимости Ti и Ni в жидком кальции и возникновения эвтектик при 942, 984 и 1118°C. В результате этого при температуре 1150°C и изотермической выдержке 8 ч образуется однофазный гомогенный порошок интерметаллида TiNi.

Несколько по-иному протекают процессы образования порошка интерметаллида TiFe, которые можно описать реакцией



Экспериментальные данные по изучению фазового состава порошков, полученных при различных температурах и времени выдержки 8 ч, приведенные в табл. 3.11, указывают на то, что при температурах восстановления до 1100°C количества интерметаллидов системы Ti–Fe значительно меньше, чем для системы Ti–Ni, и при 900 и 1000°C составляют 14 и 39% соответственно. Это объясняется тем, что согласно диаграмме состояния Ca–Fe [39], растворимость Fe в жидком кальции при 900–1200°C незначительна и составляет менее 0,01% мас., и, следовательно,

Таблица 3.11.

Фазовый состав порошков, полученных восстановлением смеси  $TiO_2$  и Fe гидридом кальция, % мас.

| T, °C | α-Ti | α-Fe | TiFe | TiFe <sub>2</sub> | Ti <sub>2</sub> Fe* |
|-------|------|------|------|-------------------|---------------------|
| 900   | 42   | 44   | 4    | 6                 | 4                   |
| 1000  | 28   | 33   | 11   | 13                | 15                  |
| 1100  | –    | –    | 63   | 21                | 16                  |
| 1150  | –    | –    | 91   | 3                 | 6                   |
| 1200  | –    | –    | 100  | –                 | –                   |

\* Метастабильная фаза, стабилизирующаяся кислородом

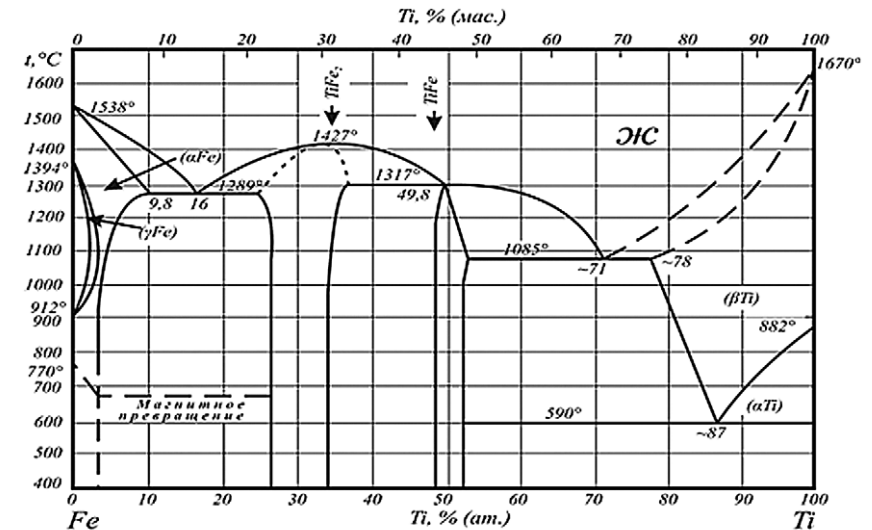


Рис. 3.5. Диаграмма состояния Ti–Fe [35]

взаимодействие частиц Ti и Fe через жидкий кальций происходит значительно слабее, чем в случае с TiNi.

Начиная с 1100°C, процесс образования интерметаллидов ускоряется за счет образования при 1085°C эвтектики в системе Ti–Fe (рис. 3.5) вследствие эффекта контактного плавления: в месте контакта частиц разнородных металлов при достижении эвтектической температуры образуется расплав эвтектического состава, хотя оба

компонента находятся в твердом состоянии [40, 41]. При этом средняя концентрация компонентов, в данном случае Ti и Fe, может существенно отличаться от эвтектического состава, соответствующего диаграмме состояния Ti–Fe.

Таким образом, образование фазы TiFe идет, в основном, путем взаимной диффузии Ti и Fe как в твердой, так и в жидкой фазах. Увеличение количества жидкой фазы в дисперсной системе за счет появления эвтектики приводит к резкому ускорению диффузионных процессов, и при 1100°C уже отсутствуют фазы  $\alpha$ -Ti и  $\alpha$ -Fe, хотя при 1000°C их суммарное количество превышало 60%. При 1200°C порошок становится полностью гомогенным и соответствует соединению TiFe.

Образование порошка интерметаллида TiAl по суммарной реакции (3.13) имеет свои особенности по сравнению с предыдущими случаями:



Исследования фазового состава порошков, полученных при различных температурах и времени выдержки 8 ч, показали (табл. 3.12), что количество интерметаллидных фаз системы Ti–Al уже при 900°C составляет около 90% от общего количества Ti и Al в шихте, что говорит о более активном сплавообразовании в этой системе по сравнению с системами Ti–Ni и Ti–Fe. Состав фаз для каждой температуры соответствует составу фаз согласно изотермическому разрезу при аналогичных температурах на диаграмме состояния Ti–Al (рис. 3.6). Похожие данные по качественному составу фаз получены авторами [42] при изучении возможности получения порошка TiAl рассматриваемым методом.

Объяснить это можно двумя причинами: алюминий имеет низкую температуру плавления (660°C), его растворимость в кальции в температурном диапазоне 900–1000°C составляет 42,9–49% мас., а выше 1079°C он неограниченно растворяется в жидком Ca [35]. Восстановление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до чистого алюминия активно начинается, как и для остальных оксидов металлов, после расплавления кальция, т.е. выше ~830°C. При этой температуре образующийся алюминий находится в жидком состоянии и может активно взаимодействовать с восстановленными частицами титана с образованием интерме-

Таблица 3.12.  
Фазовый состав порошков, полученных  
восстановлением смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  гидридом кальция, % мас.

| T, °C | TiAl | Ti <sub>3</sub> Al | TiAl <sub>2</sub> | TiAl <sub>3</sub> | $\alpha$ -Ti |
|-------|------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| 900   | 18   | 29                 | 18                | 24                | 11           |
| 1000  | 40   | 19                 | 36                | 2                 | 3            |
| 1100  | 83   | 5                  | 12                | —                 | —            |
| 1200  | 100  | —                  | —                 | —                 | —            |

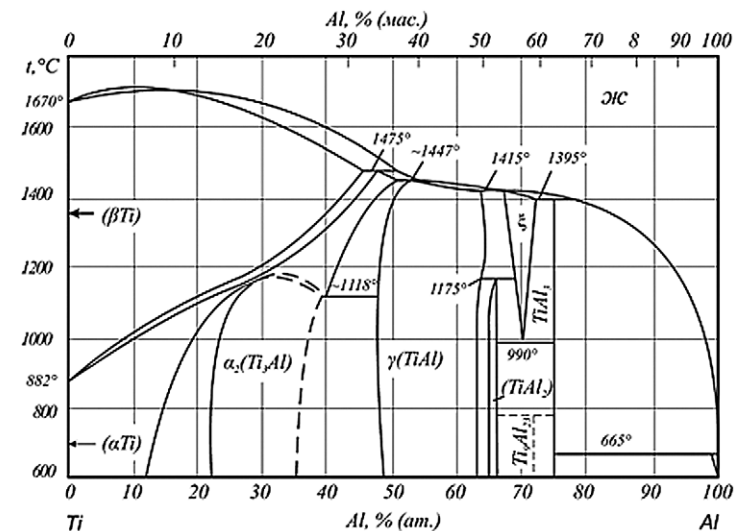


Рис. 3.6. Диаграмма состояния Ti–Al [35]

таллидных фаз уже при низких температурах. При более высоких температурах в ходе изотермической выдержки в присутствии расплава Ca (избыток восстановителя) происходит гомогенизация порошка путем диффузионного взаимодействия между фазами TiAl, Ti<sub>3</sub>Al, TiAl<sub>2</sub>, TiAl<sub>3</sub>, которая завершается при 1200°C образованием однородного порошка интерметаллида TiAl.

На основании полученных результатов исследований определен следующий механизм синтеза интерметаллидов: образование химических соединений из отдельных компонентов при относительно низких температурах (900–1200°C) гидридно-кальциевого

процесса определяется, главным образом, растворимостью компонентов в расплаве кальция и их последующем взаимодействием в присутствии жидкой фазы, образованной жидким кальцием, а также вследствие плавления одного из компонентов или образования эвтектик между металлами, входящими в состав получаемого соединения.

При этом закономерность образования соединений при нагреве смесей  $MeO+Me$  с гидридом кальция заключается в последовательно протекающих процессах восстановления оксидов кальцием и взаимодействия металлов – компонентов соединения друг с другом через расплав кальция (восстановителя).

Исходя из установленных закономерности и механизма синтеза, сформулированы следующие необходимые условия осуществления гидридно-кальциевого процесса для получения интерметаллических соединений:

- в качестве исходных оксидов металлов могут быть использованы оксиды, способные восстанавливаться расплавом кальция в интервале температур  $800\text{--}1200^\circ\text{C}$  до металлов и не образовывать с кальцием термодинамически прочных соединений;

- образующиеся в процессе гидридно-кальциевого восстановления металлы (компоненты соединения) должны иметь заметную растворимость в расплаве кальция при температурах процесса ( $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ ), обеспечивающую возможность их взаимодействия в жидком кальции, а также либо в результате образования легкоплавких эвтектик в этом интервале температур, либо за счет плавления одного из компонентов.

Анализ известных диаграмм состояния бинарных интерметаллидов и систем  $Me\text{--}Ca$  говорит о широких возможностях этого метода. Из оксидов и/или их смесей с металлами можно получать порошки соединений, образованные элементами из различных групп периодической системы. В первую очередь, это металлы, прочные оксиды которых восстанавливаются кальцием при относительно низких температурах: переходные металлы IV, V и VI групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr) и редкоземельные металлы (например, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er и др.); металлы группы железа (Fe, Ni, Co); легкие металлы (Al) и др., например, Mn, Si. Легирование бинарных интерметаллидов одним или несколькими элементами

может улучшить процесс сплавообразования за счет появления легкоплавких многокомпонентных эвтектик, ускоряющих диффузионные взаимодействия.

### 3.2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И ИХ СВОЙСТВА

#### 3.2.2.1. Интерметаллиды на основе титана и никеля

Разнообразие составов и свойств интерметаллидов обеспечивает их широкое практическое применение. Для реализации высоких жаро- и износостойких характеристик интерметаллидов в защитных покрытиях разработаны и серийно производятся порошки соединений на основе никеля и титана:  $TiNi$ ,  $TiAl$ ,  $NiAl$  и  $Ni_3Al$ .

Реакции образования интерметаллидов  $NiTi$  (3.11) и  $TiAl$  (3.13) рассмотрены выше. Реакция синтеза соединения  $NiAl$  имеет следующий вид:



Для интерметаллида  $Ni_3Al$  реакция имеет аналогичный вид, но с другим количеством никеля.

Механизм синтеза интерметаллидов  $NiAl$  и  $Ni_3Al$  аналогичен рассмотренному выше для  $TiNi$  и  $TiAl$  и заключается во взаимодействии никеля и восстановленного алюминия через расплав  $Ca$  ввиду высокой растворимости  $Al$  и  $Ni$  в расплаве  $Ca$  [35] и жидкую фазу на основе  $Al$  и легкоплавких эвтектик.

Все перечисленные реакции синтеза (3.11), (3.13), (3.14) рассматриваемых соединений проходят в спокойном контролируемом режиме, так как реакции восстановления оксидов  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  гидридом кальция являются эндотермическими (см. табл. 3.2), т.е. их скорость определяется подводом внешнего тепла.

Свойства порошков соединений  $TiNi$ ,  $TiAl$ ,  $NiAl$  и  $Ni_3Al$  представлены в табл. 3.13 и 3.14. Содержание основной фазы соответствующего интерметаллида должно быть не менее 95% мас., контроль осуществляется с помощью рентгенофазового анализа. Основная масса частиц порошка для приведенных сплавов имеет размеры менее 100 мкм. По заказу потребителей порошки отсеиваются на

Таблица 3.13.

## Химический состав порошков интерметаллидов (ТУ 14-1-3282-92)

| Марка порошка<br>(основная фаза) | Основные компоненты,<br>% мас. |        |         | Примеси,<br>% мас., не более |      |      |
|----------------------------------|--------------------------------|--------|---------|------------------------------|------|------|
|                                  | Ni                             | Ti     | Al      | Fe                           | C    | Ca   |
| ПН55Т45 (TiNi)                   | основа                         | 43–45  | –       | 0,2                          | 0,07 | 0,3  |
| ПТ65Ю35 (TiAl)                   | –                              | основа | 35,5–40 | 0,2                          | 0,07 | 0,15 |
| ПН85Ю15 (Ni <sub>3</sub> Al)     | основа                         | –      | 12–15   | 0,2                          | 0,07 | 0,15 |
| ПН70Ю30 (NiAl)                   | основа                         | –      | 28–33   | 0,2                          | 0,07 | 0,15 |

Таблица 3.14.

## Технологические свойства порошков интерметаллидов

| Фаза               | Форма частиц             | Размер частиц, мкм | Основная фракция (более 80% мас.), мкм | Микротвердость частиц порошка, ГПа | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> |
|--------------------|--------------------------|--------------------|----------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| TiNi               | губчатая (разветвленная) | 1–160              | 20–100                                 | 5,6 ± 0,6                          | 1,4–1,6                               |
| TiAl               | равноосная (округлая)    | 1–100              | 10–30                                  | 2,7 ± 0,4                          | 1,2–1,4                               |
| Ni <sub>3</sub> Al | равноосная               | 1–100              | 20–80                                  | 3,0 ± 0,3                          | 2,3–2,5                               |
| NiAl               | равноосная               | 1–100              | 20–60                                  | 4,0 ± 0,3                          | 2,5–2,7                               |

следующие основные фракции: менее 63, 40÷100 мкм и др. Морфология частиц порошков представлена на рис. 3.7.

### 3.2.2.2. Интерметаллиды, содержащие цирконий и редкоземельные металлы

Особый интерес представляет гидридно-кальциевый метод для получения порошков интерметаллидов, содержащих редкоземельные металлы и имеющих функциональное применение, например, в качестве постоянных магнитов для системы Sm–Co; перспективными являются сорбенты водорода для водородной энергетики типа MmNi<sub>5</sub> и фаз Лавеса типа MmNi(Co)<sub>2</sub>, где Mm – La, Ce, Pr, Nd и др. Тради-

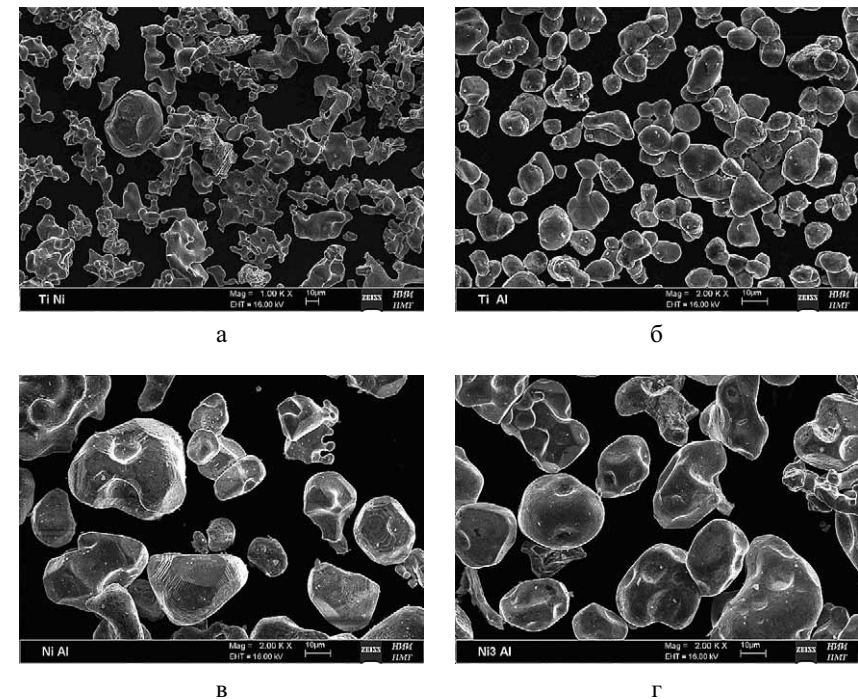


Рис. 3.7. Морфология частиц порошков интерметаллидов (×2000): а – TiNi; б – TiAl; в – NiAl; г – Ni<sub>3</sub>Al

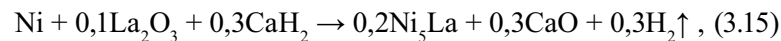
ционная технология изготовления таких материалов включает в себя сплавление чистых компонентов, например, Ni и La в вакууме или инертной атмосфере и последующее измельчение слитка для получения порошка. Ввиду высокой химической активности редкоземельных металлов получение их в чистом виде – достаточно сложная задача. Получают их преимущественно из хлоридов, фторидов или оксидов электролизом расплавленных сред или металлотермией, где в качестве восстановителя используют кальций, магний или натрий [5, 43]. Исходным сырьем для получения хлоридов и фторидов редкоземельных металлов являются их оксиды.

В сравнении с этой технологией более эффективным является гидридно-кальциевый метод, позволяющий получать порошки интерметаллидов непосредственно из смесей оксидов и металлов в одном технологическом цикле.

Взаимодействие редкоземельных металлов с кальцием в интервале 800–1200°C довольно разнообразно. Без ограничений растворяются в жидком кальции Eu, Yb; значительную растворимость, более 1% мас., имеют La, Ce, Nd, Sm, Pr; крайне малую растворимость имеют Gd, Dy [35]. Учитывая относительно невысокие температуры плавления редкоземельных металлов и наличие эвтектик в рассматриваемом интервале температур с металлами группы железа (Fe, Ni, Co), можно говорить о возможности получения широкого круга интерметаллидов между этими группами металлов гидридно-кальциевым методом.

#### Технология и свойства сорбентов водорода на основе интерметаллида Ni<sub>5</sub>La

По данным работ [44, 45] гидридно-кальциевая технология получения порошкового сорбента водорода на основе соединения Ni<sub>5</sub>La может быть выражена в виде реакции



проводимой при температуре выше 1000°C. При легировании сплава другими элементами они вводятся в состав шихты (левая часть уравнения) в виде оксидов и/или порошков металлов, например Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Co и т. д.

Стадию восстановления термодинамически прочного оксида лантана жидким кальцием можно представить как



Термодинамический анализ показал высокую вероятность протекания этой реакции при температурах выше 900°C. Например, изменение энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  реакции (3.16) при температуре 1000°C составляет –102 кДж/моль, при 1200°C  $\Delta G_T^0 = -97$  кДж/моль. Более того, направление реакции смещено вправо за счет взаимодействия лантана с никелем с образованием интерметаллида Ni<sub>5</sub>La.

Расчет теплового эффекта Q реакций восстановления оксидов проводили с использованием данных по теплоте образования оксидов в нормальных условиях. Ввиду приблизительности оценок Q образование интерметаллидов не учитывали. Для реакции (3.16)

$Q = -7,5$  кДж. С учетом использования в шихте гидроксида кальция реакция (3.16) примет вид:



В этом случае  $Q = -585,8$  кДж. В обоих случаях реакции восстановления лантана протекают с поглощением тепла, т. е. это эндотермические реакции, и их характер будет определяться скоростью подвода внешнего тепла. Разница в тепловых эффектах реакций связана с затратами энергии на диссоциацию CaH<sub>2</sub>.

Экспериментальным путем установлены оптимальные температура и время процесса по реакции (3.15) с образованием гомогенных порошков интерметаллида Ni<sub>5</sub>La:  $t = 1100-1150^\circ\text{C}$ , время не менее 6 ч для промышленного контейнера. При уменьшении температуры и времени процесса порошки Ni<sub>5</sub>La становятся неомогенными, а также повышается содержание кислорода (более 2% мас.).

Процесс образования гомогенных порошков сплава Ni<sub>5</sub>La при температуре до 1150°C, что составляет ~0,85 от температуры плавления Ni<sub>5</sub>La (1350°C), можно представить в соответствии с предложенным выше механизмом следующим образом. В первую очередь, это растворение Ni и восстановленных кальцием частиц La в расплаве Ca с образованием зародышей и кристаллизацией из него при 900–1150°C соединений Ni и La согласно диаграмме состояния Ni–La (рис. 3.8): LaNi<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> и Ni<sub>5</sub>La. Растворимость Ni в Ca составляет при 1150°C 68,6% ат. (76,2% мас.), растворимость La в Ca при этой температуре – более 10% ат. (более 20% мас.) [35].

Во-вторых, это жидкофазное взаимодействие частиц La и Ni, что связано с низкой температурой плавления La, равной 918°C, и образованием между La и Ni в интервале 918–1150°C расплава переменного состава, содержащего при 1150°C до 30 ат.% (50,3% мас.) La (рис. 3.8). Наличие избытка Ca в шихте позволяет гомогенизировать в ходе изотермической выдержки состав частиц сплава на получение соединения Ni<sub>5</sub>La, что определяется заданным в шихте количественным соотношением между Ni и La.

В целом реакция (3.15) протекает прогнозируемо и в соответствии с рассмотренным механизмом образования частиц Ni<sub>5</sub>La.

Особенностью интерметаллида Ni<sub>5</sub>La, согласно диаграмме состояния Ni–La (см. рис. 3.8), является отсутствие области гомоген-

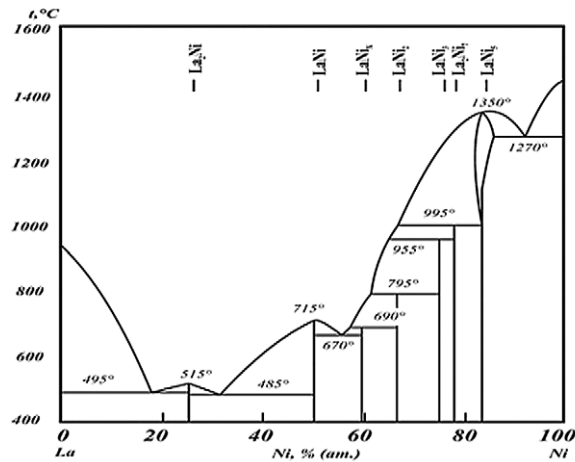


Рис. 3.8. Диаграмма состояния Ni–La [35]

ности при температуре ниже 1000°C. Это создает определенные трудности в технологии, так как любое отклонение по содержанию лантана в сплаве от стехиометрического, равного 32,13% мас., приводит к появлению других фаз, ухудшающих свойства сплава.

Установленные механизмы образования интерметаллидов позволили разработать оптимальные режимы технологии получения многокомпонентных, практически однофазных сплавов на основе соединения Ni<sub>5</sub>La. В табл. 3.15 представлены свойства некоторых перспективных для практического применения сплавов, например, в области водородных технологий, изготовленных в промышленных условиях, которые разрабатывались для каждого сплава в зависимости от его физико-химических свойств (состав шихты, температура ее обработки, время изотермической выдержки, режимы гидроталлургической обработки продуктов реакции).

Технологические свойства порошков сплавов типа Ni<sub>5</sub>La имеют следующие схожие характеристики: дисперсность порошков интерметаллидов находится в пределах от 3 до 160 мкм, причем 80–90% частиц порошка имеют размеры от 40 до 100 мкм; насыпная плотность порошков составляет 3,45–3,55 г/см<sup>3</sup>; текучесть 30–40 с; форма частиц преимущественно осколочная.

Таблица 3.15.

Свойства сплавов на основе интерметаллида Ni<sub>5</sub>La

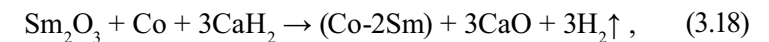
| Формула интерметаллида                                                      | Емкость по водороду, см <sup>3</sup> /г | Давление диссоциации водорода, МПа |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|-------|
|                                                                             |                                         | 20°C                               | 100°C |
| Ni <sub>5</sub> La                                                          | 170                                     | 0,14                               | 1,8   |
| Ni <sub>4,8</sub> Al <sub>0,2</sub> La                                      | 151                                     | 0,054                              | 0,9   |
| Ni <sub>4,8</sub> Al <sub>0,2</sub> La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub>     | 146                                     | 0,063                              | 1,1   |
| Ni <sub>4,98</sub> Al <sub>0,02</sub> La <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub>   | 170                                     | 1,0                                | 9,8   |
| Ni <sub>4</sub> CoLa <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub>                       | 165                                     | 0,8                                | –     |
| Ni <sub>4,98</sub> Al <sub>0,02</sub> La <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> | 160                                     | 0,21                               | 2,5   |
| Ni <sub>4,95</sub> Al <sub>0,05</sub> La                                    | 156                                     | 0,1                                | 1,6   |

Порошки сплавов на основе соединения Ni<sub>5</sub>La плохо формируются, частицы порошков хрупкие и легко измельчаются. Кроме того, порошки неустойчивы в кислых и устойчивы в щелочных средах, активно окисляются при нагреве на воздухе и в воде. Срок хранения на воздухе в нормальных условиях ориентировочно может составлять несколько лет.

#### Технологии и свойства порошков системы Sm–Co

Порошковые материалы системы Sm–Co на основе интерметаллидов SmCo<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> используются в качестве исходных материалов для изготовления постоянных магнитов. Гидридно-кальциевая технология разработана с целью получения порошков сплавов на основе кобальта с ~37 и ~41% мас. самария с минимальным количеством примесей: кислорода, кремния, углерода и др., и фазовым составом, содержащим соединения SmCo<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>.

Для сплавов Co-37Sm и Co-41Sm гидридно-кальциевый метод получения порошка можно представить в виде следующей реакции, которую проводят при температуре 1150–1200°C:



где (Co-2Sm) – представляет собой смесь интерметаллидов SmCo<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> вблизи составов Co-37Sm и Co-41Sm (% мас.) согласно равновесной диаграмме состояния Co–Sm (рис. 3.9).

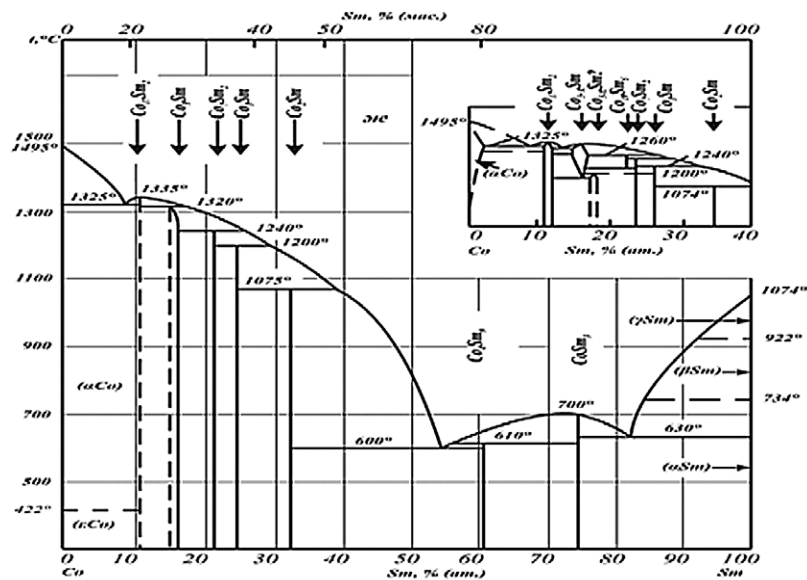
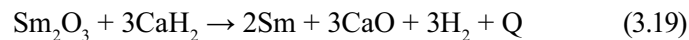


Рис. 3.9. Диаграмма состояния Co–Sm [35]

Стадию восстановления оксида самария можно представить в виде реакции



Тепловой эффекта реакции (3.19)  $Q = -496,5$  кДж. Это эндотермическая реакция и, следовательно, протекать она будет в контролируемом спокойном режиме за счет подвода внешнего тепла.

Механизм образования сплавов Co-37Sm и Co-41Sm идентичен механизму сплавообразования интерметаллида  $\text{Ni}_5\text{La}$ , рассмотренному выше, из-за близких температур плавления компонентов сплава и схожести диаграмм состояния систем Co–Sm и Ni–La.

Температура плавления сплавов Co-37Sm и Co-41Sm составляет 1320°C. Образование порошков сплавов при гидридно-кальциевом процессе происходит в диапазоне ~900–1200°C, что составляет 0,68–0,91 от температуры начала плавления сплавов. Оксид самария восстанавливается кальцием до чистого самария, который согласно диаграмме состояния Co–Sm (рис. 3.9) будет взаимодействовать с кобальтом, образуя расплав переменного состава с содержанием Sm

Таблица 3.16.

## Химический состав порошков сплавов Co-37Sm и Co-41Sm

| Марка сплава | № партий | Содержание элементов в порошке, % мас. |          |         |      |      |      |      |      |
|--------------|----------|----------------------------------------|----------|---------|------|------|------|------|------|
|              |          | Co                                     | Sm       |         | O    | Ca   | C    | Si   | Fe   |
|              |          |                                        | расчетн. | фактич. |      |      |      |      |      |
| Co-37Sm      | 1        | осн.                                   | 37,0     | 36,7    | 0,34 | 0,11 | 0,03 | 0,01 | 0,09 |
|              | 2        | —                                      | —        | 36,6    | 0,30 | 0,12 | 0,02 | 0,01 | 0,14 |
|              | 3        | —                                      | —        | 36,8    | 0,33 | 0,16 | 0,05 | 0,03 | 0,17 |
|              | 4        | —                                      | —        | 36,5    | 0,35 | 0,14 | 0,04 | 0,02 | 0,12 |
| Co-41Sm      | 1        | осн.                                   | 42,0     | 41,3    | 0,37 | 0,21 | 0,06 | 0,02 | 0,18 |
|              | 2        | —                                      | —        | 41,4    | 0,38 | 0,14 | 0,04 | 0,03 | 0,15 |
|              | 3        | —                                      | —        | 41,0    | 0,41 | 0,18 | 0,03 | 0,01 | 0,09 |
|              | 4        | —                                      | —        | 41,5    | 0,42 | 0,17 | 0,05 | 0,02 | 0,16 |

Таблица 3.17.

## Фазовый состав порошков сплавов Co-37Sm и Co-41Sm

| Марка сплава | № партий | Фазовый состав, % об.;                          |                                                                  |                                                                   |
|--------------|----------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|              |          | параметры решетки, нм                           |                                                                  |                                                                   |
|              |          | SmCo <sub>5</sub> ,<br>a = 0,5001<br>c = 0,3967 | Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> (L),<br>a = 0,5045<br>c = 3,6505 | Sm <sub>5</sub> Co <sub>19</sub> (R),<br>a = 0,5032<br>c = 4,8394 |
| Co-37Sm      | 1        | 58                                              | 14                                                               | 28                                                                |
|              | 2        | 56                                              | 15                                                               | 29                                                                |
|              | 3        | 62                                              | 8                                                                | 30                                                                |
|              | 4        | 57                                              | 16                                                               | 27                                                                |
| Co-41Sm      | 1        | 15                                              | 52                                                               | 33                                                                |
|              | 2        | 12                                              | 57                                                               | 31                                                                |
|              | 3        | 14                                              | 52                                                               | 34                                                                |
|              | 4        | 16                                              | 54                                                               | 30                                                                |

при 900°C от 50,4% ат. (72,1% мас.) до 89,8% ат. (95,8% мас.), а при 1200°C состав расплава изменяется от чистого Sm ( $T_{\text{пл.}} = 1074^\circ\text{C}$ ) до раствора на основе Co, содержащего 32,8% ат. (55,5% мас.) Sm.

Одновременно с этими процессами будут происходить взаимодействия Co и Sm через расплав кальция. Растворимость Sm в Ca при эвтектической температуре 842°C составляет 0,87% ат., при 1015°C и выше растворимость Sm становится более 2,44% ат. Растворимость Co в жидком Ca при температуре плавления Co (1490°C) равна 35% мас. [35]. Можно предположить, что в интервале 900–1200°C растворимость Co в Ca также будет значительной. Это означает, что растворение Sm и Co в расплаве Ca с образованием и кристаллизацией из него соединений системы Sm–Co происходит достаточно активно.

Технология изготовления сплавов следующая: температура восстановления 1200°C, время изотермической выдержки 10 ч, кислотная обработка продуктов реакции при pH 5–6, сушка порошка в вакуумном шкафу при 40–60°C. В табл. 3.16 и 3.17 представлены химические и фазовые составы порошков Co-37Sm и Co-41Sm. Типичный фазовый состав годных порошков сплавов Co-37Sm и Co-41Sm представлен тремя соединениями:  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ . Наличие высокотемпературной фазы  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$  объясняется условиями охлаждения продуктов реакции. В дальнейшем в ходе термообработок при изготовлении магнитов фаза  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$  разлагается на фазы  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ .

Анализ и сравнение свойств сплавов, представленных в табл. 3.16 и 3.17, позволяет сделать вывод о хорошей сходимости результатов различных партий как по химическому, так и по фазовому составам, что говорит о стабильности гидридно-кальциевой технологии получения этих сплавов.

#### Переработка шлифотходов постоянных магнитов системы кобальт–самарий

При механической обработке магнитов марок КС-37, КС-25 и др. образуются так называемые «шлифотходы», представляющие собой смесь мелких окисленных частиц сплава Co–Sm и органической смазки, которую подают на резец или шлифовальный инструмент при механической обработке магнитного изделия. Утилизация этих отходов с отдельным выделением дорогостоящих соединений кобальта и самария довольно сложная и актуальная задача. Для переработки и возврата шлифотходов в производство постоянных

магнитов предложена технология на основе гидридно-кальциевого метода. Рассмотрим эту технологию на примере использования шлифотходов сплава КС-37.

Шлифотходы поставляются во влажном виде (до 40% влаги) с остатками органической смазки. После сушки на воздухе при 150–200°C остаточное содержание углерода достигает 0,4–0,6% мас. Для удаления остатков органики проводят отжиг на воздухе при 300–400°C. После этого шлифотходы представляют собой мелкодисперсную массу от светло-серого до темно-коричневого цвета с различным содержанием элементов в разных партиях, что связано с разными режимами обработки конкретных магнитов. В табл. 3.18 представлен состав шлифотходов разных партий после обезуглероживающего отжига. Содержание углерода снижается в 5–10 раз.

Для стабилизации содержания кислорода в шлифотходах разных партий и снижения их пиррофорности предложен следующий режим их обработки:

- сушка на воздухе при 150–200°C;
- усреднение путем смешивания разных партий для получения однородной массы;
- одновременный обезуглероживающий и окислительный отжиг при 700–800°C в токе воздуха в течение 5–10 ч с охлаждением под азотом.

Таблица 3.18.

**Химический и фазовый составы шлифотходов сплава КС-37**

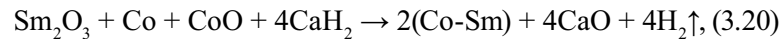
| Марка сплава | № партий | Содержание элементов в порошке, % мас. |      |      |      |      |      | Фазовый состав                                              |
|--------------|----------|----------------------------------------|------|------|------|------|------|-------------------------------------------------------------|
|              |          | Co                                     | Sm   | O    | C    | Si   | Fe   |                                                             |
| КС-37        | 1        | осн.                                   | 34,8 | 5,1  | 0,07 | 0,41 | 0,94 | $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , Co                                |
|              | 2        | осн.                                   | 30,7 | 16,7 | 0,11 | 0,36 | 1,18 | $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , CoO     |
|              | 3        | осн.                                   | 32,9 | 11,2 | 0,09 | 0,35 | 0,67 | $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , Co, $\text{Co}_3\text{O}_4$ , CoO |

Такая технология позволяет получать порошки шлифотходов с содержанием кислорода 8–10% мас., которые инертны на воздухе и пригодны для дальнейшей переработки. Рентгенофазовый анализ показал следующий состав порошка (% мас.):  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ~40, Co ~25, CoO ~35, содержание  $\text{Co}_3\text{O}_4$  незначительно. Таким образом, после



обработки шлифотходы представляют собой смесь полностью окислившегося самария до оксида  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , кобальта и оксида кобальта в основном в виде  $\text{CoO}$ . Фазовый анализ и расчет по содержанию кислорода показывают, что ~50% мас.  $\text{Co}$  от его содержания в исходном сплаве КС-37 находится в свободном виде, а остальное количество в виде оксидной фазы  $\text{CoO}$ . Такой материал можно использовать в качестве сырья для гидридно-кальциевого восстановления.

При замене в шихте до 50% мас.  $\text{Co}$  на  $\text{CoO}$  общая реакция (3.18) примет вид:



где  $(\text{Co-Sm})$  – порошок сплава состава  $\text{Co-37Sm}$ . Эта реакция протекает с выделением тепла, но удельный тепловой эффект реакции на 1 кг шихты (левая часть реакции (3.20)) составляет ~220 кДж, что говорит о достаточно спокойном протекании экзотермической реакции.

Проведенные исследования позволили разработать технологию [46] и организовать промышленное производство порошков сплавов системы  $\text{Co-Sm}$ , разработать и утвердить ТУ 14-22-22-90 на порошки сплавов марок ПКСм 37 и ПКСм 41 и регенерированные порошки сплавов марок ПКСм 37-Р и ПКСм 41-Р. Химические составы разработанных сплавов приведены в табл. 3.19.

Таблица 3.19.

**Свойства серийных марок порошков  
для постоянных магнитов (ТУ 14-22-22-90)**

| Марка порошка | Основные компоненты, % мас. |           | Примеси, % мас., не более |      |     |     |      |
|---------------|-----------------------------|-----------|---------------------------|------|-----|-----|------|
|               | Co                          | Sm        | O                         | Si   | Fe  | C   | Ca   |
| ПКСм37        | основа                      | 36,2–37,0 | 0,4                       | 0,05 | 0,3 | 0,1 | 0,2  |
| ПКСм41        | основа                      | 40,3–42,3 | 0,45                      | 0,05 | 0,3 | 0,1 | 0,25 |
| ПКСм37-Р      | основа                      | 36,2–37,0 | 0,4                       | 0,25 | 1,5 | 0,3 | 0,2  |
| ПКСм41-Р      | основа                      | 40,3–42,3 | 0,45                      | 0,25 | 1,5 | 0,3 | 0,25 |

Технологии и свойства порошкового сплава «Циаль»  
для газопоглотителей

Для создания и поддержания вакуума в различных электронно-вакуумных приборах и в откачных устройствах электрофизических установок широкое распространение получили нераспыляемые газопоглотители – геттеры. В качестве исходных материалов для изготовления геттерных элементов, преимущественно в виде различных таблеток, колец, полос и т. п., используют элементы IV и V подгрупп, таких, например, как титан, цирконий, сплавы и смеси на их основе.

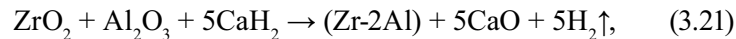
Главным требованием, предъявляемым к геттерам, является их высокая сорбционная активность к таким газам как кислород, водород, оксид углерода, азот и др., которая выражается в скорости, емкости и селективности сорбции активных газов, прочности образуемых ими соединений и предельном вакууме, обеспечиваемым газопоглотителем. К технологическим параметрам относятся температура и время активирования геттера и его рабочая температура. Если газопоглотитель представляет собой пористое тело, то вводят параметры, характеризующие пористость [47, 48].

В мировой практике широкое применение получили газопоглотители на основе сплава  $\text{Zr-16Al}$ , известного у нас в стране под названием «Циаль» и являющегося аналогом сплава  $\text{St-101}$ , разработанного фирмой «SAES Getters SpA» (Италия). Этот сплав относится к разряду высокотемпературных нераспыляемых газопоглотителей с температурой активирования 900–1000°C и отличается наибольшей сорбционной активностью из известных материалов по отношению к воздуху и различным газовым смесям за счет высокой избирательной сорбции  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  и др.

Основной способ изготовления сплава  $\text{Zr-16Al}$  состоит в вакуумном сплавлении чистых циркония и алюминия, с последующей кристаллизацией слитка [49]. Для получения порошка сплава слиток подвергается предварительному дроблению, затем измельчению в порошок в мельницах с инертной атмосферой. После этого полученный порошок подвергается рассеву для выделения рабочих фракций. К недостаткам метода относятся необходимость многократного переплава слитка для повышения его однородности и строгие меры предосторожности при получении порошка из-за его высокой химической активности.

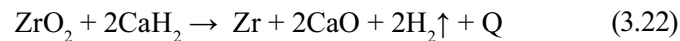
При разработке гидридно-кальциевой технологии сплава Zr-16Al исходили из технических требований, предъявляемых к литому аналогу этого сплава марки ЦрАл, производимого по ТУ 48-5354-03-88.

По данным авторов [50], гидридно-кальциевый метод получения порошка сплава Zr-16Al можно представить в виде следующей реакции:



где (Zr-2Al) – представляет собой смесь интерметаллидов  $\text{Zr}_2\text{Al}$ ,  $\text{Zr}_3\text{Al}_3$  и  $\text{Zr}_4\text{Al}_3$  вблизи состава Zr-16Al (% мас.) согласно равновесной диаграмме состояния Zr–Al (рис. 3.10).

В качестве исходных шихтовых компонентов сплава используют оксид циркония, оксид алюминия и гидрид кальция. Состав шихты определялся на основании термохимических расчетов по реакциям (3.22) и (3.23):



Тепловой эффект реакции (3.22)  $Q = -195,3$  кДж, для реакции (3.23)  $Q = -321,8$  кДж. В обоих случаях реакции восстановления оксидов (3.22) и (3.23) протекают с поглощением тепла, и их характер будет определяться скоростью подвода внешнего тепла. В этом случае цирконий и алюминий, составляющие сплава Zr-16Al, можно вводить в шихту в виде оксидов.

Процесс образования сплава Zr-16Al в соответствии с установленным выше механизмом будет выглядеть следующим образом. Температура плавления сплава Zr-16Al составляет 1480°C. Образование этого сплава при гидридно-кальциевом процессе происходит при ~900–1200°C, что составляет 0,6–0,81 от его  $T_{\text{пл}}$ . Согласно диаграмме состояния (рис. 3.10), эвтектики при рабочих температурах процесса в системе Zr–Al отсутствуют. Поэтому основным механизмом сплавообразования является растворение Zr и Al, образующихся в результате восстановления  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в расплаве кальция с образованием и выделением из него частиц твердых растворов на основе  $\beta\text{-Zr}(\text{Al})$  и  $\text{Al}(\text{Zr})$  и интерметаллидов системы Zr–Al. Алюминий неограничен-

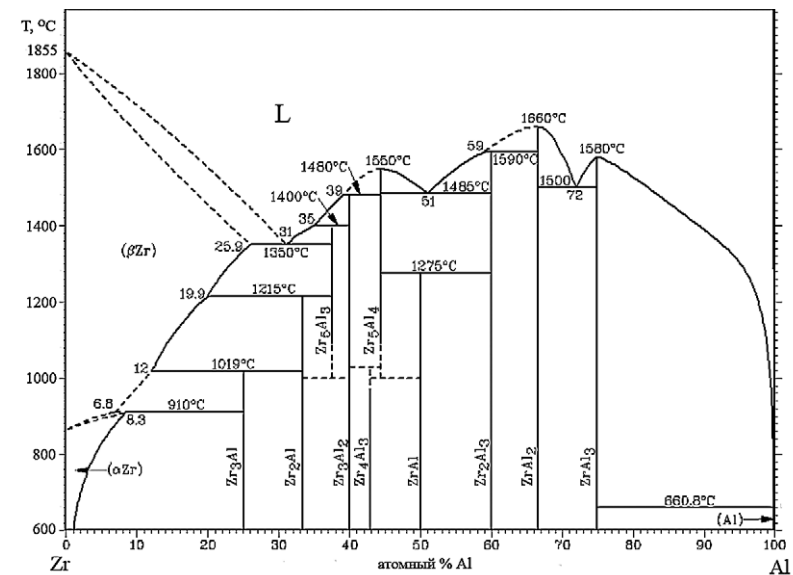


Рис. 3.10 Равновесная диаграмма состояния системы Zr–Al [35]

но растворяется в жидком кальции при температуре выше 1079°C, данные по растворимости Zr в Ca не обнаружены. Однако, реально существующий процесс получения сплава Zr-16Al подтверждает, что некоторая растворимость Zr в Ca при 900–1200°C существует и она достаточна для активного зародышеобразования и кристаллизации его соединений с Al по аналогии с рассмотренными выше системами Ni–Ti, Ti–Al и др. Наличие жидкой фазы в виде избытка кальция и длительная изотермическая выдержка при 1200°C позволяют гомогенизировать за счет диффузионного взаимодействия компонентов химический и фазовый состав частиц сплава согласно диаграмме состояния и количественного соотношения Zr и Al в шихте.

Параметры основных технологических операций следующие: температура восстановления и изотермической выдержки 1200°C; время изотермической выдержки 10 ч; кислотная обработка продуктов реакции сначала при pH 6–7, затем при pH 3–4; сушка порошка в вакуумном шкафу при 60–80°C и остаточном давлении воздуха не более 0,0133 МПа в течение 12 ч; рассев порошка проводят на сетках № 01 и № 0063 мкм.

Таблица 3.20.

## Химический состав опытных партий порошков сплава Zr-16Al

| № партий | Химический состав, % мас. |      |      |      |      |      |
|----------|---------------------------|------|------|------|------|------|
|          | Zr                        | Al   | Ca   | O    | N    | C    |
| 1        | основа                    | 15,4 | 0,18 | 0,41 | 0,07 | 0,11 |
| 2        | основа                    | 15,8 | 0,19 | 0,28 | 0,15 | 0,24 |
| 3        | основа                    | 15,1 | 0,16 | 0,34 | 0,06 | 0,12 |
| 4        | основа                    | 16,2 | 0,11 | 0,42 | 0,12 | 0,16 |
| 5        | основа                    | 16,3 | 0,12 | 0,46 | 0,08 | 0,17 |
| 6        | основа                    | 16,7 | 0,15 | 0,38 | 0,21 | 0,18 |
| ЦрАл-2   | основа                    | 16,1 | 0,01 | 0,36 | 0,02 | 0,01 |

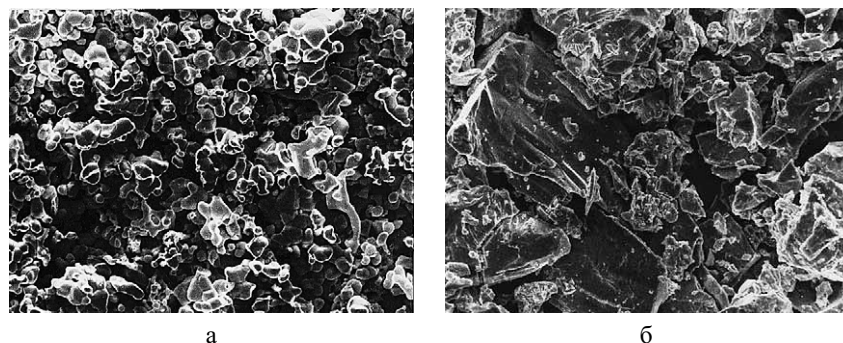


Рис. 3.11 Морфология частиц порошка ( $\times 500$ ):  
 а – гидридно-кальциевый сплав Zr-16Al № 1;  
 б – из литого сплава ЦрАл-2

В табл. 3.20 приведен химический состав опытных партий порошков сплава Zr-16Al. В качестве сравнения приведены свойства порошка марки ЦрАл-2, полученного измельчением литого сплава.

Из данных табл. 3.20 видно, что гидридно-кальциевые порошки имеют более высокий уровень примесей азота, кальция и углерода по сравнению с порошками из литого слитка ( $O \leq 0,4$ ;  $C \leq 0,03$ ;  $N \leq 0,03\%$  мас.), что связано, очевидно, с условиями вакуумной плавки сплава ЦрАл-2 и применением чистого сырья: циркония иодидного и алюминия марки А99 ГОСТ 11069.

Содержание кальция, кислорода и азота определяются технологическими особенностями метода и находится в пределах, обычно допустимых для гидридно-кальциевых порошков сплавов на основе переходных металлов IV и V групп Периодической таблицы Менделеева, например, порошки титана и сплава Ti-30V для изготовления геттеров содержат аналогичный уровень этих примесей (ТУ 14-1-4699-2003). Содержание углерода в готовом порошке, как правило, зависит от его количества в исходном оксидном сырье, так как он не может быть внесен в состав сплава в ходе технологических операций. Содержание углерода не регламентируется техническими условиями и ГОСТом на оксиды  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ , что затрудняет выбор сырья по этому показателю.

В табл. 3.21 представлены результаты измерения технологических свойств порошков. Основной фракцией порошков являются частицы с размерами менее 63 мкм, что определяется особенностями гидридно-кальциевой технологии.

Таблица 3.21.

## Технологические свойства порошков сплава Zr-16Al

| № партий | Гранулометрический состав, % мас. |      |      |                     |      |      | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г |
|----------|-----------------------------------|------|------|---------------------|------|------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
|          | остаток на сите №                 |      |      | проход через сито № |      |      |                                       |                                         |
|          | 01                                | 0063 | 004  | 01                  | 0063 | 004  |                                       |                                         |
| 1        | 0,0                               | 1,5  | 3,8  | 100                 | 98,5 | 94,7 | 1,52                                  | 0,41                                    |
| 2        | 0,0                               | 2,3  | 5,6  | 100                 | 97,7 | 92,1 | 1,46                                  | 0,14                                    |
| 3        | 0,0                               | 2,1  | 3,5  | 100                 | 97,9 | 94,4 | 1,55                                  | 0,49                                    |
| 4        | 0,0                               | 0,7  | 2,1  | 100                 | 99,3 | 97,2 | 1,53                                  | 0,61                                    |
| 5        | 0,0                               | 3,4  | 6,4  | 100                 | 96,6 | 90,2 | 1,50                                  | 0,37                                    |
| 6        | 0,0                               | 4,2  | 6,7  | 100                 | 95,8 | 89,1 | 1,49                                  | 0,28                                    |
| ЦрАл-2   | 0,0                               | 18,3 | 39,4 | 100                 | 81,7 | 60,6 | 1,39                                  | 0,11–0,12                               |

На рис. 3.11 представлены морфологии частиц порошков гидридно-кальциевого сплава № 1 и литого измельченного ЦрАл-2. У порошка сплава № 1 отдельные частицы имеют неправильную или близкую к округлой форму, но основную массу представляют агломераты губчатого строения из отдельных сросшихся частиц,

обладающие развитой поверхностью. Такая форма частиц характерна для порошков, полученных гидридно-кальциевым методом. Частицы порошка из литого сплава имеют большой разброс по размерам и осколочную форму, характерную для порошков, получаемых плавлением и размолом. Удельная поверхность гидридно-кальциевых порошков составляет 0,29–0,61 м<sup>2</sup>/г, что в несколько раз превышает значения для порошка из литого сплава, составляющие 0,11–0,12 м<sup>2</sup>/г.

Сорбционную активность сплава Zr-16Al согласно ТУ 48-5354-03-88 определяют по сорбции газа СО в соответствии с методикой по ОСТ 11 0390-86 «Газопоглотители нераспыляемые для электровакуумных приборов. Общие технические условия». В связи со сложностью определения сорбционной активности порошков по этой методике была разработана другая для определения сорбционных свойств сплава Zr-16Al по поглощению водорода. Методика разрабатывалась на основе ОСТ 11 ОДО.359.006-76 «Газопоглотители нераспыляемые для электровакуумных приборов. Метод контроля емкости газопоглотителей по водороду».

Определение сорбционной емкости образцов газопоглотителей по оксиду углерода заключается в измерении количества газа, протекающего в условиях молекулярного режима течения через капилляр с известной проводимостью в объеме с газопоглотителем.

В табл. 3.22 приведены результаты измерений сорбционных свойств на образцах газопоглотителей типа КНТ-12 при 20°C по поглощению водорода и оксида углерода опытных партий гидридно-кальциевых порошков сплава Zr-16Al (партии 1–6) и порошков марки ЦрАл-2 с никелем и без никеля.

Результаты измерений показывают, что свойства гидридно-кальциевых порошков по сорбции водорода находятся на одном уровне с порошками марки ЦрАл-2, а по сорбции оксида углерода несколько превосходят их. В целом можно утверждать, что гидридно-кальциевые порошки сплава Zr-16Al не уступают по свойствам аналогу – порошковому сплаву «Циаль», изготовленному методом вакуумного плавления по ТУ 48-5354-03-88. Также можно констатировать, что повышенный уровень контролируемых примесей у гидридно-кальциевых порошков не оказывает влияния на сорбционные свойства сплава в изученных пределах.

Таблица 3.22.

**Сорбционные свойства образцов газопоглотителей типа КНТ-12 из гидридно-кальциевых (партии 1–6) и литых измельченных порошков (ЦрАл-2) сплава Zr-16Al (температура активирования 900°C)**

| № партий | Емкость по H <sub>2</sub> за 30 с, лПа | Емкость по СО за 50 мин, лПа |
|----------|----------------------------------------|------------------------------|
| 1        | 27,3                                   | 0,414                        |
| 2        | 26,5                                   | 0,402                        |
| 3        | 25,8                                   | 0,360                        |
| 4        | 29,3                                   | 0,511                        |
| 5        | 28,3                                   | 0,495                        |
| 6        | 29,6                                   | 0,553                        |
| ЦрАл-2*  | 28,0                                   | 0,467                        |
| ЦрАл-2** | 31,2                                   | 0,541                        |

\* Образец ЦрАл-2 имеет состав: 70% мас. порошок марки ЦрАл-2 + 30% мас. Ni;

\*\* Образец ЦрАл-2: 100% порошка марки ЦрАл-2.

Технические требования к сплаву на основе циркония марки ПЦЮ («Циаль») для газопоглотителей приведены в табл. 3.23.

Таблица 3.23.

**Технические требования к порошковому сплаву ПЦЮ, изготовленному гидридно-кальциевым методом (ТУ 14-1-5571-2008)**

| Химический состав, % мас. |           |      |      |      | Размер частиц, мкм | Емкость по H <sub>2</sub> за 30 с, 20°C |
|---------------------------|-----------|------|------|------|--------------------|-----------------------------------------|
|                           | Zr        | Al   | O    | C    |                    |                                         |
| основа                    | 15,5–17,0 | <0,5 | <0,3 | <0,3 | < 63               | ≥ 25 лПа                                |

Оценивая структуру гидридно-кальциевых порошков сплава Zr-16Al с точки зрения эффективности сорбции смесей различных газов, необходимо сравнить ее с известными результатами. Киндл [51] при изучении структуры литого сплава Zr-16Al показал, что оптимальной структурой для этого сплава является та, в которой основными фазами являются Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> и Zr<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>.

Таблица 3.24.

**Типичный фазовый состав образцов КНТ-12 различных партий порошков сплава Zr-16Al для определения сорбционных свойств**

| № партии | Фаза                            | Количество, % об. | Периоды, нм |            |
|----------|---------------------------------|-------------------|-------------|------------|
|          |                                 |                   | a           | c          |
| 1        | Zr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> | 50                | a = 0,7621  | c = 0,6986 |
|          | Zr <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> | 15                | a = 0,8185  | c = 0,5677 |
|          | Ni                              | 15                | a = 0,3528  |            |
|          | ZrNi                            | 6                 | a = 1,1980  |            |
|          | Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> | 7                 | a = 0,5421  | c = 0,5389 |
|          | ZrNiAl                          | 7                 | a = 0,6892  | c = 0,3485 |
| 2        | Zr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> | 40                | a = 0,7619  | c = 0,6987 |
|          | Zr <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> | 30                | a = 0,8180  | c = 0,5673 |
|          | Ni                              | 20                | a = 0,3528  |            |
|          | ZrNi                            | 3                 | a = 1,1984  |            |
|          | Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> | 5                 | a = 0,5418  | c = 0,5390 |
|          | ZrNiAl                          | 2                 | a = 0,6884  | c = 0,3479 |
| ЦрАл-2   | Zr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> | 30                | a = 0,7628  | c = 0,6988 |
|          | Zr <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> | 30                | a = 0,8185  | c = 0,5675 |
|          | Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> | 10                | a = 0,5429  | c = 0,5388 |
|          | Zr <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> | 8                 | a = 1,1034  | c = 0,5408 |
|          | Zr <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> | 2                 | –           |            |
|          | Ni                              | 20                | a = 0,3525  |            |

Эти интерметаллиды хорошо сорбируют водород и, кроме того, обладают селективной сорбцией по отношению к другим газам: оксид углерода взаимодействует преимущественно с Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, фазы Zr<sub>4</sub>Al<sub>3</sub> и Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> лучше других реагируют с азотом. Присутствие других фаз, таких как α- и β-Zr, Zr<sub>2</sub>Al, Zr<sub>3</sub>Al, ZrAl, образующихся в результате получения порошка или газопоглотителя, нежелательно, так как это ведет к деградации сорбционных свойств сплава. В связи с этим очевидно, что фазовый состав гидридно-кальциевых порошков и образцов газопоглотителей, изготовленных из них, полностью соответствует оптимальной структуре сплава Zr-16Al для функционального применения их в качестве газопоглотителей.

Сравнивая образцы газопоглотителей, изготовленные из гидридно-кальциевых порошков и порошков литого сплава (табл. 3.24), можно отметить, что они имеют схожие фазовые составы: основными фазами являются интерметаллиды Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> и Zr<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>, и соотношение этих фаз приблизительно одинаково. Этим, скорее всего, объясняется близкий уровень сорбционных свойств по водороду и оксиду углерода. Некоторые преимущества гидридно-кальциевых порошков по сорбции СО связаны, очевидно, с морфологией и более высокой удельной поверхностью частиц по сравнению с порошками из литого сплава.

Обобщая полученные результаты, можно констатировать, что порошки сплава Zr-16Al, полученные гидридно-кальциевым методом, обладают высокими сорбционными свойствами по водороду и оксиду углерода за счет соответствия фазового состава оптимальной структуре сплава Zr-16Al.

На порошки сплава Zr-16Al, полученные гидридно-кальциевым методом, разработаны и утверждены технические условия ТУ 14-1-5571-2008 «Порошок сплава на основе циркония марки ПЦЮ («Циаль») для газопоглотителей».

## ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В этой главе рассматриваются результаты исследований структуры, свойств и разработки на основе гидридно-кальциевого метода технологий получения порошков тугоплавких соединений переходных металлов IV, V групп и хрома на примере карбида и нитрида титана. Образование карбидов переходных металлов MeC происходит при температурной обработке смеси  $\text{MeO} + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$ , образование нитридов MeN – в результате азотирования порошков металлов, получаемых в ходе гидридно-кальциевого восстановления.

### 4.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ–КАРБИДИЗАЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКСИДА ТИТАНА С ГИДРИДОМ И КАРБИДОМ КАЛЬЦИЯ

Анализ процессов, идущих в смеси  $\text{MeO} + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$  и приводящих к образованию карбидов MeC, представляет собой довольно трудную задачу из-за сложности самой системы, состоящей из трех веществ и пяти элементов. Для определения наиболее вероятных реакций и механизмов получения MeC при нагреве этой смеси

представляется необходимым исследовать термодинамические параметры состояния конечных и исходных продуктов для равновесных условий. В качестве модельной системы выбран карбид титана как один из самых распространенных и востребованных среди карбидов переходных металлов.

Расчет изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса)  $\Delta G_T$  реакций был использован для оценки термодинамической возможности и наиболее вероятного механизма процесса получения карбида титана в системе  $\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$  [52]. Для анализа был выбран температурный интервал 1000–1500 К, представляющий интерес с точки зрения полноты восстановления и получения материалов с низким содержанием кислорода. В табл. 4.1 приведены результаты расчета изменения энергии Гиббса ( $\Delta G_T$ ) с температурой в зависимости от изменения теплоемкостей участников реакций в смеси порошков  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaH}_2$  с использованием справочных значений термодинамических постоянных веществ [53, 54] по уравнению:

$$\Delta G_T = \left[ \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \right] - T \left[ \Delta S_{298} - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} \right] \quad (4.1)$$

Изменение  $\Delta G_T$  для реакции определяли как разность сумм свободных энергий образования продуктов реакции и реагирующих веществ с учетом их фазовых превращений и переходов. Из данных табл. 4.1 видно, что, во-первых, образование карбида титана возможно и, во-вторых, в конечном продукте помимо карбида титана могут находиться различные двойные и более многокомпонентные соединения.

Для выяснения механизма образования карбида титана были проведены следующие эксперименты [55, 56], в которых решались две задачи:

- определение роли гидрида кальция  $\text{CaH}_2$  и карбида кальция  $\text{CaC}_2$  в процессах, идущих в смеси  $\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$  при ее нагреве;
- выяснение механизма взаимодействия титана с углеродом.

1. Гидрид и карбид кальция считаются сильными восстановителями и используются в различных металлургических процессах. Ранее в работах Г.А. Меерсона с сотрудниками [57, 58] исследована

Таблица 4.1. Изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_1$  реакций в зависимости от температуры (-кДж/моль)

| № п/п | Реакция                                                                                                       | Температура, К |        |        |        |        |        |  |  |  |  |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--|--|--|--|
|       |                                                                                                               | 1000           | 1100   | 1200   | 1300   | 1400   | 1500   |  |  |  |  |
| 1     | $\text{TiO}_2 + 2\text{CaH}_2 = \text{Ti} + 2\text{CaO} + 2\text{H}_2$                                        | 218,1          | 243,1  | 267,5  | 290,6  | 311,4  | 332,0  |  |  |  |  |
| 2     | $2\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 = \text{Ti}_2\text{CaO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2$                          | 236,0          | 249,1  | 262,6  | 276,0  | 289,2  | 301,2  |  |  |  |  |
| 3     | $\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 = \text{Ti} + \text{CaO} + \text{H}_2$                                           | 66,5           | 79,3   | 91,7   | 103,6  | 113,3  | 123,7  |  |  |  |  |
| 4     | $\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 = \text{TiO} + \text{CaO} + \text{H}_2$                                          | 151,6          | 163,8  | 175,7  | 197,0  | 198,1  | 208,3  |  |  |  |  |
| 5     | $\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 = \text{TiO} + \text{Ca(OH)}_2$                                                  | -66,0          | -54,3  | -40,9  | -27,5  | -14,8  | -1,9   |  |  |  |  |
| 6     | $2\text{Ti} + \text{CaC}_2 = 2\text{TiC} + \text{Ca}$                                                         | 262,8          | 256,9  | 251,2  | 245,6  | 239,7  | 234,1  |  |  |  |  |
| 7     | $\text{TiO}_2 + \text{CaO} = \text{TiCaO}_3$                                                                  | 84,4           | 85,3   | 86,9   | 89,0   | 91,1   | 92,9   |  |  |  |  |
| 8     | $2\text{TiO}_2 + \text{CaC}_2 = \text{TiCaO}_3 + \text{TiC} + \text{CO}$                                      | 142,8          | 155,2  | 168,0  | 181,0  | 198,0  | 208,0  |  |  |  |  |
| 9     | $2\text{TiO}_2 + \text{CaC}_2 + 3\text{CaH}_2 = 2\text{TiC} + 4\text{CaO} + 3\text{H}_2$                      | 739,9          | 770,1  | 798,7  | 825,8  | 835,5  | 872,3  |  |  |  |  |
| 10    | $\text{TiO}_2 + \text{CaC}_2 + \text{CaH}_2 = \text{Ti} + \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2$                  | 15,1           | 30,7   | 45,7   | 60,6   | 74,4   | 88,3   |  |  |  |  |
| 11    | $2\text{TiO}_2 + 2\text{CaC}_2 + \text{CaH}_2 = 2\text{TiC} + 2\text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}$ | 193,1          | 203,1  | 212,9  | 222,8  | 229,3  | 237,8  |  |  |  |  |
| 12    | $\text{TiO}_2 + \text{CaC}_2 + \text{CaH}_2 = \text{TiC} + 2\text{CaO} + \text{CH}_4$                         | 12,6           | 23,8   | 34,2   | 44,3   | 52,9   | 61,6   |  |  |  |  |
| 13    | $\text{TiO}_2 + \text{CaC}_2 + 2\text{CaH}_2 = \text{Ti} + 2\text{CaO} + \text{CH}_4 + \text{Ca}$             | 278,7          | 297,0  | 306,0  | 313,0  | 319,5  | 224,0  |  |  |  |  |
| 14    | $2\text{TiO}_2 + \text{CaC}_2 + \text{CaH}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{TiC} + \text{CaO} + \text{H}_2$         | 178,9          | 187,4  | 195,3  | 203,0  | 209,4  | 216,9  |  |  |  |  |
| 15    | $\text{TiO}_2 + \text{CaC}_2 = \text{TiC} + \text{CaO} + \text{CO}$                                           | 58,4           | 69,9   | 81,0   | 92,4   | 103,5  | 114,7  |  |  |  |  |
| 16    | $\text{TiO}_2 + 2\text{CaC}_2 = \text{TiC} + 2\text{CaO} + 3\text{C}$                                         | 304,1          | 292,9  | 281,0  | 269,8  | 258,3  | 247,1  |  |  |  |  |
| 17    | $2\text{TiO}_2 + 2\text{CaC}_2 = \text{TiC} + \text{TiCaO}_3 + \text{CaO} + 3\text{C}$                        | 394,5          | 378,2  | 367,9  | 358,8  | 349,4  | 340,0  |  |  |  |  |
| 18    | $2\text{TiO}_2 + 2\text{CaC}_2 = 2\text{TiC} + 2\text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{C}$                          | 112,2          | 117,9  | 122,6  | 128,1  | 133,2  | 138,4  |  |  |  |  |
| 19    | $6\text{TiO}_2 + 5\text{CaC}_2 + 3\text{CaH}_2 = 6\text{TiC} + 8\text{CaO} + 4\text{CO} + 3\text{H}_2$        | 973,5          | 1050,5 | 1122,7 | 1195,4 | 1263,0 | 1331,0 |  |  |  |  |
| 20    | $4\text{TiO}_2 + 3\text{CaC}_2 + \text{CaH}_2 = 4\text{TiC} + 2\text{CO}_2 + 4\text{CaO} + \text{H}_2$        | 1025,1         | 1080,9 | 1134,5 | 1188,6 | 1238,2 | 1287,4 |  |  |  |  |
| 21    | $\text{TiO}_2 + \text{Ni} + 2\text{CaH}_2 = \text{NiTi} + 2\text{CaO} + 2\text{H}_2$                          | —              | —      | 335,81 | 353,7  | 376,58 | 394,89 |  |  |  |  |
| 22    | $\text{TiO}_2 + 3\text{Ni} + 2\text{CaH}_2 = \text{Ni}_3\text{Ti} + 2\text{CaO} + 2\text{H}_2$                | 519,80         | 567,33 | 615,55 | —      | —      | —      |  |  |  |  |
| 23    | $2\text{TiO}_2 + \text{Ni} + 4\text{CaH}_2 = \text{Ti}_2\text{Ni} + 4\text{CaO} + 4\text{H}_2$                | —              | —      | 401,78 | 424,37 | 441,69 | 458,37 |  |  |  |  |
| 24    | $\text{Ni}_3\text{Ti} + 2\text{Ti} = 3\text{NiTi}$                                                            | —              | —      | 57,45  | 56,80  | 56,25  | 55,34  |  |  |  |  |
| 25    | $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ni} = 2\text{NiTi}$                                                             | 51,47          | 49,86  | 49,38  | —      | —      | —      |  |  |  |  |
| 26    | $\text{Ni}_3\text{Ti} + 2\text{TiNi} = 5\text{NiTi}$                                                          | 28,72          | 30,43  | 30,79  | —      | —      | —      |  |  |  |  |

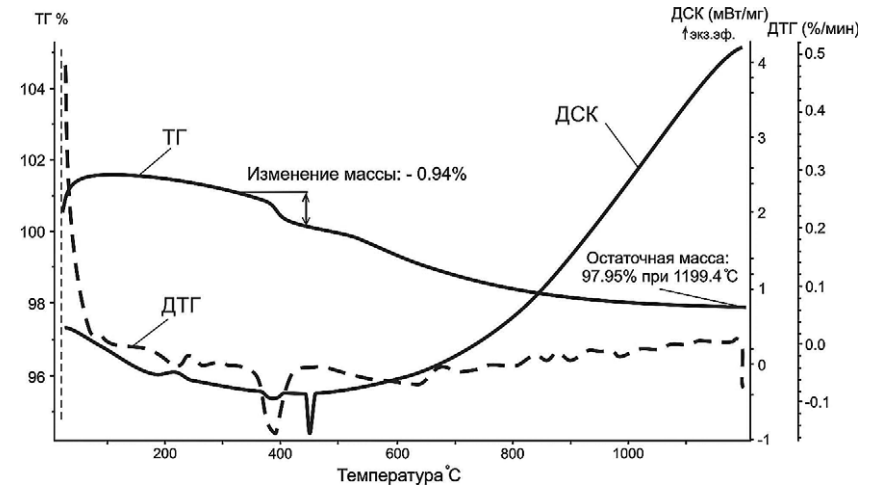


Рис. 4.1. Термогравиметрические характеристики карбида кальция при нагреве до 1200°C в аргоне,  $V = 10^\circ/\text{мин}$ : температурные зависимости изменения массы ТГ и скорости изменения массы ДТГ; температурная зависимость тепловых эффектов ДСК

возможность получения карбидов переходных металлов восстановлением их оксидов карбидом кальция, который является сильным восстановителем и карбидообразователем одновременно. Однако, получить стехиометрический, не содержащий кислорода, карбид титана при температурах менее 1300°C не удалось. В связи с этим представляет интерес использовать в качестве восстановителя и карбидизатора оксида титана смесь гидроксида и карбида кальция.

Для этой системы важным является поведение  $\text{CaH}_2$  и  $\text{CaC}_2$  при нагреве в интервале 800–1200°C. Превращения  $\text{CaH}_2$  при нагреве рассмотрено в главе 3 (рис. 3.2). Для экспериментального определения поведения  $\text{CaC}_2$  при нагреве были исследованы термогравиметрические характеристики карбида кальция в интервале 20–1200°C. Эксперимент проводили в условиях, аналогичных исследованиям гидроксида кальция: использовали измельченный технический  $\text{CaC}_2$  (ГОСТ 1460-81) в качестве углеродсодержащего компонента шихты; скорость нагрева составляла 10°/мин; для предотвращения окисления применяли продувку аргоном. На рис. 4.1 представлены

температурные зависимости изменения массы навески  $\text{CaC}_2$ , скорости изменения массы и тепловые эффекты при нагреве в атмосфере аргона.

Приведенные данные указывают на то, что разложение  $\text{CaC}_2$  при нагреве на Ca в газообразном состоянии и углерод в виде графита по реакции



происходит достаточно медленно, убыль массы навески до температуры  $\sim 370^\circ\text{C}$  составляет всего 0,04%. Начиная с этой температуры убыль массы интенсифицируется, что отмечено пиком на кривой скорости изменения массы ДТГ и двумя последовательными эндотермическими эффектами на кривой ДСК при  $\sim 400$  и  $\sim 450^\circ\text{C}$ . Расчеты значений равновесного давления пара кальция над системой  $\text{CaC}_2\text{-C}$ , полученные по уравнениям [59]:

$$\text{температура } 488\text{--}842^\circ\text{C:} \quad \lg P_{\text{Ca}} = -11\,543/T + 3,519$$

$$\text{температура } 843\text{--}1495^\circ\text{C:} \quad \lg P_{\text{Ca}} = -11\,228/T + 3,232$$

и представленные в табл. 4.2, показывают, что и при более высоких температурах, чем  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ , реакция (4.2) идет крайне медленно, упругость паров Ca при  $800^\circ\text{C}$  составляет всего лишь  $7,6 \cdot 10^{-7}$  Па. Очевидно, что незначительное ускорение убыли массы навески  $\text{CaC}_2$  при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  связано с наличием примесей в карбиде кальция.

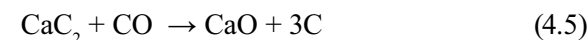
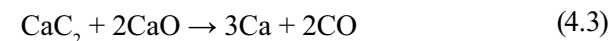
Таблица 4.2.

**Изменение давления диссоциации паров кальция при разложении  $\text{CaC}_2$  в зависимости от температуры**

|       |                     |                     |                      |                      |                      |
|-------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T, °C | 800                 | 850                 | 900                  | 1000                 | 1200                 |
| T, K  | 1073                | 1123                | 1173                 | 1273                 | 1473                 |
| P, Па | $7,6 \cdot 10^{-7}$ | $2,3 \cdot 10^{-6}$ | $6,35 \cdot 10^{-5}$ | $3,77 \cdot 10^{-4}$ | $6,43 \cdot 10^{-3}$ |

На практике, как правило, используется технический карбид кальция, который содержит до 17% мас. CaO и до 1,0% мас. графита (ГОСТ 1460-81). Аналогичный карбид кальция использовался и в данных исследованиях. Нагрев технического  $\text{CaC}_2$  до  $1200^\circ\text{C}$  может

сопровождаться, помимо разложения по реакции (4.2), реакциями взаимодействия в системе  $\text{CaC}_2 + \text{CaO} + \text{C}$  [60]:



В результате этих реакций карбид кальция разлагается на CaO и графит с убылью массы за счет испарения Ca и удаления CO. Однако процессы эти идут крайне медленно, как показывают данные, приведенные на рис. 4.1.

В целом можно констатировать, что диссоциация карбида кальция при  $800\text{--}1200^\circ\text{C}$  идет достаточно медленно, убыль массы при  $1200^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 2\%$ , и образующиеся пары кальция не могут быть основным восстановителем для оксида титана при данных температурах, так как их упругость пара на несколько порядков меньше упругости пара кальция над его расплавом, который образуется при диссоциации гидрида кальция (см. табл. 3.9). Это позволяет утверждать, что при нагреве смеси  $\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$  основным восстановителем является гидрид кальция, который при температурах выше  $\sim 830^\circ\text{C}$  быстро разлагается на газообразный водород и расплав кальция, который вступает в реакцию с оксидом титана.

Для экспериментального подтверждения определяющей роли на процесс восстановления  $\text{TiO}_2$  гидрида кальция по сравнению с  $\text{CaC}_2$  были изучены составы отходящих газов и порошков карбида титана, полученных при нагреве до температуры  $1200^\circ\text{C}$  и выдержке 8 ч смесей с различными соотношениями  $\text{TiO}_2\text{-CaH}_2\text{-CaC}_2$ , равными 1:1:1; 1:0,5:1; 1:0,2:1.

Отбор проб для анализа газовой фазы производили при непрерывном нагреве начиная с  $600^\circ\text{C}$  с интервалом 50 градусов до  $1200^\circ\text{C}$ . Пробы анализировали на хроматографе МХЛ-8МД. Результаты измерений приведены на рис. 4.2.

Анализ газовой фазы показал, что основной составляющей в количестве 91,5–100% об. является водород, образующийся при диссоциации гидрида кальция. С ростом температуры в процессе нагрева смеси при  $\sim 700^\circ\text{C}$  в отходящих газах появляются углеводороды ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), CO и  $\text{CO}_2$ .



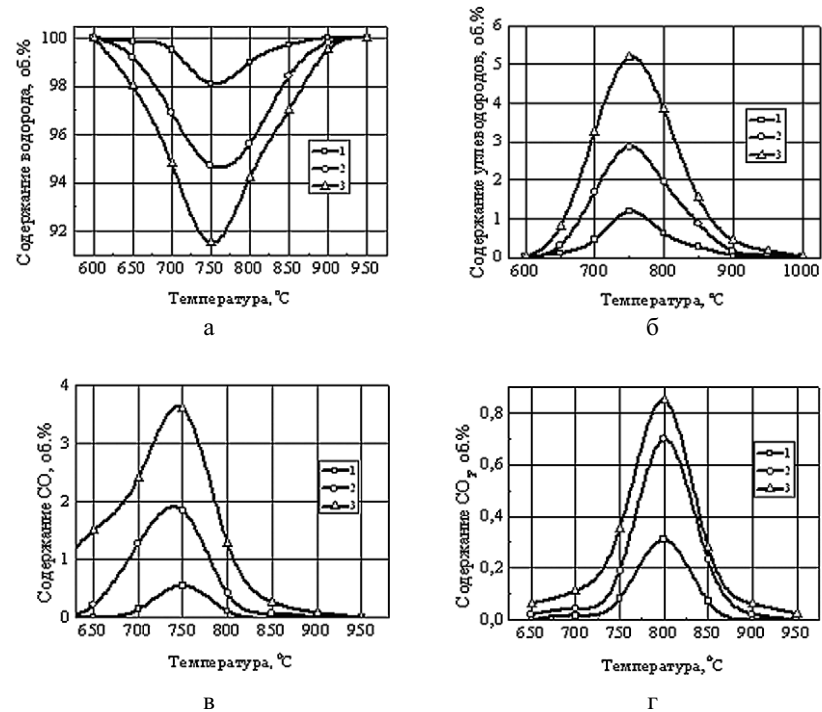
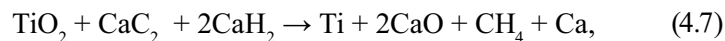
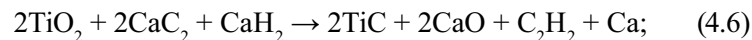


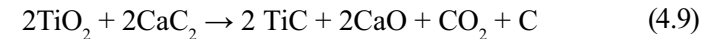
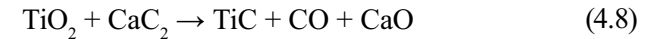
Рис. 4.2. Температурная зависимость количества составляющих газовой фазы (а – водород; б – углеводороды; в – угарный газ; г – углекислый газ) при нагреве в интервале 600–1000°C шихты с соотношениями компонентов  $\text{TiO}_2\text{--CaC}_2\text{--CaH}_2$ : 1 – 1:1:0,2; 2 – 1:1:0,5; 3 – 1:1:1

Образование углеводородов может происходить как при непосредственном взаимодействии между водородом,  $\text{CaC}_2$  и графитом, так и при образовании  $\text{TiC}$  и  $\text{Ti}$  по реакциям



возможность развития которых подтверждается термодинамическими расчетами (табл. 4.1). Количество углеводородов с уменьшением в смеси доли гидроксида кальция падает, поскольку это связано с общим уменьшением количества водорода в системе.

Образование  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  может быть обусловлено одновременным протеканием различных реакций: разложение  $\text{CaC}_2$ , взаимодействие  $\text{CO}$  с графитом с образованием  $\text{CO}_2$ , прямое взаимодействие  $\text{TiO}_2$  с  $\text{CaC}_2$ , например, по реакциям



Доля  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  с уменьшением в смеси количества гидроксида кальция падает. Это свидетельствует о том, что  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  являются побочными продуктами реакций с участием гидроксида кальция.

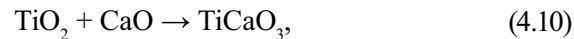
В табл. 4.3 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов реакции восстановления – карбидизации при различном соотношении компонентов шихты. Анализ состава порошков показал, что при соотношении  $\text{CaH}_2\text{--CaC}_2 = 1:1$  образуется карбид титана стехиометрического состава, посторонние фазы отсутствуют. Уменьшение доли  $\text{CaH}_2$  на 50% приводит к появлению, помимо основной фазы – карбида титана, кристаллического графита – около 15% и сложного оксида  $\text{TiCaO}_3$  – около 10%. Дальнейшее уменьшение доли  $\text{CaH}_2$  до 20% от массы  $\text{CaC}_2$  снижает стехиометрию образующегося  $\text{TiC}_x$  до  $x \approx 0,8$  (увеличение параметра решетки  $\text{TiC}$ ). Одновременно при практически не изменившемся содержании графита (~15%) отмечался рост количества фазы  $\text{TiCaO}_3$  до 45%.

Соединение  $\text{TiCaO}_3$  может образовываться как в ходе прямого взаимодействия  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaO}$  по реакции

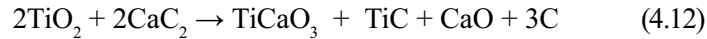
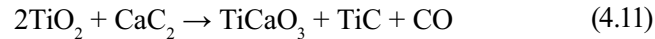
Таблица 4.3.

Состав продуктов реакции получения карбида титана при 1200°C с различным соотношением  $\text{CaH}_2\text{--CaC}_2$  в шихте

| Соотношение компонентов шихты<br>$\text{TiO}_2\text{--CaH}_2\text{--CaC}_2$ | Состав продуктов реакции, % мас. |    |                    |                          |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----|--------------------|--------------------------|
|                                                                             | TiC                              | C  | TiCaO <sub>3</sub> | Параметр решетки TiC, нм |
| 1:1:1                                                                       | 100                              | 0  | 0                  | 0,4325                   |
| 1:0,5:1                                                                     | 75                               | 15 | 10                 | 0,4329                   |
| 1:0,2:1                                                                     | 40                               | 15 | 45                 | 0,4331                   |

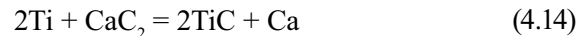
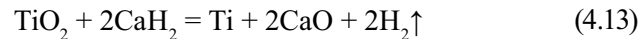


так и в результате непосредственного взаимодействия между  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaC}_2$  по реакциям



В любом случае, появление этой фазы говорит о незавершенности процесса восстановления при снижении количества  $\text{CaH}_2$  в шихте и отсутствии взаимодействия между графитом и  $\text{TiO}_2$  при этих температурах.

Сравнение данных по газовому анализу (рис. 4.2) и фазовому составу порошков (табл. 4.3) позволяет сделать вывод о том, что уменьшение доли гидрида кальция в смеси  $\text{TiO}_2$ – $\text{CaH}_2$ – $\text{CaC}_2$  приводит к уменьшению количества карбида титана (и снижению его стехиометрии) в конечных продуктах реакции восстановления – карбидизации со 100 до 40% с появлением побочных продуктов в виде графита и соединения  $\text{TiCaO}_3$ . Таким образом, гидрид кальция играет основную роль в восстановлении  $\text{TiO}_2$  до титана, который затем взаимодействует с  $\text{CaC}_2$  с образованием  $\text{TiC}$ . В этом случае процесс образования  $\text{TiC}$  можно описать двумя последовательными реакциями:



Это имеет важное практическое значение, так как позволяет определить соотношения компонентов в шихте. Расчет шихты на получение карбида титана необходимо вести сначала по реакции (4.13) с учетом полного восстановления  $\text{TiO}_2$  до титана, а затем рассчитывать содержание  $\text{CaC}_2$  на полное превращение титана в карбид титана по реакции (4.14).

2. Для установления механизма образования частиц карбида титана необходимо рассмотреть процесс взаимодействия карбида кальция и титана с расплавом кальция выше температуры плавления кальция.

Согласно диаграмме состояния  $\text{Ca}$ – $\text{C}$  [61],  $\text{CaC}_2$  и жидкий  $\text{Ca}$  образуют при  $820^\circ\text{C}$  эвтектику в широком интервале concentra-

ций (по  $\text{Ca}$  от 62,5 до 100% мас.). При повышении температуры равновесная концентрация углерода в расплаве кальция растет и при  $900$ ,  $1000$ ,  $1100$  и  $1200^\circ\text{C}$  составляет 1,2; 2,1; 3,1 и 4,2% мас. соответственно. Растворимость титана в  $\text{Ca}$ , согласно диаграмме состояния  $\text{Ti}$ – $\text{Ca}$  [35], при  $860$ ,  $1000$ ,  $1250^\circ\text{C}$  составляет 0,05, 0,08 и 0,18% мас. соответственно.

Следовательно, образование карбида титана является результатом взаимодействия растворенных в расплаве кальция титана и углерода, содержащихся в эвтектике  $\text{CaC}_2$ – $\text{Ca}$ , по реакции



где  $[\text{Ti}]$  и  $[\text{C}]$  – концентрации титана и углерода в жидком кальции, что подтверждает высказанное ранее предположение о том, что образование интерметаллических соединений при относительно низких температурах ( $900$ – $1200^\circ\text{C}$ ) гидридно-кальциевого процесса определяется, главным образом, растворимостью компонентов соединения в расплаве кальция.

Механизм образования монокристаллов карбида титана путем растворения  $\text{Ti}$  и  $\text{C}$  в жидком кальции и последующей кристаллизации частиц  $\text{TiC}$  из расплава представляет собой разновидность растворного метода получения монокристаллов карбидов переходных металлов, проводимых в расплавах магния, алюминия, железа, кобальта и никеля [21, 62].

Для подтверждения предложенного механизма процесса восстановления – карбидизация было проведено изучение зависимости фазового состава порошков от температуры реакции и времени выдержки реакционной смеси при этой температуре. Эксперименты по получению карбида титана проводили по следующей методике. Шихту, состоящую из порошков  $\text{TiO}_2$  – 1,36 кг,  $\text{CaH}_2$  – 1,3 кг,  $\text{CaC}_2$  – 0,8 кг, перемешивали и загружали в металлический контейнер  $\varnothing$  110 мм, который устанавливали в шахтную электрическую печь. В качестве компонентов шихты использовали  $\text{TiO}_2$  марки АН-М ТУ 6-10-1430-85, гидрид кальция ТУ 14-1-1737-76, карбид кальция ГОСТ 1460-81. Расчет шихтовых компонентов вели по реакциям (4.13), (4.14). При этом гидрид и карбид кальция брали с избытком 20%.

Процесс восстановления – карбидизация проводился в изотермических условиях при одной из температур в интервале  $900$ – $1200^\circ\text{C}$ .

Предварительные исследования [52] показали, что временной диапазон изотермической выдержки от 0,5 до 8 ч позволяет охватить все важнейшие стадии данного процесса от его начала до завершения. После охлаждения продукты реакции обрабатывали водой и соляной кислотой для удаления CaO и подвергали сушке. Полученные порошки изучали методами рентгенофазового и химического анализов.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции при различных условиях (табл. 4.4) показал, что в порошках присутствуют следующие фазы: TiC, графит при 900 и 1000°C, диоксид титана TiO<sub>2</sub>, α-Ti и соединение TiCaO<sub>3</sub>.

Таблица 4.4.

**Фазовый состав продуктов реакции восстановления – карбидизации TiO<sub>2</sub>**

| T, °C | Время, ч | Количество фазы, % мас. |      |                  |                    |        |
|-------|----------|-------------------------|------|------------------|--------------------|--------|
|       |          | TiC                     | α-Ti | TiO <sub>2</sub> | TiCaO <sub>3</sub> | графит |
| 900   | 0,5      | 67                      | 1    | 21               | 5                  | 6      |
|       | 2        | 69                      | 1    | 18               | 7                  | 5      |
|       | 4        | 72                      | 1    | 14               | 9                  | 4      |
|       | 8        | 73                      | 2    | 11               | 12                 | 2      |
| 1000  | 0,5      | 75                      | 1    | 19               | 3                  | 2      |
|       | 2        | 78                      | 1    | 16               | 4                  | 1      |
|       | 4        | 80                      | 2    | 13               | 5                  | 0      |
|       | 8        | 81                      | 4    | 9                | 6                  | 0      |
| 1100  | 0,5      | 83                      | 1    | 10               | 5                  | 1      |
|       | 2        | 88                      | 4    | 5                | 3                  | 0      |
|       | 4        | 94                      | 5    | 1                | 0                  | 0      |
|       | 8        | 97                      | 3    | 0                | 0                  | 0      |
| 1150  | 0,5      | 81                      | 15   | 2                | 2                  | 0      |
|       | 2        | 94                      | 4    | 1                | 1                  | 0      |
|       | 4        | 99                      | 1    | 0                | 0                  | 0      |
|       | 8        | 100                     | 0    | 0                | 0                  | 0      |
| 1200  | 0,5      | 82                      | 14   | 2                | 2                  | 0      |
|       | 2        | 95                      | 3    | 1                | 1                  | 0      |
|       | 4        | 99                      | 1    | 0                | 0                  | 0      |
|       | 8        | 100                     | 0    | 0                | 0                  | 0      |

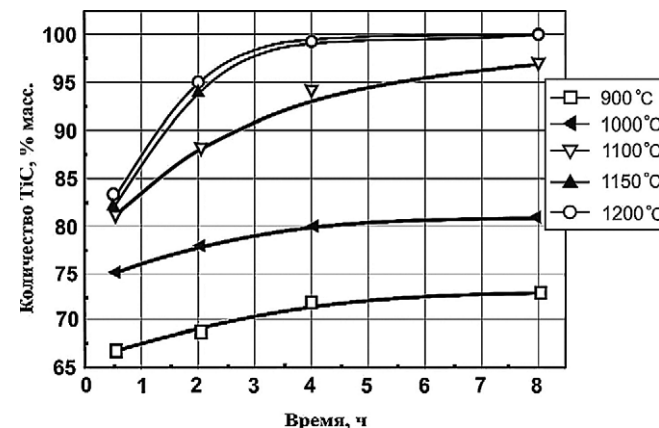


Рис. 4.3. Зависимость количества карбида титана от длительности и температуры процесса восстановления – карбидизации

Как следует из этих данных и характера изменения количества TiC от технологических параметров (рис. 4.3), процесс образования карбида титана происходит при всех исследованных температурах, но начиная с температуры 1100°C, его скорость заметно увеличивается. При температурах выше 1150°C и выдержках более 4 ч других фаз, кроме карбида титана, состава, близкого к стехиометрическому, в образцах обнаружено не было.

Состав продуктов реакции восстановления – карбидизация диоксида титана при низких температурах и малых временах выдержки, в частности, наличие в продуктах реакции TiO<sub>2</sub> и TiCaO<sub>3</sub>, говорит о незавершенности процессов восстановления и протекании побочных реакций (рис. 4.4).

Однако, с ростом температуры становится очевидным, что основными реакциями являются реакции восстановления TiO<sub>2</sub> и взаимодействия образующегося титана с углеродом, а сам процесс взаимодействия в смеси TiO<sub>2</sub>+CaH<sub>2</sub>+CaC<sub>2</sub> носит стадийный характер. Присутствие в порошках α-Ti и характер зависимости его концентрации от времени выдержки при различных температурах (рис. 4.5) указывает на то, что сначала происходит восстановление TiO<sub>2</sub> до титана, и только затем происходит реакционное взаимодействие Ti с углеродом с образованием карбида

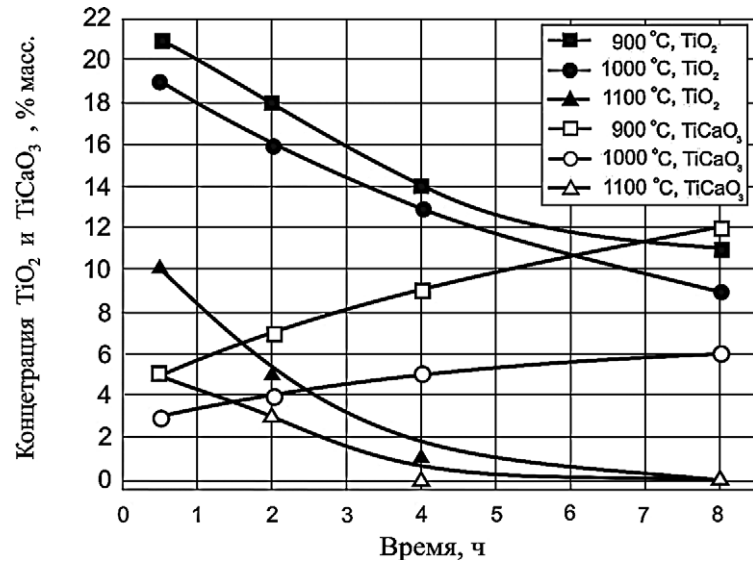


Рис. 4.4. Температурно-временные зависимости содержаний  $TiO_2$  и  $TiCaO_3$  в порошках карбида титана

титана. При этом, несмотря на присутствие свободного углерода, трудно предположить, что процесс карбидизации происходит в твердой фазе путем взаимодействия по реакциям  $Ti + C = TiC$  или  $TiO_2 + C = TiC + CO_2$ , которые, как известно для карботермического процесса [21], активно развиваются, начиная с 1600°C.

Химический и фазовый состав получаемого карбида титана оценивали по параметру решетки и содержанию связанного и свободного углерода. На рис. 4.6 представлена зависимость количества связанного углерода в  $TiC$  от температуры при выдержке 8 ч. Данные по изменению периода решетки карбида титана приведены на рис. 4.7.

Из данных, представленных на рис. 4.6 и 4.7, следует, что образующийся при температуре выше 1100°C карбид титана приближается по составу к стехиометрическому  $TiC_{1,0}$ .

Учитывая все полученные результаты, общую картину протекания основных процессов при взаимодействии компонентов в смеси

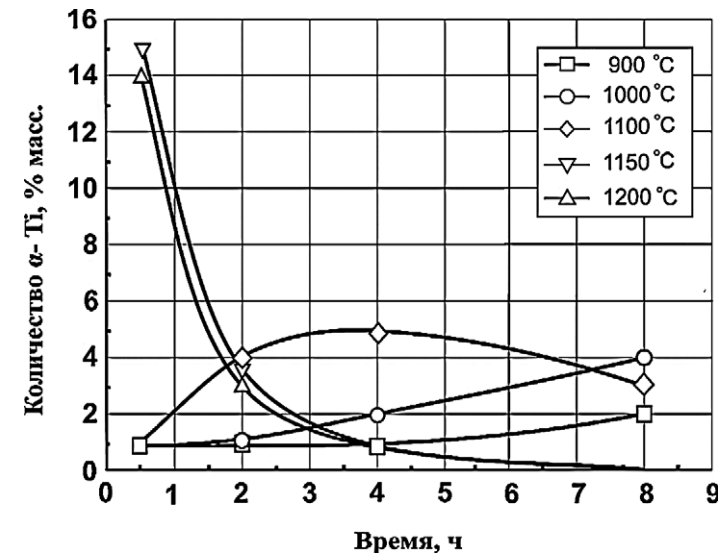


Рис. 4.5. Зависимость количества  $\alpha$ -Ti от длительности и температуры процесса восстановления – карбидизации

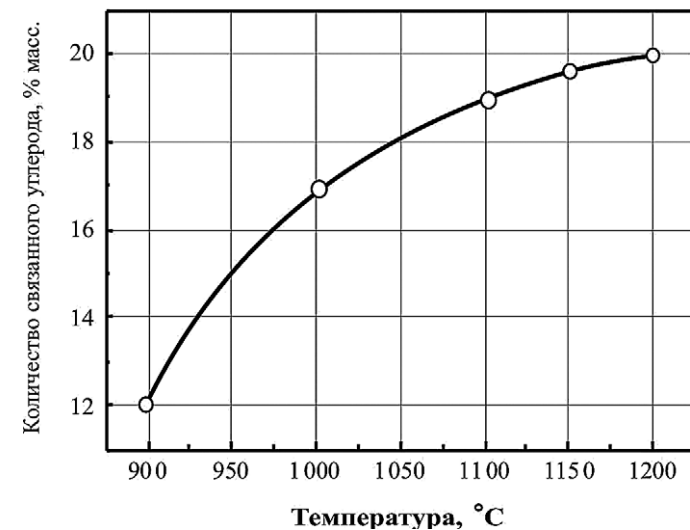


Рис. 4.6. Зависимость содержания связанного углерода в порошках  $TiC$  при различных температурах и выдержке 8 ч

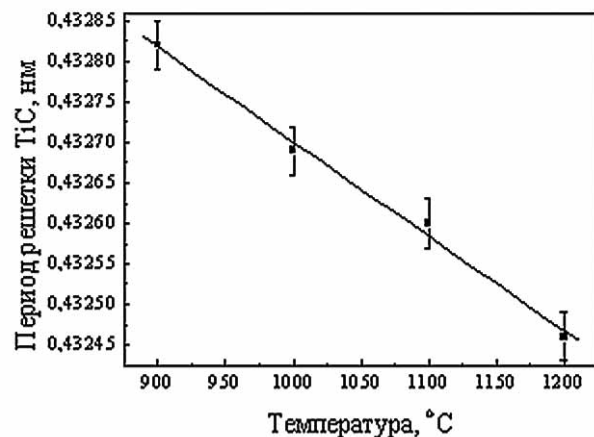


Рис. 4.7. Зависимость периода решетки карбида титана от температуры его получения

$\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$  при нагреве можно представить следующим образом. Нагрев смеси до температуры менее  $820^\circ\text{C}$  сопровождается разложением гидрида кальция на водород и кальций и разложением технического карбида кальция с образованием незначительных количеств  $\text{CaO}$ , графита и паров  $\text{Ca}$ .

При этом, при температуре выше  $700^\circ\text{C}$  начинают развиваться реакции с образованием углеводородов,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . При  $820^\circ\text{C}$  в результате образования эвтектики между  $\text{Ca}$  и  $\text{CaC}_2$  начинается интенсивное образование жидкой фазы – расплава на основе кальция, а начиная с температуры  $\sim 830^\circ\text{C}$  происходит плавление кальция, возникшего при диссоциации гидрида кальция, что интенсифицирует разложение  $\text{CaH}_2$ . Появление жидкого кальция приводит к развитию реакции восстановления  $\text{TiO}_2$  (4.13), скорость которой растет с дальнейшим повышением температуры за счет увеличения количества расплава на основе кальция и увеличения площади контакта между частицами  $\text{TiO}_2$  и расплавом.

Одновременно с этим протекают процессы растворения в расплаве на основе кальция образующегося титана и его взаимодействия с растворенным в расплаве углеродом. Это приводит к образованию карбида титана по реакции (4.15), который кристаллизуется из расплава в виде дисперсных монокристаллических частиц.

Кинетика процесса на разных стадиях различна и характер ее меняется в зависимости от температуры и времени выдержки. Анализ данных, представленных на рис. 4.3–4.5 и в табл. 4.4, показывает, что с ростом температуры до  $1100^\circ\text{C}$ , наряду с увеличением количества  $\text{TiC}$ , происходит рост содержания  $\alpha\text{-Ti}$  и соединения  $\text{TiCaO}_3$  при плавном снижении количества графита и  $\text{TiO}_2$ . Это связано с недостаточным для полного восстановления  $\text{TiO}_2$  количеством расплава на основе кальция и малой в этом температурном диапазоне растворимостью графита и титана в кальции, не обеспечивающей достаточного уровня развития процесса образования  $\text{TiC}$ .

Начиная с  $1100^\circ\text{C}$ , картина процесса заметно меняется. Скорость восстановления  $\text{TiO}_2$  резко увеличивается, что приводит к быстрому уменьшению количеств  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiCaO}_3$ , а увеличение растворимости углерода и титана в расплаве кальция приводит к резкому увеличению количества  $\text{TiC}$ , исчезновению графита и быстрому уменьшению количества  $\alpha\text{-Ti}$ .

При температурах процесса  $1150$  и  $1200^\circ\text{C}$  реакция восстановления (4.13) протекает достаточно активно, а невосстановленные фазы фиксируются только на ранних стадиях при выдержках  $0,5$  и  $2$  ч. Образование  $\text{TiC}$  по реакции (4.15) идет также активно и заканчивается практически полностью за  $4$  ч, при этом фиксируются лишь незначительные количества фазы чистого титана, не успевшего раствориться и прореагировать с углеродом в расплаве кальция.

## 4.2. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКА КАРБИДА ТИТАНА

Свойства порошков  $\text{TiC}$  изучены [52, 63–65] на образцах двух партий со средним размером частиц  $\sim 0,7$  мкм ( $S_{\text{уд.}} = 1,8$  м<sup>2</sup>/г) и  $\sim 0,4$  мкм ( $S_{\text{уд.}} = 3,2$  м<sup>2</sup>/г). Дисперсность частиц  $\text{TiC}$  рассчитывали из значений удельной поверхности  $S_{\text{уд.}}$  порошков, которую определяли методом тепловой десорбции (БЭТ).

Химический состав опытных партий порошка  $\text{TiC}$  представлен в табл. 4.5.

Морфологию частиц этих порошков изучали методом растровой электронной микроскопии на приборах JSM 6480 и JSM 6700 (рис.

Таблица 4.5.

## Химический состав гидридно-кальциевого порошка TiC

| Средний размер частиц, мкм | Содержание элементов, % мас. |         |         |           |           | Кальций |
|----------------------------|------------------------------|---------|---------|-----------|-----------|---------|
|                            | Титан                        | Углерод |         |           |           |         |
|                            |                              | общий*  | общий** | связанный | свободный |         |
| 0,4                        | основа                       | 18,61   | 18,68   | 18,67     | 0,01      | 0,05    |
| 0,7                        | основа                       | 20,02   | 20,03   | 20,00     | 0,03      | 0,05    |

\* Метод энерго-дисперсионной спектроскопии

\*\* Кулонометрический метод

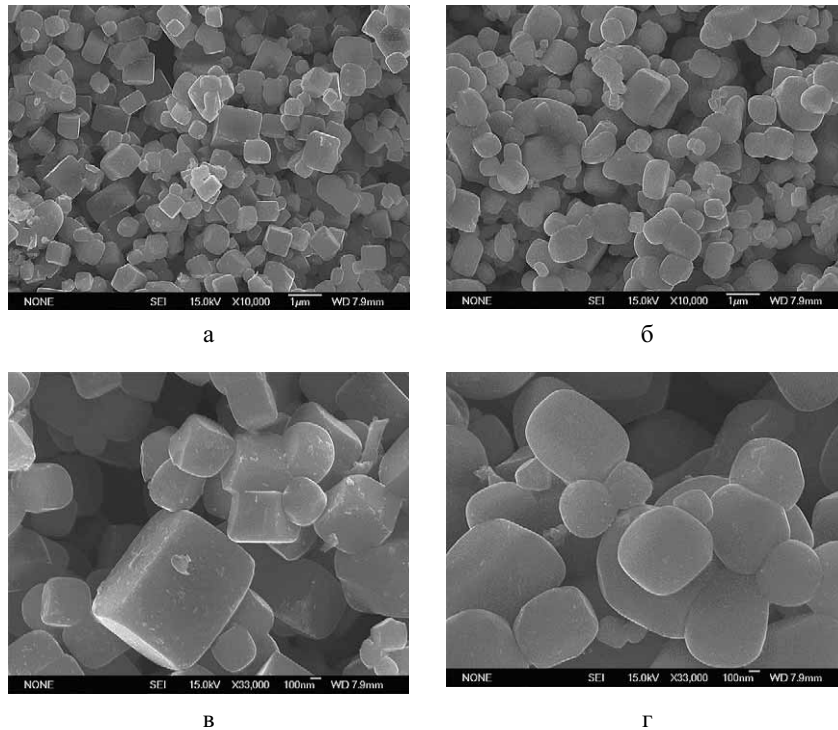


Рис. 4.8. Изображения частиц порошка TiC со средним размером 0,4 мкм (а, в) и 0,7 мкм (б, г), полученные с помощью растрового электронного микроскопа при увеличениях  $\times 10000$  (а, б) и  $\times 33000$  (в, г)

4.8). На рисунке видно, что частицы карбида титана, полученные гидридно-кальциевым методом, представляют собой в основном высокодисперсные кристаллы и их агрегаты, однородные по форме и с относительно узким гранулометрическим составом. Форма частиц близка к кубической со скругленными ребрами. Частицы со средним размером 0,4 мкм имеют более четкие формы куба и граней, что может быть связано с несколько отличающимся режимом получения.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 4.9) порошок представляет собой карбид титана TiC, других фаз не обнаружено.

Однородность по составу и степень стехиометричности порошков TiC, полученных при различных температурах, оценивали по параметру решетки и интегральной полуширине линий (200) и (600). Эти данные для порошков TiC, полученных различными методами, представлены в табл. 4.6.

Анализ результатов измерений показал, что параметры решетки исследованных порошков соответствуют составам  $TiC_{0,93}$ – $TiC_{1,0}$  [21, 66, 67] и незначительно отличаются от параметров карбида титана, полученного другими методами.

Уширение дифракционных линий в рассматриваемом случае может определяться неоднородностью состава твердого раствора на основе карбида титана, размером областей когерентного рассеяния (ОКР) и уровнем микронапряжений в частицах. Для разделения этих эффектов был определен размер ОКР на порошке со средним диаметром частиц 0,4 мкм. Разделение вкладов размера областей

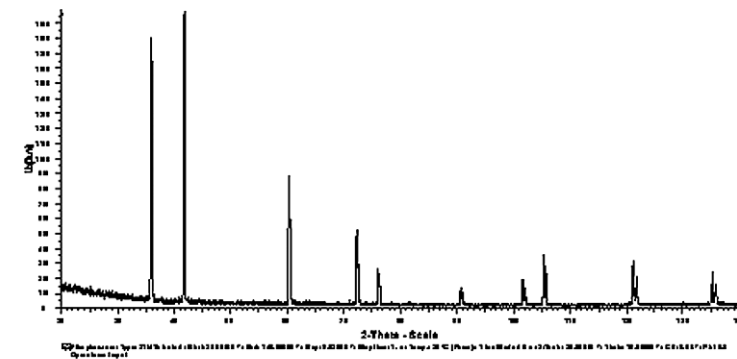


Рис. 4.9. Участок дифрактограммы порошка TiC

Таблица 4.6.  
Значения интегральной полуширины линий (200), (600)  
и периода решетки порошков карбида титана

| Метод получения                                                            | Т, °С | Интегральная полуширина линий, рад. |        | Параметр решетки, нм |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------|--------|----------------------|
|                                                                            |       | (200)                               | (600)  |                      |
| Восстановление – карбидизация TiO <sub>2</sub> гидридом и карбидом кальция | 1100  | 0,00253                             | 0,0101 | 0,43260              |
|                                                                            | 1150  | 0,00205                             | 0,0096 | 0,43254              |
|                                                                            | 1200  | 0,00199                             | 0,0093 | 0,43246              |
| Карботермический                                                           | 1800  | 0,00247                             | 0,0101 | 0,43272              |
| СВС                                                                        | –     | 0,00289                             | 0,0097 | 0,43252              |

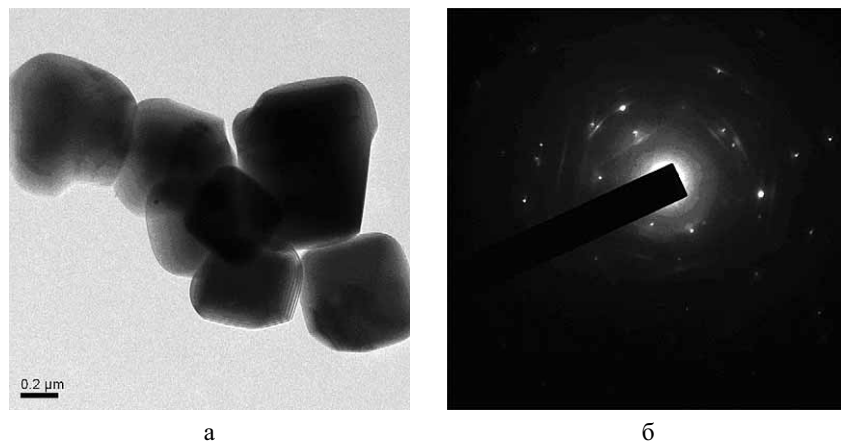


Рис. 4.10. Электронно-микроскопическое изображение частиц TiC (а); электронограмма, соответствующая группе частиц (б)

когерентного рассеяния и микродеформаций проводили методом аппроксимации. В частицах не обнаружено микронапряжений и следов дислокаций, а размер ОКР частиц TiC составил ~350 нм. Это позволяет заключить, что каждая частица однодоменная, и размер области когерентного рассеяния практически совпадает с размером частиц. Полученные результаты свидетельствуют о том, что уширение в основном обусловлено малым размером частиц и, следовательно, частицы карбида титана однородны по составу.

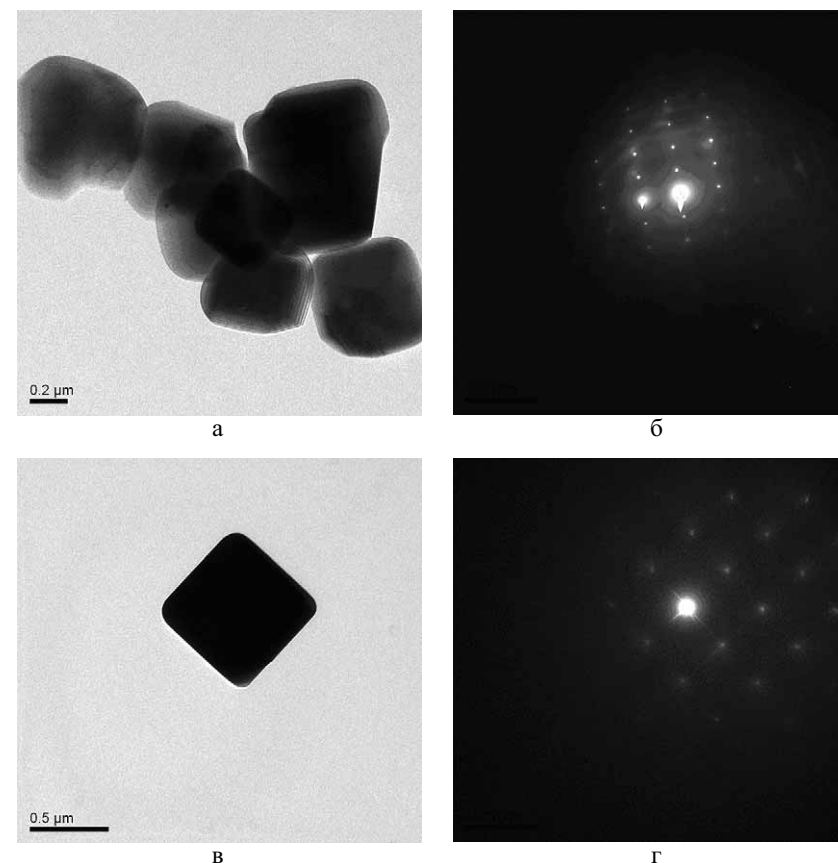


Рис. 4.11. Электронно-микроскопическое изображение отдельных частиц TiC (а, в) и их электронограммы (б, г)

Для определения степени совершенства кристаллов карбида титана их исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии. Результаты представлены на рис. 4.10.

На рис. 4.10 а приведено электронно-микроскопическое изображение группы частиц TiC, полученное в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100. Электронограмма, приведенная на рис. 4.10 б, отвечает отражениям от нескольких монокристаллов. Наличие линий Кикучи указывает на высокий уровень совершенства монокристаллов.

На рис. 4.11 *а, в* приведены электронно-микроскопические изображения, полученные с отдельных частиц.

На рис. 4.11 *б, г* приведены точечные электронограммы, подтверждающие, что частицы TiC представляют собой монокристаллы. Частица на рис. 4.11 *б* имеет монокристаллическую структуру и ориентирована вдоль оси 2-го порядка. Частица на рис. 4.11 *г* представляет собой монокристалл, ориентированный вдоль оси 4-го порядка и ограниченный плоскостями типа (100).

Для оценки эксплуатационных свойств гидридно-кальциевого карбида титана были изготовлены твердые сплавы на основе TiC со средним размером частиц ~0,7 мкм следующих составов: 60% TiC + 29,6% Ni + 10,4% Mo (сплав № 1) и 73% TiC + 18,3% Ni + 9,7% Mo (сплав № 2). Свойства образцов твердых сплавов приведены в табл. 4.7.

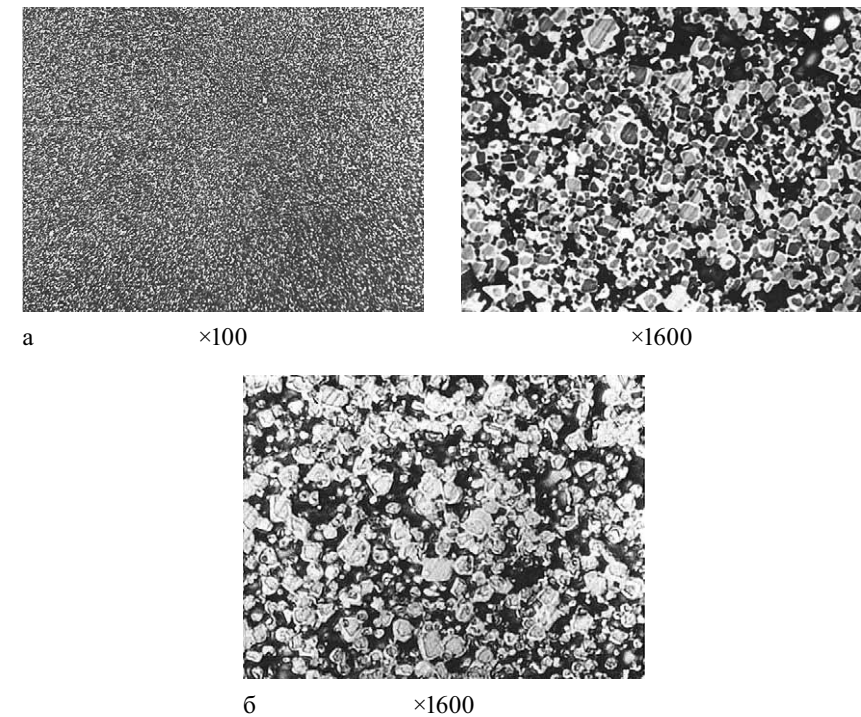
Таблица 4.7.

**Свойства твердых сплавов на основе гидридно-кальциевого карбида титана**

| Сплав | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Пористость, % об. | Твердость, HRA | Предел прочности при изгибе, МПа |
|-------|------------------------------|-------------------|----------------|----------------------------------|
| № 1   | 5,9–6,0                      | 0,2–0,8           | 87,5–88        | 1300–1350                        |
| № 2   | 5,8                          | 0,6–0,8           | 89,0–90        | 1200–1250                        |

Металлографические исследования показали, что для структур этих сплавов характерны однородность и мелкозернистость. На рис. 4.12 представлены структуры сплавов № 1 и № 2. При стократном увеличении структуры сплавов практически неразличимы. Средний размер зерен тугоплавкой фазы в сплаве № 1 составляет 1,8 мкм, а в сплаве № 2 – 2,4 мкм. Частицы тугоплавкой фазы (светлые зерна) имеют как округлую, так и угловатую форму, а также характерную для композиции TiC–Ni–Mo кольцевую структуру. Округлая форма характерна в основном для мелких карбидных зерен и формируется за счет частичного растворения TiC в никеле в процессе жидкофазного спекания.

В целом структура и свойства изученных сплавов TiC–Ni–Mo отвечают требованиям, предъявляемым к промышленным без-



**Рис. 4.12. Структура твердых сплавов TiC–Ni–Mo:**  
*а* – сплав № 1; *б* – сплав № 2

Таблица 4.8.

**Свойства гидридно-кальциевых порошков карбидов переходных металлов**

| Название фазы | Химический состав, % мас. |                   |                    |      |      |     |     | Фазовый состав                                                         | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г |
|---------------|---------------------------|-------------------|--------------------|------|------|-----|-----|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|               | Cr                        | C <sub>общ.</sub> | C <sub>своб.</sub> | Zr   | Hf   | Ca  | O   |                                                                        |                                         |
| Карбид Cr     | осн.                      | 10,9              | 0,06               | –    | –    | 0,1 | 0,3 | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> +Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (50:50) | 1,4                                     |
| Карбид Zr     | –                         | 11,3              | 0,06               | осн. | –    | 0,1 | 0,3 | ZrC <sub>-1,0</sub>                                                    | 1,2                                     |
| Карбид Hf     | –                         | 6,2               | 0,06               | –    | осн. | 0,1 | 0,3 | HfC <sub>-1,0</sub>                                                    | 0,6                                     |

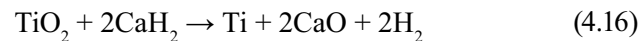


вольфрамовым твердым сплавам типа ТН 20 [68], а гидридно-кальциевый карбид титана может использоваться как основа безвольфрамовых твердых сплавов различного назначения. По аналогичной технологии были изготовлены порошки карбидов других переходных металлов: ZrC, HfC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>+Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Свойства этих карбидов приведены в табл. 4.8. Порошки карбидов отличаются высокой дисперсностью. Карбиды циркония и гафния близки по составу стехиометрическому MeC<sub>1,0</sub>.

#### 4.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПОРОШКА НИТРИДА ТИТАНА

Известно, что тугоплавкие нитриды переходных металлов образуются при азотировании порошков этих металлов в интервале температур в основном от 900 до 1200°C [67]. Весьма перспективной представляется возможность разработки технологии получения этих нитридов на основе гидридно-кальциевого метода, который проводится при температурах не более 1200°C. Процесс был изучен на примере азотирования титана, как наиболее распространенном и широко применяемом металле среди переходных металлов IV, V групп и хрома.

Предлагаемая технология состоит в азотировании порошка титана, полученного в ходе гидридно-кальциевого восстановления, и может быть описана двумя последовательными реакциями:



Азотирование продуктов реакции (4.16) ведут после полного завершения процесса восстановления и удаления водорода из контейнера. После стандартной гидрометаллургической обработки продуктов реакций (4.16) и (4.17) для удаления CaO получают дисперсный порошок TiN. Наличие в продуктах реакции (4.16) тугоплавкого разъединителя CaO гарантирует получение нитрида титана в мелкодисперсном состоянии.

Фазовые превращения и кинетику азотирования Ti изучали прерывным методом. Он заключался в исследовании методами

химического и рентгенофазового анализов порошков нитрида титана, полученных при температурах азотирования 900, 1000, 1100, 1200°C и выдержках 0,25; 0,5; 1; 2; 4 и 6 ч. Выбор температурного диапазона азотирования при 900–1200°C связан со сложившейся технологией получения порошков титана гидридно-кальциевым методом. Временной интервал от 0,25 до 6 ч связан с полнотой завершения процесса азотирования титана. Азотирование проводили в среде азота, содержащего не более 0,003% мас. O<sub>2</sub>.

Эксперименты проводили в лабораторной шахтной печи сопротивления с применением контейнера Ø 0,11 м. Шихта для получения нитрида титана содержит: TiO<sub>2</sub>– 1,5 кг, CaH<sub>2</sub>– 1,9 кг. Гидрид кальция взят с избытком 20% для обеспечения полноты процесса восстановления оксида титана. Режим получения порошков TiN следующий: установка контейнера с шихтой в печь при 600°C, нагрев до температуры начала выдержки со скоростью 10°/мин, подача азота в контейнер через специальный патрубок по окончании активного выделения водорода, азотирование под избыточным давлением N<sub>2</sub> 100–400 ГПа, охлаждение под азотом. Гидрометаллургическая и дальнейшая обработка продуктов реакции с выделением готового порошка осуществлялась по обычным режимам гидридно-кальциевого метода. Существенным моментом является то, что азот в контейнер подается после окончания горения факела (водорода), т.е. предполагается, что восстановление оксида титана в основном завершено, и процессы азотирования частиц титана идут, не накладываясь на процессы восстановления.

Массовое содержание азота определяли на газоанализаторе TN-114 «Лесо». Результаты анализа представлены на рис. 4.13, из которых видно, что с ростом температуры и времени азотирования концентрация азота растет и при 1200°C и выдержке более 4 ч приближается к максимальному содержанию азота в нитриде титана ~22,4% мас.

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 4.14. Анализ показал, что основными фазами являются α-Ti, твердый раствор азота в титане Ti(N) и TiN. Кроме того, было установлено, что при температурах 900 и 1000°C и временах выдержки от 0,25 до 1 ч в образцах присутствует достаточно большое количество гидроксида титана TiH<sub>2</sub>, что говорит о неполном удалении водорода из контейнера и наложении процессов азотирования на процессы

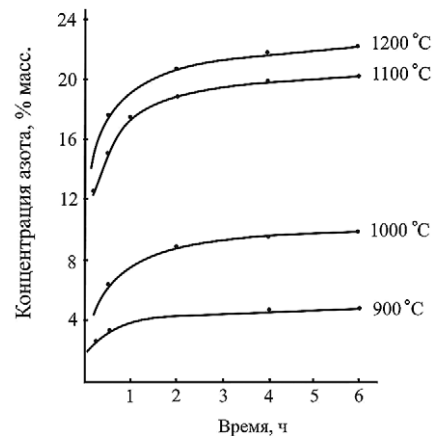


Рис. 4.13. Зависимость концентрации азота от времени азотирования порошка титана для различных температур

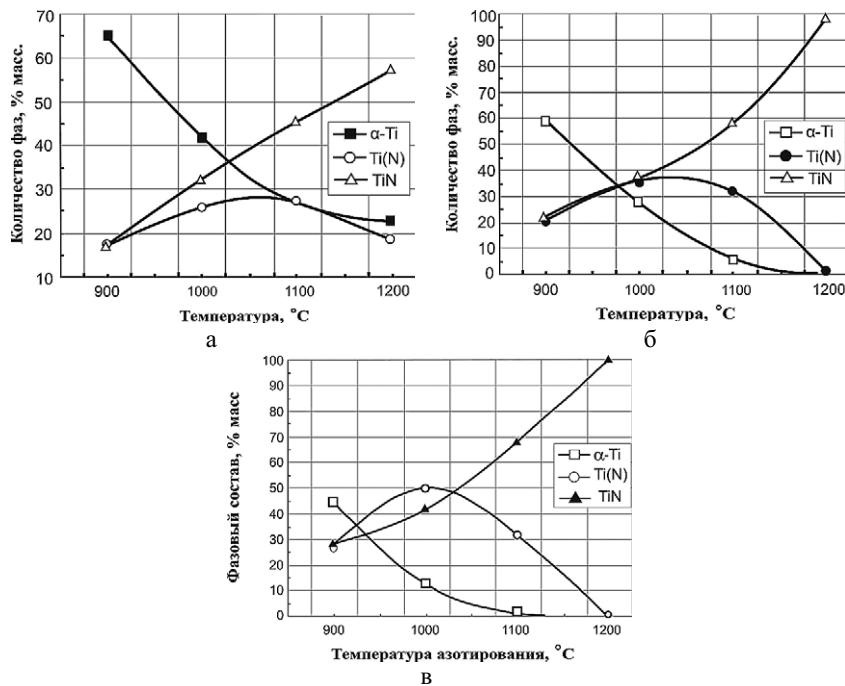


Рис. 4.14. Изменение фазового состава продуктов азотирования порошка титана в зависимости от температуры и различных выдержках: а – 1 ч; б – 4 ч; в – 6 ч

восстановления при низких температурах в начальный период изотермической выдержки.

Из рис. 4.14 видно, что с увеличением температуры азотирования и времени выдержки содержание TiN возрастает и уже при 1200°C и выдержке 4 ч порошок почти полностью состоит из фазы TiN. В порошке, полученном при 1200°C и азотировании в течение 6 ч, других фаз, кроме TiN, обнаружено не было. Содержание твердого раствора азота в титане Ti(N) увеличивается с выдержкой в интервале 900–1000°C с одновременным уменьшением количества α-Ti, а затем, когда α-Ti полностью себя исчерпает, фаза Ti(N) монотонно убывает до нуля при 1200°C и выдержке 6 ч.

Период решетки TiN с увеличением температуры азотирования увеличивается с 0,4232 нм при 1000°C до 0,4242 нм при 1200°C. Оптимальный режим азотирования следующий: изотермическая выдержка под азотом при 1200°C не менее 6 ч. С учетом данных химического и фазового состава порошков можно утверждать, что получаемый по данной технологии нитрид титана имеет состав, близкий стехиометрическому  $TiN_{1,0}$ .

Процесс роста количества TiN, очевидно, идет в результате реакционной диффузии азота в титане с образованием сначала твердого раствора азота в титане Ti(N), а уже затем TiN. Эта схема согласуется с общепринятыми представлениями о механизме взаимодействия веществ в твердой фазе [69, 70].

В большинстве работ, посвященных исследованию азотирования металлов, кинетика насыщения азотом описывалась при помощи эмпирических формул, выражающих связь количества поглощенного азота или толщины нитридных слоев с временем при постоянной температуре азотирования. Было найдено, что в подавляющем большинстве случаев обе эти зависимости имеют параболический характер [19]:

$$\Delta m^2 = k\tau; \quad (4.18)$$

$$\delta^2 = k'\tau, \quad (4.19)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы, отнесенное к единице поверхности образца;  $\tau$  – время насыщения;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $k$  и  $k'$  – константы азотирования.

Учитывая сложность и, главное, неоднозначность экспериментального определения толщины  $\delta$  слоя продукта или изменения массы  $\Delta m$  в порошкообразных смесях в условиях гетерогенного процесса гидридно-кальциевого восстановления, более целесообразно выразить  $\delta$  или  $\Delta m$  через степень химического превращения азота в нитрид титана при взаимодействии азота с титаном. Возможность подобной замены изучена в работе [71]. Тогда уравнение (4.19) примет вид:

$$d^2 = k \tau, \quad (4.20)$$

где  $d$  – степень химического превращения азота в нитрид титана, которая определяется как отношение концентрации азота в порошке, полученном при заданных условиях азотирования, к стехиометрическому содержанию азота в нитриде титана (22,6% мас.). Размерность  $k$  –  $\text{ч}^{-1}$  или  $\text{с}^{-1}$ , размерность  $\tau$  – ч или с.

Из экспериментальной зависимости концентрации азота от времени азотирования, определенной с помощью химического анализа (рис. 4.13), определяется зависимость (4.20) при постоянной температуре. Если эта зависимость является прямой линией, значит, процесс контролируется диффузией. Возможен другой вариант, когда только отдельные участки графика являются приблизительно прямолинейными. Это может означать, например, что на отдельных этапах процесс диффузии осуществляется по различным механизмам: в частности, на первом этапе происходит диффузия азота по поверхности и различным макро- и микродефектам частиц, которых много в порошковых системах; затем рост фазы TiN осуществляется за счет объемной диффузии азота в частице титана.

Из зависимости  $K$  от температуры, согласно уравнению Аррениуса

$$K = K_0 \exp(-E/RT), \quad (4.21)$$

где  $K_0$  – константа,  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура, можно определить кажущуюся энергию активации  $E$  процесса азотирования.

В табл. 4.9 приведены данные по азотированию титана при 900–1200°C и различных выдержках от 0,25 до 6 ч. На рис. 4.13 изображена зависимость  $C(\tau)$ , а на рис. 4.15 –  $d^2(\tau)$ , при различных

температурах. Из рис. 4.15 видно, что кривую можно представить состоящей из двух приблизительно прямолинейных участков в интервалах 0,25–1 ч и 2–6 ч, которые идут под разными углами к осям, с переходной зоной в интервале 1–2 ч.

На начальной стадии при выдержках в интервале 0,25–1 ч (рис. 4.15) процесс азотирования контролируется, очевидно, поверхностной диффузией азота с кажущейся энергией активации процесса  $E_1 = 94$ –96 кДж/моль.

На последующей стадии при выдержках в интервале 2–6 ч (рис. 4.15) образование TiN контролируется объемной диффузией с энергией активации процесса  $E_2 = 160$ –164 кДж/моль и коэффициентом диффузии азота  $D_{\text{TiN}}^{\text{N}} = 2,65 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с} = 2,65 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ . Это значение хорошо согласуется с коэффициентом диффузии азота в TiN, полученным при азотировании титана в работе [19]:  $D_{\text{TiN}}^{\text{N}} = 6 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  при 1300°C.

Твердофазный характер образования нитрида титана определяет структуру образующихся частиц порошка TiN. Изучение морфологии частиц TiN показало, что они отличаются от частиц TiC и имеют неправильную форму, характерную для порошков титана. На рис. 4.16 представлена морфология частиц порошка TiN, полученного при 1200°C и выдержке 6 ч. Размеры частиц TiN колеблются от 1 до 100 мкм со средним размером ~40 мкм. Сравнение

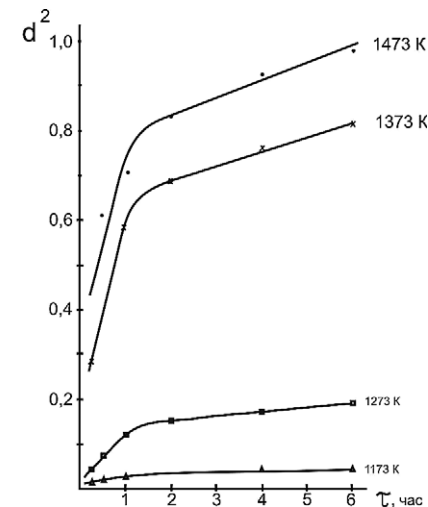
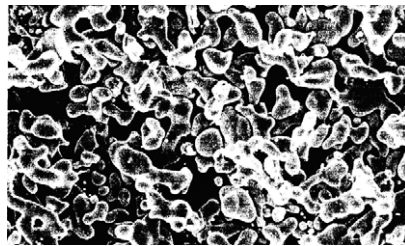


Рис. 4.15. Зависимость  $d^2$  от времени азотирования при различных температурах

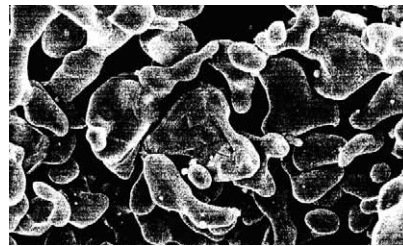
Таблица 4.9.

**Кинетические характеристики образования нитридов титана  
в ходе гидридно-кальциевого восстановления**

| Кинетическая характеристика                 | Т, К | Время азотирования, ч    |        |        |                            |        |        |
|---------------------------------------------|------|--------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|
|                                             |      | 0,25                     | 0,5    | 1      | 2                          | 4      | 4,7    |
| Концентрация азота в образцах, % мас.       | 1173 | 2,7                      | 3,4    | 3,8    | 4,3                        | 4,5    | 6      |
|                                             | 1273 | 4,5                      | 6,3    | 7,9    | 8,8                        | 9,5    | 9,9    |
|                                             | 1373 | 12,6                     | 15,1   | 17,6   | 18,8                       | 19,7   | 20,3   |
|                                             | 1473 | 15,1                     | 17,6   | 19,0   | 20,6                       | 21,7   | 22,4   |
| Степень превращения азота в нитрид титана d | 1173 | 0,12                     | 0,15   | 0,17   | 0,19                       | 0,20   | 0,21   |
|                                             | 1273 | 0,2                      | 0,28   | 0,84   | 0,39                       | 0,42   | 0,44   |
|                                             | 1373 | 0,61                     | 0,70   | 0,35   | 0,83                       | 0,87   | 0,90   |
|                                             | 1473 | 0,67                     | 0,78   | 0,76   | 0,91                       | 0,96   | 0,99   |
| d <sup>2</sup>                              | 1173 | 0,0144                   | 0,0225 | 0,0289 | 0,036                      | 0,04   | 0,0441 |
|                                             | 1273 | 0,04                     | 0,0784 | 0,1225 | 0,1521                     | 0,1761 | 0,1936 |
|                                             | 1373 | 0,3721                   | 0,49   | 0,5776 | 0,6889                     | 0,7569 | 0,81   |
|                                             | 1473 | 0,4489                   | 0,6084 | 0,7056 | 0,8281                     | 0,9216 | 0,98   |
| Константа азотирования, К, ч <sup>-1</sup>  | 1173 | 1,93·10 <sup>-2</sup>    |        |        | 2,02·10 <sup>-3</sup>      |        |        |
|                                             | 1273 | 1,1·10 <sup>-1</sup>     |        |        | 1,04·10 <sup>-2</sup>      |        |        |
|                                             | 1373 | 2,74·10 <sup>-1</sup>    |        |        | 3,03·10 <sup>-2</sup>      |        |        |
|                                             | 1473 | 3,4·10 <sup>-1</sup>     |        |        | 3,8·10 <sup>-2</sup>       |        |        |
| ln K                                        | 1173 | -3,94                    |        |        | -6,2                       |        |        |
|                                             | 1273 | -2,2                     |        |        | -4,57                      |        |        |
|                                             | 1373 | -1,15                    |        |        | -3,5                       |        |        |
|                                             | 1473 | -1,07                    |        |        | -3,27                      |        |        |
| Энергия активации E, кДж/моль               |      | E <sub>1</sub> = 94...96 |        |        | E <sub>2</sub> = 160...164 |        |        |



×500



×1000

**Рис. 4.16. Морфология частиц TiN, полученных при 1200°C и выдержке 6 ч**

с карбидом титана показывает, что разные механизмы образования тугоплавких соединений приводят к получению порошков с различной формой и размерами частиц. Частицы порошка нитрида титана наследуют форму и размеры частиц порошка титана, что

соответствует последовательному протеканию реакций (4.16) и (4.17).

В зависимости от длительности выдержки при азотировании изменяется стехиометрический состав нитрида титана. Это подтверждается, кроме данных рентгеноструктурного анализа, изменением цвета и микротвердости нитридной фазы, полученной при 1200°C. Цвет изменяется от светло-розового при выдержке 0,25 и 0,5 ч, до светло-желтого при выдержке 1 ч и желтовато-бронзового при выдержках от 2 до 8 ч. Микротвердость изменяется от 14000–14800 МПа при выдержке 0,25–0,5 ч, что соответствует составу нитрида титана TiN<sub>0,6...0,7</sub> до 19000–20500 МПа при выдержке 8 ч, что соответствует стехиометрическому TiN<sub>-1,0</sub>.

По аналогичной технологии получены порошки нитридов Zr и Cr. Химический и фазовый составы порошков представлены в табл. 4.10.

Таблица 4.10.

**Свойства порошков нитридов переходных металлов**

| Название соединения | Химический состав, % мас. |      |      |      |     |      | Фазовый состав     | Основная фракция, мкм |
|---------------------|---------------------------|------|------|------|-----|------|--------------------|-----------------------|
|                     | Ti                        | Zr   | Cr   | N    | O   | Ca   |                    |                       |
| Нитрид Ti           | осн.                      | –    | –    | 23,5 | 0,1 | 0,08 | TiN <sub>1,0</sub> | 40–63                 |
| Нитрид Zr           | –                         | осн. | –    | 13,2 | 0,1 | 0,07 | ZrN <sub>1,0</sub> | <40                   |
| Нитрид Cr           | –                         | –    | осн. | 11,7 | 0,1 | 0,10 | Cr <sub>2</sub> N  | <40                   |

## **ГЛАВА 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ МЕТОДОМ**

Порошки композиционных материалов (ПКМ) представляют собой совокупность частиц, каждая из которых является в миниатюре композиционным материалом (КМ). Такие частицы состоят из двух или большего числа фаз, имеющих разное функциональное назначение. В конструкционных материалах основными фазами в КМ являются пластичная матрица и твердые тугоплавкие упрочнители. В триботехнических, электротехнических, коррозионно- и химически стойких КМ фазы могут иметь иное назначение. По структуре частицы КМ (ЧКМ) можно разделить на состоящие из пластичного ядра с твердым, тугоплавким покрытием, представляющие собой матрицу, дисперсноупрочненную твердыми дисперсными частицами, или смесь относительно равноразмерных дисперсных фаз.

Основные области применения ПКМ – покрытия и конструкционные материалы.

Для получения покрытий из ПКМ используют различные разновидности газопламенных, плазменных, детонационных методов. В этом случае основное преимущество ПКМ перед смесью порошков разных металлов или фаз заключается в высокой однородности по составу покрытий, получаемых с использованием ПКМ. В свою очередь, размеры химической неоднородности покрытия, полученного из механической смеси порошков, определяются степенью

неоднородности смешения и расслоением частиц разных порошков в технологических процессах напыления.

При получении конструкционных материалов из ПКМ возникает возможность объединения преимуществ порошковой металлургии и дисперсного упрочнения методами внутреннего насыщения (внутреннего окисления, азотирования, карбидизации и т. д.). Эффект упрочнения при внутреннем насыщении тем выше, чем тоньше насыщаемое изделие. Промышленное применение этих методов обычно ограничено проволокой и листами толщиной не более 1 мм. В ПКМ внутреннему насыщению подвергаются отдельные частицы, из которых затем методами порошковой металлургии можно получать компактные изделия неограниченных размеров. При этом в некоторых случаях может быть достигнут дополнительный эффект за счет того, что температура спекания ПКМ может быть меньше температуры заметной коагуляции дисперсных включений в ЧКМ и температуры рекристаллизации матрицы. В этих случаях могут быть совмещены эффекты дисперсного и деформационного упрочнений.

Гидридно-кальциевый метод предоставляет возможность получения ПКМ, состоящих как из частиц с покрытием, так и из частиц, дисперсноупрочненных методами внутреннего насыщения. Технологически это удобно проводить в одной аппаратуре в два этапа. На первом этапе по описанной выше технологии можно получать частицы металлов, сплавов, интерметаллидов. На втором этапе после введения в систему азота, углерода или содержащих их веществ, проводить внешнее или внутреннее насыщение, то есть получать либо частицы с покрытием из нитридов или карбидов, либо частицы, упрочненные дисперсными выделениями нитридов и карбидов (возможны и смешанные варианты).

Азот и углерод являются наиболее подходящими элементами для получения ПКМ в условиях гидридно-кальциевого восстановления, так как они имеют малое сродство к кальцию, присутствующему на обоих этапах процесса. С этой же точки зрения неприемлем кислород, хотя внутреннее окисление среди всех методов внутреннего насыщения получило наибольшее распространение для дисперсного упрочнения сплавов. В гидридно-кальциевом процессе для получения покрытий на частицах или их дисперсно-

го упрочнения методом внутреннего насыщения могут быть использованы бор, кремний, фосфор, сера, а также другие элементы, имеющие сродство к кальцию и металлам основы частиц меньше, чем к легирующим элементам.

В настоящем разделе монографии внимание будет уделено описанию процессов взаимодействия азота и углерода с легирующими элементами сплавов или элементами интерметаллидов, из которых состоят частицы гидридно-кальциевых порошков. Эти процессы проходят в режимах внутреннего и смешанного насыщения частиц сплавов легкоподвижными элементами. Для процессов, описанию которых посвящена монография, наибольший интерес представляет внутреннее насыщение.

### 5.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ВНУТРЕННЕГО НАСЫЩЕНИЯ

Внутреннее азотирование и карбидизация являются частными случаями внутреннего насыщения. Однако практически все положения теории внутреннего насыщения рассмотрены на примере внутреннего окисления. Учитывая, что полученные результаты можно перенести на любой другой случай внутреннего насыщения и стремясь упростить обозначения и избежать в них путаницы, термин «внутреннее насыщение» заменим на «внутреннее окисление», и в качестве активного агента везде, где можно, будем рассматривать только кислород.

Внутреннее окисление состоит из следующих стадий [72]: 1) диффузии молекул кислорода к поверхности металла; 2) адсорбции молекул кислорода на поверхности металла; 3) диссоциации молекул кислорода на атомы; 4) диффузии атомов кислорода в твердой фазе; 5) реакции атомов кислорода с атомами легирующего элемента и выделения образующихся оксидов. Наиболее медленной, а следовательно, и определяющей скорость всего процесса является четвертая стадия.

Для успешного проведения процесса внутреннего окисления необходимо выполнить следующие условия:

1. Матрица металлического сплава должна хотя бы в небольших количествах растворять кислород.

2. Скорость диффузии кислорода должна быть больше скорости диффузии легирующего элемента в матрице сплава, в противном случае атомы легирующего элемента будут диффундировать к поверхности сплава и образовывать на ней оксидные слои, препятствующие проникновению кислорода внутрь сплава.

3. Для образования тонкодисперсных выделений оксидов необходимо, чтобы легирующий элемент находился в сплаве в твердом растворе. Если он сконцентрирован в отдельных выделениях второй фазы, в результате окисления могут возникать крупные частицы оксидов.

4. Оксид легирующего элемента должен обладать гораздо большей свободной энергией образования по сравнению с оксидом металла матрицы.

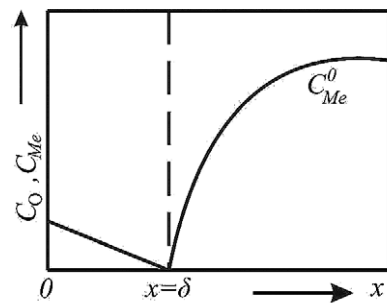
5. Содержание легирующего элемента в сплаве должно быть не настолько велико, чтобы создавались условия для образования на поверхности сплава сплошного оксидного слоя.

6. Давление кислорода в газовой фазе должно быть меньше равновесного давления разложения низшего оксида металла матрицы, чтобы на поверхности сплава не возникало сплошного слоя оксида металла матрицы.

7. Температура должна быть достаточно высокой для обеспечения быстрой диффузии кислорода.

Если на поверхности сплава не образуется сплошной оксидный слой, структура сплава после внутреннего окисления состоит из зоны внутреннего окисления, прилегающей к поверхности образца, и основы. Зона внутреннего окисления представляет собой раствор кислорода в металле матрицы со статистически или регулярно расположенными в ней дисперсными частицами оксида легирующего элемента. Зона внутреннего окисления, как правило, отделена довольно четкой границей от неокисленного сплава. Эта граница является фронтом реакции. Она тем резче, чем меньше диффузионная подвижность легирующего элемента и чем ближе фронт реакции к поверхности насыщения.

Распределение концентрации кислорода и легирующего элемента по толщине образца можно представить в виде схемы (рис. 5.1).



**Рис. 5.1. Распределение концентрации кислорода  $C_O$  и легирующего элемента  $C_{Me}$  в сплаве после внутреннего окисления**

На поверхности фронта реакции ( $x=\delta$ ) кислород реагирует с находящимся в твердом растворе легирующим элементом.

Между поверхностью ( $x=0$ ) и фронтом реакции возникает перепад концентрации кислорода  $c_O^0 - c_O^\delta$ , а между фронтом реакции и объемом сплава — перепад концентрации легирующего элемента  $c_{Me}^0 - c_{Me}^\delta$ . Под влиянием этих перепадов концентрации возникает направленный диффузионный поток атомов кислорода и легирующего элемента к фронту реакции. До тех пор, пока поток атомов кислорода к фронту превышает поток атомов легирующего элемента, происходит образование оксидных частиц и перемещение фронта реакции внутрь образца.

Скорость перемещения фронта реакции зависит от диффузионной подвижности и растворимости кислорода в металле матрицы, количества образующихся оксидов и скорости их выделения. Как правило, лимитирующим звеном этих процессов является диффузия кислорода.

Величина выделившихся частиц зависит от следующих факторов: 1) концентрации легирующего элемента в сплаве (чем выше концентрация, тем грубее выделившиеся оксиды); 2) свободной энергии образования оксидов (чем она выше, тем мельче частицы); 3) температуры процесса (чем выше температура окисления, тем крупнее частицы оксида); 4) расстояния от поверхности окисления (с увеличением расстояния размер частиц увеличивается); 5) структуры исходного сплава (в поликристаллических сплавах происходит выделение оксидов по границам зерен и их укрупнение).

### 5.1.1. СКОРОСТЬ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ФРОНТА ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ

В тех случаях, когда фронт внутреннего окисления представляет собой резкую границу между зоной внутреннего окисления и неокисленным сплавом, можно экспериментально измерить скорость продвижения фронта и определить ее зависимость от расстояния до поверхности образца, температуры, концентрации легирующего элемента и других параметров внутреннего окисления. В большинстве практически важных случаев скорость продвижения фронта обратно пропорциональна его расстоянию от поверхности образца, то есть фронт реакции продвигается в глубь образца по параболическому закону [73–75].

Наиболее полное решение задачи о скорости передвижения фронта внутреннего окисления применительно к медным сплавам дано Ф. Райнзем в работе [73].

Если предположить, что скорость подвода кислорода из газовой среды к внешней поверхности образца, скорость его адсорбции и диссоциации молекул не лимитируют скорость внутреннего окисления, то есть предположить, что концентрация поверхностного кислорода на поверхности сплава  $c_O^0$  (рис. 5.1) в течение всего процесса остается постоянной, то задача сводится к решению системы диффузионных уравнений. В работе [73] получены аналитические решения этих уравнений при некоторых граничных и начальных условиях. Эти решения, сделанные при минимальных допущениях, очень громоздки и неудобны для анализа и практических расчетов.

Большой вклад в описание кинетики внутреннего окисления внес К. Вагнер [75], сумевший разделить всё многообразие окисления сплавов на ряд характерных групп. Для каждой из этих групп были сформулированы условия, при выполнении которых можно пользоваться простыми кинетическими уравнениями. Точность расчетов по этим уравнениям сопоставима с точностью экспериментов и вполне соответствует требованиям практических задач.

Если принять, что мольный объем сплава до и после внутреннего окисления одинаков, свободная энергия образования оксида легирующего элемента настолько велика, что растворимостью его

элементов в металле матрицы можно пренебречь, а скорость выпадения частиц велика, и все оксидные частицы выпадают на фронте реакции, распределение концентрации кислорода  $c_O$  и легирующего элемента  $c_{Me}$  в теле полубесконечных размеров будет соответствовать схеме, приведенной на рис. 5.1 ( $c_O$  – максимальная растворимость кислорода в металле матрицы в условиях эксперимента;  $c_{Me}^0$  – концентрация легирующего элемента в исходном сплаве).

Согласно второму закону Фика:

$$\partial c_O / \partial \tau = D_O \partial^2 c_O / \partial x^2; \quad (5.1)$$

$$\partial c_{Me} / \partial \tau = D_{Me} \partial^2 c_{Me} / \partial x^2, \quad (5.2)$$

где  $D_O$  и  $D_{Me}$  – коэффициенты диффузии кислорода и легирующего элемента в металле матрицы.

Для начальных и граничных условий:

$$c_O = c_O^0 \quad \text{для } x = 0, \quad \tau \geq 0; \quad (5.3)$$

$$c_O = 0 \quad \text{для } x = \delta, \quad \tau > 0; \quad (5.4)$$

$$c_{Me} = 0 \quad \text{для } x = \delta, \quad \tau > 0; \quad (5.5)$$

$$c_{Me} = c_{Me}^0 \quad \text{для } x \geq 0, \quad \tau = 0 \quad (5.6)$$

уравнения (5.1) и (5.2) имеют решения:

$$c_O(x, \tau) = c_O^0 \left\{ 1 - \frac{\text{erf} \left[ x / 2\sqrt{D_O \tau} \right]}{\text{erf} \gamma} \right\}, \quad 0 \leq x \leq \delta; \quad (5.7)$$

$$c_{Me}(x, \tau) = c_{Me}^0 \left\{ 1 - \frac{\text{erf} \left[ x / 2\sqrt{D_{Me} \tau} \right]}{\text{erf} \left( \gamma \sqrt{D_O / D_{Me}} \right)} \right\}, \quad \delta \leq x \leq \infty. \quad (5.8)$$

Перемещение фронта реакции во времени определяется уравнением

$$\delta = 2\gamma \sqrt{D_O \tau} \quad (5.9)$$

Величину  $\gamma$  определяют следующим образом. В соответствии с первым законом Фика для  $x=\delta$  имеем:

$$-D_O \left( \partial c_O / \partial x \right)_{x=\delta} = \nu D_{Me} \left( \partial c_{Me} / \partial x \right)_{x=\delta} \quad (5.10)$$

где  $\nu = O/Me$  – отношение кислорода к легирующему элементу (по массе) в образующемся оксиде.

Подставляя уравнения (5.7) и (5.8) в уравнение (5.10) получаем:

$$\frac{c_O^0}{\nu c_{Me}^0} = \frac{e^{\gamma^2} \text{erf} \gamma}{\sqrt{D_O / D_{Me}} e^{\gamma^2 D_O / D_{Me}} \text{erfc} \left( \gamma \sqrt{D_O / D_{Me}} \right)} \quad (5.11)$$

При выполнении условий

$$\gamma \ll 1 \quad \text{и} \quad \gamma \sqrt{D_O / D_{Me}} \gg 1 \quad (5.12)$$

с учетом свойств  $\text{erf}$  функции получаем:

$$\text{erf} \gamma \approx 2\gamma / \sqrt{\pi} \quad (5.13)$$

$$\text{erfc} \left( \gamma \sqrt{D_O / D_{Me}} \right) \approx e^{-\gamma^2 D_O / D_{Me}} / \left( \sqrt{\pi} \gamma \sqrt{D_O / D_{Me}} \right) \quad (5.14)$$

Подставляя выражения (5.13) и (5.14) в формулу (5.11), получаем:

$$\gamma = \sqrt{c_{Me}^0 / (2\nu c_O^0)} \quad (5.15)$$

Отсюда следует, что условия (5.12) предполагают выполнение неравенства

$$D_O / D_{Me} \ll c_O^0 / c_{Me}^0 \ll 1 \quad (5.16)$$

Если неравенство (5.16) выполняется, после подстановки выражения (5.15) в формулу (5.9) получаем выражение для скорости перемещения фронта внутреннего окисления:

$$\delta = \sqrt{2c_O^0 D_O \tau / (\nu c_{Me}^0)} \quad (5.17)$$

Из уравнения (5.17) следует, что скорость перемещения фронта внутреннего окисления не зависит от коэффициента диффузии легирующего элемента. В соответствии с этим в каждом элементарном объеме сплава после внутреннего окисления находится одинаковое количество оксида, определяемое содержанием легирующего элемента в сплаве.

Следует отметить, что последнее положение является следствием принятых допущений и выполняется только тогда, когда можно пренебречь величиной  $D_{Me}$ . Строго говоря, в зоне внутреннего окис-



ления концентрация оксида ( $c_{ok}$ ) будет всегда больше концентрации легирующего элемента в исходном сплаве.

Концентрацию оксида (при  $\nu = 1$ ) в зоне внутреннего окисления можно определить по формуле [75]:

$$c_{ok} = \frac{D_{Me} (\partial c_{Me} / \partial x)_{x=\delta}}{\partial \delta / \partial \tau} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} c_{Me}^0 \frac{\sqrt{D_O / D_{Me}} \exp(-\gamma^2 D_O / D_{Me})}{\gamma [1 - \operatorname{erf}(\gamma \sqrt{D_{Me} / D_O})]} \quad (5.18)$$

Если для функции ошибок использовать аппроксимацию

$$\frac{\exp(-\gamma^2)}{\gamma \operatorname{erf} \gamma} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\gamma^2} \text{ для } \gamma \ll 1;$$

$$\frac{\exp(-\gamma^2)}{\gamma (1 - \operatorname{erf} \gamma)} = \sqrt{\pi} \left(1 + \frac{1}{2\gamma^2}\right) \text{ для } \gamma \gg 1,$$

из уравнения (5.18) получается простое выражение для расчета концентрации оксида в зоне внутреннего окисления:

$$c_{ok} = c_{Me}^0 \left(1 + c_{Me}^0 D_{Me} / c_O^0 D_O\right) \quad (5.19)$$

В случае, если условия (5.12) не выполняются, но выполняются условия

$$\gamma \ll 1 \text{ и } \gamma \sqrt{D_O / D_{Me}} \ll 1, \quad (5.20)$$

из уравнения (5.12) и (5.14) следует

$$\gamma \approx \sqrt{\pi D_O / D_{Me}} c_O^0 / (2\nu c_{Me}^0). \quad (5.21)$$

В свою очередь из этого соотношения следует, что условия (5.20) выполняются, если

$$D_O c_O^0 \ll D_{Me} c_{Me}^0 \quad (5.22)$$

Практически во всех реальных сплавах  $D_O \gg D_{Me}$ , поэтому условие (5.21) выполняется во всех случаях, когда выполняется условие (5.22). Тогда условия (5.20) можно записать в виде

$$c_O^0 / c_{Me}^0 \ll D_{Me} / D_O \ll 1 \quad (5.23)$$

Из уравнений (5.8) и (5.21) следует:

$$\delta = \sqrt{\pi} c_O^0 D_O \sqrt{\tau} (\nu c_{Me}^0 D_{Me}) \quad (5.24)$$

В этом случае скорость перемещения фронта внутреннего окисления определяется не только скоростью диффузии кислорода, но и скоростью диффузии легирующего элемента. В соответствии с этим количество оксида в зоне внутреннего окисления не будет оставаться постоянным.

Если  $f$  – мольная доля оксида  $MeO_\nu$  в двухфазной зоне внутреннего окисления,  $V$  – мольный объем сплава, то  $f/V$  – число молей оксида  $MeO_\nu$  в единице объема. В этом случае на образце с внешней поверхностью  $q$  для перемещения за время  $d\tau$  фронта внутреннего окисления на  $d\delta$  потребуется  $(f/V)q d\delta$  число молей оксида на единицу объема. Это число молей равно числу молей легирующего элемента, поступающего за время  $d\tau$  на поверхность  $x = \delta$ :

$$(D_O q / V) (\partial c_{Me} / \partial x)_{x=\delta} d\tau.$$

Принимая число молей в  $MeO_\nu$ , равным 1, и используя выражения (5.8) и (5.9), получаем:

$$f\gamma = \frac{c_{Me}^0}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_{Me}}{D_O}\right)^{1/2} \frac{\exp(-\gamma^2 D_O / D_{Me})}{\operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{D_O / D_{Me}})}. \quad (5.25)$$

В первом предельном случае, соответствующем условиям (5.20), мольная доля  $f$  оксида  $MeO_\nu$  в двухфазной зоне равна мольной доле легирующего элемента в исходном сплаве.

Если условия (5.20) не выполняются и  $D_O c_O^0 \ll D_{Me} c_{Me}^0$ , то  $f > c_{Me}^0$ , что приводит к обогащению зоны внутреннего окисления легирующим элементом.

При выполнении условий (5.20) скорость перемещения фронта внутреннего окисления полностью определяется температурой, зависимостью коэффициента диффузии кислорода от температуры и растворимостью кислорода в металле матрицы.

Температурные зависимости коэффициента диффузии и растворимости кислорода выражаются уравнениями:

$$D_o = D_{o,0} \exp(-Q_1/RT);$$

$$c_o^0 = c_{o,0}^0 \exp(-Q_2/RT),$$

где  $Q_1$  – энергия активации диффузии кислорода в металле матрицы;  $Q_2$  – теплота растворения кислорода в металле матрицы.

Из уравнения (5.17) получаем:

$$\delta^2 \nabla c_{Me}^0 / (2\tau) = c_o^0 D_o \quad (5.26)$$

Подставляя в уравнение (5.26) значения  $D_o$  и  $c_o^0$ , получаем:

$$\delta^2 \nabla c_{Me}^0 / (2\tau) = D_{o,0} c_{o,0}^0 \exp[-(Q_1 + Q_2)/RT] \quad (5.27)$$

$$\text{или } \ln(\delta^2 / \tau) = -A/T + B, \quad (5.28)$$

где  $A$  и  $B$  – константы, не зависящие от температуры, причем  $A = Q_1 + Q_2$ .

Из уравнения (5.28) следует, что, хотя диффузия кислорода и является лимитирующей стадией процесса внутреннего окисления, энергия активации этого процесса, определяемая по температурной зависимости скорости продвижения фронта внутреннего окисления, равна сумме энергии активации диффузии кислорода в металл матрицы и теплоты растворения кислорода.

Справедливость уравнений (5.17) и (5.28) подтвердилась при изучении внутреннего окисления большого числа сплавов.

Уравнение (5.28) описывает температурную зависимость скорости внутреннего окисления только в тех случаях, когда окисляемый сплав можно рассматривать как однородную изотропную среду. Реально эти условия выполняются только у низколегированных сплавов при высокой температуре окисления. В этом случае в основном имеет место объемная диффузия кислорода и легирующего элемента, и выпадение дисперсных частиц оксидов происходит равномерно в объеме всего сплава. При низких температурах, а также при высоком содержании легирующего элемента большой вклад в процесс внутреннего окисления начинает вносить диффузия по границам зерен и преимущественное выделение оксидных частиц на границах.

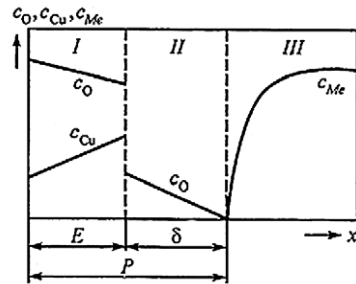
### 5.1.2. ОДНОВРЕМЕННОЕ ВНЕШНЕЕ И ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ

В определенных условиях окисление сплавов может приводить к одновременному образованию поверхностной сплошной пленки оксидов (внешнее окисление) и зоны внутреннего окисления. Среди всех случаев одновременного внешнего и внутреннего окисления представляют особый интерес следующие три: 1) внешний, оксидный слой состоит практически только из оксидов металла матрицы, а оксиды легирующего элемента выделяются только в зоне внутреннего окисления; 2) внешний оксидный слой и дисперсные выделения в зоне внутреннего окисления представляют собой оксиды легирующего элемента; 3) во внешнем оксидном слое находятся оксиды металла матрицы и легирующего элемента, в зоне внутреннего окисления – оксиды легирующего элемента.

*Первый случай* реализуется, когда давление кислорода в газовой среде выше равновесного давления разложения оксида металла матрицы (т. е. происходит окисление металла матрицы) и когда выполняются условия (5.12). В этом случае на поверхности образца будет образовываться слой оксидов металла матрицы, под которым будет находиться зона внутреннего окисления с дисперсными оксидами легирующего элемента. Внешний оксидный слой и зона внутреннего окисления будут распространяться внутрь образца по параболическому закону. При соблюдении условий (5.12) в зонах внешнего и внутреннего окисления будет одинаковое количество оксидов легирующего элемента, соответствующее его концентрации в исходном сплаве.

Одновременное образование внешней и внутренней зон аналогично приведенному выше выводу уравнения скорости продвижения фронта внутреннего окисления. Схема распределения концентраций кислорода, легирующего элемента и металла матрицы для первого случая одновременного внешнего и внутреннего окисления показана на рис. 5.2.

Для упрощения расчетов приняты следующие допущения. Концентрация кислорода на фронте внутреннего окисления и в неокисленной зоне равна нулю, что достаточно точно соблюдается, если легирующий элемент обладает большим сродством к кислороду. Присутствие оксидов в зоне внутреннего окисления не влияет на



**Рис. 5.2. Распределение концентрации кислорода  $c_O$ , легирующего элемента  $c_{Me}$  и меди  $c_{Cu}$  в зонах внешнего (I) и внутреннего (II) окисления и в неокисленном сплаве на основе меди (III)**

внешнее окисление. На поверхности образуются только оксиды металла матрицы. Концентрации кислорода в зонах внешнего и внутреннего окисления и металла матрицы во внешнем оксидном слое уменьшаются по линейному закону.

Концентрации легирующего элемента на фронте внутреннего окисления  $c_{Me}^{\delta}$  и на фронте раздела внешний оксид – зона внутреннего окисления  $c'_{Me}$  равны нулю.

Учитывая параболический закон роста суммарной толщины зоны окисления  $P = \sqrt{k_p \tau}$  можно определить количество кислорода, потребляемого на поверхности  $x = \delta$  за время  $d\tau$ :

$$\frac{O}{Me} c_{Me}^0 (1 + 1,68 D_{Me}/k_p) dP \quad (5.29)$$

Количество кислорода, поставляемого путем диффузии, приближенно равно:

$$D_O (\partial c_O / \partial x) d\tau = D_O (c_O^0 / \delta) d\tau \quad (5.30)$$

где  $\delta$  – толщина зоны внутреннего окисления.

Ниже определены соотношения между протяженностью различных областей (см. рис. 5.2). Обозначим через  $E$  толщину внешнего оксидного слоя, образующегося при окислении слоя меди (здесь и далее в качестве металла матрицы рассматривали медь) толщиной  $V$  до закисы меди (в соответствии с выбранными условиями оксид меди не образуется). Если  $\sigma$  – частное от деления произведения плотности закисы меди и удвоенной атомной массы меди на произведение плотности меди и молекулярной массы закисы меди, то  $V = E\sigma$ . Ввиду параболического роста толщины оксидных слоев можно записать

$$E^2 = k_E \tau; \delta^2 = k_{\delta} \tau; V = \sigma \sqrt{k_E \tau}; \delta = \sqrt{k_{\delta} \tau} \quad (5.31)$$

Отсюда с учетом рис. 5.2 следует:

$$P = \sqrt{k_p \tau} = V + \delta = \sigma \sqrt{k_E \tau} + \delta = \sigma \sqrt{k_E} \delta / \sqrt{k_{\delta}} + \delta = (\sigma \sqrt{k_E} + \sqrt{k_{\delta}}) \delta / \sqrt{k_{\delta}} \quad (5.32)$$

$$k_p = (\sigma \sqrt{k_E} + \sqrt{k_{\delta}})^2.$$

Из выражений (5.29), (5.30) и (5.32) получаем

$$\frac{D_O c_O^0}{\delta} d\tau = (O/Me) c_{Me}^0 (1 + 1,68 D_{Me}/k_p) \times \frac{\sigma \sqrt{k_E} + \sqrt{k_{\delta}}}{\sqrt{k_{\delta}}} d\delta \quad (5.33)$$

или

$$D_O c_O^0 \tau = \delta^2 / 2 O / Me c_{Me}^0 (1 + 1,68 D_{Me}/k_p) \times (1 + \sigma \sqrt{k_E/k_{\delta}}) \quad (5.34)$$

$$\delta^2 / \tau = 2 c_O^0 D_O / \alpha, \quad (5.35)$$

где

$$\alpha = (O/Me) c_{Me}^0 (1 + 1,68 D_{Me}/k_p) (1 + \sigma \sqrt{k_E/k_{\delta}}) \quad (5.36)$$

Для расчета скорости перемещения внешнего слоя оксидов определим массу меди, которая должна продиффундировать через слой закисы меди. Эта масса меди состоит в основном из двух частей.

1) количество меди  $dm_1$ , необходимое для увеличения толщины слоя закисы меди на величину  $dH$ , которое происходит за время  $d\tau$ . Концентрация меди в сплаве до начала окисления равна  $1 - c_{Me}^0$ , поэтому

$$dm_1 = (1 - c_{Me}^0) dH \quad (5.37)$$

2) количество меди, образующейся при выделении кислорода из слоя закисы меди в зону внутреннего окисления:

$$dm_2 = (2O/Me) (c_O^0 D_O / \delta) d\tau \quad (5.38)$$

Используя выражение (5.29) и дифференцируя уравнение (5.33) по  $\tau$ , определяем общее количество меди  $dm$ , перенесенной через слой оксидов:

$$dm = dm_1 + dm_2 = \left[ (1 - c_{Me}^0) \sigma + (2O/Me) \sqrt{k_\delta/k_E} \right] dE \quad (5.39)$$

Это количество меди можно определить и по концентрации меди на обеих граничных поверхностях записи меди:

$$dm = [(c'_{Cu} - c_{Cu}^0)/E] D_{Cu} d\tau.$$

Приравнявая выражения (5.39) и (5.40) и интегрируя, получаем:

$$E^2/\tau = [2(c'_{Cu} - c_{Cu}^0)] D_{Cu}/\beta,$$

где  $\beta = (1 - c_{Me}^0) \sigma + (2O/Me) \sqrt{k_\delta/k_E}$ .

Рассчитанные по уравнениям (5.33) и (5.39) и измеренные экспериментально [73] размеры зон внешнего и внутреннего окисления хорошо согласуются.

При наличии и отсутствии внешнего оксидного слоя толщина зоны внутреннего окисления растет по параболическому закону. Константы парабол и их температурные зависимости в обоих случаях примерно одинаковые.

Как следует из уравнений (5.33) и (5.39), константы скорости внешнего ( $k_E$ ) и внутреннего ( $k_\delta$ ) окисления уменьшаются с увеличением содержания легирующего элемента в исходном сплаве. Однако величина  $k_\delta$  гораздо более чувствительна к содержанию легирующего элемента, чем величина  $k_E$  (рис. 5.3).

Необходимым условием реализации *второго случая*, когда внешний слой и зона внутреннего окисления содержат только

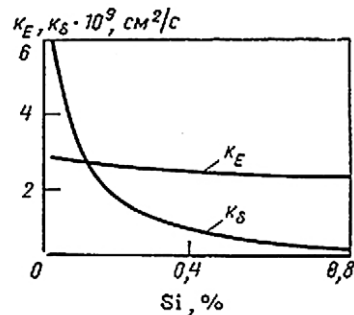


Рис. 5.3. Зависимость констант скорости роста от содержания кремния в медном сплаве [73]

оксиды легирующего элемента, является выполнение неравенства  $\mu_O^r < \mu_O^{ok}$ , где  $\mu_O^r$  и  $\mu_O^{ok}$  – химические потенциалы кислорода в газовой и оксидной металлической фазах соответственно.

Другие условия постепенного перехода от дисперсного выделения окислов в объеме металла матрицы к образованию сплошного оксидного слоя подробно рассмотрены в работе [75]. Очевидно, что при  $D_{Me}/D_O > 1$  легирующий элемент будет накапливаться в сплошном поверхностном оксидном слое. Однако и при  $D_{Me}/D_O < 1$  возможны случаи образования сплошного поверхностного слоя окислов.

Как уже было указано выше, при анализе уравнения (5.23), если не выполняются условия (5.20), зона внутреннего окисления обогащается легирующим элементом. В случае выполнения условий (5.21) даже при малом содержании легирующего элемента в исходном сплаве мольная доля оксида  $f$  в зоне внутреннего окисления может быть существенно повышена и появится возможность к совместному росту окисленных частиц, их срастания и образования сплошного оксидного слоя.

Из условий (5.23) и уравнения (5.19) следует:

$$f/c_{Me}^0 = (2v/\pi) [c_{Me}^0 D_{Me} / (c_O^0 D_O)] \quad (5.40)$$

Степень обогащения зоны внутреннего окисления оксидом тем больше, чем выражение в квадратных скобках в уравнении (5.40) больше 1.

Перехода от выделения отдельных оксидных частиц к образованию сплошного оксидного слоя можно ожидать в том случае, если объемная доля  $g = f(V_{MeO}/V)$  достигнет критического значения  $g^*$ , где  $V_{MeO}$  и  $V$  – мольные объемы оксида легирующего элемента и сплава соответственно.

Из уравнения (5.40) при условии  $g = g^*$  можно определить мольную долю легирующего элемента в исходном сплаве  $C_{Me}^0$ , при которой можно ожидать образования сплошного оксидного слоя:

$$c_{Me}^0 > [\pi g^* c_O^0 D_O V / (2v D_{Me} V_{MeO})]^{1/2} \quad (5.41)$$

Из уравнения (5.40) следует, что при очень малой растворимости кислорода в металлической матрице минимальная концентрация леги-

рующего элемента в исходном сплаве, при которой может происходить образование сплошного оксидного слоя, довольно мала. Действительно, если  $(D_O/D_{Me}) = 10$ ;  $c^0_O = 10^{-6}$ ;  $g^* = 0,2$ ;  $v = 1$  и  $(V_{MeO}/V) = 2$ , то  $c^0_{Me} = 0,004$ . Переход от внутреннего окисления к внешнему в целом будет происходить при тем более высоких концентрациях легирующего элемента в исходном сплаве, чем выше растворимость кислорода в металле матрицы. Так, серебро растворяет гораздо больше кислорода, чем золото, поэтому при одной и той же атомной концентрации легирующего элемента серебряные сплавы могут образовывать зоны внутреннего окисления, а золотые – внешнего [75].

Если концентрация легирующего элемента велика и  $(D_O/D_{Me}) > 1$ , возможен случай, когда в начальный период окисления образуется только внешний оксидный слой, а затем наблюдается появление и зоны внутреннего окисления. Это объясняется тем, что после появления оксидного слоя на границе его с матрицей устанавливается состояние, когда произведение растворимости  $c^0_O c^0_{Me}$  близко к равновесному. Со временем концентрация легирующего элемента  $c^0_{Me}$  на этой границе существенно уменьшится, так как легирующий элемент вследствие его малой подвижности будет запаздывать с выравниванием концентрации. Кислород же, наоборот, будет распространяться на большую глубину. Поэтому на некотором расстоянии от границы оксид – матрица произведение растворимости  $c^0_O c^0_{Me}$  может превысить равновесную величину, и создадутся условия, необходимые для выпадения дисперсных оксидных частиц. Такие явления наблюдались на сплавах медь – палладий и медь – платина [76].

**Третий случай**, когда внешний оксидный слой состоит из оксидов матрицы и легирующего элемента, а за внешним слоем распространяется зона внутреннего окисления, представляет комбинацию первых двух случаев. Термодинамические условия в третьем случае позволяют окисляться металлу матрицы. Кинетические условия делают возможным обогащение зоны внутреннего и внешнего окисления легирующим элементом. При соответствующих условиях окисления и составе сплава можно наблюдать следующую картину. В начальный период окисления на поверхности сплава образуется плотный слой, состоящий в основном из оксидов металла матрицы, а в зоне внутреннего окисления

выпадают дисперсные частицы оксидов легирующего элемента. С течением времени оба слоя распространяются внутрь сплава, но зоны внутреннего и внешнего окисления все более обогащаются легирующим элементом. Наконец концентрация легирующего элемента на границе зона внешнего окисления – зона внутреннего окисления становится настолько большой, что возникают условия, необходимые для образования плотного слоя оксидов легирующего элемента.

Этот случай представляет особый интерес, если сплошная пленка оксидов легирующего элемента из-за малой диффузионной подвижности в ней кислорода и металла служит диффузионным барьером и препятствует росту оксидных слоев.

Экспериментально такой случай наблюдался при окислении сплавов медь – алюминий и медь – бериллий при 250°C [77]. Сначала сплав окислялся с относительно высокой скоростью, сравнимой со скоростью окисления чистой меди, но затем в пределах 24–48 ч скорость окисления падала до таких малых величин, которые можно объяснить только наличием сплошной бездефектной пленки оксидов легирующих элементов.

### 5.1.3. ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ ОКСИДНЫХ ЧАСТИЦ ОТ ГЛУБИНЫ ЗОНЫ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Экспериментально установлено, что величина оксидных частиц, выпадающих на фронте внутреннего окисления, увеличивается по мере увеличения времени окисления и продвижения фронта внутрь образца. Одно из первых теоретических обоснований зависимости величины оксидных частиц от глубины зоны внутреннего окисления дано в работе [78]. В ней принят следующий механизм процесса внутреннего окисления.

Концентрация кислорода  $c_O$  и легирующего элемента  $c_{Me}$  сплава задается решением системы диффузионных уравнений (5.1) и (5.2), однако граничные условия (5.4) и (5.5) заменены на следующие:

$$c_O = c^M_O \text{ для } x = \delta \quad (5.42)$$

$$c_{Me} = c^M_{Me} \text{ для } x = \delta \quad (5.43)$$

С учетом условий (5.42) и (5.43) система уравнений (5.1), (5.2) имеет решение:

$$c_o(x, \tau) = c_o^0 - [(c_o^0 - c_o^M) / \operatorname{erf} \gamma] \operatorname{erf} [x / (2\sqrt{D_o \tau})], \quad 0 \leq x \leq \delta; \quad (5.44)$$

$$c_{Me}(x, \tau) = c_{Me}^0 \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{\operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{D_o / D_{Me}})} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Me} \tau}} \right) \quad (5.45)$$

$$\delta \leq x \leq \infty. \quad (5.46)$$

Согласно работе [78], образование зародышей на фронте внутреннего окисления происходит по следующей схеме.

Непосредственно перед началом образования зародышей в точке  $x = X$  схема распределения концентраций  $c_o$  и  $c_{Me}$  показана на рис. 5.4. В предыдущий момент времени зародыши выпадали в точке  $x = X'$ . В этой точке концентрации  $c_{Me}$  и  $c_o$  уменьшились до  $c'_{Me}$  и  $c'_{o}$ , определяемых условием

$$c'_{o} c'_{Me} = PP \quad (5.47)$$

где  $PP$  – произведение растворимости оксида легирующего элемента.

К моменту завершения выделения частиц в точке  $X'$  произведение концентраций  $c_o c_{Me}$  в точке  $X$  достигает значения  $c_o^M c_{Me}^M$ , и начинается выделение частиц.

Так как концентрация  $c_{Me}$  относительно велика, ее изменение намного больше уменьшения  $c_o$ . Этому моменту соответствует рис. 5.4, а. Затем концентрация выравнивается (рис. 5.4, в), поступающий к фронту реакции кислород уже полностью не переходит в оксид, и  $c_o$  начинает увеличиваться, а кривая  $c_o(x)$  в области точки  $x = X$  сглаживается. Распределение концентраций  $c_{Me}$  и  $c_o$  в точке  $x = X$  становится аналогичным распределению концентраций в точке  $x = X'$  (рис. 5.4, а), и процесс выделения частиц повторяется.

На основе рассмотренной модели составлен баланс массы на единицу поверхности фронта внутреннего окисления при его продвижении на  $\Delta X = X - X'$ . Для этого приравняем количество легирующего элемента, находящегося между поверхностями  $X$  и  $X'$  и поступающего за время  $\Delta \tau$  к фронту реакций, к количеству кислорода,

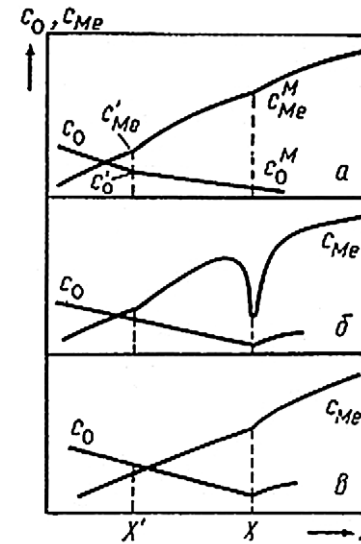


Рис. 5.4. Распределение концентрации кислорода  $c_o$  и легирующего элемента  $c_{Me}$  в зоне выпадения частиц

поступающего к поверхности  $X'$  за то же время  $\Delta \tau$ . Для простоты принимаем  $\nu = 1$  и не учитываем количество кислорода в зоне  $X' - X$  и количество элементов, покинувших эту зону за время  $\Delta \tau$ .

Количество легирующего элемента в зоне  $X' - X$  составляет:

$$m_1 \approx (c_{Me}^M - c'_{Me}) \Delta X. \quad (5.48)$$

Количество легирующего элемента, поступающего за время  $\Delta \tau$  к поверхности  $X$ , равно:

$$m_2 \approx D_{Me} (\partial c_{Me} / \partial x) |_{x=X} \Delta \tau. \quad (5.49)$$

Количество кислорода, поступающего за  $\Delta \tau$  к поверхности  $X'$ , равно:

$$m_3 \approx D_o (\partial c / \partial x) |_{x=X'} \Delta \tau. \quad (5.50)$$

Учитывая уравнения (5.48)–(5.50), получаем:

$$D_o (\partial c / \partial x) |_{x=X} \Delta \tau = (c_{Me}^M - c'_{Me}) \Delta X + D_{Me} (\partial c_{Me} / \partial x) |_{x=X} \Delta \tau. \quad (5.51)$$

После дифференцирования уравнений (5.44) и (5.45) получаем:

$$\frac{\partial c_O}{\partial x} \Big|_{x=X'} = -\frac{c_O - c_O^M}{\operatorname{erf} \gamma} \exp(-\gamma^2) \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi X'}} \quad (5.52)$$

$$\frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \Big|_{x=X} = -\frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{\operatorname{erfc}(\gamma\sqrt{D_O/D_{Me}})} \exp\left(-\frac{D_O}{D_{Me}}\gamma^2\right) \frac{2D_O\gamma}{\sqrt{\pi D_{Me} X}} \quad (5.53)$$

Если принять, что выполняются условия (5.13) и (5.17), а также учесть, что

$$c_O^M \ll c_O^0 \quad (5.54)$$

уравнения (5.52) и (5.53) упрощаются:

$$\frac{\partial c_O}{\partial x} \Big|_{x=X'} \approx -\frac{c_O^0}{X'} \quad (5.55)$$

$$\frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \Big|_{x=X} \approx 2\gamma^2 \frac{D_O(c_{Me}^0 - c_{Me}^M)}{D_{Me} X} \quad (5.56)$$

Из уравнений (5.55) и (5.56) получаем

$$D_O \frac{c_O}{X'} \Delta\tau = (c_{Me}^M - c_{Me}^0) \Delta X + 2D_O\gamma^2 \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{X} \Delta\tau \quad (5.57)$$

Дифференцируя уравнение (5.26), подставляя полученное значение  $dx/dt$  вместо  $\Delta x/\Delta t$  в уравнение и пренебрегая различием в расстоянии от внешней поверхности до  $X'$  и  $X$ , получаем:

$$\gamma^2 \approx c_O^0 / [2(c_{Me}^0 - c_{Me}^M)] \quad (5.58)$$

Полученное выражение совпадает с уравнением (5.15) при  $c_{Me}^0 \gg c_{Me}^M$ .

Как показано в работе [79], для случая роста частиц, контролируемого диффузией, среднее расстояние между частицами  $Z(X)$  практически равно расстоянию  $X$  между двумя соседними точками выделения частиц:

$$Z(X) \approx (\Delta X)^{-3} = (X/\Delta X)^3 / X^3. \quad (5.59)$$

Для расчета  $\Delta X$  с использованием уравнений (5.1) и (5.2) принято, что в точке  $x = X$  произведение концентрации  $c_O^M c_{Me}^M$  достигает максимума. Таким образом

$$\frac{\partial}{\partial x} (c_O c_{Me}) \Big|_{x=X} = \frac{\partial c_O}{\partial x} \Big|_{x=X} c_{Me}(X) + \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \Big|_{x=X} c_O(X) = 0 \quad (5.60)$$

Для кривой  $c_{Me}$  между  $X'$  и  $X$  в первом приближении можно записать:

$$c_{Me}(x) = c_{Me}^M + \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \Big|_{x=X} (x - X); \quad X' \ll x \ll X. \quad (5.61)$$

Из уравнений (5.61) получаем:

$$\frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{\Delta X} \approx \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \Big|_{x=X} = \frac{D_O}{D_{Me}} c_O^0 \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{c_{Me}^0 - c_{Me}^M} \cdot \frac{1}{x} \quad (5.62)$$

Отсюда первое уравнение для определения  $X/\Delta X$ :

$$\frac{X}{\Delta X} = \frac{D_O}{D_{Me}} c_O^0 \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{(c_{Me}^0 - c_{Me}^M)(c_{Me}^M - c_{Me}^0)} \quad (5.63)$$

Для расчета кривой  $c_O(x)$  в пределах  $X' < x < X$  запишем выражение для потока кислорода справа от  $X'$

$$-D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} \Big|_{x=X'+\varepsilon} = -D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} \Big|_{x=X'-\varepsilon} - D_O \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \Big|_{x=X'+\varepsilon} \quad (5.64)$$

Из уравнений (5.64), (5.55) и (5.62) получаем:

$$j_O^0 = -D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} \Big|_{x=X'+\varepsilon} = D_O \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{c_{Me}^0 - c_{Me}^M} \cdot \frac{c_O^0}{x} \quad (5.65)$$

Для расчета градиента концентрации кислорода в точке  $X$  непосредственно перед началом выделения частиц необходимо решить уравнение

$$\partial j_O / \partial \tau = D_O (\partial^2 j_O / \partial x^2) \quad (5.66)$$

при начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} j_o &= 0 \text{ для } \tau = \tau', x > X' \\ j_o &= j_o^0 \text{ для } \tau \geq \tau', x > X' \end{aligned} \quad (5.67)$$

Для  $x = X$  это решение имеет вид

$$j_o(x, \tau - \tau') = j_o^0 \operatorname{erf} \left( \frac{\Delta X}{2\sqrt{D_o(\tau - \tau')}} \right) \quad (5.68)$$

Величина  $\tau - \tau'$  представляет собой время, необходимое для продвижения фронта внутреннего окисления от  $X'$  до  $X$ . Учитывая уравнение (5.65), получаем

$$\tau - \tau' = \left[ \frac{c_o^0 - c'_{Me}}{D_o c_o^0} \right] X \Delta X \quad (5.69)$$

Подставляя выражение (5.69) в уравнение (5.68), получаем аргумент функции ошибок

$$\frac{\Delta X}{2\sqrt{D_o(\tau - \tau')}} = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \frac{c_o^0}{(c'_{Me} - c'_{Me})} \right] \left( \frac{\Delta X}{X} \right) \right\}^{1/2} \quad (5.70)$$

Выражение (5.70) намного меньше единицы. Следовательно:

$$\frac{\partial c_o}{\partial x} \Big|_{x=X'+\varepsilon} \approx \frac{\partial c_o}{\partial x} \Big|_{x=X} = -\frac{j_o^0}{D_o} = -\frac{c'_{Me} - c'_{Me}}{c_o^0 - c'_{Me}} \cdot \frac{c_o^0}{X} \quad (5.71)$$

Из уравнения (5.71) аналогично получаем:

$$c_o(x) = c_o^0 \frac{\partial c_o}{\partial x} \Big|_{x=X'+\varepsilon} (x - X'); \quad X' \ll x \ll X. \quad (5.72)$$

Таким образом, второе уравнение для определения  $X/\Delta X$  имеет вид:

$$\frac{X}{\Delta X} = \left( \frac{c_o^0}{c_o^0 - c_o^M} \right) \left( \frac{c'_{Me} - c'_{Me}}{c_o^0 - c'_{Me}} \right) \quad (5.73)$$

Наконец, подставляя уравнение (5.62) и (5.71) получаем третье уравнение:

$$X/\Delta X = (c_o^0/c_o^M) \left[ c'_{Me} / (c_o^0 - c'_{Me}) \right] \quad (5.74)$$

Эти три уравнения могут служить для определения четырех неизвестных величин  $c'_{O}$ ,  $c'_{Me}$ ,  $c_o^M$  и  $c'_{Me}$  по измеренному числу частиц при известных значениях  $c_o^0$ ,  $c_o^M$ ,  $PP$ ,  $D_o$  и  $D_{Me}$ .

Величины  $D_o$ ,  $D_{Me}$ ,  $c_o^M$ ,  $c'_{Me}$  зависят только от температуры и не зависят от  $X$  и  $c_o^0$ . Кроме того,  $X/\Delta X$  не зависит от  $X$ . Поэтому (5.59) можно записать

$$Z(X) = \beta \left[ (c_o^0)^3 / X^3 \right] \quad (5.75)$$

где  $\beta = [(1/c_o^0)(X/\Delta X)]^3$  является функцией только  $D_o/D_{Me}$ ,  $c_o^0$ ,  $PP$ ,  $c_o^M$ ,  $c'_{Me}$ .

Если выполняются условия (5.13), количество оксидов в зоне внутреннего окисления определяется содержанием легирующего элемента в исходном сплаве. Тогда, принимая во внимание, что

$$Z = (4\pi/3)r^3 = Vc_{Me}^0, \quad (5.76)$$

для сферических частиц радиуса  $r(X)$  получаем:

$$r(X) = \left( \frac{3Vc_{Me}^0}{4\pi\beta} \right)^{1/3} \left( \frac{X}{c_o^0} \right) \quad (5.77)$$

где  $V$  – мольный объем оксида легирующего элемента.

В соответствии с уравнением (5.75) число частиц в единице объема  $Z$  становится бесконечно большим при  $X \rightarrow 0$ . Однако на самом деле существует верхний предел  $Z_{max}$ , определяемый выражением

$$Z_{max} \approx N_L c_{Me}^0 i^*, \quad (5.78)$$

где  $N_L$  – число Лошмидта;  $i^*$  – число молекул в зародыше критического размера.

Уравнение (5.75) характеризует зависимость числа частиц в единице объема от  $c_o^0$  и  $X$ . Экспериментальная проверка при относительно больших значениях  $X$  показала удовлетворительную точность этого уравнения [78–80]. Однако по уравнению (5.75) невозможно вычислить абсолютную величину  $Z$  ввиду неопределенности  $\beta$ .



Попытка расчета абсолютной величины  $Z$  сделана в работе [81]. Для числа частиц в единице объема принято выражение, полученное в работе [82]:

$$Z(X) \approx \frac{(c_O^0)^3}{4\pi/3 v (V)^{1/2} (2c_{Me}^0)^{3/2} c_O^M} \left( \frac{d \ln J}{d \ln c_O} \right)_{c_O=c_O^M} \frac{1}{X^3} \quad (5.79)$$

где  $J$  – скорость зарождения частиц.

Это уравнение выведено исходя из предположения контролируемого диффузией роста частиц и периодичности выделения частиц на фронте внутреннего окисления [83].

Все параметры уравнения (5.79) можно определить экспериментально, исключая величину  $(d \ln J / d \ln c_O)_{c_O=c_O^M}$ , которую можно рассчитать с привлечением некоторых положений теории зарождения капель из пересыщенных растворов. В соответствии с уравнением Френкеля скорость зарождения частиц из пересыщенных растворов составляет:

$$J = N_A \Phi(i^*) [f / 2\pi kT]^{1/2} \exp[-(\Delta F / i^*) / kT] \quad (5.80)$$

где  $N_A$  – число молекул в единице объема оксида легирующего элемента;  $\Phi(i^*)$  – число этих молекул, конденсирующихся в единицу времени на поверхности критических зародышей, содержащих  $i^*$  молекул;  $\Delta F$  – свободная энергия образования зародышей.

Свободная энергия образования критических зародышей определяется уравнением

$$\Delta F(i^*) = (4\pi/3) \sigma r^2(i^*) = [16\pi / (3R^2 T^2)] \sigma^3 V^3 (1 / \ln^2 \Gamma) \quad (5.81)$$

где пересыщение  $\Gamma$  при температуре  $T$  равно:

$$\Gamma = c_O^M c_{Me}^M / (IP)$$

Величину  $f$  определяют из условия:

$$f = - \frac{\partial^2 \Delta V}{\partial i^2} \Big|_{i=i^*} = \frac{R^4 T^4 \ln^4 \Gamma}{32\pi N_L^2 \sigma^3 V^2}$$

Диффузионный поток  $\theta(i^*)$  к поверхности сферических частиц равен:

$$\theta(i^*) = 4\pi r(i^*) D_O c_O^M N_L,$$

где

$$r(i^*) = 2\sigma V / (RT \ln \Gamma)$$

В рассматриваемом случае на поверхность зародышей будут осаждаться атомы кислорода и легирующего элемента. Однако, так как эти атомы осаждаются в стехиометрическом отношении, в уравнении диффузионного потока  $\theta(i^*)$  использована концентрация кислорода, которая существенно меньше концентрации легирующего элемента и поэтому лимитирует скорость всего процесса.

Так как  $N_A = c_O^M N_L$ , подставляя уравнение (5.81) и выражения  $f$  и  $\theta(i^*)$  в уравнение (5.80) получаем

$$J = N_L^{3/2} (RT/\sigma)^{1/2} D_O (c_O^M)^2 \ln \Gamma \exp[-16\pi N / (3R^3 T^3)] \sigma^3 V^2 / (\ln \Gamma_M)^3 \quad (5.82)$$

В условиях метастабильного равновесия  $\ln J = 0$ , поэтому

$$0 = \ln \left[ N_L^{3/2} \left( \frac{RT}{\sigma} \right)^{1/2} D_O (c_O^M)^2 \right] + \ln(\ln \Gamma_M) - [16\pi N / (3R^3 T^3)] \sigma^3 V^3 / (\ln \Gamma_M)^3 \quad (5.83)$$

Из уравнений (5.56), (5.58) и (5.61) получаем:

$$\frac{c_{Me}^M - c_{Me}'}{\Delta X} = \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} \Big|_{x=X} = \frac{D_O}{D_{Me}} \frac{c_{Me}^0 - c_{Me}^M}{2(c_{Me}^0 - c_{Me}')} \frac{c_O^0}{X}. \quad (5.84)$$

Подставляя уравнения (5.71) и (5.83) в уравнение (5.84), получаем:

$$(c_O^M / 2) (D_O / D_{Me}) = c_{Me}^M \left[ (c_{Me}^M - c_{Me}') / c_{Me}^0 - c_{Me}^M \right]. \quad (5.85)$$

Так как  $c_O^M \gg c_{Me}^M \gg c_{Me}'$ , из уравнений (5.84) и (5.85) получаем выражения:

$$c_{Me}^M \approx c_{Me}^0 / \left[ 1 + (X/\Delta X) (D_{Me}/D_O) (2c_{Me}^0/c_O^0) \right]; \quad (5.86)$$

$$c_O^M \approx 2c_{Me}^M c_O \Delta X / (c_{Me}^0 X). \quad (5.87)$$

Максимальное значение произведения растворимостей можно оценить следующим способом, не требующим знания величины  $\Delta X$  [84].

Если количеством связанного в оксиде кислорода и легирующего элемента пренебречь, кривые концентраций являются решениями системы диффузионных уравнений (5.1) и (5.2) при следующих начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} c_O &= c_O^0 & \text{при } x = 0, & \tau > 0; \\ c_O &= 0 & \text{при } x > 0, & \tau = 0; \\ c_{Me} &= 0 & \text{при } x > 0, & \tau = 0; \\ c_{Me} &= c_{Me}^0 & \text{при } x > 0, & \tau = 0; \end{aligned} \quad (5.88)$$

Этими решениями будут:

$$c_O(x, \tau) = c_O^0 \operatorname{erfc} \left[ x / (2\sqrt{D_O\tau}) \right]; \quad (5.89)$$

$$c_{Me}(x, \tau) = c_{Me}^0 \operatorname{erfc} \left[ x / (2\sqrt{D_{Me}\tau}) \right]. \quad (5.90)$$

Если стехиометрические коэффициенты выпадающего оксида равны 1, произведение растворимостей равно

$$c_O c_{Me} = c_O^0 c_{Me}^0 \left\{ \operatorname{erf} \left[ x / 2\sqrt{D_O\tau} \right] \right\} \operatorname{erf} \left[ x / (2\sqrt{D_{Me}\tau}) \right]. \quad (5.91)$$

Максимальное значение произведения растворимостей получим, приравняв нулю производную ( $c_O c_{Me}$ ):

$$\begin{aligned} & \operatorname{erfc} \left[ x_M / 2\sqrt{D_O\tau} \right] \exp \left[ -x_M^2 / (4D_{Me}\tau) \right] - \\ & - (D_{Me}/D_O)^{1/2} \operatorname{erf} \left[ x_M / 2\sqrt{D_{Me}\tau} \right] \exp \left[ -x_M^2 / (4D_O\tau) \right] = 0. \end{aligned} \quad (5.92)$$

Это уравнение можно решить численными методами относительно величины

$$k_S = x_M / \sqrt{\tau} \quad (5.93)$$

Если допустить, что  $k_S$  и, следовательно,  $c_{O}^M c_{Me}^M$  остаются постоянными, подставляя найденное значение  $k_S$  в уравнение (5.91), получим максимальное произведение растворимостей.

Чтобы убедиться в применимости уравнения (5.79) для расчета числа частиц в единице объема, провели следующую проверку. Измерив величину  $\Delta X$  как расстояние между двумя соседними частицами, при помощи уравнений (5.73), (5.74) и (5.82) или уравнения (5.91) рассчитали пересыщение  $\Gamma$ . Подставив полученное значение в уравнение (5.54), вычислили  $\sigma$ . Затем дифференцированием уравнения (5.53) получили  $(d \ln J / d \ln c_O)_{c_O=c_O^0}$  и рассчитали  $\Delta X/X$ . Сравнение расчетных и экспериментальных значений показало хорошее их соответствие [80].

Число частиц в единице объема можно рассчитать, приняв минимальные допущения и получив систему уравнений, решение которой возможно только численными методами. Такой расчет выполнен в работе [72].

Ниже рассмотрена схема распределения концентрации кислорода  $c_O$ , легирующего элемента  $c_{Me}$  и их произведения по глубине окисляемого тела (рис. 5.5). Концентрация кислорода  $c_O$  уменьшается от значения  $c_O^0$  на поверхности тела до нуля, концентрация легирующего элемента  $c_{Me}$  уменьшается от значения  $c_{Me}^0$  в центре тела до  $c_{Me}'$  на его поверхности. Величина  $c_{Me}'$  в течение всего периода окисления остается постоянной и определяется выражением

$$c_{Me}' c_O^0 = PP \quad (5.94)$$

Произведение концентраций  $c_O c_{Me}$  на поверхности тела в течение всего окисления равно  $PP$ . По мере увеличения расстояния от поверхности это произведение увеличивается, достигает максимума, а затем падает до нуля. Образование оксидов происходит во всех случаях, когда выполняется условие

$$c_{Me} c_O^0 > PP \quad (5.95)$$

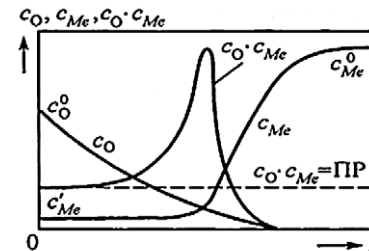


Рис. 5.5. Распределение  $c_O$ ,  $c_{Me}$  и  $c_O c_{Me}$  по глубине насыщаемого тела [72]

Причем под образованием оксидов в данном случае следует понимать образование новых зародышей и осаждение их на уже имеющихся частицах.

Скорость образования оксидов на поверхности сплава равна нулю, так как на поверхности  $c_O c_{Me} = PP$ . По мере увеличения расстояния от поверхности скорость образования оксидов увеличивается, достигая наибольшего значения в максимуме кривой  $c_O c_{Me}$ , а затем падает до нуля в точке  $c_O c_{Me} = PP$ . При определенном соотношении физических констант и условий окисления максимум на кривой  $c_O c_{Me}$  может оказаться очень острым, причем его положение будет соответствовать фронту внутреннего окисления, и подавляющее количество оксида будет выпадать в точке, соответствующей этому максимуму.

Задача сводится к точному описанию функций  $c_O(x, \tau)$ ,  $c_{Me}(x, \tau)$  и  $c_O(x, \tau)c_{Me}(x, \tau)$ .

Ниже рассмотрена краевая задача, описывающая процесс. Масса кислорода, приходящегося на единицу поверхности за время  $d\tau$ , равна

$$dm_1 = -D_O(\partial c_O / \partial x) d\tau, \quad (5.96)$$

а за промежуток времени  $\tau_2 - \tau_1$

$$m_1 = -D_O \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\partial x_O}{\partial x} d\tau \quad (5.97)$$

В результате выделения оксидов на участке  $dx$  за время  $d\tau$  поглощается кислорода:

$$dm_2 = F_O [x, \tau, c_O(x, \tau)] dx d\tau \quad (5.98)$$

где  $F_O$  – функция, описывающая поглощение кислорода в единице объема.

В интегральной форме

$$m_2 = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_{X_1}^{X_2} F_O dx d\tau \quad (5.99)$$

Изменение массы растворенного в матрице кислорода на участке  $X_1 - X_2$  при изменении концентрации на  $\Delta c_O$  равно

$$m_3 = \int_{X_1}^{X_2} \Delta c_O dx \quad (5.100)$$

Составили уравнение баланса массы кислорода на участке  $X_1 - X_2$  за промежуток времени  $\tau_2 - \tau_1$ :

$$D_O \int_{\tau_1}^{\tau_2} \{ [\partial c_O(X_2, \tau) / \partial x] - [\partial c_O(X_1, \tau) / \partial x] \} d\tau - \\ - \int_{\tau_1}^{\tau_2} \int_{X_1}^{X_2} F_O dx d\tau = \int_{X_1}^{X_2} [c_O(x, \tau_2) - c_O(x, \tau_1)] dx \quad (5.101)$$

Применяя теоремы о среднем и о конечных приращениях и переходя к пределу  $X_1, X_2 \rightarrow x$ , и  $\tau_1, \tau_2 \rightarrow \tau$  получаем:

$$\partial c_O / \partial \tau = D_O (\partial^2 c_O / \partial x^2) - F_O [x, \tau, c_O(x, \tau), c_{Me}(x, \tau)], \quad (5.102)$$

аналогично для легирующего элемента

$$\partial c_{Me} / \partial \tau = D_{Me} (\partial^2 c_{Me} / \partial x^2) - F_{Me} [x, \tau, c_O(x, \tau), c_{Me}(x, \tau)]. \quad (5.103)$$

В итоге задача сводится к получению для полубесконечного пространства решений  $c_O(x, \tau)$  и  $c_{Me}(x, \tau)$  для системы уравнений (5.102) и (5.103), удовлетворяющих условиям:

$$\begin{aligned} c_O &= c_O^0 && \text{при } \tau \geq 0, x = 0; \\ c_O &= 0 && \text{при } \tau = 0, x > 0; \\ c_{Me} &= c'_{Me} && \text{при } \tau > 0, x = 0; \\ c_{Me} &= c_{Me}^0 && \text{при } \tau > 0, x > 0. \end{aligned} \quad (5.104)$$

Принимая в первом приближении, что скорость образования оксида прямо пропорциональна пересыщению, получаем:

$$F_O = A_O [c_O(x, \tau) c_{Me}(x, \tau) - PP]; \quad A_O (c_O c_{Me} - PP) \geq 1; \\ F_O = 0; \quad A_O (c_O c_{Me} - PP) < 1; \quad (5.105)$$

$$F_{Me} = A_{Me} [c_O(x, \tau) c_{Me}(x, \tau) - PP]; \quad A_{Me} (c_O c_{Me} - PP) \geq 1, \\ F_{Me} = 0; \quad A_{Me} (c_O c_{Me} - PP) < 1, \quad (5.106)$$

где  $A_O$  и  $A_{Me}$  – константы (при постоянном составе выделяющегося оксида  $A_O = \nu A_{Me}$ ).

Константы  $A_O$  и  $A_{Me}$  можно оценить теоретически или по экспериментально измеренной скорости выделения оксида в начальный момент окисления при известных значениях  $PP$ ,  $c_O^0$  и  $c_{Me}^0$ .

Получив численными методами решение системы (5.102) и (5.103) при условии (5.105), можно оценить число выделившихся в единице объема частиц, используя при этом одну из разработанных выше гипотез о зависимости числа частиц от пересыщения.

#### 5.1.4. ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ ДВУХФАЗНЫХ СПЛАВОВ

Внутреннее окисление дает максимальный эффект дисперсного упрочнения в том случае, когда легирующий элемент растворен в матрице. Если легирующий элемент находится в сплаве в виде второй фазы (эта фаза может быть чистым легирующим элементом, твердым раствором легирующего элемента в матрице, интерметаллическим соединением), при внутреннем окислении эта фаза может превращаться в оксид, примерно сохраняя свои размеры, т. е. выделения мелкодисперсных частиц происходить не будет.

Однако внутреннее окисление двухфазных сплавов представляет определенный интерес, так как оно может сопровождать процесс окисления гомогенных твердых растворов в том случае, когда легирующий элемент находится не только во второй фазе, но и растворен в матрице. Внутреннее окисление двухфазных сплавов подробно изложено в работах [81, 82].

Ниже рассмотрен случай, когда легирующий элемент, находящийся во второй фазе, практически нерастворим в матрице. Допустим, что вторая фаза представляет собой пластинки одинаковой толщины  $b$  и толщина окисленного слоя этих пластин изменяется по параболическому закону.

Уменьшение концентрации растворенного в матрице кислорода за счет окисления пластинок второй фазы для  $x < \delta$  задается уравнением

$$D_O d^2 c_O / dx^2 = \nu S (V_A / V_B) \beta^{1/2} (\tau - t)^{-1/2} \quad (5.107)$$

где  $\beta = 4x^2/t$ ;  $t$  – время, при котором  $x = \delta$ ;  $(\tau - t)$  – время, за которое фронт внутреннего окисления переместится от  $x$  до  $x = \delta$ .

При граничных условиях

$$\begin{aligned} c_O &= c_O^0 \text{ для } x = 0 \\ c_O &= 0 \text{ и } dc_O/dx = 0 \text{ для } x = \delta \end{aligned} \quad (5.108)$$

уравнение (5.107) имеет приближенное решение [81] при условии  $\tau \leq b_2/(16\beta)$ :

$$\delta = 2 [c_O^0 D_O V_B / (V_A \nu \pi S)]^{1/2} \beta^{-1/4} \tau^{1/4} \quad (5.109)$$

Уравнение (5.109) справедливо, когда во всем интервале  $0 < x < \delta$  нет полностью окисленных пластинок. Максимальное значение  $\delta$ , которое можно рассчитать по уравнению (5.109), равно:

$$\delta = b (c_O^0 D_O / 2\pi c_{Me}'' \beta)^{1/2} \quad (5.110)$$

Если легирующий элемент обладает заметной растворимостью в матрице  $c_{Me}$  и если скорость его диффузии в матрице не пренебрежимо мала, перед фронтом внутреннего окисления, на котором  $c_{Me} = 0$ , частицы второй фазы будут растворяться, и легирующий элемент, перешедший в раствор, будет переходить на границе  $x = \delta$  в оксид. При этом, чем медленнее движется фронт внутреннего окисления, тем больше легирующего элемента будет растворяться в матрице и тем больше в зоне внутреннего окисления будет дисперсных оксидных частиц.

Ниже по-прежнему считаем, что вторая фаза в сплаве представляет собой пластинки толщиной  $b$  и что скорость растворения в единице объема пропорциональна  $c_{Me}^0 - c_{Me}$ . Если скоростью окисления нерастворенных пластинок можно пренебречь,  $dc_O/dx = c_O^0/\delta$ .

Концентрация легирующего элемента при  $x > \delta$  определяется уравнением

$$D_{Me} (\partial^2 c_{Me} / \partial x^2) + Sk (c_{Me}^0 - c_{Me}) = \partial c_{Me} / \partial \tau$$

где  $k$  – константа растворения.

Когда растворение происходит в зоне, глубина которой намного меньше  $\delta$ , градиент  $c_{Me}$  движется к центру образца примерно с той же скоростью, что и фронт внутреннего окисления  $v - d\delta/dt$ . Тогда, при граничных условиях

$$\begin{aligned} c_{Me} &= 0 \text{ для } x = \delta; \\ c_{Me} &= c_{Me}^0 \text{ для } x = \infty \end{aligned} \quad (5.111)$$

справедливо уравнение

$$1 - c_{Me}/c_{Me}^0 = \exp \left\{ - \left[ v + (v^2 + 4SkD_{Me})^{1/2} \right] (x - \delta) / 2D_{Me} \right\} \quad (5.112)$$

При  $k = 0$  и  $c_{Me}^0 = c_{Me}''$  это уравнение имеет смысл распределения легирующего элемента при внутреннем окислении гомогенного твердого раствора и имеет вид

$$c_{Me}/c_{Me}^0 = 1 - \exp[-v(x - \delta)/D_{Me}] \quad (5.113)$$

Вычисляя градиент  $c_{Me}$  при  $x = \delta$ , можно определить количество легирующего элемента, поступающего на фронт внутреннего окисления, которое должно быть равно  $c_{Me}^0 D_{Me} / v\delta$ , поэтому

$$\frac{1}{2} v c_{Me}^0 \left[ v + (v^2 + 4SkD_{Me})^{1/2} \right] = (c_{Me}^0 D_{Me} / v\delta) \quad (5.114)$$

Уравнение (5.114) справедливо при  $c_{Me}^0 \ll c_{Me}''$  и  $c_{Me}'' \ll c_{Me}^0 D_{Me}$ . Решение уравнения (5.114) имеет вид

$$\delta^2 = \delta_{\infty}^2 \left\{ 1 - \exp \left[ -2vc_{Me}^0 D_{Me} Sk\tau / c_{Me}^0 D_{Me} \right] \right\}, \quad (5.115)$$

где

$$\delta_{\infty} = c_{Me}^0 D_{Me} / \left[ vc_{Me}^0 (SkD_{Me})^{1/2} \right]. \quad (5.116)$$

С увеличением времени окисления скорость перемещения  $\delta$  уменьшается и все большее количество легирующего элемента переходит в раствор. Наконец, наступит время  $\tau_h$ , при котором перед зоной внутреннего окисления пластинки второй фазы перейдут в раствор:

$$\tau_h = \left[ c_{Me}^0 D_{Me} / v c_{Me}^0 SkD_{Me} \right] \ln(c_{Me}^0 / c_{Me}'') \quad (5.117)$$

К этому времени  $\delta$  достигнет величины  $\delta_h$ :

$$\delta_h = \delta_{\infty} (1 - c_{Me}^0 / c_{Me}'')^{1/2} \quad (5.118)$$

После достижения  $\tau = \tau_h$  и  $\delta = \delta_h$  гетерогенный сплав окисляется как гомогенный.

В работе [81] рассмотрено внутреннее окисление двухфазных сплавов в условиях, когда толщина окисленного слоя пластинок второй фазы изменяется по линейному закону, диффузия легирующего элемента в матрице пренебрежимо мала, и легирующий элемент имеет заметную растворимость в матрице, равную  $c_{Me}^0$ . В соответствии с этой схемой весь поступающий на границу  $x = \delta$  кислород связывается в оксид с растворенным в матрице легирующим элементом. При этом на границе  $x = \delta$  происходит скачок концентрации  $c_{Me}$  от 0 до  $c_{Me}^0$ , а  $c_{Me} = c_{Me}^0$  при всех  $x > \delta$ .

При  $x < \delta$  кислород расходуется на окисление пластинок второй фазы. Если константу линейной скорости окисления второй фазы обозначить  $k$ , скорость окисления будет равна  $kSV_A/V_B = 2k(c_{Me}'' - c_{Me}^0)/b$ . Пластинки второй фазы полностью окислятся за время

$$\tau_c = b/(2k). \quad (5.119)$$

Распределение кислорода при  $x < \delta$  на первой стадии окисления, когда во внутреннеокисленной зоне еще нет полностью окисленных пластинок, задается уравнением

$$D_{Me} (d^2 c_{Me} / dx^2) = 2vk(c_{Me}'' - c_{Me}^0) = v(c_{Me}'' - c_{Me}^0) / \tau_c \quad (5.120)$$

$$c_{Me} = c_{Me}^0 - fx + [vhc_{Me}^0 / (2D\tau_c)] x^2 \quad (5.121)$$

где  $h = (c_{Me}'' - c_{Me}^0) / c_{Me}^0$ ;  $f$  — неизвестная функция времени.

Для  $x = \delta$  получаем

$$c_{Me} = c_{Me}^0 - f\delta + [vhc_{Me}^0 / (2D\tau_c)] \delta^2 \quad (5.122)$$

Скорость перемещения фронта внутреннего окисления можно вычислить через  $f$ :

$$v c_o dS/d\tau = -D dc_o/dx|_{x=\delta} = Df - (v h c_{Me}^0 / (\tau_c)) \delta \quad (5.123)$$

Исключив  $f$  из уравнения (5.122) и (5.123), получаем:

$$\delta^2 = \{2c_o^0 D_o \tau_c / [v(c_{Me}'' - c_{Me}^0)]\} [1 - \exp(-h\tau/\tau_c)] \quad (5.124)$$

Это уравнение справедливо при  $0 \ll \tau < \tau_c$ .

Если  $\tau = \tau_c$ , наряду с границей зоны внутреннего окисления  $x = \delta$  будет существовать граница  $x = \eta$ , причем при  $0 < x < \eta$  все пластинки второй фазы будут полностью окислены.

В работе [81] получены следующие уравнения для определения  $\eta$  и  $\delta$

$$\eta^2 = \{2c_o^0 D_o \tau_c / [v(c_{Me}'' - c_{Me}^0)]\} [1 - \exp(-h(\tau - \tau_c)/\tau_c)] \quad (5.125)$$

$$\delta^2 = \{2c_o^0 D_o \tau_c / [v(c_{Me}'' - c_{Me}^0)]\} \{ [2 - \exp(-h\tau/\tau_c) - \exp(-h(\tau - \tau_c)/\tau_c)] - [-h(\tau - \tau_c)/\tau_c] \exp(-h(\tau - \tau_c)/\tau_c) \} \quad (5.126)$$

Метод расчета скоростей продвижения  $\delta$  и  $\eta$  на следующих этапах окисления описан в работе [81].

При  $\tau_c \ll \tau$

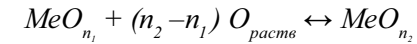
$$\eta^2 = \{2c_o^0 D_o / [v c_{Me}'']\} [\tau - 0,5\tau_c (1 + c_{Me}^0 / c_{Me}'')] \quad (5.127)$$

$$\delta^2 = \{2c_o^0 D_o / [v c_{Me}'']\} [\tau + 0,5\tau_c (1 - c_{Me}^0 / c_{Me}'')] \quad (5.128)$$

Представляет интерес отдельно рассмотреть внутреннее окисление с образованием двух оксидов легирующего элемента.

При внутреннем окислении сплава возможны случаи, когда легирующий элемент образует два или большее число оксидов. Ниже рассмотрен частный случай образования двух оксидов при следующих упрощениях [82]. Принимаем, что легирующий элемент образует два оксида:  $MeO_{n_1}$  и  $MeO_{n_2}$  ( $n_2 > n_1$ ).

Оксид  $MeO_{n_1}$  образуется на фронте внутреннего окисления при  $x = \delta$ , а оксид  $MeO_{n_2}$  – внутри зоны внутреннего окисления в точке  $x = \eta$  по реакции



Если предположить, что внутри зон  $0 < x < \eta$  и  $\eta < x < \delta$  концентрация кислорода изменяется линейно от  $c_o^0$  при  $x = 0$  до 0 при  $x = \delta$  с перегибом в точке  $x = \eta$  (в этой точке  $c_o = c_o''$ ), для скоростей перемещения  $\delta$  и  $\eta$  справедливы уравнения:

$$D_o c_o^n / (\delta - \eta) = n_1 c_{Me}^0 (d\delta/d\tau) \quad (5.129)$$

$$D_o (c_o^0 - c_o^n) / \eta = n_1 c_{Me}^0 (d\delta/d\tau) + (n_2 - n_1) c_{Me}^0 (d\eta/d\tau) \quad (5.130)$$

Из уравнений (5.129) и (5.130) следует:

$$1 + (n_2/n_1 - 1)(d\eta/d\tau) = (c_o^0/c_o^n - 1)(\delta/\eta - 1) \quad (5.131)$$

Величина  $\eta/\delta = d\eta/d\delta = f$  является константой, если  $\delta = \eta = 0$  при  $\tau = 0$ .

Из уравнения (5.131) получаем:

$$f = \{ [1 + 4m(1-m)(n_2 - n_1)/n_1]^{1/2} - 1 \} / [2m(n_2 - n_1)/n_1] \quad (5.132)$$

где  $m = c_o^n / c_o^0$ .

Величины  $\delta$  и  $\eta$  пропорциональны  $\sqrt{\tau}$ .

Аналогично уравнение (5.17) можно записать в виде

$$\delta^2 = [2c_o^0 D_o / (\eta_{эфф} c_{Me}'')] \tau \quad (5.133)$$

с той разницей, что  $v$  заменен на

$$\eta_{эфф} = n_1(1-f)m. \quad (5.134)$$

Значение  $\eta_{эфф}$  отличается от среднеарифметического значения между  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Например, если  $\eta_1 = 2\eta_2$  и  $m = 0,4$ , то  $f = 0,5$  и  $\eta_{эфф} = 1,25$ , в то время как среднеарифметическое  $n = 1,5$ .

Рассмотренными выше расчетами можно пользоваться, когда  $m$  имеет заметную величину, а первично образующиеся частички оксида  $MeO_n$  настолько малы, что их окисление начинается и заканчивается в точке  $x = \eta$ .

### 5.1.5. ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

Особенностью внутреннего окисления многокомпонентных сплавов является взаимное влияние компонентов на термодинамические и кинетические константы друг друга. Кроме того, необходимо учитывать, что поток атомов кислорода от поверхности образца к фронту окисления, обусловленный выравниванием химического потенциала кислорода, идет на образование не одного, а нескольких оксидов.

Математическое описание процесса сводится в основном, как и прежде, к решению систем диффузионных уравнений. Решения эти усложняются и разрастаются вследствие уже указанных особенностей, а также увеличения числа уравнений в системах и числа возможных комбинаций начальных и граничных условий.

Ниже обсуждено влияние только отдельных факторов на процесс внутреннего окисления многокомпонентных сплавов, а также приведены некоторые практически значимые случаи допустимых приближений.

В работе [82] приведено решение системы дифференциальных диффузионных уравнений для случая внутреннего окисления сплава на основе металла  $A$ , легированного металлами  $B$  и  $C$ . Начальные и граничные условия этой системы характеризует рис. 5.6. Принято, что растворы  $B$  и  $C$  в  $A$  разбавленные, парциальное давление кислорода в окислительной атмосфере меньше равновесного давления разложения низшего оксида  $A$  и выше равновесных давлений над оксидами  $BO_v$  и  $CO_v$ , атомы кислорода диффундируют от внешней поверхности к фронту внутреннего окисления  $x = \xi$ , образуя на нем дисперсные частицы оксидов  $BO_v$  и  $CO_v$ , термодинамическая прочность которых столь высока, что концентрацию кислорода и легирующих элементов на плоскости  $x = \xi$  можно считать равной нулю.

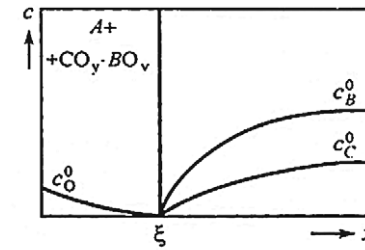


Рис. 5.6. Схема распределения концентрации кислорода и легирующих элементов  $c_B$  и  $c_C$  в зоне внутреннего окисления (без образования внешнего слоя оксидов) [82]

Показано [82], что в этих условиях концентрация кислорода в зоне описывается уравнением:

$$c_O = c'_O - \frac{c'_O}{\text{erf } \zeta} \text{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_O \tau}} \right] \quad (5.135)$$

где  $c'_O$  – постоянная концентрация кислорода на внешней поверхности образца;  $\zeta$  – безразмерный параметр, являющийся константой параболической скорости продвижения фронта внутреннего окисления:

$$\xi = 2\zeta(D_O \tau)^{1/2}.$$

Концентрации легирующих элементов за фронтом внутреннего окисления равны

$$c_C = \sum_{k=1}^2 \Theta_{C_k} U_k + \sum_{k=1}^2 \Theta_{C_k} W_k \text{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_k \tau}} \right] \quad (5.136)$$

$$c_B = \sum_{k=1}^2 \Theta_{B_k} U_k + \sum_{k=1}^2 \Theta_{B_k} W_k \text{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_k \tau}} \right] \quad (5.137)$$

где

$$W_k = \frac{(\Theta_{C_k}^0 \Theta_C^0 + \Theta_{B_k}^0 \Theta_B^0) / \Theta}{\text{erfc} \left[ \zeta / (D_O / D_k)^{1/2} \right]}, \quad k = 1, 2, \quad (5.138)$$

а величины  $\Theta_{C_k}^0$ ,  $\Theta_{B_k}^0$ ,  $\Theta_{C_k}$ ,  $\Theta_{B_k}$ ,  $\Theta$  определяются с помощью матричного вычисления с использованием диагональных коэффициентов  $D_{C_k}$ ,  $D_{B_k}$ ,  $D_{C_k}$  и  $D_{C_k}$  [82].

Основной целью приведенных расчетов является вычисление  $\zeta$  константы параболической скорости продвижения фронта вну-

тренного окисления, достаточно просто и с относительно высокой степенью точности определяемой в эксперименте.

Выражение, из которого может быть рассчитана эта константа, получено из условия равенства потоков атомов кислорода, элементов  $B$  и  $C$  в плоскости  $x = \xi$ :

$$\frac{D_o^{1/2} c_o^0 \exp(-\gamma)^2}{\text{erf}(\gamma)} = \frac{1}{|\Theta|} \sum_{k=1}^2 \frac{F_k \exp[-\gamma^2 (D_o/D_k)]}{D_k^{1/2} \text{erfc}[(D_o/D_k)^{1/2}]} \quad (5.139)$$

где

$$F_k = [\Theta_{Bk} (\nu D_{BB} + \gamma D_{CB}) + \Theta_{Ck} (\nu D_{BC} + \gamma D_{CC})] (\Theta_{Ck}^C c_C^0 + \Theta_{Bk}^B c_B^0) \quad (5.140)$$

Решение уравнения (5.139) может быть получено численными методами.

Практический интерес представляют простые приближенные решения для двух крайних случаев [82]:

а)  $\gamma \ll 1$ ,  $\gamma(D_o/D_k)^{1/2} \gg 1$ , т. е. кинетику внутреннего окисления определяет диффузия кислорода. Тогда могут быть приняты приближения:

$$\exp(-\gamma^2) \approx 1 - \gamma^2; \quad (5.141)$$

$$\text{erf}(\gamma) \approx 2\gamma/\pi^{1/2}; \quad (5.142)$$

$$\text{erfc} \left[ \gamma (D_o/D_k)^{1/2} \right] \approx \exp \left[ -\gamma^2 (D_o/D_k)^{1/2} \right] / (\pi D_o/D_k)^{1/2} \gamma \quad (5.143)$$

С учетом этих приближений из (5.139) получаем

$$\gamma = \left( \frac{c_o^0 |\Theta|}{2 \sum_{k=1}^2 F_k / D_k} \right)^{1/2} \quad (5.144)$$

Для однокомпонентного легирования  $c_B^0 = 0$  и отсутствия перекрестных коэффициентов уравнение (5.144) преобразуется в полученное Вагнером соотношение (5.22);

б)  $\gamma \ll 1$ ,  $\gamma(D_o/D_k)^{1/2} \ll 1$ , т. е. необходимо учитывать и скорость диффузии кислорода, и скорости диффузии легирующих элементов. Тогда могут быть приняты приближения

$$\text{erfc} \left[ -\gamma^2 (D_o/D_k) \right] \approx 1 - \gamma^2 (D_o/D_k) \quad (5.145)$$

$$\text{erfc} \left[ \gamma (D_o/D_k)^{1/2} \right] \approx 1 - 2\gamma (D_o/D_k)^{1/2} \pi^{1/2} \approx 1 \quad (5.146)$$

и уравнение (5.139) преобразуется к виду:

$$\zeta = \frac{c_o^0 \Theta (\pi D_o)^{1/2}}{2 \sum_{k=1}^2 F_k / D_k^{1/2}}$$

### 5.1.6. ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ ОБРАЗЦА НА СКОРОСТЬ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Геометрия образца влияет на процесс внутреннего окисления, так как от нее зависят скорости диффузии кислорода и легирующего элемента в матрице. На плоских образцах скорость перемещения фронта внутреннего окисления по мере удаления от внешней поверхности все время убывает по параболическому закону. На цилиндрических и сферических образцах скорость перемещения фронта внутреннего окисления уменьшается по мере удаления от внешней поверхности и, пройдя через минимум, увеличивается по мере приближения к центру образца. При этом не следует путать линейную скорость перемещения фронта внутреннего окисления со скоростью поглощения кислорода единицей поверхности образца, которая на цилиндрических и сферических образцах уменьшается быстрее, чем на плоских образцах.

Как было показано выше, величина дисперсных частиц, а следовательно, прочность, твердость и другие свойства находятся в прямой зависимости от скорости перемещения фронта внутреннего окисления. При внутреннем окислении цилиндрических и сферических образцов величина оксидных частиц сначала увеличивается, а затем по мере приближения к центру уменьшается.

При выполнении условий

$$c_o^0 \ll c_{Me}^0, c_o^0 D_o \gg c_{Me}^0 D_{Me}, \nu = 1 \quad (5.147)$$

скорости продвижения фронта внутреннего окисления для цилиндрических и сферических образцов можно описать соответственно следующими уравнениями [85]:



$$-dr/d\tau = c_o^0 D_o / c_{Me}^0 / [r \ln(R/r)] \quad (5.148)$$

$$-dr/d\tau = c_o^0 D_o / c_{Me}^0 R / [r(R-r)] \quad (5.149)$$

где  $r$  – радиальная координата фронта внутреннего окисления;  $R$  – радиус образца.

Эти уравнения недействительны в областях, близких к центрам образцов. Если  $c_o^0 / c_{Me}^0 = c_{Me}^0 D_{Me} / c_o^0 D_o$ , что часто встречается на практике, уравнения (5.148) и (5.149) дают заметные отклонения от истинных значений при  $r/R$ , равном 0,05 и 0,15 соответственно. Время, соответствующее минимальной скорости продвижения, рассчитанное по уравнениям (5.148) и (5.149), всегда точно совпадает с экспериментальным. Минимальная скорость продвижения соответствует  $r = 0,37R$  для цилиндрического и  $r = 0,5R$  для сферического образцов.

Скорости внутреннего окисления сферы радиусом  $r$ , цилиндра радиусом  $r$  и пластины толщиной  $h = 2r$  сопоставлены на рис. 5.7, на котором относительные скорости внутреннего окисления изображены в безразмерных координатах. Причем время полного насыщения составляет от времени полного насыщения пластины 0,3 для сферы и 0,5 для цилиндра.

Еще одна особенность внутреннего окисления цилиндрических и сферических образцов заключается в более быстром по сравнению с плоскими образцами обеднении центральной области легирующим компонентом. Если выполняются условия (5.147), концентрацию выделившегося оксида  $c_{ok}$  на различном расстоянии от поверхности можно рассчитать [85] для цилиндрических и сферических образцов соответственно по уравнениям:

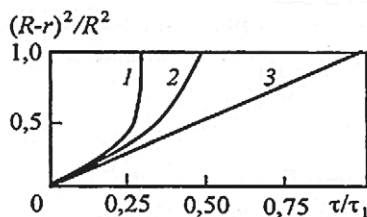


Рис. 5.7. Относительная скорость внутреннего окисления сферы (1), цилиндра (2) и пластины (3)

$$c_{ok} = c_{Me}^0 \left\{ 1 + \left[ c_{Me}^0 D_{Me} / (c_o^0 D_o) \right] \left( 1 + 2 \ln \frac{r}{R} \right) \right\}; \quad (5.150)$$

$$c_{ok} = c_{Me}^0 \left\{ 1 + \left[ c_{Me}^0 D_{Me} / (c_o^0 D_o) \right] \left( 4 \frac{r}{R} - 3 \right) \right\}. \quad (5.151)$$

Если принять  $c_{Me}^0 D_{Me} / (c_o^0 D_o) = 0,01$ , концентрация оксида на расстоянии  $r = 0,1R$  будет на 4% меньше концентрации оксида на поверхности. Влияние геометрии образца на внутреннее окисление рассмотрено в работе [85], а результаты экспериментов со сплавами меди с хромом и бериллием, а также серебра с марганцем, магнием и бериллием приведены в работах [86, 87].

Уравнения (5.148) и (5.149) можно использовать и для расчета скорости внутреннего окисления тел, поверхность которых имеет отрицательный радиус кривизны, например при внутреннем окислении в случае диффузии кислорода из сферических или цилиндрических полостей, находящихся внутри тела.

В частности, при диффузии из сферических полостей (при сохранении постоянного давления кислорода в полости) для условий  $(r - R)/R \gg 1$  скорость продвижения фронта внутреннего окисления равна [85]:

$$r - R = \sqrt[3]{(3 c_o^0 D_o / c_{Me}^0) R \tau} \quad (5.152)$$

При внутреннем окислении труб одновременно с внешней и внутренней поверхностями «средняя линия» ( $r_{cp}$ ) в радиальных координатах определяется выражением

$$r_{cp} = R_2 \sqrt{(n-1)/\ln n} \quad (5.153)$$

где  $n = (R_1/R_2)^2$ , а  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы внешней и внутренней поверхностей соответственно.

Время полного внутреннего окисления трубы равно:

$$T_{полн} = \left[ 1 - \frac{n-1}{\ln n} \left( 1 - \ln \frac{n-1}{\ln n} \right) \right] \frac{c_{Me}^0 R_2^2}{4 c_o^0 D_o} \quad (5.154)$$

Для тонких труб  $[(n-1) \ll 1]$  со стенкой толщиной  $d$  и радиусом  $R$  положение средней линии определяется уравнением

$$x_{cp} = (1/2 + 1/24d/R)d, \quad (5.155)$$

а время полного насыщения:

$$T_{полн} = d^2 c_{Me}^0 / \left[ 4c_o^0 D_o \left( 1 + \frac{1}{36} \frac{d^2}{R^2} \right) \right]. \quad (5.156)$$

## 5.2. ВНУТРЕННЕЕ НАСЫЩЕНИЕ СПЛАВОВ АЗОТОМ, УГЛЕРОДОМ И ДРУГИМИ ЛЕГКОПОДВИЖНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Наиболее распространенный метод получения композиционных материалов внутренним насыщением – это внутреннее окисление. Использование этого метода в гидридно-кальциевых процессах исключено из-за высокого сродства кислорода к кальцию, присутствующему на всех стадиях процесса получения порошков. Внутреннее насыщение азотом, углеродом и другими легкоподвижными элементами возможно и перспективно благодаря их малому сродству к кальцию.

Внутреннее насыщение исследовано в основном на компактных изделиях. Применительно к порошкам сплавов эти процессы практически не изучены. Однако масштабный фактор не является определяющим, и закономерности, полученные на компактных образцах, могут быть легко трансформированы в закономерности насыщения порошков. Ниже будет последовательно рассмотрено насыщение компактных изделий, а затем и гидридно-кальциевых порошков.

### 5.2.1. ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ

Внутреннему азотированию подвергают сплавы, матрицы которых можно условно разделить на три группы: 1) благородные металлы (Ag, Au, Pt, Pd и др.); 2) металлы, образующие относительно стойкие нитриды (V, Nb, Ta, Ca, Mg, Ba и др.); 3) металлы, образующие нестойкие нитриды (Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Re и др.) [72].

Благородные металлы не образуют стойких нитридов и внутреннее азотирование их сплавов можно проводить при давлении азота  $10^5$  Па. Для внутреннего азотирования сплавов на основе металлов второй группы необходима газовая среда, как правило, с очень низким парциальным давлением азота. Металлы третьей группы хотя и образуют нитриды, но температура разложения этих нитридов при  $p_{N_2} = 10^5$  Па обычно ниже температуры внутреннего азотирования. Поэтому внутреннее азотирование сплавов на основе металлов третьей группы можно проводить при давлении азота  $10^5$  Па.

Азот растворяется в достаточных для внутреннего азотирования количествах практически во всех металлах. Диффузионная подвижность азота в металлах очень велика, так что  $P = c_N D_N$  (где  $c_N$  – растворимость азота в металле;  $D_N$  – коэффициент диффузии азота в металле матрицы) намного превышает аналогичную величину для легирующих элементов:  $c_N D_N \gg c_{Me} D_{Me}$ . В качестве последних наиболее перспективны Ti, Zr, Hf, Al, редкоземельные металлы, обладающие большим сродством к азоту. Таким образом, для металлов всех трех групп соблюдаются условия, необходимые для успешного проведения внутреннего азотирования.

Практический интерес к внутреннему азотированию сплавов определяется не возможностью проведения этого процесса, а его конкурентоспособностью по отношению к внутреннему окислению. С точки зрения создания дисперсно-упрочненных материалов эти два процесса можно сравнить по следующим параметрам: величине выделяющихся частиц, их термической стабильности и технологичности процесса в целом. Величина дисперсных частиц и их термическая стабильность зависят в первую очередь от свободной энергии образования соединений легирующих элементов с насыщающими элементами (в рассматриваемом случае – оксиды и нитриды). Чем выше свободная энергия образования соединения, тем мельче его частицы и тем они стабильнее. В обоих процессах используют практически одни и те же легирующие элементы. У всех этих элементов сродство к кислороду выше сродства к азоту, поэтому можно ожидать, что при внутреннем окислении должны выделяться более дисперсные и стабильные частицы. При внутреннем азотировании некоторых сплавов, вероятно, можно добиться выделения высокодисперсных нитридов за счет более высокой

подвижности азота в матрице по сравнению с кислородом. Однако такая возможность подлежит экспериментальной проверке. Кроме того, и в этом случае стабильность дисперсных нитридов будет меньше стабильности оксидов.

Следовательно, по первым двум сравниваемым параметрам внутреннее окисление предпочтительнее внутреннего азотирования для сплавов металлов всех трех групп. По третьему параметру – технологичности процесса – металлы первой и второй группы находятся в одинаковых условиях в обоих процессах. Сплавы на основе металлов третьей группы гораздо технологичнее подвергаются внутреннему азотированию, чем внутреннему окислению. При внутреннем окислении этих сплавов необходимо создавать строго контролируруемую атмосферу с очень низким парциальным давлением кислорода, а внутреннее азотирование можно проводить в азоте или аммиаке при давлении 1 атм.

Таким образом, внутреннее азотирование сплавов металлов третьей группы имеет определенное преимущество перед внутренним окислением. Среди металлов третьей группы наиболее перспективны для внутреннего азотирования молибден и вольфрам, так как материалы на основе жаропрочных сплавов предназначены для работы при высоких температурах в бескислородных средах. Создание материалов на основе рения не является в настоящее время актуальным, а материалы на основе остальных материалов этой группы предназначены, как правило, для эксплуатации при высоких температурах на воздухе. Так как оксиды легирующих элементов термодинамически более стойки, чем нитриды, в процессе эксплуатации на воздухе нитриды могут переходить в оксиды.

Поведение на воздухе при высоких температурах сплавов на основе железа, никеля, кобальта, хрома, особенно на первой стадии эксплуатации, во многом определяется взаимодействием легирующих элементов этих сплавов с азотом, так как азот обладает большей подвижностью в матрице, чем кислород.

Из сопоставления условий внутреннего азотирования и окисления следует, что практический интерес представляет внутреннее азотирование сплавов на основе молибдена, вольфрама, хрома, никеля, железа и кобальта. Условия внутреннего азотирования этих сплавов рассмотрены ниже.

Значения максимальной  $t_1$  и минимальной  $t_2$  температур внутреннего азотирования определены исходя из технологических особенностей проведения процессов. Некоторые параметры металлов, упрочняемых внутренним азотированием, приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1.

## Параметры внутреннеазотированных металлов

| Параметр                                                                | Упрочняемый металл |                  |                   |                   |                   |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                                                         | Mo                 | W                | Cr                | Fe                | Ni                |
| Формула низшего нитрида                                                 | Mo <sub>2</sub> N  | W <sub>2</sub> N | Cr <sub>2</sub> N | Fe <sub>4</sub> N | Ni <sub>3</sub> N |
| Свободная энергия образования нитрида, ккал/моль:                       |                    |                  |                   |                   |                   |
| при 20 °С                                                               | 11,96              | –                | 20,35             | –0,93             | –                 |
| при $t_1$                                                               | < 0                | < 0              | 1,0               | < 0               | < 0               |
| при $t_2$                                                               | < 0                | < 0              | 7,1               | < 0               | < 0               |
| Температура внутреннего азотирования, °С:                               |                    |                  |                   |                   |                   |
| максимальная $t_1$                                                      | 2000               | 2500             | 1500              | 1200              | 1200              |
| минимальная $t_2$                                                       | 1100               | 1300             | 900               | 700               | 700               |
| Параметры диффузии азота:                                               |                    |                  |                   |                   |                   |
| $D \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /с,                                    | 4,3                | 7                | 16                | 7,8*              | –                 |
| $Q$ , ккал/моль                                                         | 26,0               | 32,0             | 27,5              | 18,9*             | –                 |
| Коэффициент диффузии $K \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с:               |                    |                  |                   |                   |                   |
| при $t_1$                                                               | 140                | 210              | 63                | –                 | –                 |
| при $t_2$                                                               | 3                  | 2                | 1                 | 4*                | 0,1               |
| Растворимость азота, % мас.:                                            |                    |                  |                   |                   |                   |
| при $t_1$                                                               | 0,01               | 0,01             | 1,3               | –                 | <0,07             |
| при $t_2$                                                               | 0,001              | –                | 0,01              | 0,1*              | <0,07             |
| Равновесное давление азота над нитридом, атм (1 атм $\approx 10^5$ Па): |                    |                  |                   |                   |                   |
| при $t_1$                                                               | > 1                | > 1              | 0,1               | > 1               | > 1               |
| при $t_2$                                                               | > 1                | > 1              | $10^{-4}$         | > 1               | > 1               |

\*Для  $\alpha$ -железа.

Внутреннее азотирование сплавов хрома при высокой температуре и сплавов железа при температуре выше  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -превращения затруднено вследствие большой растворимости азота в хrome и в  $\gamma$ -железе. Внутреннее азотирование вольфрамовых сплавов при низких температурах, наоборот, осложняется малой растворимостью азота в вольфраме. По этой причине в некоторых случаях необходимо учитывать поток легирующего элемента навстречу фронту внутреннего азотирования и перераспределение концентрации легирующего элемента по сечению изделия после азотирования.

### 5.2.2. ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА

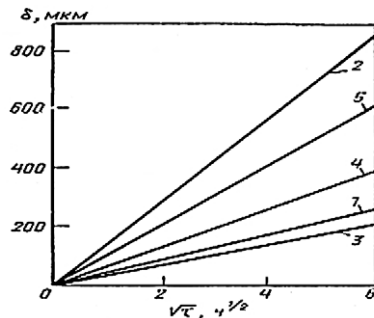
Кинетика внутреннего азотирования изучена на сплавах молибдена с Ti [88], Zr [89] и Hf [90, 91]. Во всех исследованных случаях скорость азотирования подчиняется параболическому закону. Скорость азотирования в аммиаке несколько превышает скорость азотирования в азоте. С заметной скоростью процесс начинает протекать при 1100°C. Увеличение глубины зоны внутреннего азотирования со временем для сплавов молибдена с титаном и цирконием показано на рис. 5.8.

Образцы из сплава молибдена с 1% ат. Hf толщиной 1,27 мм подвержены сквозному азотированию ( $p_{N_2} = 1$  атм) при 1260, 1310, 1360 и 1410°C за 280, 186, 130 и 72 ч соответственно [90, 91].

Составы молибденовых сплавов, подвергнутых внутреннему азотированию, их исходное состояние и режимы азотирования приведены в табл. 5.2.

Размер нитридных частиц во всех сплавах увеличивается по мере удаления от поверхности образца. После азотирования сплава молибдена с 1% ат. Hf при 1310°C частицы нитрида гафния на расстоянии 0,12 мм от поверхности представляют собой диски толщиной менее 20 Å и диаметром 0,1-0,5 Å, а на расстоянии 0,4-0,6 мм от поверхности толщина частиц составляет 2-4 нм, а диаметр – несколько тысяч ангстрем [91].

Равномерность размеров частиц по сечению образца можно улучшить, если азотирование проводить при переменном давлении азота. При азотировании образцов толщиной 0,46 мм из



**Рис. 5.8. Зависимость глубины зоны внутреннего азотирования сплавов молибдена с 1% мас. Ti (1, 2) и 1% мас. Zr (3, 4, 5) от времени при температуре, °C:**  
1 и 3 – 1300 в  $N_2$ ; 2 – 1500 в  $N_2$ ;  
4 – 1300 в  $NH_3$ ; 5 – 1500 в  $NH_3$

**Таблица 5.2.**  
**Состав и характеристика молибденовых сплавов, подвергнутых внутреннему азотированию [88–100]**

| Легированный элемент, % мас. |           | Примеси, % мас. |                                         | Исходное состояние                       | Режимы азотирования |      | Исследованные параметры |           |         |                |                                  |
|------------------------------|-----------|-----------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|---------------------|------|-------------------------|-----------|---------|----------------|----------------------------------|
|                              |           |                 |                                         |                                          | T, °C               | т, ч |                         | среда     |         |                |                                  |
| Ti                           | 1         | Zr              | –                                       | Hf                                       | –                   | Nb   | –                       | 1100–1500 | 24      | $N_2$ , $NH_3$ | Кинетика, морфология, мех. св-ва |
| –                            | –         | –               | 0,015 C                                 | Деформированное, лист $\delta = 1,27$ мм | –                   | –    | –                       | 1200–1400 | 280     | $N_2$          | То же                            |
| –                            | –         | –               | 0,015 C                                 | То же                                    | –                   | –    | –                       | 1260–1410 | 280     | $N_2$          | То же                            |
| 0,49; 0,98                   | 1,5       | –               | –                                       | >>>                                      | –                   | –    | –                       | 1500      | 36      | $NH_3$         | Мех. св-ва                       |
| 0,17                         | 0,12      | –               | 0,004 C                                 | Отожженное, лист, $\delta = 0,12$ мм     | –                   | –    | –                       | 1500      | 0,5     | $N_2$          | Кинетика, мех. св-ва             |
| –                            | –         | 0,3             | <0,004 C, <0,006 N                      | Деформированное, лист, $\delta = 0,5$ мм | –                   | –    | –                       | 1150      | 200–600 | $N_2$          | Мех. св-ва                       |
| 0,2                          | 0,2–0,3   | –               | –                                       | Рекристаллизованное, проволока, D=0,3 мм | –                   | –    | –                       | 1000–1500 | 5       | $N_2$          | >>>                              |
| 0,13                         | 0,08      | 0,10            | 0,001–0,0001 C, 0,001–0,0001 O, 0,001 N | Деформированное, лист $\delta = 0,5$ мм  | –                   | –    | –                       | 1150–1500 | 0,5–24  | $N_2$          | >>>                              |
| –                            | –         | 1               | –                                       | –                                        | –                   | –    | –                       | –         | –       | $N_2$          | Морфология                       |
| 0,52–4,58                    | –         | –               | –                                       | –                                        | –                   | –    | –                       | 1300–1500 | 10–48   | $N_2$          | Морфология, мех. св-ва           |
| –                            | 0,03–0,15 | –               | 0,02–0,04 C                             | Монокристаллическое, $\delta = 1$ мм     | –                   | –    | –                       | 1300–2000 | 1–100   | $N_2$          | >>>                              |

сплава молибдена с 1% ат. Hf при 1260°C удалось получить практически одинаковые по размерам частицы нитрида гафния при изменении давления азота в течение всего процесса (24 ч) от 50 до 760 мм рт. ст. [90].

### 5.2.3. ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА

Кинетика внутреннего азотирования сплавов вольфрама, содержащих (% мас.): (0,37–2,37) Hf; 25 Re – (0,34–1,63) Hf; 25 Re – 18 Mo – (0,30–1,58) Hf подробно изложена в работе [101]. Авторы [102] проводили азотирование в азоте ( $p_{N_2} = 10^5$  Па) при 1500–2000°C с выдержкой до 100 ч. В сплавах всех трех групп после азотирования обнаружена резко отличающаяся по структуре от основы азотированная зона с выделившимися в ней нитридными частицами. Форма нитридных частиц во всех сплавах одинакова, однако размер частиц в двойных сплавах вольфрам – гафний на два порядка меньше, чем в сплавах, содержащих рений. Изменение толщины зоны внутреннего азотирования различных сплавов показано на рис. 5.9. Добавка в вольфрам рения незначительно, а добавка молибдена резко увеличивает скорость азотирования, так как растворимость азота в молибдене, а следовательно, и в сплаве вольфрама с молибденом

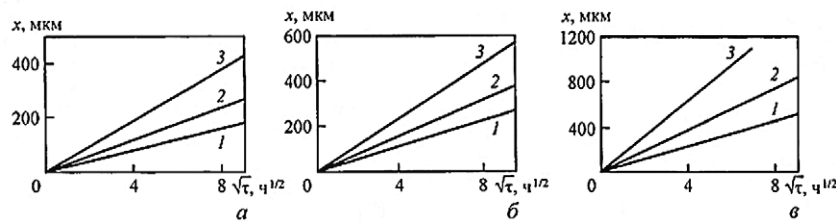


Рис. 5.9. Зависимость толщины зоны внутреннего азотирования сплавов вольфрама от продолжительности процесса при 1755°C и содержании легирующих элементов, % ат. [102]:

*a* – W + 2,8 Hf (1), 1,63 Hf (2) и 0,87 Hf (3);  
*б* – W + 25 Re – 1,68 Hf (1), 25 Re – 0,81 Hf (2) и 25 Re – 0,35 Hf (3);  
*в* – W + 25 Re – 30 Mo – 1,41 Hf (1), 25 Re – 30 Mo – 0,86 Hf (2),  
 25 Re – 30 Mo – 0,27 Hf (3)

больше, чем в вольфраме. Кроме того, добавка молибдена, очевидно, увеличивает диффузионную подвижность азота в сплаве.

Скорость передвижения фронта внутреннего азотирования во всех исследованных сплавах подчиняется параболическому закону. Константы парабол для различных условий азотирования приведены в табл. 5.3. Значения этих констант позволяют рассчитать коэффициент  $P = c_N D_N$ . Как и следовало ожидать, коэффициент  $P$  практически не зависит от содержания в сплаве нитридообразующего элемента.

Таблица 5.3.

Константы ( $k_s = \delta^2/\tau$ ) внутреннего азотирования сплавов вольфрама [102]

| Hf, % мас.                     | $k_s \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /с, при температуре, °C |      |      |      |      |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
|                                | 1500                                                       | 1645 | 1755 | 1870 | 1990 |
| Сплав W – Hf                   |                                                            |      |      |      |      |
| 0,37                           | –                                                          | 5,07 | 7,50 | 12,6 | 17,9 |
| 0,84                           | –                                                          | 3,12 | 4,74 | 7,68 | 12,3 |
| 1,78                           | –                                                          | 2,04 | 3,22 | 5,44 | 8,72 |
| 2,73                           | –                                                          | 1,70 | 2,78 | 4,78 | 7,06 |
| Сплав W – 25% Re – Hf          |                                                            |      |      |      |      |
| 0,34                           | –                                                          | 5,82 | 10,1 | 15,2 | 26,5 |
| 0,78                           | –                                                          | 3,84 | 6,47 | 10,1 | 17,5 |
| 1,63                           | –                                                          | 2,67 | 4,49 | 7,0  | 11,4 |
| Сплав W – 25% Re – 30% Mo – Hf |                                                            |      |      |      |      |
| 0,30                           | 7,84                                                       | 14,7 | 27,0 | 41,1 | –    |
| 0,76                           | 4,67                                                       | 9,53 | 16,1 | 25,8 | 44,9 |
| 1,58                           | 2,92                                                       | 6,51 | 10,2 | 16,7 | 27,3 |

### 5.2.4. ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Состав и характеристика сплавов на основе железа, подвергнутых внутреннему азотированию, представлены в табл. 5.4.

Внутреннее азотирование сплавов железа с 0,44–0,9% мас. Al и 0,17–0,4% мас. Ве исследовано в работе [109]. Установлено, что при азотировании в смеси аммиака с водородом можно получать тонкодисперсные выделения нитридов и значительно увеличить микротвердость сплавов. При температуре до 800°C лимитирующей стадией внутреннего азотирования является взаимодействие

газа с поверхностью сплава, а при 950–1150°C – диффузия азота в твердой фазе.

Несколько работ [103, 109–114] посвящено исследованию внутреннего азотирования сплавов Fe–Al, которые оказались хорошей моделью для изучения механизма азотирования сплавов на основе железа. Сплавы Fe + 2% ат. Al в деформированном и рекристаллизованном состоянии азотировали в смесях NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub> при парциальном давлении азота, недостаточном для образования нитридов Fe. Эксперименты проводили при температурах 500–600°C с выдержкой до 1000 ч.

Механизм и кинетика азотирования деформированных и рекристаллизованных сплавов различны. В деформированных материалах установлена гомогенная кинетика (I порядка), напротив, в рекристаллизованных образцах – ярко выраженная гетерогенная кинетика. В холоднотемпературных образцах выделившиеся частицы нитрида алюминия когерентны с матрицей очень длительный период. В противоположность этому, в рекристаллизованных образцах когерентность возникает уже после непродолжительного времени азотирования. Во всех случаях образцы пересыщены азотом. Решающую роль в процессе азотирования играет плотность дислокаций. Диффузионная подвижность и растворимость азота вдоль дислокаций, по границам зерен и субзерен повышена, кроме того, на границах отмечено образование зародышей нитридов и создаются условия для их когерентной устойчивости.

Кинетика, механизм и структура азотированных сплавов Fe–Ti исследованы в работах [115–119]. Азотировали сплавы железа с содержанием 0,02–2,1% ат. Ti в смеси NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub> с различным парциальным давлением азота при температурах 500–650°C. Во всех исследованиях [115–119] установлено, что выделению частиц TiN предшествует образование кластеров (зон Гинье-Престона), структура, состав, размеры и стабильность которых зависят от состава сплава и условий азотирования. В целом найдено, что тенденция к образованию кластеров увеличивается с увеличением пересыщения, т. е. с повышением концентрации азота и титана. Длина волны λ (период модуляции), измеренная с применением рентгеновского анализа при постоянной активности азота ( $a_N \sim 0,04$ ), увеличивается с повышением температуры азотирования. Соотношение

Таблица 5.4. Характеристика внутреннеазотированных сплавов на основе железа [103–108]

| Легированный элемент, % мас.                                        | Исходное состояние                                             | Режимы азотирования |          |                                                | Исследованные параметры          |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|----------|------------------------------------------------|----------------------------------|
|                                                                     |                                                                | t, °C               | τ, ч     | среда                                          |                                  |
| (0,44–0,9) Al; (0,17–0,4) Be                                        | –                                                              | 800–1150            | –        | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Морфология                       |
| 18 Cr; 12 Ni; 2,03 Ti;<br>(12–32) Ni; (18–25) Cr;<br>(0,78–2,00) Ti | –                                                              | 1040                | 0,03–0,5 | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Морфол., кинетика, мех. св-ва    |
| 3,29 Mo, 0,46 V; 1,07 V; 2,24 Cr                                    | –                                                              | 900–1200            | –        | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Морфология                       |
| 2 Al                                                                | Рекристаллизованное, проволока, d = 0,3 мм                     | 580                 | До 77    | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | >>                               |
| 1 Cr; 1 Ti; 1 V; 1 Al; 1 Mn; 1 Mo;<br>1 Si; (1 Cr+0,4 C)            | Деформированное, лист, δ = 0,025 мм                            | 400–500             | 1000     | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Морфология, кинетика             |
| 2 Ti                                                                | Деформированное, рекристаллизованное, лист, δ = 0,15 мм        | 550                 | До 5     | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> (ионный азот) | Морфология, мех. св-ва           |
| (0,018–2,1) Ti*                                                     | Деформированное, лист, δ = 0,07 мм                             | 400–575             | –        | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Морфология                       |
| (2,2–3,0) Mo;<br>(1,1–3,3) V*                                       | Рекристаллизованное, лист, δ = 0,51 мм                         | 400–600             | –        | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | >>                               |
| (1,88–3,61) Cr                                                      | Рекристаллизованное, лист, δ = 0,42 мм; проволока, d = 0,42 мм | 500–600             | 300      | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Кинетика, физич. св-ва           |
| (0,2–2,0) Ti*                                                       | Лист, δ = 0,16–0,5 мм                                          | –                   | –        | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Кинетика, мех.                   |
| 2,05 Al*                                                            | Рекристаллизованное                                            | 400–750             | –        | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Морфология                       |
| 2,05 Al*                                                            | Деформированное, рекристаллизованное, лист, δ = 0,4 мм         | 560                 | –        | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Морфология, мех. св-ва           |
| 18 Cr                                                               | Деформированное, рекристаллизованное, лист, δ = 0,15 мм        | До 580              | –        | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Морфология                       |
| Стали 38Х2МЮА,<br>16Х2НЗМ-ФБАЮ-Ш и др.                              | Лист, δ = 0,5 мм                                               | 500                 | 10       | Электролит                                     | Кинетика, мех. св-ва             |
| 2 V; 4 V                                                            | Отпущенное                                                     | 500–600             | до 30    | –                                              | Морфология, мех. св-ва           |
| 1 Cr; 3 Cr                                                          | Рекристаллизованное, лист, δ = 0,2 мм                          | 580                 | до 20    | H <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>               | Кинетика, морфология             |
|                                                                     | –                                                              | –                   | –        | –                                              | Кинетика, морфология, мех. св-ва |

\* % ат.

атомов N:Ti в кластерах изменяется от 1:1 при очень низком потенциале азота до максимального значения 3:1 при низкой температуре (400°C) и очень высоком потенциале азота.

В сплавах, содержащих более 0,5% ат. Ti, кластеры представляют собой диски, расположенные параллельно трем кубическим плоскостям ферритной матрицы. Они состоят из монослоя титана и азота, где атом азота связан с четырьмя атомами титана в слое и атомами железа выше и ниже слоя. Условно состав кластера может быть обозначен как FeTiN. Если принять, что кластер включает в себя центральную плоскость Ti-N атомов и два слоя атомов железа, то толщина такого кластера составит 0,388 нм. Это значение соответствует экспериментально определенной толщине кластера 0,4 нм для внутреннеазотированного сплава железа с 2% ат. Ti [115].

Кластеры выстроены и ориентированы в матрице таким образом, что возникает минимум упругой энергии. Это является причиной их высокой термодинамической устойчивости. Структура кластеров стабильна вплоть до азотирования или отжига в водороде после азотирования даже при температурах 575°C. Огрубление структуры становится заметным только при 44-часовой выдержке при температуре 825°C. Укрупнение кластеров приводит к образованию частиц гранецентрированного кубического TiN, расположенных в матрице согласно принципу структурного соответствия.

Эффект внутреннего азотирования проявляется не только на сплавах железа, легированных элементами с очень большим сродством к азоту, но и на сплавах, легированных элементами, образующими не очень стойкие нитриды, в частности молибденом и ванадием [120–127].

### 5.2.5. ВНУТРЕННЕЕ АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Состав и состояние сплавов на основе никеля, подвергнутых внутреннему азотированию, представлены в табл. 5.5.

Внутреннее азотирование бинарных и многокомпонентных никелевых сплавов при умеренной концентрации нитридообразующих легирующих элементов и разумных условиях азотирования

Таблица 5.5.  
Характеристика внутреннеазотированных сплавов на основе никеля [108]

| Легирующий элемент, % мас.                                    | Исходное состояние                       | Режимы азотирования |       |                                                       | Исслед. параметры                |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------|-------|-------------------------------------------------------|----------------------------------|
|                                                               |                                          | t, °C               | τ, ч  | среда                                                 |                                  |
| 1,9 Ti; 2,14 Ti; Cr                                           | Деформированное, лента, δ=1,5 мм         | 1000–1200           | 5–25  | NH <sub>3</sub> ; N <sub>2</sub>                      | Кинетика, морфология, мех. св-ва |
| 15Co–25Cr–10W–1,7 Ti;<br>15Co–25Cr–10 W–Ti;<br>33Cr–10W–1,8Ti | –                                        | 1000–1200           | 5–40  | NH <sub>3</sub> ; N <sub>2</sub>                      | Кинетика, морфология             |
| Cr                                                            | –                                        | 700–900             | –     | NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>                       | Кинетика, морфология             |
| (5,0–32,0) Cr*                                                | Рекристаллизованное, лист, δ=1,5 мм      | 1125                | До 16 | N <sub>2</sub>                                        | >>                               |
| (0,1–5)Ti                                                     | Рекристаллизованное, лист, δ=2 мм        | 800–1020            | 48–96 | N <sub>2</sub> ; N <sub>2</sub> +Ar                   | Кинетика                         |
| 19Cr–10Co–0,5Ti;<br>22Cr–13Co–2,1Ti;<br>25Cr–15Co–3,0Ti       | Рекристаллизованное                      | –                   | –     | H <sub>2</sub>                                        | Морфология, мех. св-ва           |
| 9,1Mo–11,9W–5,5Al–4,5Ti                                       | Быстрокристаллизованное, лента, δ=50 мкм | 1000–1100           | 15    | N <sub>2</sub>                                        | Морфология                       |
| 25Cr–10W–15Co–(1,7–2,1)Ti                                     | –                                        | 900–1200            | До 35 | N <sub>2</sub> ; NH <sub>3</sub> ; N <sub>2</sub> +Ar | Кинетика, морфология, мех. св-ва |
| (20–35)Cr–10W–5Mo–(0,3–3,5) (Ti,Zr,Hf,Nb,Al)                  | –                                        | 1000–1200           | До 40 | N <sub>2</sub> ; NH <sub>3</sub> ; N <sub>2</sub> +Ar | То же                            |

(температура и продолжительность) может проходить в атмосфере аммиака, азота, в смеси этих газов с инертными без образования внешних нитридных пленок. Это делает процесс внутреннего азотирования никелевых сплавов простым и удобным.

В работе [128] исследовано внутреннее азотирование сплавов никеля с 0,1–5,0% мас. Ti. Азотирование рекристаллизованных образцов толщиной 2 мм проводили при температурах 800, 900 и 1020°C в азоте или смеси азота с аргоном выдержкой 48 и 96 ч. Установлено, что в зависимости от концентрации титана, температуры и времени азотирования возникают три варианта структуры: только зона внутреннего азотирования; зона внутреннего азотирования плюс внешняя нитридная пленка; только внешняя нитридная пленка. Первый вариант наблюдается после азотирования при 1020°C в течение 96 ч сплава с 0,1% мас. Ti. С повышением концен-

трации титана количество нитридных частиц в приповерхностном слое увеличивалось, и при 22% мас. Ti возникала и внешняя пленка, и зона внутреннего азотирования. Предполагается, что и в этих условиях в начальный период азотирования внешняя пленка отсутствовала. При концентрации 4,5% мас. Ti на образцах обнаружена только внешняя нитридная пленка. При 800°C размер частиц в зоне внутреннего азотирования намного меньше, чем при 1200°C.

Влияние азота на механизм и кинетику азотирования Ni-Cr-сплавов исследовали в работе [129]. Сплавы содержали от 5,0 до 32% ат. Cr. Образцы толщиной 1,5 мм после прокатки и рекристаллизации имели размер зерна 100–150 мкм. Азотирование проводили при  $10^5$ – $6 \cdot 10^8$  Па. После азотирования в зависимости от содержания хрома, давления азота и продолжительности выдержки возникали самые разнообразные варианты структуры: с внешней поверхностной пленкой CrN и без нее; с частицами CrN или Cr<sub>2</sub>N (или с обеими) в зоне внутреннего азотирования; с поверхностной зоной, обедненной хромом и т. д. Во всех случаях кинетика азотирования подчинялась параболическому закону.

Внутреннее азотирование многокомпонентных (три и более компонентов) никелевых сплавов исследовано в работах [128–134].

В сплавах Ni-Cr-Ti, содержащих 1,9 и 2,14% мас. Ti, после азотирования в аммиаке и азоте при температурах 1000–1200°C в течение 5–25 ч диффузионные слои состояли из зоны внутреннего азотирования без поверхностной нитридной пленки. В зоне внутреннего азотирования находились частицы кубического нитрида CrN, гексагонального нитрида Cr<sub>2</sub>N и ГЦК нитрида TiN. Нитриды хрома расположены вблизи поверхности, нитриды титана – в более глубоких слоях [130]. Скорость азотирования в аммиаке была выше, чем в азоте.

### 5.2.6. ВНУТРЕННЕЕ НАСЫЩЕНИЕ СПЛАВОВ УГЛЕРОДОМ И ДРУГИМИ ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Внутреннее насыщение сплавов можно проводить любыми элементами, не образующими с матрицей стойких соединений, имеющими не очень высокую растворимость в матрице и обладающими большей диффузионной подвижностью в матрице, чем легирующие элементы.

Кроме кислорода и азота такими элементами могут быть углерод, водород, сера, кремний, бор и др. Внутреннее насыщение этими элементами может происходить в процессе эксплуатации сплавов, или его проводят специально для получения дисперсноупрочненных сплавов.

Внутреннему насыщению углеродом можно подвергать сплавы на основе металлов, обладающих малым сродством к углероду. Среди таких металлов можно отметить в первую очередь благородные металлы (в частности, серебро), медь, рений, железо, никель и кобальт. Наиболее перспективными легирующими элементами для внутренней карбидизации являются титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром.

Насыщение углеродом можно проводить в засыпке из сажи или графитовой крупки в вакууме, водороде или инертном газе. Для насыщения можно использовать газовую среду, содержащую углеводороды. Исследовано, например, науглероживание сталей в газовой среде, содержащей метан. В результате насыщения в стали были обнаружены дисперсные выделения карбидов хрома и титана [82].

Исследован процесс внутреннего науглероживания монокристаллических образцов сплава Mo – 1,7% Nb – 0,03% Zr – 0,03% C и поликристаллического сплава ЦМ6 (Mo – 0,2% Zr – 0,02% C – 0,003% В) [100]. Образцы толщиной 1 мм нагревали в течение 1,5–5 ч при температуре 1400–2000°C в смеси порошков Mo и Mo<sub>2</sub>C. В матричном твердом растворе монокристаллических образцов массовая доля ниобия после науглероживания снижалась с 1,7 до 1,22%. В монокристаллических образцах выделялись частицы Mo<sub>2</sub>C и NbC, а сплаве ЦМ6 – частицы ZrC и ZrO<sub>2</sub>.

Малое количество образующихся при насыщении частиц карбидов ниобия и циркония (объемная доля 0,18%), их большие размеры (иглы длиной до 3 мкм) и большие межчастичные расстояния (до 7 мкм) обусловили малый эффект упрочнения.

Внутреннее насыщение водородом можно использовать для дисперсного упрочнения сплавов, матрицы которых не образуют стойких гидридов. Легирующими элементами могут служить титан, цирконий, гафний, литий, кальций, барий, церий и другие редкоземельные элементы.

В работе [135] исследовано внутреннее гидрирование сплавов магния с церием, торием, цирконием и литием. Гидрирование проводили в водороде при давлении  $1,3 \cdot 10^3$  –  $1 \cdot 10^5$  Па и температуре



450–550°C. При гидрировании сплавов магния с торием и цирконием по всей толщине образца выпадали равномерно распределенные мелкие частицы гидридов тория и циркония.

Внутреннее насыщение серой сплавов железа исследовали в работах [136–141]. Насыщение серой сплавов железа с содержанием титана до 0,54% мас. проводили в газовой смеси  $H_2S$  и  $H_2$ .

Эта смесь удобна тем, что, изменяя ее состав, можно в широких пределах регулировать парциальное давление серы. При этом можно создать такие условия, когда будут образовываться сульфиды легирующего элемента, а сульфиды матричного металла будут нестойки.

В работе [142] при насыщении серой сплава железа с 0,38% мас. Ti при 1300°C и  $p_{H_2S}/p_{H_2} = 3 \cdot 10^{-3}$  получена константа параболической скорости перемещения фронта внутреннего насыщения  $k = 9,2 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с.

Сульфирование сплавов железа с 6, 9, 18 и 28% ат. Al при температуре 900°C исследовано в работе [138]. Сульфирование проводили при парциальном давлении серы  $P_{S_2} = 1,45 \cdot 10^{-3}$  Па, создаваемом разложением FeS. При сульфировании сплава Fe-6Al происходит только внутреннее сульфирование, у сплавов Fe-9Al и Fe-18Al наряду с внутренним сульфированием образуется внешняя пленка  $FeAl_2S_4$ . В зоне внутреннего сульфирования выделяются частицы  $FeAl_2S_4$  у сплава Fe-6Al, частицы  $FeAl_2S_4$ – $Al_2S_3$  в сплавах Fe-9Al и Fe-18Al. В сплавах Fe-28Al образуется только внешняя пленка  $Al_2S_3$ . Зона внутреннего сульфирования растет с параболической скоростью.

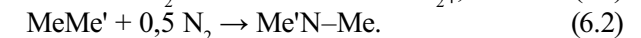
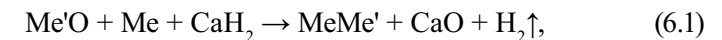
Внутреннее насыщение сплавов бором, кремнием и другими элементами с высокой диффузионной подвижностью до настоящего времени практически не исследовано, хотя еще в работе [143] было указано на перспективность этих методов, особенно для медных сплавов. Это предположение недавно подтверждено исследованием внутреннего борирования сплавов меди с 3% Fe; 5% Ni; 3% Fe + 5% Ni; 1% Fe + 5% Ni [144], в котором отмечено существенное увеличение твердости, особенно у сплавов меди с железом.

Подробный обзор работ, посвященных теории и практике внутреннего насыщения сплавов, структуре, свойствам и применению внутренненасыщенных материалов, содержится в монографиях [72, 108].

## ГЛАВА 6. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Me–Me'N С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО МЕТОДА

### 6.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛОНИТРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В данном разделе рассматриваются теоретические и практические аспекты способа получения композиционных металлнитридных порошков состава Me'N–Me, где Me'N – тугоплавкие нитриды переходных металлов IV, V групп и хрома, а Me – один или несколько металлов группы железа (Fe, Ni, Co). Способ основан на азотировании порошков сплавов, полученных в ходе гидридно-кальциевого восстановления. Процессы образования композиционных частиц порошка сплава заданного состава формально можно описать двумя последовательными реакциями, которые проводят при 1000–1200 °C:



В ходе реакции (6.1) происходит восстановление оксидов металлов гидридом кальция и диффузионное взаимодействие компонентов сплава через жидкую фазу с образованием гомогенных частиц

заданного состава. Затем в контейнер подается азот и по реакции (6.2) проводится процесс внутреннего азотирования порошковых частичек с образованием и выделением в матрице тугоплавких нитридов.

Для определения принципиальной возможности осуществления данного способа получения металлонитридных порошковых сплавов с композиционной структурой рассмотрим изменение свободной энергии образования  $\Delta G_T$  нитридов переходных и металлов группы Fe в интервале 1000–1500 К (рис. 6.1). Из рисунка видно, что изменение  $\Delta G_T$  нитридов переходных металлов IV, V групп и хрома имеет большую отрицательную величину, а металлы группы железа не образуют нитридов при этих температурах, так как изменение свободной энергии образования у них величина положительная. Поэтому металлы группы железа можно использовать в качестве связки или матрицы, в которой будут образовываться и выделяться нитриды, при легировании ее переходным металлом с последующим азотированием. Растворимость азота в Fe, Ni, Co незначительна, но достаточна для внутреннего азотирования [108]. Выбирая составы сплавов, в результате сравнительного анализа энергий Гиббса  $\Delta G_T$  образования нитридов легирующих элементов и основы матрицы, можно создавать широкую гамму композиций с различными составами и содержанием тугоплавких нитридов и компонентов матрицы. При этом матрица может представлять собой чистые металлы, твердые растворы или интерметаллиды, находящиеся в равновесии с нитридами переходных металлов. Более подробные сведения о термодинамике и фазовых равновесиях в системах Me-N содержатся в работах [8, 23, 32, 108].

Для установления закономерностей структурообразования металлонитридных композиций рассмотрим процесс получения порошка Ni-TiN азотированием интерметаллида NiTi. Выбор никелида титана в качестве модели для азотирования вызвано как практической востребованностью композиции состава Ni-TiN в ряде отраслей техники, так и термодинамической возможностью получения этой композиции. Данные по изменению  $\Delta G_T$  от температуры при образовании интерметаллидов в системе Ni-Ti подтверждают, что при азотировании интерметаллида NiTi возможно образование и выделение нитрида титана в никелевой матрице, т.к.

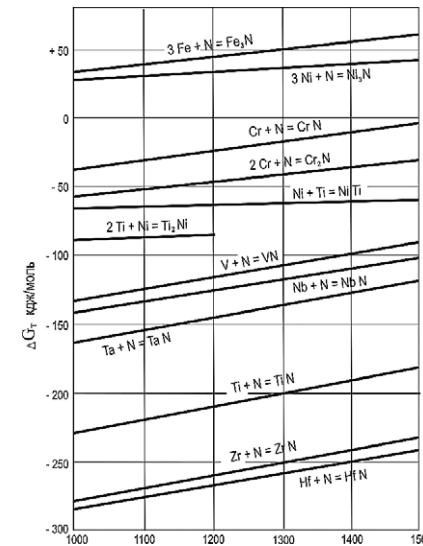
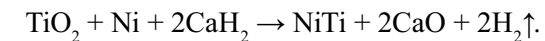


Рис. 6.1. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G_T$  образования нитридов и интерметаллидов системы Ni-Ti от температуры

в интервале 1000–1500 К для TiN изменение  $\Delta G_T$  имеет большее значение, чем для NiTi.

Условия образования интерметаллида NiTi рассмотрены в разделе 3. Механизм и кинетику азотирования никелида титана изучали по следующей методике [145]. Шихту, состоящую из порошков Ni – 0,55 кг, TiO<sub>2</sub> – 0,75 кг, CaH<sub>2</sub> – 0,95 кг, перемешивали и загружали в металлический контейнер Ø 76 мм, который устанавливали в шахтную электрическую печь. Нагревали шихту до температуры 1200°C и выдерживали при этой температуре 2 ч. В контейнере в это время происходило образование порошка никелида титана по реакции



Предварительно было установлено, что в этих условиях образуется порошок сплава, содержащий (% мас.): Ni – основа, Ti – 44,7; а фазовый состав соответствует интерметаллиду NiTi (мартенситная фаза B19 и фаза со структурой B2); частицы порошка сплава имели размеры от 10 до 160 мкм, а средний размер составлял ~ 60 мкм. Затем в контейнер подавали азот (содержание кислорода < 0,003% мас.) и проводили азотирование при избыточном

давлении азота  $P = 0,01\text{--}0,04$  МПа с последующим охлаждением в среде азота. Температура азотирования составляла  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ , времена выдержки находились в диапазоне от 0,25 до 8 ч. Для азотирования с  $t < 1200^\circ\text{C}$  охлаждали контейнер вместе с печью перед подачей азота до необходимой температуры. Продукты реакции обрабатывали водой и соляной кислотой для удаления CaO. После сушки полученные порошки подвергали анализу. Массовое содержание азота определяли на газоанализаторе TN-114 «Лесо», рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении. Результаты анализа представлены на рис 6.2–6.4.

Результаты анализа показывают, что азотирование порошка никелида титана имеет следующие изменения фазового состава: образование нитрида титана TiN при  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению концентрации титана в исходной фазе NiTi, которая последовательно превращается в  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и твердый раствор титана в никеле Ni(Ti). С увеличением температуры эти процессы ускоряются и система стремится к равновесному состоянию, в котором в каждой частице порошка должны присутствовать только TiN и Ni(Ti).

Для регулирования и оптимизации параметров процесса азотирования необходимо решение следующих вопросов:

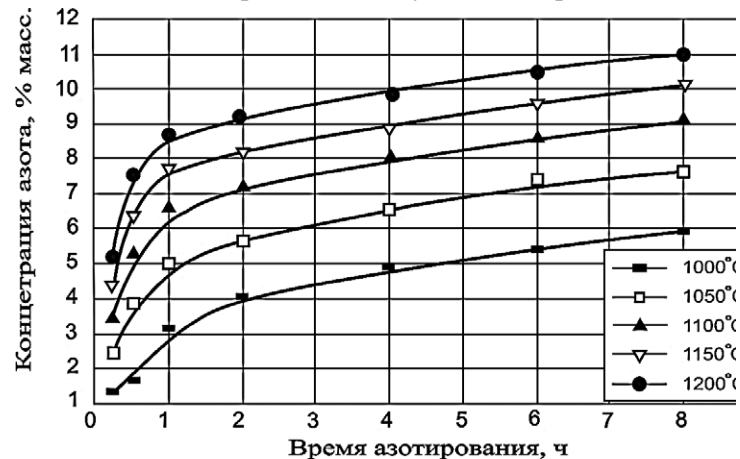


Рис. 6.2. Зависимость концентрации азота в образцах от времени азотирования порошка NiTi для различных температур

- определение режима азотирования (внешний или внутренний);
- определение равновесного состава твердого раствора титана в никеле;
- создание модели процесса, позволяющей оценить время азотирования частиц интерметаллида определенного размера для получения композиционной структуры

1. Азотирование никелида титана имеет много общего с хорошо изученным процессом внутреннего насыщения (окислением, азотированием, сульфированием и т. д.) твердых растворов и двухфазных сплавов, подробно рассмотренных в разделе 5.

При азотировании никелида титана в формирующемся слое никеля нитрид титана может выделяться либо в виде дисперсных частиц (внутренний режим азотирования), либо создавать на поверхности сплошную нитридную пленку (внешний режим азотирования). Характер азотирования определяется в основном содержанием титана в никеле. Внутреннее азотирование сменяется внешним при выполнении условия

$$C_{Ti}^0 > (\pi g C_N^0 D_N V_{Ni} / 2 v D_{Ti} V_{TiN})^{1/2}, \quad (6.3)$$

где  $C_{Ti}^0$  – концентрация титана в твердом растворе;  $g = V_{MeO} / V_{Me}$  (обычно равно 0,2);  $C_N^0$  – растворимость азота в никеле;  $D_N$  – коэффициент диффузии азота в никеле;  $V_N$  и  $V_{TiN}$  – мольные объемы никеля и нитрида титана;  $D_{Ti}$  – коэффициент диффузии титана в никеле;  $v$  – отношение N к Ti в TiN ( $v = 1$ ).

Использованные для расчета по выражению (6.3) значения констант при температуре азотирования  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  и полученные значения  $C_{Ti}^0$  приведены в табл. 6.1.

Величины  $C_N^0 D_N$ , приведенные в табл. 6.1, получены экстраполяцией экспериментальных данных работы [128], а значения  $D_{Ti}$  – расчетом по уравнению  $D_{Ti} = 0,86 \exp(257000/RT)$  [146]. Расчетные значения критической концентрации титана в никеле  $C_{Ti}^0$ , соответствующей переходу от внутреннего к внешнему азотированию, изменяются для температур  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  в диапазоне от 0,86 до 1,77%. Примерно такие же значения (0,71–1,32%) получены при использовании для расчета температурных зависимостей  $C_N(T)$  и  $D_N(T)$ , предложенных в работе [128].

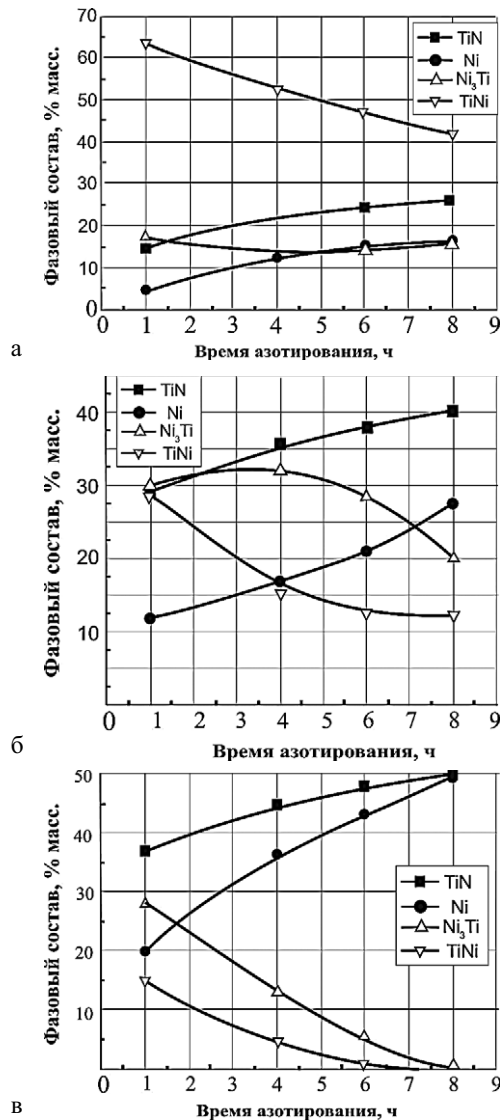


Рис. 6.3. Зависимость фазового состава порошков Ni-Ti от времени азотирования при различных температурах:

- а – азотирование при 1000°C
- б – азотирование при 1100°C
- в – азотирование при 1200°C

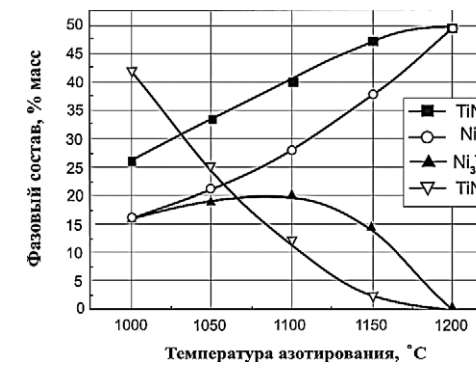


Рис. 6.4. Температурная зависимость фазового состава порошков NiTi, азотированных в течение 8 ч

Таблица 6.1.

Значения концентрации титана в твердом растворе в Ni, соответствующие смене внутреннего азотирования на внешнее

| Температура, °C | $C_N^0 D_N$ , см <sup>2</sup> /с | $D_{Ti}$ , см <sup>2</sup> /с | $C_{Ti}^0$ , % ат. |
|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| 1000            | $1,00 \cdot 10^{-10}$            | $2,5 \cdot 10^{-11}$          | 0,86               |
| 1050            | $6,00 \cdot 10^{-10}$            | $6,1 \cdot 10^{-11}$          | 1,33               |
| 1100            | $1,00 \cdot 10^{-9}$             | $1,4 \cdot 10^{-10}$          | 1,12               |
| 1150            | $6,50 \cdot 10^{-9}$             | $3,2 \cdot 10^{-10}$          | 1,77               |
| 1200            | $1,00 \cdot 10^{-8}$             | $6,6 \cdot 10^{-10}$          | 1,65               |

Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, в работе [128] при исследовании азотирования твердых растворов титана в никеле установлено, что переход от внутреннего к внешнему режиму происходит при температуре 800°C у сплавов с 0,5–1,0% мас. Ti, и при температуре 1020°C у сплавов с 1,0–2,0% мас. Ti. При азотировании нихрома с 1,9 и 2,14% мас. Ti при температурах 1000–1200°C обнаружен только режим внутреннего насыщения [147].

2. В рассматриваемом случае на промежуточных стадиях процесса, когда никелевый слой будет находиться в контакте с еще не полностью разложившимся никелидом титана, концентрация титана в нем будет равновесной с Ni<sub>3</sub>Ti, т.е. ~ 12% мас. [35]. Таким образом, азотирование никелида титана будет проходить во внеш-

нем режиме с образованием твердого раствора титана в никеле и пленки нитрида титана.

На заключительной стадии азотирования в равновесии с азотом будут находиться нитрид титана и твердый раствор титана в никеле. Представляет интерес определение равновесной концентрации титана в этом растворе.

Для реакции



$$k_p = [\text{Ti}]_{\text{Ni}} [\text{N}]_{\text{Ni}} \quad (6.5)$$

$$\Delta G = RT \ln\{[\text{Ti}]_{\text{Ni}} [\text{N}]_{\text{Ni}}\} \quad (6.6)$$

в работе [128] предложена следующая зависимость  $\Delta G$  (Т):

$$\Delta G = -187710 + 30,98 T - 7,65534 \ln T - 0,00484T^2 \text{ (Дж/моль)}. \quad (6.7)$$

Если процесс проводить при давлении азота  $P = 10^5$  Па, то его растворимость в никеле при температурах 900-1200°C составит  $\sim 8 \times 10^{-40}$  ат. [148]. С учетом этой величины расчет по уравнениям (6.6) и (6.7) приводит к значениям равновесной концентрации титана в никеле, представленным в табл. 6.2. Полученные значения равновесной концентрации титана столь малы, что можно считать, что азотирование полностью «вычищает» никель от атомов титана. Для композиционного порошка Ni-TiN, полученного при 1200°C и выдержке 8 ч, по данным микрорентгеноспектрального анализа никелевой матрицы концентрация титана в ней составляет  $\sim 0,1 \times 10^{-2} - 0,1 \times 10^{-3}$ % ат. Это означает, что данный режим азотирования позволяет получать композиционный материал, по составу приближающемуся к равновесному, при котором обеспечивается необходимое сочетание высокой твердости нитрида титана и высокой пластичности чистого никеля.

Таблица 6.2.

Концентрация титана в растворе с Ni,  
равновесным с нитридом титана

| T, °C | -ΔG, Дж/моль | $[\text{Ti}]_{\text{Ni}} [\text{N}]_{\text{Ni}}$ | $[\text{Ti}]_{\text{Ni}}$ , % ат. |
|-------|--------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 900   | 221489       | $1,37 \cdot 10^{-10}$                            | $0,17 \cdot 10^{-6}$              |
| 1000  | 225784       | $5,44 \cdot 10^{-10}$                            | $0,68 \cdot 10^{-6}$              |
| 1100  | 230238       | $1,74 \cdot 10^{-9}$                             | $0,22 \cdot 10^{-5}$              |
| 1200  | 234838       | $4,70 \cdot 10^{-9}$                             | $0,59 \cdot 10^{-5}$              |

3. Схема распределения элементов на промежуточной стадии азотирования пластины NiTi толщиной  $2L$ , приведена на рис. 6.5. Как будет показано далее, справедливость этой схемы подтверждена анализом экспериментальных данных.

Схема охватывает период времени от начала процесса азотирования до конца существования никелидов титана  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и NiTi. С течением времени границы фаз  $\delta/k$ ,  $k/\varepsilon$ ,  $\varepsilon/\theta$  передвигаются по оси  $x$  до  $\varepsilon = \theta = L$ . После этого оставшаяся граница  $\delta/k$  лишь незначительно сдвигается по оси  $x$  до полного установления равновесия с образованием слоя стехиометрического TiN и практически чистого никеля. Основой процесса является стадия, соответствующая схеме на рис. 6.5. В зависимости от требований к конечному продукту процесс можно либо прекращать на этой стадии, либо доводить систему до полностью равновесного состояния.

Лимитирующей стадией процесса является рост нитридной пленки. На границе  $x = \delta$  в течение всего времени потоки атомов азота через нитридную пленку и атомов титана через слой его раствора в никеле, с учётом нестехиометричности образующегося нитрида титана состава  $\text{TiN}_{0,5}$ , равны:

$$\alpha J_N \Big|_{x=\delta} = J_{\text{Ti}} \Big|_{x=\delta} ; \quad \alpha D_{N \rightarrow \text{TiN}} \frac{dC_N}{dx} \Big|_{x=\delta} = D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Ni}} \frac{dC_{\text{Ti}}}{dx} \Big|_{x=\delta} \quad (6.8)$$

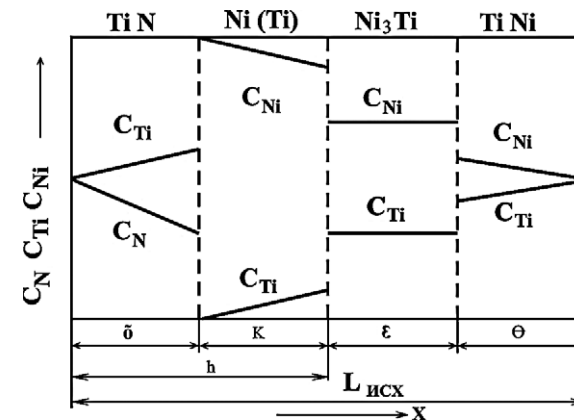


Рис. 6.5. Схема распределения элементов при азотировании пластины NiTi

где  $D_{N \rightarrow Ti}$  и  $D_{Ti \rightarrow Ni}$  – коэффициенты диффузии азота в TiN и титана в никеле соответственно,  $\alpha = 0,5$  при  $TiN_{0,5}$ .

Считая линейными распределения концентрации азота в пленке нитрида титана и концентрации титана в его растворе с никелем, можно записать

$$\alpha D_{N \rightarrow TiN} \frac{\Delta C_N}{\delta} \Big|_{x=\delta} = D_{Ti \rightarrow Ni} \frac{\Delta C_{Ti}}{k} \Big|_{x=\delta} \quad (6.9)$$

$$\Delta C_N = C_N^{(1)} - C_N^{(2)}; \Delta C_{Ti} = C_{Ti}^{(1)}$$

где  $C_N^{(1)}$ ,  $C_N^{(2)}$ ,  $C_{Ti}^{(1)}$  – границы областей гомогенности нитрида титана и твердого раствора титана в никеле, равновесного с  $Ni_3Ti$  при температуре азотирования, соответственно.

Скорость роста большинства диффузионных слоев подчиняется параболическому закону, поэтому можно считать

$$\delta^2 = k'_\delta \tau \quad \text{или} \quad \delta = k_\delta \sqrt{\tau}, \quad (6.10)$$

где  $k_\delta$  ( $k'_\delta$ ) – константа скорости роста нитридного слоя.

Учитывая (6.9) и (6.10) имеем

$$\alpha D_{N \rightarrow TiN} \frac{\Delta C_N}{k_\delta \sqrt{\tau}} \Big|_{x=\delta} = D_{Ti \rightarrow Ni} \frac{\Delta C_{Ti}}{h - k_\delta \sqrt{\tau}} \Big|_{x=\delta} \quad (6.11)$$

$$k = A k_\delta \sqrt{\tau}; \quad A = \frac{D_{Ti \rightarrow Ni} \cdot \Delta C_{Ti}}{\alpha D_{N \rightarrow TiN} \cdot \Delta C_N} \quad (6.12)$$

Значения констант уравнения (6.10) для температур азотирования 1000–1200 °С и рассчитанные по этому уравнению величины  $\delta$  и  $k$  для времен процесса 1 и 8 ч приведены в табл. 6.3.

Значение величины  $k'_\delta$ , приведенные в табл. 6.3, оценены по температурной зависимости скорости поглощения азота чистым титаном [19]. Значения  $D_N$  рассчитаны по данным работы [149]. Значения  $\Delta C_N$  и  $\Delta C_{Ti}$  получены с использованием равновесных диаграмм состояния систем Ti – N и Ti – Ni [35].

Уравнения (6.8) – (6.12) действительны для промежуточной стадии процесса, когда существуют слои нитрида титана, твердого раствора титана в никеле и никелидов титана (рис. 6.5). На этой стадии они определяют функции  $\delta(\tau)$ ,  $k(\tau)$ ,  $h(\tau)$ .

Таблица 6.3.

Значения толщины слоев TiN ( $\delta$ ) и Ni ( $k$ ) при различных временах азотирования

| T, °C | $k'_\delta$ , см <sup>2</sup> /с | $D_N$ , см <sup>2</sup> /с | $\tau = 1$ ч   |           | $\tau = 8$ ч   |           |
|-------|----------------------------------|----------------------------|----------------|-----------|----------------|-----------|
|       |                                  |                            | $\delta$ , мкм | $k$ , мкм | $\delta$ , мкм | $k$ , мкм |
| 1000  | $1,29 \cdot 10^{-12}$            | $4,22 \cdot 10^{-12}$      | 0,7            | 4,9       | 1,9            | 13,3      |
| 1050  | $2,74 \cdot 10^{-12}$            | $1,16 \cdot 10^{-11}$      | 1,0            | 6,5       | 2,8            | 18,2      |
| 1100  | $5,54 \cdot 10^{-12}$            | $2,98 \cdot 10^{-11}$      | 1,4            | 8,5       | 4,0            | 24,4      |

Сопоставление приведённых в табл. 6.3 расчётных значений толщины диффузионных слоёв (с учётом рис. 6.5) с данными рис. 6.2–6.4 указывает на качественное соответствие расчёта и эксперимента.

Однако схема (рис. 6.5) не пригодна для определения времени полного исчезновения никелидов титана при азотировании пластины NiTi исходной толщины  $2L_{ucx}$ , так как из-за разности мольных объемов TiN, Ni,  $Ni_3Ti$  и NiTi в момент исчезновения никелидов титана

$$\delta_K + k_K \neq L_{ucx} \quad (6.13)$$

Для превращения условия (6.13) в равенство необходимо перейти к количеству вещества (в моль), приходящегося на единицу толщины пленки. Если за исходную пластину для упрощения расчетов взять пластину никелида  $Ni_3Ti$ , то

$$\frac{\delta}{V_{TiN}^{1/3}} + \frac{k}{3V_{Ni}^{1/3}} = \frac{h}{V_{Ni_3Ti}^{1/3}} \quad (6.14)$$

Равенство (6.14) означает, что количество молей TiN в пленке нитрида титана толщиной  $\delta$  и количество молей никеля в пленке  $k$  в сумме равно количеству молей, получающихся при разложении  $Ni_3Ti$ , содержащегося в пленке суммарной толщины  $h$ .

С учетом (6.14) условие (6.8) принимает вид

$$\alpha D_{N \rightarrow TiN} \frac{\Delta C_N V_{TiN}^{1/3}}{\delta} \Big|_{x=\delta} = D_{Ti \rightarrow Ni} \frac{\Delta C_{Ti}}{h V_{Ni_3Ti}^{-1/3} - \delta V_{TiN}^{-1/3}} \Big|_{x=\delta} \quad (6.15)$$

После преобразований из (6.15) с учетом  $\delta = k_\delta \sqrt{\tau}$  и (6.8) получаем

$$\tau = \frac{h^2 V_{TiN}^{2/3}}{k'_\delta V_{Ni_3Ti}^{2/3} (A+1)^2}, \quad (6.16)$$

где

$$A = \frac{D_{Ti \rightarrow Ni} \cdot \Delta C_{Ti}}{\alpha D_{N \rightarrow TiN} \cdot \Delta C_N}$$

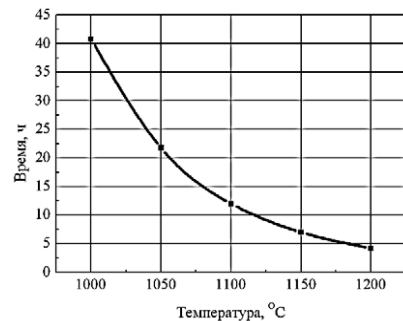
Если в выражении (6.16) положить  $h = L_{исх}$ , то получим время  $\tau_{кон}$ , соответствующее полному превращению пластины  $Ni_3Ti$  в двухслойную систему  $TiN-Ni$ .

$$\tau_{кон} = \frac{L_{исх}^2 V_{TiN}^{2/3}}{k_8 V_{Ni_3Ti}^{2/3} (A+1)^2}. \quad (6.17)$$

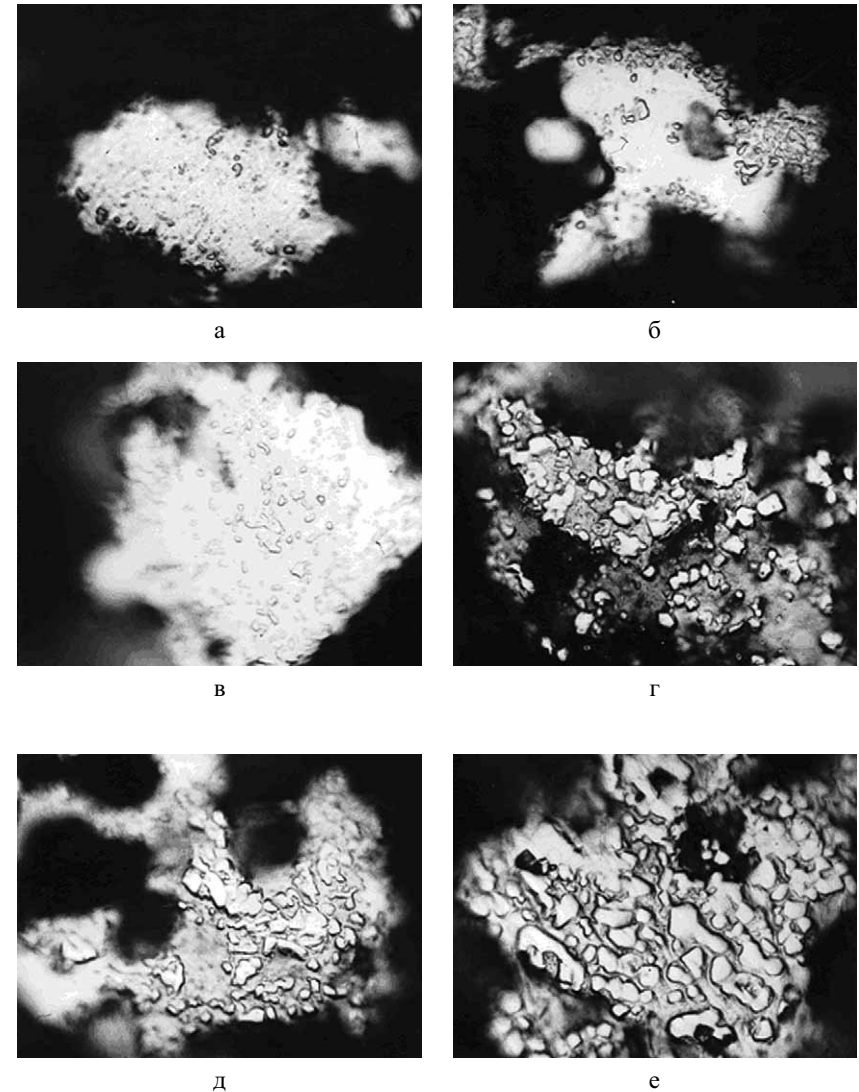
Так как превращение на границе  $Ni_3Ti-NiTi$  с большой степенью вероятности не является лимитирующим, то выражение (6.17) можно использовать для расчета полного времени превращения пластины  $NiTi$ , предварительно пересчитав ее толщину в толщину эквимольной пластины  $Ni_3Ti$ . Эти же данные по порядку величины можно использовать для оценки времени полного превращения частиц порошка размером  $2L_{исх}$  (рис. 6.6).

Расчет показал, что для частиц никелида титана с максимальным размером 160 мкм время исчезновения никелидов титана при 1200 °С составляет ~ 4 ч, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Это означает, что предложенная модель процесса азотирования интерметаллида  $NiTi$  является адекватной и может применяться в аналогичных ситуациях.

После исчезновения никелидов титана процесс азотирования ещё достаточно длительное время должен продолжаться до полного установления равновесия, то есть до насыщения азотом слоя нитрида по всей толщине до стехиометрического состояния  $TiN_{1,0}$ .



**Рис. 6.6.** Расчетная температурная зависимость времени полного азотирования порошков  $NiTi$  с максимальным размером частиц 160 мкм



**Рис. 6.7.** Микроструктура частиц порошка  $Ni-TiN$ , полученных азотированием порошков  $NiTi$  при 1200°C и различных выдержках (увеличение  $\times 800$ ):  
а – 0,25 ч; б – 0,5 ч; в – 1 ч; г – 2 ч; д – 4 ч; е – 8 ч

и практически полной очистке твердого раствора никеля от содержащегося в нем титана.

Кинетические закономерности роста нитридной фазы и особенности внешнего режима азотирования порошкового никелида титана хорошо прослеживаются при металлографическом исследовании структуры порошковых композиций Ni-TiN. На рис. 6.7 представлены микроструктуры порошков, полученных в ходе азотирования NiTi при 1200°C и выдержках от 0,25 до 8 ч.

При выдержке 0,25 и 0,5 ч (рис. 6.7 а, б) выделение фазы TiN идет, главным образом, по поверхности частиц, однако, образование сплошного слоя нитрида титана не происходит. При выдержке 1 час (рис. 6.7 в) начинает образовываться и выделяться нитридная фаза внутри порошинок никельтитанового сплава. Размеры выделений нитридной фазы не превышают 1–2 мкм. При выдержке 2 и 4 ч наблюдается укрупнение нитридных частиц с образованием сплошных участков с размерами до 7 мкм. После азотирования в течение 8 ч порошинки имеют композиционную структуру с равномерным распределением крупнозернистых выделений нитридной фазы в виде округлых или вытянутых зерен с размерами до 20 мкм, местами образующих сплошные участки. Объемное соотношение нитрида титана и никелевой связки приблизительно одинаковое.

Характер выделений нитридной фазы в виде крупных вытянутых и округлых зерен и её распределение в объеме частиц, определяется сложностью рельефа поверхности и внутреннего строения частиц и тем, что азотирование идет активнее по поверхности и дефектам частиц (порам, трещинам и т. д.), что не приводит к образованию сплошной нитридной пленки при внешнем азотировании порошкового материала в отличие от внешнего азотирования компактных образцов с ровной поверхностью.

## 6.2. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛОНИТРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ

На основе изучения механизма и кинетики азотирования, состава и структуры порошков композиции Ni-TiN разработана технология получения металлонитридных порошковых сплавов различного состава имеющих композиционную структуру. Отличия этой технологии от традиционной гидридно-кальциевой заключается в особенностях стадии азотирования, которая требует специального оборудования. Анализ сплавообразования показал, что активное азотирование, с выделением нитридной фазы в рассмотренной системе Ni-Ti начинается с 1100°C. В интервале 1100–1200°C при азотировании в лабораторных условиях в течение 6–8 ч получают порошки с равномерной композиционной структурой и заданного химического и фазового составов. Однако, эксперименты, проведенные в промышленных условиях в контейнере Ø 0,624 м и высотой  $h = 1,85$  м показали, что при данных и даже больших изотермических выдержках порошок получается негомогенным как по структуре, так и по фазовому и химическому составам.

Исследования порошков, полученных из разных частей спёкшейся массы продуктов реакций (спёк) восстановления и азотирования в объеме контейнера выявили, что фазовый состав порошков не одинаков, нитрид титана имеет стехиометрию от  $TiN_{0,7}$  до  $TiN_{1,0}$ , и количество азота в порошках различно. Данные по азотированию шихты, рассчитанной на получение порошка Ni-TiN с содержанием нитрида титана 70% мас. при 1200°C в течение 12 ч, представлены в табл. 6.4. Неоднородный состав порошков вызван тем, что процесс идет послойно (сверху вниз), и азотирование верхней, средней и нижней частей спёка происходит не одновременно (табл. 6.4). В связи с тем, что в ходе восстановления при появлении выше 830°C расплава кальция спёк уплотняется, проницаемость по его высоте уменьшается, а, следовательно, подвод азота к поверхности частиц порошка и скорость процесса азотирования в объеме спека замедляются. Для получения гомогенных порошков время азотирования необходимо увеличить до 14–20 ч, что ведет к снижению производительности процесса и повышению его себестоимости.



Таблица 6.4.

**Свойства порошков, полученных из разных частей спека  
(спекшихся продуктов реакции)**

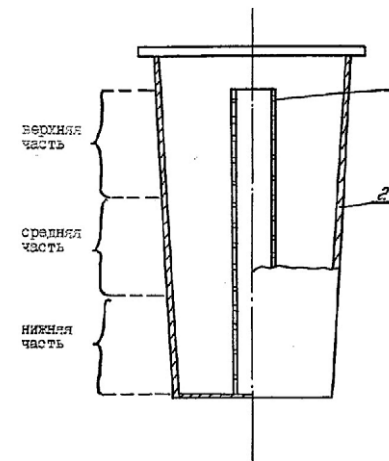
| Место отбора пробы             | Содержание азота,<br>% мас. | Фазовый<br>состав                           |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| Порошок из верхней части спека | 15,6 ± 0,1                  | TiN <sub>1,0</sub> ; Ni                     |
| Порошок из средней части спека | 11,2 ± 0,1                  | TiN <sub>0,8</sub> ; Ni; Ti <sub>2</sub> Ni |
| Порошок из нижней части спека  | 8,6 ± 0,2                   | TiN <sub>0,7</sub> ; Ti <sub>2</sub> Ni     |

Другим недостатком традиционного гидридно-кальциевого процесса, влияющим на качество порошков и кинетику азотирования, является повышенное содержание остаточного растворенного водорода, количество которого, особенно при наличии в составе сплава гидридообразующих компонентов, например титана, может составлять до 0,3–0,4% мас. Например, по данным работы [150] при давлении H<sub>2</sub> 100 мм рт. ст. в Ti растворяется при ~1000°C до 0,4% H<sub>2</sub>, в Zr при 900°C до 1,58% H<sub>2</sub>, в Ce при 800°C до 1,4% мас. H<sub>2</sub>.

Для повышения качества порошков и снижения времени азотирования применяют операцию вакуумирования и используют контейнер специальной конструкции.

Вакуумирование производят после нагрева контейнера с шихтой в печи до температуры изотермической выдержки. После достижения остаточного давления 13,3–1,33 Па вакуумирование прекращают и в контейнер подают азот. С понижением давления в контейнере существенно снижается равновесное содержание в сплаве H<sub>2</sub> в сторону меньших концентраций. Отсутствие остаточного водорода в реакционном пространстве исключает дополнительное гидрирование, связанное с возрастанием растворимости водорода при охлаждении. Кроме того, из-за достаточно высокой упругости паров Ca при нагреве до 1100–1200°C и последующем вакуумировании происходит отгонка избытка кальция. На его месте образуются поры, спекы разрыхляются и проницаемость азота увеличивается.

Равномерное азотирование продуктов реакции восстановления во всем объеме достигается также применением контейнера, который имеет внутри цилиндрическую металлическую вставку с отверстиями, равномерно распределенными по всей поверх-



**Рис. 6.8. Контейнер с цилиндрической перфорированной металлической вставкой:**  
1 – вставка, 2 – контейнер

ности вставки. Конструкция контейнера приведена на рис. 6.8. Применение контейнера предлагаемой конструкции в сочетании с вакуумированием позволило добиться одновременного азотирования по всему объему спека. В табл. 6.5 приведены данные по фазовому составу порошков Ni–TiN 70% мас., полученных из разных частей спека, азотированного при 1200°C в течение 6 ч. Из таблицы видно, что порошок имеет одинаковый состав во всех частях спека.

Таблица 6.5.

**Свойства порошков, полученных из разных частей спека с применением вакуумирования и контейнера специальной конструкции**

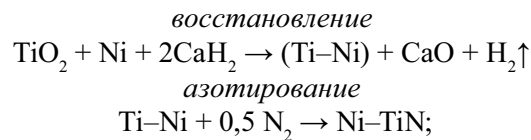
| Место отбора пробы             | Содержание азота<br>% мас. | Фазовый<br>состав         |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Порошок из верхней части спека | 15,6 ± 0,1                 | TiNi <sub>1,0</sub> ; Ni  |
| Порошок из средней части спека | 15,6 ± 0,1                 | TiNi <sub>1,0</sub> ; Ni; |
| Порошок из нижней части спека  | 15,6 ± 0,1                 | TiNi <sub>1,0</sub> ; Ni  |

Использование данных технических решений стабилизирует технологию и обеспечивает получение металлнитридных порошков гомогенных как по структуре, так и по химическому и фазовому составам в промышленных контейнерах Ø 0,624 и 0,720 м.

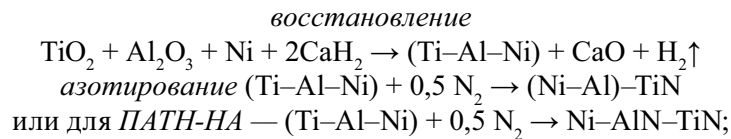
Описанная технология позволяет получить широкую гамму порошковых сплавов, содержащих нитриды переходных металлов IV, V групп и хрома, с различной металлической связкой. Разработка технологии конкретного сплава заключается главным образом в подборе оптимальных составов шихты, температуры и времени азотирования.

Принципиальные реакции восстановления и азотирования для расчета шихты при получения сплавов конкретного состава выглядят следующим образом:

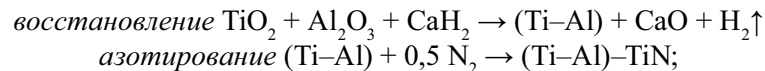
– для сплавов ПН-НТ, ПТ88Н12-НТ



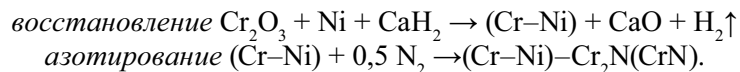
– для сплавов ПН85Ю15- НТ, ПН70Ю30-НТ, НТ-ПН85Ю15, ПАТН-НА



– для сплава ПТ65Ю35-НТ



– для сплавов ПХ20Н80-НХ и ПХ30Н70-НХ



Запись (Ti-Ni), (Ti-Al-Ni) и т. д обозначает сплав с заданным количественным соотношением элементов, запись (Ni-Al)-TiN, (Cr-Ni)-Cr<sub>2</sub>N(CrN) и т.д. обозначает сплав (интерметаллид) с выделившимися в нем частицами нитридов титана TiN или хрома Cr<sub>2</sub>N (CrN).

Составы шихтовых материалов и режимы азотирования металлонитридных сплавов представлены в табл. 6.6. В качестве

компонентов используются оксиды переходных металлов Ti и Cr, оксид Al и порошок Ni. Время азотирования подбирается исходя из требования получения максимального количества нитридной фазы состава близкого стехиометрическому в соответствии с количеством нитридообразующего металла в шихте. Регулируя содержание нитридообразующего металла, например, Ti и время азотирования можно получать композиционные порошки с любым соотношением нитридной фазы и металлической матрицы. Например, содержание нитрида титана в сплаве ПН-НТ составляет ~ 60%, в сплаве ПТ88Н12-НТ ~ 70%, в сплаве ПН85Ю15-НТ нитрида титана содержится ~15% (мас.). В табл. 6.7 приведены химический и фазовый составы перспективных сплавов, которые были опробованы в качестве материалов для защитных газотермических покрытий.

Таблица 6.6.

**Составы шихт и режимы азотирования металлонитридных сплавов**

| №№<br>п/п | Марка<br>сплава | Состав шихты на 100 кг сплава, кг |                                |                                |      |                  | Режим<br>азотирования               |
|-----------|-----------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------------------------|
|           |                 | TiO <sub>2</sub>                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ni   | CaH <sub>2</sub> |                                     |
| 1         | ПН-НТ           | 92,8                              | -                              | -                              | 45,5 | 117              | 1200°C, 11 ч                        |
| 2         | ПН85Ю15-НТ      | 20,4                              | -                              | 23,3                           | 75,5 | 62               | 1200°C, 8 ч                         |
| 3         | ПН70Ю30-НТ      | 42,4                              | -                              | 55,0                           | 46,6 | 135              | 1200°C, 8 ч                         |
| 4         | ПТ65Ю35-НТ      | 147,1                             | -                              | 26,2                           | -    | 245              | 1200°C, 10 ч                        |
| 5         | НТ-ПН85Ю15      | 118,9                             | -                              | 8,1                            | 21,6 | 162              | 1200°C, 12 ч                        |
| 6         | ПТ88Н12-НТ      | 158,5                             | -                              | -                              | 6,9  | 200              | 1200°C, 12 ч                        |
| 7         | ПХ20Н80-НХ      | -                                 | 61,5                           | -                              | 59,0 | 61               | 1050°C, 5 ч                         |
| 8         | ПХ30Н70-НХ      | -                                 | 61,5                           | -                              | 59,0 | 61               | 1100°C, 4 ч                         |
| 9         | ПАТН-НА         | 34,6                              | -                              | 102,8                          | 26,4 | 196              | 1100-1200°C 5 ч,<br>1340-1380°C 5 ч |

Для получения композиционных порошков, содержащих нитриды, образующихся при температурах более 1200°C, например, нитрид алюминия AlN, разработан способ [151], включающий следующие стадии:

- 1) изготовление гидридно-кальциевым методом порошкового сплава типа Ni-Ti-Al;
- 2) ступенчатое азотирование порошка Ni-Ti-Al в атмосфере азота при следующих температурах: 1 ступень 1140–1200°C, 2 ступень – 1320–1380°C;
- 3) охлаждение порошка в атмосфере азота с последующим рассевом на фракции.

Ступенчатое азотирование предотвращает спекание частиц порошка в ходе нагрева и позволяет получать композиционную структуру порошинок за счет последовательного образования и выделения в никелевой матрице нитридов титана (1140–1200°C) и алюминия (1320–1380°C). По данной технологии изготовлен порошок на основе нитрида Al, содержащий (% мас.): AlN ~ 60, TiN ~ 20, Ni – остальное. Свойства этого порошка марки ПАТН-НА представлены в табл. 6.7.

Анализ данных, представленных в табл. 6.7 показывает, что изготовленные по предложенному способу металлонитридные порошки представляют собой двухфазные сплавы, состоящие из нитридной и металлической составляющих. Данные химического анализа по содержанию основных металлов и азота согласуются с данными рентгенофазового анализа. Это подтверждает практическую реализацию разработанного способа получения композиционных материалов. Содержание примесей соответствует требованиям к таковым в серийных порошковых материалах, получаемых гидридно-кальциевым методом. Рентгенофазовый анализ также показал, что помимо основных фаз в образцах присутствуют посторонние типа Ni<sub>3</sub>Ti или α-Ti, однако количества этих фаз не велики и не превышают 1–3%. Микрорентгеноспектральными исследованиями установлено, что в отдельных частичках порошковых сплавов с алюминидной и нихромовой матрицами обнаружено также наличие незначительных участков, обедненных по содержанию алюминия или хрома.

В табл. 6.8 приведены физические и технологические свойства металлонитридных сплавов. Форма и размеры частиц типичны для порошков, полученных гидридно-кальциевым методом. Микротвердость нитридных фаз TiN, Cr<sub>2</sub>N и CrN характеризует их как фазы по составу близкие стехиометрическому, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Микротвердость матричных сплавов близка известным данным по микротвердости гидридно-кальциевых порошков Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, TiAl, нихромов и др.

На рис. 6.9–6.12 представлены микроструктуры и морфология порошковых металлонитридных композиций. На микроструктурах

Таблица 6.7.  
Химический и фазовый составы порошков, содержащих нитриды переходных металлов IV, V групп и хрома

| № п/п | Марка сплава | Химический состав, % мас. |      |      |      |      |         |      |      |      |       | Фазовый состав, % мас. |                                                                       |                                                     |
|-------|--------------|---------------------------|------|------|------|------|---------|------|------|------|-------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|       |              | основные элементы         |      |      |      |      | примеси |      |      |      |       |                        |                                                                       |                                                     |
|       |              | Ti                        | Ni   | N    | Cr   | Al   | O       | C    | Ca   | Fe   | S     |                        |                                                                       |                                                     |
| 1     | ПН-НТ        | основ.                    | 39,4 | 13,4 | –    | –    | –       | –    | 0,21 | 0,06 | 0,11  | 0,07                   | <0,01                                                                 | TiN <sub>1,0</sub> ~ 60 Ni ~ 40 Ni <sub>3</sub> Ti* |
| 2     | ПН85Ю15-НТ   | 11,7                      | осн. | 3,4  | –    | 11,9 | 0,15    | 0,04 | 0,09 | 0,08 | <0,01 | <0,01                  | Ni <sub>3</sub> Al ~ 85 TiN <sub>1,0</sub> ~ 15                       |                                                     |
| 3     | ПН70Ю30-НТ   | 23,2                      | осн. | 6,7  | –    | 26,6 | 0,14    | 0,05 | 0,07 | 0,09 | <0,01 | <0,01                  | NiAl ~ 70 TiN <sub>1,0</sub> ~ 30                                     |                                                     |
| 4     | ПТ65Ю35-НТ   | осн.                      | –    | 15,8 | –    | 11,4 | 0,24    | 0,06 | 0,08 | 0,06 | <0,01 | <0,01                  | TiAl ~ 30 TiN <sub>1,0</sub> ~ 70                                     |                                                     |
| 5     | НТ-ПН85Ю15   | осн.                      | 21,6 | 16,7 | –    | 3,5  | 0,24    | 0,08 | 0,10 | 0,12 | <0,01 | <0,01                  | TiN <sub>1,0</sub> ~ 75 Ni <sub>3</sub> Al ~ 25                       |                                                     |
| 6     | ПТ88Н12-НТ   | осн.                      | 5,8  | 15,9 | –    | –    | 0,18    | 0,07 | 0,09 | 0,11 | <0,01 | <0,01                  | TiN <sub>1,0</sub> ~ 70 Ti <sub>2</sub> Ni ~ 30 α-Ti*                 |                                                     |
| 7     | ПХ20Н80-НХ   | –                         | осн. | 4,3  | 38,4 | –    | 0,14    | 0,05 | 0,12 | 0,08 | <0,01 | <0,01                  | Cr <sub>2</sub> N ~ 20 CrN ~ 10, тв.раствор Cr в Ni состава Х20Н80-70 |                                                     |
| 8     | ПХ30Н70-НХ   | –                         | осн. | 1,8  | 38,7 | –    | 0,12    | 0,06 | 0,10 | 0,09 | <0,01 | <0,01                  | Cr <sub>2</sub> N ~ 15, твердый раствор Cr в Ni состава Х30Н70-85     |                                                     |
| 9     | ПАТН-НА      | 15,2                      | 19,8 | 24,9 | –    | осн. | 0,22    | 0,08 | 0,06 | 0,12 | <0,01 | <0,01                  | AlN ~ 60 TiN <sub>1,0</sub> ~ 20 тв. р-р на основе Ni ~ 20            |                                                     |

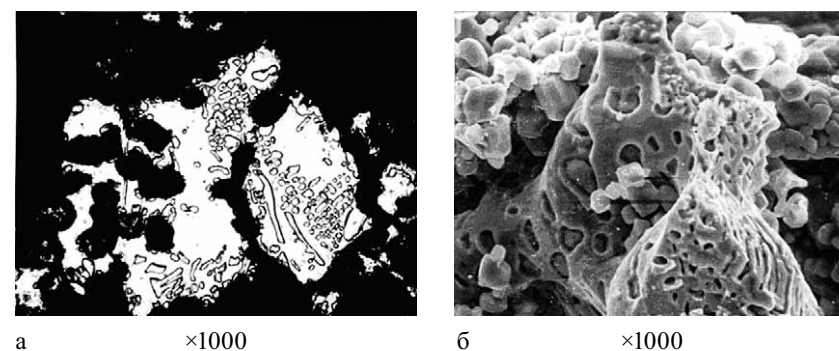
\* незначительные количества ~ 1–3 % фаз.

Таблица 6.8.

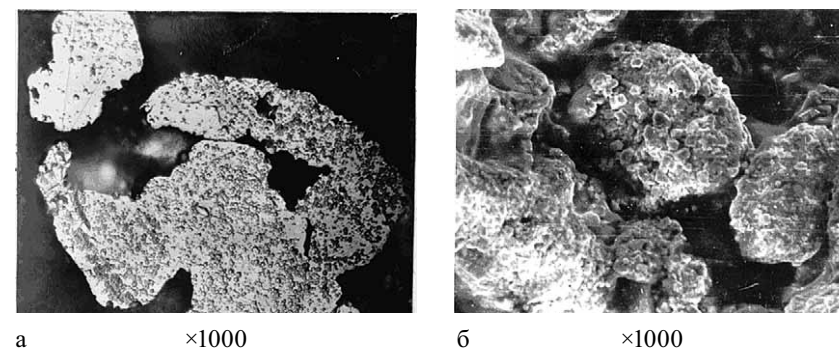
**Физические и технологические свойства  
металлонитридных порошковых сплавов**

| №№<br>п/п | Марка сплава | Форма<br>частиц | Размер<br>частиц,<br>мкм | Микротвердость<br>основных фаз сплава,<br>ГПа                | Насыпная<br>плотность,<br>г/см <sup>3</sup> |
|-----------|--------------|-----------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1         | ПН-НТ        | губчатая        | 1...100                  | TiN=19,7±0,6<br>Ni=0,9 ± 0,3                                 | 1,15                                        |
| 2         | ПН85Ю15-НТ   | губчатая        | 1...160                  | Ni <sub>3</sub> Al=5,2±0,4<br>TiN=19,9 ± 0,4                 | 1,32                                        |
| 3         | ПН70Ю30-НТ   | губчатая        | 1...60                   | NiAl=3,7±0,5<br>TiN=20,0 ± 0,5                               | 1,41                                        |
| 4         | ПТ65Ю35-НТ   | губчатая        | 1...60                   | TiAl=2,8±0,5<br>TiN=19,6 ± 0,6                               | 1,28                                        |
| 5         | НТ-ПН85Ю15   | губчатая        | 1...60                   | TiN=20,1±0,3<br>Ni <sub>3</sub> Al=4,9 ± 0,4                 | 1,24                                        |
| 6         | ПТ88Н12-НТ   | губчатая        | 1...100                  | TiN=20,1±0,3<br>Ti <sub>2</sub> Ni=11,7 ± 0,3                | 1,23                                        |
| 7         | ПХ20Н80-НХ   | губчатая        | 1...160                  | X20Н70=1,8±0,3<br>Cr <sub>2</sub> N=15,4±0,2<br>CrN=10,2±0,2 | 1,46                                        |
| 8         | ПХ30Н70-НХ   | губчатая        | 1...160                  | X30Н80=2,3±0,4<br>Cr <sub>2</sub> N=15,7±0,3                 | 1,53                                        |
| 9         | ПАТН-НА      | губчатая        | 1...100                  | AlN=14,8±0,5<br>TiN=21,3±0,2<br>Ni= 0,8±0,4                  | 1,37                                        |

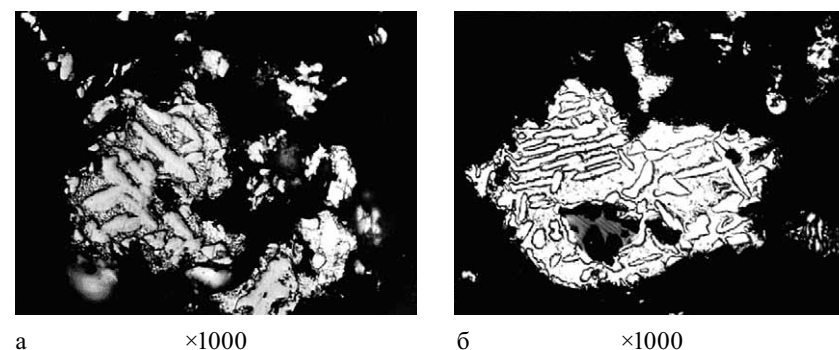
частиц рис. 6.9–6.11 хорошо видны выделения нитридной фазы более темной по цвету в виде отдельных зерен округлой или вытянутой формы с четкими очертаниями границ. На фотографиях морфологии частиц рис. 6.9 б и 6.10 б, полученных при исследовании под электронным сканирующим микроскопом, хорошо видны сложные рельефы поверхности кристаллов сплава ПН85Ю15-НТ и крупных агломератов сплава ПХ20Н80-НХ. На рис. 6.9 б видны вкрапления нитридной фазы в матрицу (кристалл) и отдельные нитридные частицы, «выглядывающие» из объема кристалла на поверхность порошинок. На рис. 6.12 представлена структура частиц сплава ПТ88Н12-НТ, представляющая собой непрерывный каркас нитридной фазы более темного цвета с вкраплениями фазы Ti<sub>2</sub>Ni в виде прожилок или пятен светлого (почти белого) цвета.



**Рис. 6.9. Микроструктура (а) и морфология (б)  
частиц сплава ПН85Ю15-НТ**



**Рис. 6.10 Микроструктура (а) и морфология (б) частиц  
композиционного сплава ПХ20Н80-НХ**



**Рис. 6.11 Микроструктура частиц композиционных порошковых  
сплавов: а – ПТ65Ю35-НТ; б– ПН70Ю30-НТ**

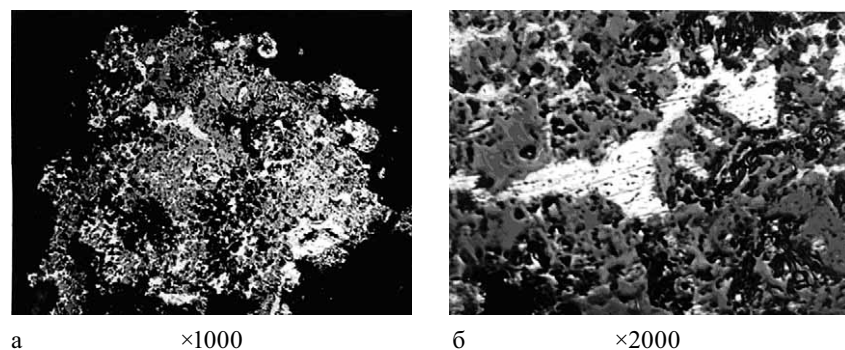


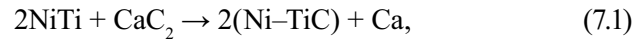
Рис. 6.12. Микроструктура (а) и морфология (б) частиц композиционных порошкового сплава ПТ88Н12-НТ

## ГЛАВА 7. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $Me-C$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО МЕТОДА

### 7.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

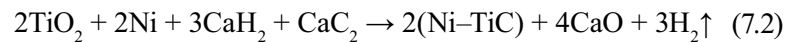
В данном разделе рассматриваются теоретические и практические аспекты получения металлокарбидных композиций типа  $Me-C-Me$ , где  $Me-C$  – тугоплавкие карбиды переходных металлов IV, V групп и хрома, а  $Me$  – металлы группы железа или сплавы на их основе. По аналогии с получением металлонитридных композиций, способ основан на карбидизации порошковых сплавов, образующихся в ходе гидридно-кальциевого процесса, а в качестве источника углерода используется карбид кальция, который был успешно применен при синтезе карбидов переходных металлов (см. разд. 4). Разработано два способа: по первому проводят карбидизацию порошкового сплава состава  $Me'Me$  карбидом кальция; по второму способу – в шихту, рассчитанную на получение порошкового сплава состава  $Me'Me$  и состоящую из  $Me'O+Me+CaH_2$ , вводят  $CaC_2$  и проводят реакцию «восстановление–карбидизация». Установлено, что по первому способу частицы образующегося порошка имеют композиционную структуру: каждая частица состоит из зерен  $Me'C$  в металлической связке  $Me$ ; по второму – порошок имеет частично композиционную структуру и представляет собой смесь частиц  $Me'C$  и композиционного порошка на основе металла-связки  $Me$  с включениями  $Me'C$ .

Первый способ исследован на примере карбидизации порошка никелида титана карбидом кальция при 1000–1200°C, который можно представить в виде следующей реакции:



где (Ni-TiC) представляет собой металлокарбидный порошок, имеющий композиционное строение частиц.

По второму способу изучен процесс «восстановление–карбидизация» смеси  $\text{TiO}_2 + \text{CaH}_2 + \text{Ni} + \text{CaC}_2$  при 1000–1200°C, который можно представить в виде следующей реакции:



Для изучения теоретической возможности получения порошковых металлокарбидных композиций по реакциям (7.1) и (7.2) проведен термодинамический анализ: для первого способа – путем сравнения значений изменения свободной энергии образования интерметаллидов системы Ni-Ti и TiC от температуры, которые приведены в табл. 7.1; для второго способа – путем определения наиболее вероятных реакций, идущих при нагреве в смеси  $\text{TiO}_2 + \text{Ni} + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$  (табл. 4.1, реакции 21–26).

Таблица 7.1.

Значения изменений свободной энергии  $\Delta G_T$  образования соединений системы Ni-Ti-C-Ca от температуры

| Вещество           | $-\Delta G_T$ , кДж/моль |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                    | 1000 К                   | 1100 К | 1200 К | 1300 К | 1400 К | 1500 К |
| NiTi               | 59,77                    | 60,86  | 62,65  | 64,75  | 66,68  | 68,7   |
| Ni <sub>3</sub> Ti | 137,99                   | 133,15 | 130,50 | 128,45 | 125,78 | 122,90 |
| Ti <sub>2</sub> Ni | 88,58                    | 87,85  | 85,97  | –      | –      | –      |
| TiC                | 198,30                   | 197,06 | 196,58 | 194,53 | 192,28 | 190,81 |
| CaC <sub>2</sub>   | 82,2                     | 85,1   | 88,6   | 90,8   | 93,5   | 96,4   |

Из анализа табл. 7.1 видно, что в смеси интерметаллидов системы Ni-Ti с  $\text{CaC}_2$  возможно образование TiC по реакции (7.1) в интервале температур 1000–1500 К, так как изменение свободной энергии образования TiC имеет наибольшую отрицательную величину среди других возможных фаз. При определенных условиях, например, недостатке в смеси карбида кальция (углерода) для

полной карбидизации титана, находящегося в NiTi, возможно образование фазы Ni<sub>3</sub>Ti.

Термодинамический анализ возможности реализации второго способа по реакции (7.2) выявил более сложную ситуацию. Наряду с реакцией образования карбида титана в смеси  $\text{TiO}_2 + \text{Ni} + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$ , могут идти реакции образования никелидов титана. Изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_T$  этих реакций имеет большую отрицательную величину и сравнимо с изменением  $\Delta G_T$  для реакции образования карбида титана. Можно сделать предположение, что в смеси  $\text{TiO}_2 + \text{Ni} + \text{CaH}_2 + \text{CaC}_2$ , при нагреве в интервале температур 1200–1500 К будут идти два конкурирующих превращения: образование карбида титана и образование интерметаллидов в системе Ni-Ti. Преобладание одного из них на разных стадиях процесса будет определяться кинетикой сплавообразования TiC и интерметаллидов системы Ni-Ti.

Термодинамические предпосылки протекания реакций (7.1) и (7.2) подтвердились при исследовании механизмов и фазовых превращений в ходе формирования металлокарбидных порошков в интервале 900–1200°C.

Для разработки технологии по первому способу необходимо установить механизм и кинетику процесса карбидизации порошка сплава, содержащего карбидообразующий элемент, и определить оптимальные условия получения композиционного порошка состава Me-TiC.

Для этого были проведены модельные эксперименты по карбидизации порошка интерметаллида NiTi по следующей методике. Состав шихты был следующим: порошок NiTi – 2,0 кг,  $\text{CaC}_2$  – 0,9 кг, CaO – 0,1 кг. В качестве компонентов шихты использовали гидридно-кальциевый порошок NiTi фракцией менее 160 мкм и средним размером частиц ~40 мкм, химический состав: Ni – основа, Ti – 44,7% мас., фазовый состав соответствует интерметаллиду NiTi (мартенситная фаза B19 + фаза со структурой B2). Карбид кальция  $\text{CaC}_2$  брали с избытком 20% мас. по сравнению с количеством, необходимым для перевода всего титана, содержащегося в интерметаллиде, в карбид титана стехиометрического состава. Оксид кальция CaO вводили в шихту для предотвращения спекания частиц порошка в ходе карбидизации.

Шихту перемешивали и загружали в металлический контейнер Ø 110 мм, который затем вакуумировали, заполняли аргоном и устанавливали в шахтную электрическую печь, после чего проводили нагрев до необходимой температуры. Выделяющийся при нагреве водород удаляли через патрубок на крышке контейнера, а после полного удаления водорода контейнер заполняли аргоном. Нагрев шихты вели до температуры изотермической выдержки в интервале 1000–1200°C, выдержки проводились от 0,5 до 20 ч, что является оптимальным для развития и завершения карбидизации NiTi. После охлаждения продукты реакции обрабатывали водой и соляной кислотой для удаления Са, затем порошок подвергали сушке и рассеву.

Для изучения влияния температуры и времени выдержки на состав карбида титана, образующегося в ходе карбидизации никелида титана, изотермические выдержки проводили в интервале 900–1200°C в течение до 20 ч. Полученный порошок изучали методами химического, металлографического и рентгеноструктурного анализов. Содержание связанного углерода в композиции Ni-Ti-C после карбидизации порошка NiTi определяли по разности значений углерода общего и углерода свободного. Углерод общий определяли кулонометрическим методом путем сжигания навески образца в токе кислорода. На рис. 7.1 представлены зависимости содержания связанного углерода от времени карбидизации никелида титана при различных температурах.

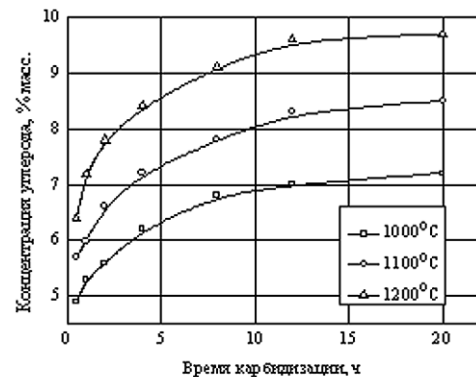
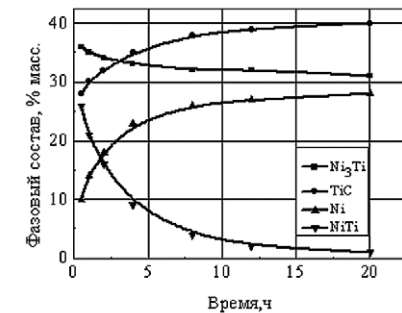
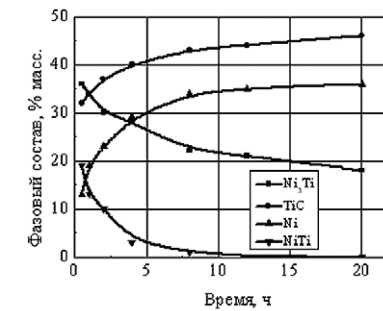


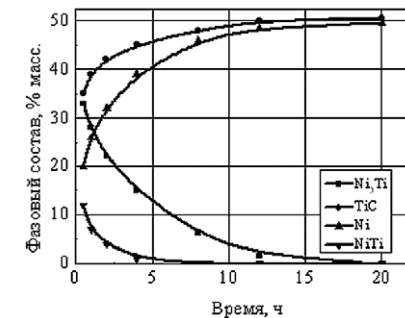
Рис. 7.1. Зависимость концентрации связанного углерода от времени карбидизации порошка NiTi при различных температурах



Температура 1000 °C



Температура 1100 °C



Температура 1200 °C

Рис. 7.2. Зависимость фазового состава продуктов карбидизации никелида титана от времени при различных температурах по данным рентгенофазового анализа

Определение массовой доли свободного углерода проводили кулонометрическим методом путём сжигания в токе кислорода отфильтрованного и высушенного осадка, полученного после растворения навески образца в плавиковой или азотной кислотах. Метод основан на свойстве свободного углерода не растворяться в указанных кислотах при растворении в них никеля и карбида титана. При этом во всех случаях содержание свободного углерода не превышало 0,01% мас.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции карбидизации показал, что в порошке присутствуют четыре фазы: TiC, NiTi, Ni<sub>3</sub>Ti и твёрдый раствор на основе никеля. На рис. 7.2 представлены зависимости количества этих фаз от времени выдержки при 1000, 1100 и 1200°C. Как следует из этого рисунка, процесс разложения никелидов титана, образования карбида титана и твёрдого раствора на основе никеля происходит при всех исследованных температурах практически полностью, но при температуре 1200°C идет несколько быстрее и глубже, чем при более низких температурах. Рост количеств карбида титана и твердого раствора на основе никеля при 1200°C происходит за счет уменьшения количеств никелидов титана с последовательным исчезновением сначала фазы NiTi при выдержке 8 ч, а затем фазы Ni<sub>3</sub>Ti при выдержке 20 ч.

Сравнение данных химического и фазового анализов (рис. 7.1 и 7.2) позволяет сделать вывод о том, что в конечном состоянии после карбидизации при 1200°C в течение 20 ч порошок содержит твердый раствор на основе никеля и карбид титана в приблизительно равных количествах.

Значения параметра решетки карбида титана, полученного при времени реакции 20 ч и различных температурах, приведены на рис. 7.3.

Уменьшение параметра решетки с увеличением температуры соответствует изменению состава карбида титана с TiC<sub>0,85</sub> до TiC<sub>0,97</sub> [21].

Структура частиц продуктов карбидизации представлена на рис. 7.4. Из рисунка следует, что дисперсные выделения карбида титана со средним размером 1–2 мкм равномерно распределены по всему объёму частиц, матрица которых представляет раствор на основе никеля.

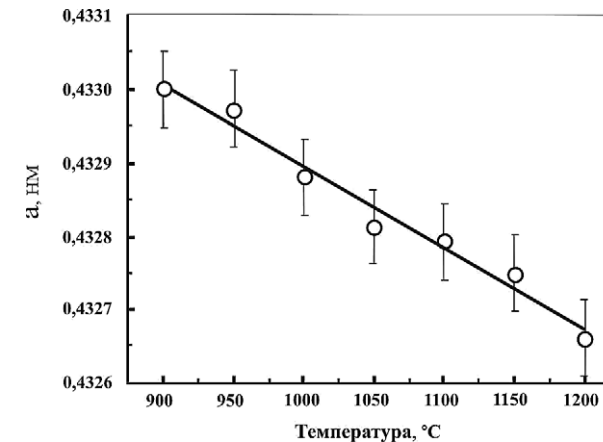
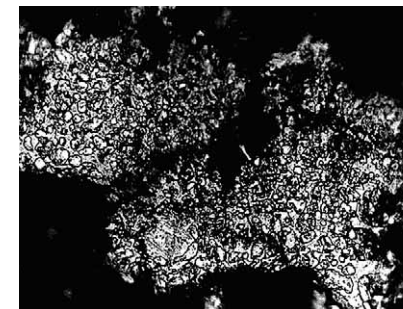


Рис. 7.3. Зависимость параметра решетки карбида титана от температуры реакции карбидизации



×2000

Рис. 7.4. Структура частиц состава Ni-Ti-C после карбидизации порошка интерметаллида NiTi при 1200°C в течение 20 ч

Оптимизация параметров процесса карбидизации никелида титана аналогична оптимизации процесса азотирования NiTi, рассмотренного в главе 6 и авторами в [145], и предполагает решение следующих вопросов:

- определение режима карбидизации (внешний или внутренний);
- определение равновесного состава твердого раствора титана и углерода в никеле, находящегося в равновесии с карбидом титана;



- создание модели процесса, позволяющей оценить его кинетические характеристики.

1. Карбидизация никелида титана относится к процессам внутреннего насыщения (окисление, азотирование, карбидизация, сульфирование и т.д.) твердых растворов и двухфазных сплавов, основа которых не образует, а легирующий элемент образует прочные химические соединения (оксиды, нитриды, карбиды, сульфиды и т.д.).

При карбидизации никелида титана в образующемся слое никеля карбид титана может выделяться либо в виде дисперсных частиц (внутренний режим карбидизации), либо создавать на поверхности сплошную карбидную пленку (внешний режим карбидизации). Характер карбидизации определяется в основном содержанием титана в никеле. Внутренняя карбидизация сплава NiTi сменяется внешней при выполнении условия:

$$C_{Ti}^0 > (\pi g C_C^0 D_C V_{Ni} / 2\nu D_{Ti} V_{TiC})^{1/2} \quad (7.3)$$

где  $C_{Ti}^0$  – концентрация титана в твердом растворе Ni;  $g = V_{MeC}/V_{Me}$  (обычно равно 0,2);  $C_C^0$  – растворимость углерода в никеле;  $D_C$  – коэффициент диффузии углерода в никеле;  $V_{Ni}$  и  $V_{TiC}$  – мольные объемы никеля и карбида титана;  $D_{Ti}$  – коэффициент диффузии титана в никеле;  $\nu$  – мольное отношение C к Ti в TiC ( $\nu = 1$ ).

Расчетные значения  $C_{Ti}^0$  для интервала температур 900–1200°C представлены в табл. 7.2. Величины  $C_C^0$ ,  $D_C$  и  $D_{Ti}$  рассчитаны по следующим уравнениям:  $\lg C = 2,2 - 2600/T$  [152];  $D_C = 0,12 \exp(-137\ 300/RT)$  [153];  $D_{Ti} = 0,12 \exp(-137\ 300/RT)$  [146].

Таблица 7.2.  
Расчётные значения  $C_C^0$ ,  $D_C$ ,  $D_{Ti}$  и  $C_{Ti}^0$

| T, °C | $C_C^0$ , % ат. | $D_C$ , см <sup>2</sup> /с | $D_{Ti}$ , см <sup>2</sup> /с | $C_{Ti}^0$ , % ат. |
|-------|-----------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------|
| 900   | 0,95            | $7,68 \times 10^{-8}$      | $3,10 \times 10^{-12}$        | 68,7               |
| 1000  | 1,45            | $2,62 \times 10^{-7}$      | $2,45 \times 10^{-11}$        | 52,5               |
| 1100  | 2,04            | $5,86 \times 10^{-7}$      | $1,44 \times 10^{-10}$        | 41,2               |
| 1200  | 2,70            | $1,58 \times 10^{-6}$      | $6,62 \times 10^{-10}$        | 33,2               |

Указанные в табл. 7.2 значения  $C_{Ti}^0$  при всех температурах существенно превышают предел растворимости Ti в Ni [35]. Следова-

тельно, во всём интервале температур процесс карбидизации будет проходить по внутреннему режиму.

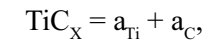
На начальной стадии процесса карбидизации, когда никелевый слой контактирует с ещё не полностью разложившимся никелидом титана, концентрация титана в нем будет равновесной с Ni<sub>3</sub>Ti, т.е. ~13,6% ат. при 1200°C [35], а содержание углерода будет достигать ~2,7% ат. [152]. В дальнейшем процесс карбидизации будет сопровождаться выделением дисперсных частиц карбида титана в никелевой матрице и полным разложением никелидов титана.

2. На заключительном этапе взаимодействия углерода с никелидом титана образуется карбид титана TiC<sub>x</sub> и твёрдый раствор титана и углерода в никеле. Представляет интерес определение содержания титана и углерода в твёрдом растворе в никеле в зависимости от степени стехиометричности равновесного с ним карбида титана.

В рассматриваемых условиях образование карбида титана стехиометрического состава будет происходить по реакции



где  $[Ti]_{Ni}$  и  $[C]_{Ni}$  – равновесные концентрации Ti и C в Ni соответственно. В действительности, образующийся карбид титана не достигает стехиометрического состава и отвечает формуле TiC<sub>x</sub>, где  $0,5 < x < 1,0$ . Тогда реакция образования TiC<sub>x</sub> будет выглядеть следующим образом:



где  $a_{Ti}$  и  $a_C$  – активности титана и углерода в никеле соответственно.

Из равенства  $f_{Ti} = [a_{Ti}]_{Ni}/[c_{Ti}]_{Ni}$  и  $f_C = [a_C]_{Ni}/[c_C]_{Ni}$  где  $f_{Ti}$  и  $f_C$  – коэффициенты активностей, а  $[c_{Ti}]_{Ni}$  и  $[c_C]_{Ni}$  – равновесные концентрации титана и углерода в никеле, можно определить  $[c_{Ti}]_{Ni}$  и  $[c_C]_{Ni}$ . Для этого необходимо по экспериментальным данным определить  $a_{Ti}$  и  $a_C$  и рассчитать значения коэффициентов активностей в стандартных условиях.

В равновесии активности титана и углерода в их твёрдом растворе в никеле и в карбиде титана равны. Активность титана в карбиде титана зависит от степени его стехиометричности и в

пределах его области гомогенности изменяется на 3–4 порядка [22, 154, 155].

Активность титана в карбиде титана разного состава, рассчитанная по экспериментальным данным измерения парциального давления пара титана [154], приведена в табл. 7.3. Эти данные получены при температуре 1623°С. Зависимость активности титана от состава карбида при температуре 2723°С имеет практически тот же характер [22]. Поэтому можно считать, что эта зависимость одинакова для разных температур, в том числе и для температуры 1200°С.

Таблица 7.3.

**Термодинамические свойства твердых растворов титана и углерода в никеле, равновесных с  $TiC_x$**

| Значения $x$ в $TiC_x$                                                 | 0,50                 | 0,58                 | 0,8                  | 0,85                 | 0,92                 | 1,0                  |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Содержание С в $TiC_x$ , % ат.                                         | 33                   | 37                   | 44                   | 46                   | 48                   | 50                   |
| $a_{Ti}$ активность Ti в $TiC_x$ и тв. растворе Ni                     | 1                    | 0,26                 | $5 \times 10^{-3}$   | $2 \times 10^{-3}$   | $4 \times 10^{-4}$   | $3 \times 10^{-5}$   |
| $[C_{TiNi}]_{Ni}$ равновесная концентрация Ti в тв. растворе Ni, % ат. | –                    | –                    | 0,65                 | 0,26                 | $5,2 \times 10^{-2}$ | $3,9 \times 10^{-3}$ |
| $a_C$ активность С в $TiC_x$ и тв. растворе Ni                         | $1,1 \times 10^{-3}$ | $1,2 \times 10^{-3}$ | $4 \times 10^{-3}$   | $6 \times 10^{-3}$   | $1,5 \times 10^{-2}$ | 1,0                  |
| $[C_{TiNi}]_{Ni}$ равновесная концентрация С в тв. растворе Ni, % ат.  | –                    | –                    | $1,2 \times 10^{-2}$ | $1,8 \times 10^{-2}$ | $4,5 \times 10^{-2}$ | 3,0                  |

Так как растворимость углерода в титане при температуре 1200°С ничтожно мала [22, 154], то при выборе в качестве стандартного состояния чистого титана можно принять, что его активность на нижней границе области гомогенности карбида титана равна 1. Последнее обстоятельство следует и из равенства равновесного давления пара над чистым титаном и сплавами Ti +  $TiC_{1-x}$  [154, 155]. Активности титана при различных значениях  $x$  рассчитаны как отношения парциального давления пара над  $TiC_x$  к давлению пара чистого титана.

Активность углерода в карбиде титана разного состава рассчитана аналогичным образом с учётом данных [22].

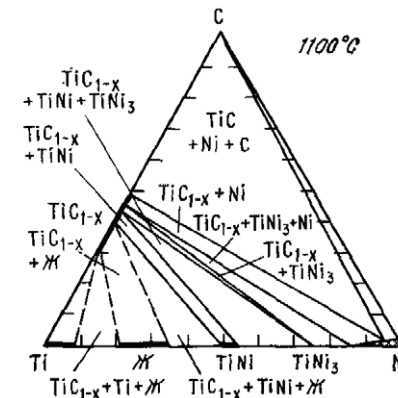
При оценке значений коэффициентов активности принято, что их взаимным влиянием в твёрдом растворе на основе никеля можно пренебречь и что в пределах существования твёрдых растворов они не зависят от концентрации.

Коэффициент активности углерода в его твёрдом растворе в никеле определён с учётом того, что максимальная растворимость углерода в никеле при температуре 1200°С составляет ~2,7% ат. при активности углерода  $a_C = 1$ . Отсюда, при выборе в качестве стандартного состояния 1% ат. раствора углерода в никеле  $f_C \approx 0,33$ .

Коэффициент активности титана в его твёрдом растворе в никеле определён с учётом того, что насыщенный при температуре 1200°С раствор никеля (13,6% ат. Ti) находится в равновесии с  $Ni_3Ti$ , активность титана в котором  $a_{Ti} \sim 0,1$ . Таким образом, при выборе в качестве стандартного состояния 1% ат. раствора титана в никеле  $f_{Ti} \approx 0,0076$ .

С учётом указанных значений  $f_{Ti}$  и  $f_C$  в табл. 7.3 приведена растворимость титана и углерода в растворе, равновесном с  $TiC_x$ , при различных значениях  $x$ .

Несмотря на то, что в  $TiC_x$  значение  $x$  может изменяться в пределах  $0,5 < x < 1,0$  (от 33 до 50% ат. С), в равновесии с твёрдым раствором титана и углерода в никеле может находиться только  $TiC_x$  при  $0,8 < x < 1,0$ , как это следует из изотермического сечения тройной диаграммы состояния Ti-Ni-C (рис. 7.5) [156]. При значениях  $x < 0,8$



**Рис. 7.5. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ti-Ni-C при температуре 1100°С [156]**

в равновесии с  $TiC_x$  будут находиться сплавы с обязательным участием никелидов титана.

Таким образом, концентрация титана и углерода в твёрдом растворе на основе никеля, равновесном с  $TiC_x$ , существенно зависит от  $x$ . При  $x = 1$  она составляет для титана  $3,9 \times 10^{-3}$  % ат. и углерода 3% ат., а при  $x = 0,8$  – соответственно 0,65 и  $1,2 \times 10^{-2}$  % ат.

3. Схему процесса карбидизации никелида титана (рис. 7.6), позволяющую оценить его кинетические и структурные характеристики, можно представить в виде пластины  $NiTi$ , внутрь которой диффундирует углерод с образованием зон, содержащих конечные, промежуточные и начальные фазы процесса карбидизации.

По оси абсцисс показано: «0» – поверхность пластины, « $\rightarrow X$ » – направление распространения фронта реакции карбидизации, « $x = R$ » – сердцевина пластины. По оси ординат показаны концентрации элементов  $C_C$ ,  $C_{Ti}$ ,  $C_{Ni}$  в % ат.

На начальной стадии процесса (см. рис. 7.6) в центре частиц ещё сохраняются слои никелидов титана ( $Ni_3Ti$  и  $NiTi$ ), а ближе к поверхности образуются слой твёрдого раствора углерода и титана в никеле ( $Ni(Ti)$ ) и слой никеля с дисперсными частицами карбида титана ( $Ni + TiC$ ).

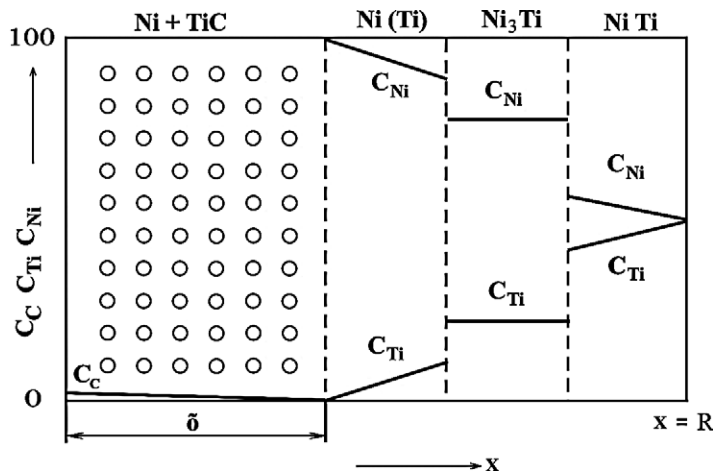


Рис. 7.6. Схема распределения элементов при карбидизации пластины  $NiTi$

На границе твёрдого раствора никеля с  $Ni_3Ti$  концентрация титана в растворе будет равновесной с  $Ni_3Ti$ , т.е.  $\sim 13,6\%$  ат. при  $1200^\circ C$  [35], а концентрация углерода на поверхности частицы – равновесной с графитом, т.е.  $\sim 2,7\%$  ат. [152]. С течением времени границы слоев будут продвигаться от  $x = 0$  к  $x = R$ , и в конечном счёте вся частица будет представлять собой никелевую матрицу с равномерно распределёнными в ней дисперсными частицами карбида титана. Полагая, что внутренняя карбидизация является лимитирующей стадией, можно рассчитать время завершения всего процесса, когда  $\delta = R$  ( $\delta$  – толщина слоя внутренней карбидизации,  $R$  – радиус частицы). Это время определяется соотношением [72]

$$\tau = R^2 C_{Ti}^0 / (2 C_C^0 D_C). \quad (7.4)$$

Здесь  $C_{Ti}^0$  – равновесная концентрация титана в растворе никеля, граничащем с  $Ni_3Ti$ . При температурах 1000, 1100 и  $1200^\circ C$  она равна соответственно 11,1; 12,3 и 13,6% ат. [35].

Расчётные значения  $\tau$  для частицы  $Ni$  диаметром 40 мкм, что соответствует в нашем случае среднему размеру частицы  $NiTi$ , составляет для  $1000^\circ C$   $\sim 56$  с, для  $1100^\circ C$   $\sim 17$  с, для  $1200^\circ C$   $\sim 6$  с.

Высокая скорость внутренней карбидизации никеля определяется не только высокой диффузионной подвижностью углерода, но и относительно высокой растворимостью углерода в никеле. Для сравнения, при температуре  $1200^\circ C$  растворимость кислорода и азота в никеле составляют соответственно  $1,2 \times 10^{-3}$  % ат. и  $\sim 7 \times 10^{-4}$  % ат. [152], а для углерода – 2,7% ат. Это является одной из основных причин высокой скорости внутренней карбидизации никеля по сравнению с его внутренним окислением и азотированием.

Высокая скорость внутренней карбидизации оказывает влияние и на размер частиц карбида титана в карбидизированной зоне. В первом приближении можно считать, что размер карбидных частиц  $r_0$  после внутренней карбидизации не может быть больше величины среднего пробега атомов титана в никеле  $\bar{a}_{Ti}$  за время полной карбидизации  $\tau$ , определяемой соотношением

$$r_0 \leq 2(D_{Ti} \tau)^{1/2} \quad (7.5)$$

Подстановка в соотношение (7.5) указанных выше значений  $D_{Ti}$  и  $\tau$  дает для температур 1000 и  $1200^\circ C$  величины  $r_0^{1000} = 0,74$  мкм

и  $r_0^{1200} = 1,3$  мкм. По технологическим причинам время карбидизации порошка никелида титана существенно превышает время продвижения фронта внутренней карбидизации. Образовавшиеся при прохождении фронта карбидные частицы ещё длительное время будут находиться при высокой температуре. Представляет интерес определить, насколько начальный размер карбидных частиц  $r_0$  может увеличиться в этих условиях в результате коалесценции.

Кинетика коалесценции описывается уравнением Лифшица-Слезова [157]:

$$r^3 = r_0^3 + 4\sigma V_{TiC} D_{Ti} C_{Ti} \tau / (9RT), \quad (7.6)$$

где  $r$  – средний размер частиц, см;  $r_0$  – начальный радиус частиц;  $\sigma$  – поверхностная энергия карбида титана ( $\sim 1,9 \times 10^3$  эрг/см<sup>2</sup> [158]);  $R$  – молярная газовая постоянная ( $8,31 \times 10^7$  эрг/моль К);  $D_{Ti}$  – коэффициент диффузии Ti в Ni, см<sup>2</sup>/с;  $C_{Ti}$  – безразмерная равновесная концентрация Ti в Ni ( $\sim 0,1$  для 1473 К);  $T$  – температура, К;  $\tau$  – время, с.

Подставляя в уравнение (7.6) значения  $D_{Ti}$  и  $C_{Ti}$  для температуры 1200°C, получаем, что относительное увеличение начального размера карбидной частицы  $(r - r_0)/r_0$  при времени выдержки 4 и 20 ч составляет всего 0,01 и 0,1 соответственно, то есть коалесценция не вносит значительного вклада в размер карбидных частиц.

Из сопоставления расчётных данных с экспериментальными следует, что практически полное завершение процесса карбидизации (рис. 7.2) за минимальное технологическое время (0,5 ч) объясняется быстрым продвижением фронта внутренней карбидизации, а достаточно длительное сохранение остатков фаз Ni<sub>3</sub>Ti и NiTi – невозможностью достижения идеальной гомогенности смеси исходных компонентов.

В соответствии с данными химического, рентгенофазового и металлографического анализов конечный продукт представляет собой порошок никеля с равномерно распределёнными в нем дисперсными частицами карбида титана, что подтверждает полученный расчёт вывод о внутреннем характере карбидизации. Размер карбидных частиц (1–2 мкм) в никеле (рис. 7.4) и их незначительное увеличение со временем выдержки по порядку величин совпадают с расчётными, что свидетельствует об адекватности предложенных

механизмов процесса и возможности их использования в аналогичных ситуациях.

Таким образом, установлено, что процессы внутреннего насыщения порошка интерметаллида NiTi углеродом и азотом с получением композиционных порошков состава Ni-TiC и Ni-TiN значительно отличаются друг от друга, что обусловлено различной растворимостью углерода и азота в никеле: карбидизация NiTi протекает во внутреннем режиме с выделением мелкодисперсных фаз карбида титана в никелевой матрице, азотирование NiTi протекает по внешнему режиму с образованием крупнозернистых фаз нитрида титана в никелевой матрице.

## 7.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКАРБИДНЫХ ПОРОШКОВ

Особенность предлагаемой технологии изготовления металлокарбидных порошков с композиционной или частично композиционной структурой заключается в том, что она базируется на существующей гидридно-кальциевой технологии и принципиально от нее не отличается (см. разд. 2). Для получения карбидов в шихту на стадии ее подготовки вводят карбид кальция, количество которого определяется с учетом получения расчетного значения карбида металла. Основные технологические операции заключаются в следующем.

Смесь исходных компонентов готовят следующим образом. На щековой и молотковой дробилках измельчают карбид кальция, до кусков размерами 1,0–3,0 мм. Затем в смесителе производят размол гидроксида кальция и предварительно измельченного карбида кальция до порошка дисперсностью менее 200 мкм. Карбид и гидрид кальция берут с избытком 20% каждый сверх теоретически необходимого количества для восстановления оксидов и карбидизации титана до TiC. Потом в смеситель добавляют оксид титана, порошок металла-связки или его оксид и проводят смешивание порошков в течение 2 ч. Полученную смесь загружают в контейнер, герметизируют крышкой, устанавливают контейнер в шахтную газовую печь, подогретую до 600–700°C и проводят нагрев до 1150–1200°C

не более чем за 4–5 ч. Температуру печи и шихты в контейнере контролируют по показаниям термопар, установленных в рабочей зоне печи и внутри контейнера. Изотермическая выдержка составляет 8–20 ч и устанавливается по показаниям внутренней термопары с учетом низкой теплопроводности смеси из условия достаточно равномерного ее прогрева в промышленном контейнере.

По окончании выделения водорода в контейнер подают технически чистый аргон и карбидизацию проводят в инертной атмосфере при избыточном давлении 50–200 гПа. Продукты охлаждают в контейнере до комнатной температуры, выгружают, дробят в молотковой дробилке до кусков размерами 50–100 мм и проводят гидрометаллургическую обработку водой и соляной кислотой для удаления оксида кальция. Затем металлокарбидный порошок промывают водой на центрифуге и сушат в вакуум-сушильном шкафу. После этого порошок просеивают, и проба сдается на контроль химического состава и технологических свойств.

На основе этой технологии разработаны составы и получена целая серия порошков, содержащих карбиды переходных металлов IV, V групп и хрома, с высокими эксплуатационными свойствами. За основу были взяты составы традиционных безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана. В табл. 7.4 приведены составы шихт и режимы получения, а в табл. 7.5 представлены химический и фазовый составы металлокарбидных порошковых материалов.

Сплав ПТЖ20Н5М2 на основе карбида титана типа стандартного твердого сплава ТН-20 разработан и предназначен специально для защитных покрытий. В качестве связки выбран сплав на основе железа для замены никеля с целью снижения себестоимости покрытия. Сплавы КХН-30 на основе карбида хрома и ТН-20 на основе TiC по составу являются стандартными безвольфрамовыми твердыми сплавами для режущего инструмента и износостойких деталей. Сплавы КТС-3, КТС-4, КХМ-1, КХМ-2 разработаны специально для защитных газотермических покрытий и сочетают в себе высокую твердость карбидов титана и хрома с высокой жаростойкостью интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Al и NiAl, которые используют в качестве связки.

Таблица 7.4.

Составы шихт и режимы получения металлокарбидных композиций

| № п/п | Марка сплава | Состав шихты на 100 кг сплава, кг |                                |      |      |     |                                |                  |                  |   |   | Режим восстановления – карбидизации |
|-------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|------|------|-----|--------------------------------|------------------|------------------|---|---|-------------------------------------|
|       |              | TiO <sub>2</sub>                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe   | Ni   | Mo  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaC <sub>2</sub> | CaH <sub>2</sub> |   |   |                                     |
| 1     | ПТЖ20Н5М2    | 93,5                              | –                              | 24,5 | 5,5  | 2,0 | –                              | 46               | 118              | – | – | 1150...1200°С, 12 ч                 |
| 2     | КХН-30       | –                                 | 89,5                           | –    | 30,5 | –   | –                              | 40               | 82               | – | – | 1200°С, 10 ч                        |
| 3     | ТН-20        | 107                               | –                              | –    | 16,5 | 5,0 | –                              | 52,5             | 134,5            | – | – | 1200°С, 10 ч                        |
| 4     | КТС-3        | 69                                | 28,0                           | –    | 18,0 | 8,5 | –                              | 45,6             | 122,6            | – | – | 1200°С, 10 ч                        |
| 5     | КТС-4        | 93,5                              | –                              | –    | 21,7 | 6,0 | 6,2                            | 46,0             | 118,0            | – | – | 1200°С, 10 ч                        |
| 6     | КХМ-1        | –                                 | 90,0                           | –    | 27,0 | 0,5 | 7,5                            | 35,0             | 92,3             | – | – | 1150°С, 14 ч                        |
| 7     | КХМ-2        | –                                 | 103,0                          | –    | 14,0 | 0,5 | 12,0                           | 40,0             | 111,0            | – | – | 1150°С, 14 ч                        |

Таблица 7.5.

Химический и фазовый состав порошков на основе карбидов

| № п/п | Марка сплава | Химический состав, % мас. |      |                   |                    |      |      |     |     |     |     | Фазовый состав                                                                                    |
|-------|--------------|---------------------------|------|-------------------|--------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
|       |              | Ti                        | Cr   | C <sub>общ.</sub> | C <sub>своб.</sub> | Fe   | Ni   | Mo  | Al  | Ca* | O*  |                                                                                                   |
| 1     | ПТЖ20Н5М2    | осн.                      | –    | 13,9              | 0,04               | 23,5 | 5    | 1,5 | –   | 0,1 | 0,2 | TiC <sub>-1,0</sub> , твердый раствор на основе Fe                                                |
| 2     | КХН-30       | осн.                      | осн. | 9,5               | 0,02               | 0,2  | 29,3 | –   | –   | 0,1 | 0,3 | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Ni                              |
| 3     | ТН-20        | осн.                      | –    | 15,8              | 0,03               | 0,1  | 15,9 | 5,1 | –   | 0,1 | 0,1 | TiC <sub>-1,0</sub> , твердый раствор на основе Ni                                                |
| 4     | КТС-3        | осн.                      | 19,2 | 14,0              | 0,06               | 0,3  | 17,3 | 8,0 | –   | 0,1 | 0,2 | тв. р-р Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> в TiC; Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ; тв. р-р на осн. Ni |
| 5     | КТС-4        | осн.                      | –    | 14,4              | 0,05               | 0,1  | 20,6 | 4,3 | 3,2 | 0,1 | 0,2 | TiC <sub>-1,0</sub> , Ni <sub>3</sub> Al                                                          |
| 6     | КХМ-1        | –                         | осн. | 6,3               | 0,06               | 0,2  | 25,9 | 0,3 | 3,5 | 0,1 | 0,2 | Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Ni <sub>3</sub> Al                                               |
| 7     | КХМ-2        | –                         | осн. | 7,2               | 0,04               | 0,1  | 13,4 | 0,1 | 6,2 | 0,1 | 0,1 | Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , NiAl                                                             |

\* Ca и O – основные примеси.

Отличительной особенностью металлокарбидных порошков, получаемых по предлагаемой технологии, является высокая дисперсность. В табл. 7.6 представлены результаты определения физических и технологических свойств порошков. Размер частиц у всех сплавов не превышает в основном 10–20 мкм, а основная фракция (более 50% мас.) имеет размеры 1–5 мкм, что затрудняет металлографические исследования порошков. Для сплава ПТЖ20Н5М2 средний размер частиц составляет ~0,6–0,8 мкм, что подтверждается данными по удельной поверхности. Порошки сплавов обладают приблизительно одинаковой насыпной плотностью и практически не имеют текучести.

Таблица 7.6.  
Физические и технологические свойства  
металлокарбидных порошков

| №№<br>п/п | Марка<br>сплава | Форма<br>частиц | Размер<br>частиц,<br>мкм | Удельная<br>поверхность,<br>м <sup>2</sup> /г | Насыпная<br>плотность,<br>г/см <sup>3</sup> |
|-----------|-----------------|-----------------|--------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1         | ПТЖ20Н5М2       | губчатая        | ≤ 10                     | 4,62                                          | 1,18                                        |
| 2         | КХН-30          | губчатая        | ≤ 20                     | 1,06                                          | 1,33                                        |
| 3         | ТН-20           | губчатая        | ≤ 10                     | 3,54                                          | 1,07                                        |
| 4         | КТС-3           | губчатая        | ≤ 10                     | 1,64                                          | 1,31                                        |
| 5         | КТС-4           | губчатая        | ≤ 20                     | 1,15                                          | 1,24                                        |
| 6         | КХМ-1           | губчатая        | ≤ 20                     | 0,98                                          | 1,26                                        |
| 7         | КХМ-2           | губчатая        | ≤ 20                     | 1,21                                          | 1,21                                        |

На рис. 7.7 показана микроструктура наиболее крупных частиц, имеющих композиционное строение, сплавов ТН-20 и КХН-30, полученных по второму варианту технологии: реакция «восстановление–карбидизация» типа (7.2). В обоих случаях светлая фаза, в основном, в виде отдельных включений – это карбиды, а более темная – матрица на основе никеля. Вокруг крупных частиц имеется много мелких, которые представляют собой в основном частицы карбидов титана и хрома соответственно.

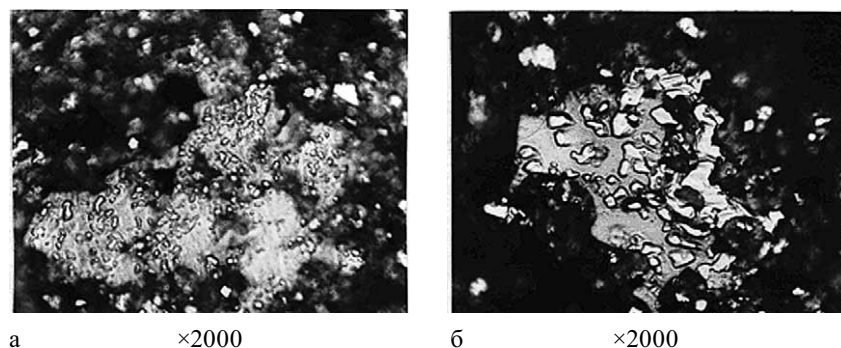


Рис. 7.7. Микроструктура крупных частиц сплавов  
ТН-20 (а) и КХН-30 (б)

## ГЛАВА 8. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работе [15] подробно описаны технология изготовления, свойства и применение гидридно-кальциевых порошков различных марок нержавеющей стали и нихромов. За достаточно длительный срок производства этих порошков наибольшее применение они нашли в качестве пористых материалов, получаемых методом прокатки и используемых в различных устройствах для фильтрации, дозированной и равномерной подачи, очистки жидкостей и газов в химической, металлургической, авиационной и других отраслях промышленности [159] (см. Приложение.). В данном разделе будут рассмотрены в основном области применения относительно новых порошковых материалов, получаемых гидридно-кальциевым методом: интерметаллидов, тугоплавких соединений, композиционных порошков.

### 8.1. ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ

Порошки чистых металлов находят самое широкое применение в современной промышленности. Гидридно-кальциевым методом производят в основном порошки титана, хрома, ванадия и некоторых других металлов. Порошки хрома и ванадия применяются в качестве компонентов механических смесей для получения легированных материалов и изделий методами порошковой металлургии. Порошки хрома используются для получения жаростойких

покрытий, наносимые на нержавеющие стали и никелевые сплавы методом диффузионного хромоалитирования [160]; плазменным напылением порошков хрома получают износостойкие и электропроводящие покрытия на деталях из стали, чугуна, алюминия: поршневые кольца, лентопротяжные механизмы аппаратуры магнитной записи, электрические контакты и токопроводящие дорожки и др.

Наиболее востребованным среди гидридно-кальциевых порошков чистых металлов является титан, который применяется в качестве компонентов шихт при получении тугоплавких соединений (карбидов, боридов, нитридов и т.д.) в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-процесс), для получения компактных изделий, пористых фильтров и газопоглотителей.

В табл. 8.1 и 8.2 приведены средние, статистически обработанные характеристики основных типов титановых порошков [161]. Следует иметь в виду, что эти показатели относятся только к принятым в конкретных условиях технологическим режимам изготовления и могут колебаться в широких пределах при изменении режимов получения порошков и типа исходного сырья. Анализ табл. 8.1 и 8.2 показывает, что в зависимости от способа получения порошки титана отличаются друг от друга как по химическому составу, так и по технологическим свойствам. Среди мелких порошков титана (фракция <180 или <100 мкм) гидридно-кальциевый порошок титана по содержанию примесей является сравнительно чистым, а по содержанию хлора – самым чистым среди основных марок порошков титана.

Отличительной особенностью гидридно-кальциевых порошков титана является их высокая химическая активность в различных процессах. По данным [162, 163] в СВС-процессах синтеза тугоплавких соединений гидридно-кальциевые порошки титана имеют лучшие показатели скорости горения и степени превращения (например, карбидизации  $Ti+C=TiC$ ), а соответственно и более высокое качество конечного продукта, по сравнению с порошками титана, полученными другими методами.

При изготовлении нераспыляемых пористых газопоглотителей (геттеров), которые широко применяются в электровакуумных приборах различного назначения, наилучшим комплексом свойств также

обладают гидридно-кальциевые порошки титана. Большой практический опыт производства и применения геттеров на предприятиях электронной промышленности показал, что газопоглотители из этих порошков отличаются высокой скоростью сорбции различных газов и достаточно большой емкостью и превосходят по этим показателям свойства газопоглотителей из других порошков титана, например, электролитических [164, 165]. Очевидно, причиной таких свойств гидридно-кальциевых порошков титана является высокая удельная поверхность, превосходящая в несколько раз этот показатель у других видов порошков (см. табл. 8.2), а также высокоразвитая разветвленная форма частиц порошка Ti (см. рис. 3.1), обеспечивающая хорошую формуемость порошков при прессовании, что позволяет получать изделия (газопоглотители, фильтры) с высокой (30–60%) пористостью.

Для изготовления нераспыляемых газопоглотителей гидридно-кальциевым методом производятся порошки титана марки ПТ и сплава Ti-30V марки ПТФ (ТУ 14-1 4699-2003), имеющие соответственно следующие параметры сорбции водорода в условиях постоянного давления за 30 с на образцах КНТ-12, не менее:  $2,5 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>Па (25 лПа) и  $2 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>Па (20 лПа). Температура активации для порошка марки ПТ составляет 800°C, для порошка марки ПТФ 500°C.

По данным [166] из гидридно-кальциевых порошков титана изготавливают фильтры для тонкой очистки воды, напитков, технических жидкостей и газов в виде труб или стаканов с проницаемым дном диаметром (внешний/внутренний) 40/34–90/70 мм, длиной 50–600 мм и размерами пор 3–7, 5–10 и 8–18 мкм. Сопротивление разрушению фильтра не менее 1 МПа. Производительность фильтра (поры 3–7 мкм) диаметром 56 мм, длиной 500 мм составляет: по воде – 0,3 м<sup>3</sup>/ч при  $\Delta P = 0,3$  МПа, по воздуху – 5 м<sup>3</sup>/ч при  $\Delta P = 0,01$  МПа.

Гидридно-кальциевые порошки титана применяются для изготовления методами порошковой металлургии (прессование + спекание, ГИП, экструзия и др.) мало- и средненагруженных изделий для работы в различных агрессивных средах: гайки, втулки, фланцы, оси и т.д. Для применения гидридно-кальциевых порошков титана и сплавов на его основе, например, типа Ti-Al-V, в конструктивных изделиях ответственного назначения необходимо снизить в них содержание кислорода до уровня менее 0,2% мас. [161, 167].

Таблица 8.1.  
Химический состав различных типов нелегированных порошков титана

| Порошок титана                                                           | Фракция, мм                        | Содержание примесей, % мас. |                        |                            |                        |                         |                          |                        |  |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|--|
|                                                                          |                                    | Fe                          | Cl                     | N                          | O                      | C                       | Si                       | H                      |  |
| Гидридно-кальциевый                                                      | -0,04 (75%)<br>-0,10+0,04<br>(25%) | 0,15-0,20                   | 0,003-0,005            | 0,05-0,06                  | 0,25-0,30              | 0,04-0,05               | 0,06-0,07                | 0,20-0,40              |  |
| Отсевы магнетермического Ti                                              | -0,63 + 0,18<br>-0,18              | 0,20-0,60<br>0,70-1,20      | 0,09-0,16<br>0,11-0,20 | 0,04-0,11<br>0,10-0,35     | 0,20-0,45<br>0,30-1,00 | 0,01-0,25<br>0,02-0,03  | 0,005-0,010<br>0,01-0,03 | 0,02-0,03<br>0,03-0,06 |  |
| Полученный методом гидрирования-дегидрирования губки титана марки ПТ-100 | -0,63 + 0,18<br>-0,18              | 0,07-0,10<br>0,08-0,12      | 0,06-0,08<br>0,06-0,10 | 0,03-0,05<br>0,05-0,07     | 0,06-0,10<br>0,15-0,30 | 0,015-0,02<br>0,02-0,08 | 0,01-0,02<br>0,02-0,03   | 0,06-0,15<br>0,15-0,25 |  |
| Электролитический                                                        | -0,63 + 0,18<br>-0,18              | 0,02-0,08<br>0,02-0,18      | 0,03-0,08<br>0,05-0,15 | 0,01-0,03<br>0,02-0,03     | 0,03-0,09<br>0,05-0,30 | <0,01<br><0,02          | <0,01<br><0,02           | 0,02-0,04<br>0,03-0,06 |  |
| Нагретермический                                                         | -0,63 + 0,18<br>-0,18              | 0,01-0,02<br>0,03-0,08      | 0,10-0,13<br>0,10-0,15 | 0,008-0,015<br>0,016-0,020 | 0,10-0,30<br>0,10-0,40 | <0,01<br><0,02          | <0,006<br><0,010         | 0,02-0,03<br>0,03-0,06 |  |
| Полученный механической переработкой губчатого Ti                        | -0,63 + 0,18<br>-0,18              | 0,05-0,40<br>0,05-0,60      | 0,10-0,15<br>0,10-0,15 | 0,02-0,08<br>0,03-0,09     | 0,1-0,4<br>0,1-1,0     | <0,06<br><0,10          | <0,01<br><0,01           | <0,03<br><0,04         |  |

Таблица 8.2.  
Технологические свойства нелегированных порошков титана

| Порошок титана                                                           | Фракция, мм                     | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Масса утряски, г/см <sup>3</sup> | Текущность, г/с        | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|
| Гидридно-кальциевый                                                      | -0,04 (75%)<br>-0,10+0,04 (25%) | 0,8-1,2                               | 0,95-1,40                        | 0,25-0,30              | 0,3-1,3                                 |
| Отсевы магнетермического Ti                                              | -0,63 + 0,18<br>-0,18           | 0,75-1,2<br>0,7-1,1                   | 0,80-1,40<br>0,80-1,80           | 0,30-0,40<br>0,20-0,40 | 0,03-0,06<br>0,06-0,11                  |
| Полученный методом гидрирования-дегидрирования губки титана марки ПТ-100 | -0,63 + 0,18<br>-0,18           | 1,2-1,5<br>0,09-1,2                   | 1,35-1,70<br>1,00-1,40           | 0,40-1,50<br>0,30-0,35 | 0,04-0,06<br>0,06-0,08                  |
| Нагретермический                                                         | -0,63 + 0,18<br>-0,18           | 0,7-1,1<br>0,8-1,0                    | 0,9-1,2<br>1,0-1,25              | 0,35-0,40<br>0,30-0,40 | 0,04-1,06<br>0,08-1,12                  |
| Электролитический                                                        | -0,63 + 0,18<br>-0,18           | 1,3-1,6<br>1,2-1,3                    | 1,4-1,8<br>1,3-1,5               | 0,50-0,60<br>0,45-0,55 | 0,05-0,08<br>0,10-0,15                  |



## 8.2. ПОРОШКИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Гидридно-кальциевый метод позволяет получать порошки интерметаллических соединений, которые могут применяться в промышленности как в виде непосредственно порошков, так и в виде компактных материалов, изготовленных методами порошковой металлургии из исходных порошков.

Активный интерес к интерметаллическим соединениям возник в первой половине 20 века и в последние годы он всё более возрастает, что связано с исключительно ценным комплексом физико-химических и механических свойств у многих из них, имеющих важное практическое значение. К настоящему времени известно уже более 1500 интерметаллических соединений. Многочисленные сведения по фундаментальным свойствам этих соединений собираются в международный банк данных, обобщенная информация из которого публикуется в течение длительного времени под руководством Дж. Вестбрука [168–170]. Объемный комплекс исследований, проведенный в разных странах, позволил проанализировать и провести определенную классификацию интерметаллических соединений.

Наиболее общей является классификация по атомно-кристаллическому и электронному строению. Согласно ей различают следующие основные классы интерметаллических соединений [168–176]: соединения Курнакова, фазы Лавеса, фазы Юм-Розери (электронные соединения), фазы внедрения,  $\sigma$ -фазы,  $\sigma$ -подобные фазы и некоторые другие.

Для практического применения интерметаллические соединения классифицируют на функциональные и конструкционные материалы. К функциональным относятся материалы, обладающие определенным уровнем одного или нескольких физико-химических и механических свойств, которые в совокупности обеспечивают использование этого материала в качестве рабочего элемента или детали в определенном устройстве, приборе или конструкции [177]. Наибольшее распространение среди функциональных материалов получили фазы внедрения: тугоплавкие соединения переходных металлов (карбиды, нитриды, бориды и т.д.); самые современные магнитные материалы изготавливают из соединений  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; широкое распространение получают сплавы с эффектом памяти формы и сорбенты водорода на основе фаз  $\text{TiFe}$  и  $\text{Ni}_3\text{La}$ , и др.

К конструкционным материалам относятся интерметаллические соединения, которые обладают высокой жаростойкостью и жаропрочностью, что позволяет при определенных условиях получать из них изделия, выдерживающие механические нагрузки при высоких температурах. К ним относятся, например, интерметаллидная фаза  $\gamma\text{-Ni}_3(\text{Al,Ti})$ , которая позволила создать серию жаропрочных сплавов на никелевой основе за счет образования высокодисперсной микроструктуры, сохраняющей высокую прочность в условиях длительной работы при повышенных температурах; основой современных конструкционных сплавов для авиа- и космической техники становятся интерметаллиды  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ti}_2\text{NbAl}$  и др.

### 8.2.1. ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Важным достижением в материаловедении стало открытие и изучение большой группы интерметаллидов, обладающих высокотемпературными свойствами и пригодными для работы в качестве конструкционных материалов, в первую очередь, это фазы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{TiAl}$ . Начиная с первых десятилетий 20-го века, проводились систематические исследования интерметаллидных фаз, включая случаи, когда они являются вторыми фазами в конструкционных материалах. В обзорах [178, 179] обобщены свойства интерметаллидов, характерные для большинства из них: высокая прочность, которая не деградирует с ростом температуры; аномальная зависимость предела текучести, наблюдаемая в некоторых интерметаллидах; низкая плотность интерметаллидов на основе  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Si}$ , что обеспечивает высокое отношение прочность/плотность; высокие упругие модули, причем с ростом температуры они уменьшаются медленнее, чем в разупорядоченных сплавах; высокая стойкость к окислению, которую имеют интерметаллиды с большим содержанием  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Si}$ ; низкие коэффициенты диффузии и в результате более низкие ползучесть, рекристаллизация и коррозия.

Широкому применению этих материалов мешают недостаточные значения пластичности и вязкости. Многие интерметаллиды настолько хрупкие по сравнению с металлами, что из них трудно

изготавливать какие-либо изделия. Несмотря на это, интерес к интерметаллидам как жаропрочным конструкционным материалам в последнее время сильно вырос в связи с тем, что возможности повышения механических и служебных свойств используемых в настоящее время жаропрочных титановых и никелевых сплавов практически исчерпаны. Интерметаллиды рассматриваются как новый класс легких жаропрочных и жаростойких материалов, которые предназначены для работы в конструкциях при 700–1600°C, т.е. выше температур, при которых работают современные титановые (<600°C) и никелевые (<1050°C) суперсплавы. Наибольший интерес представляют собой алюминиды титана и никеля с упорядоченной кристаллической структурой, имеющие более высокие температуры плавления ( $T_{пл.} = 1395\text{--}1638^\circ\text{C}$ ), модули упругости ( $E = 180\text{--}294$  кН/мм<sup>2</sup>), а также более низкую плотность ( $\rho = 3,84\text{--}7,29$  г/см<sup>3</sup>), чем суперсплавы на титановой, железной и никелевой основах ( $T_{пл.} = 1280\text{--}1316^\circ\text{C}$ ,  $E = 100\text{--}200$  кН/мм<sup>2</sup>,  $\rho = 4,5\text{--}8,9$  г/см<sup>3</sup>) [180–182].

В табл. 8.3 приведены свойства интерметаллидов на основе титана и никеля, которые считаются сегодня основой нового поколения конструкционных жаропрочных материалов. Эти интерметаллиды не нуждаются или нуждаются в меньшей мере в защите от окисления на воздухе, в продуктах сгорания топлив и других активных средах. Некоторые интерметаллиды (Ni<sub>3</sub>Al, TiAl) выгодно отличаются от металлов тем, что их предел текучести возрастает с повышением температуры до ~600–800°C [181, 182].

Важным является сравнение свойств интерметаллидов с керамиками – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и др., которые начинают применяться вместо металлов для особо жестких условий работы при температурах до 1600°C [23]. К недостаткам керамики относятся отсутствие пластичности, наличие пустот, плохая обрабатываемость, хрупкость. Эти недостатки затрудняют создание изделий и конструкций.

Интерметаллиды уступают суперсплавам по низкотемпературной пластичности, но превосходят керамики по характеристикам низкотемпературной пластичности, вязкости разрушения и сопротивления термоудару, имеют более высокую теплопроводность и лучшую технологичность, чем керамика: из многих интерметаллидов можно получать полуфабрикаты тонких сечений, напри-

Таблица 8.3.  
Физико-химические свойства интерметаллидов  
на основе никеля и титана [35, 170, 183]

| Свойства                                          | Интерметаллид                       |                                                                              |                                                |                                                              |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                                                   | NiAl                                | Ni <sub>3</sub> Al                                                           | TiAl                                           | Ti <sub>3</sub> Al                                           |
| Структурный тип и кристаллическая решетка         | упорядочен. β-фаза, ОЦК (типа CsCl) | упорядочен. γ-фаза, кубическая гранецентрированная (типа Cu <sub>3</sub> Au) | упорядочен. γ-фаза, тетрагональная (типа CuAu) | упорядочен. α <sub>2</sub> -фаза, гексагональная (типа MgCd) |
| Параметры решетки, нм                             | a = 0,2887                          | a = 0,3589                                                                   | a = 0,3988<br>c = 0,4076                       | a = 0,5793<br>c = 0,4655                                     |
| Область существования при T = 20°C: % ат., % мас. | 40–55 Al<br>26–33,5 Al              | 23,0–27,5 Al<br>12,8–14,9 Al                                                 | 46–53 Al<br>35,5–44,5 Al                       | 24,1–31,6 Al<br>15,2–20,6 Al                                 |
| Теплота образования –ΔH, кДж/г-атом               | 59,0                                | 39,4                                                                         | 36,4<br>(80,75 моль)                           | (107,11 моль)                                                |
| Температура плавления (образования), °C           | 1638                                | 1395                                                                         | 1460                                           | 1180                                                         |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                      | 6,02                                | 7,29                                                                         | 3,84                                           | 4,20                                                         |

мер, лист, фольгу, проволоку [181, 184–187]. По своим служебным свойствам интерметаллиды занимают промежуточное место между металлами и керамиками.

Основными задачами, которые необходимо решить при разработке конструкционных материалов на основе интерметаллидов с упорядоченной структурой, являются [188]:

- повышение низкотемпературной пластичности и вязкости разрушения;
- повышение прочности, жаропрочности, долговечности, сопротивления ползучести при температурах выше 0,5  $T_{пл.}$

Наиболее эффективным путем решения этих задач в последнее время считается получение сплавов с композиционной структурой (гетерофазные сплавы). Согласно современной теории, разрабатываемой ИМЕТ РАН для создания нового поколения жаропрочных материалов на основе интерметаллидов [189, 190], композиционная структура сплавов позволяет решить три основные задачи:

1. Повышение пластичности (вязкости разрушения) путем стабилизации в равновесии с интерметаллидом вязкой фазы (твердого

раствора на основе металла с неупорядоченной кристаллической структурой);

2. Повышение характеристик прочности путем стабилизации в равновесии с интерметаллидом жесткой упрочняющей фазы;

3. Обеспечение термостабильности структуры путем выбора состава гетерофазного сплава (или композиционного материала), отвечающего условиям «естественного эвтектического композита» (равновесия).

В качестве избыточной фазы используют другие интерметаллиды, твердый раствор на основе легирующего металла, инертную фазу, комбинации этих фаз. В качестве инертной фазы применяют тугоплавкую фазу внедрения – оксид, карбид, нитрид, борид. Установлено также, что свойства композиционных сплавов во многом зависят от того, отвечает ли интерметаллидная матрица оптимальному стехиометрическому составу.

При разработке этих задач выяснилось, что решить их на основе традиционных металлургических технологий литья (плавка + кристаллизация слитка) практически невозможно. Современные способы получения сплавов на основе интерметаллидов базируются на технологиях вакуумного литья с последующей деформацией (прокатка, ковка, штамповка и т.д.), термообработкой или измельчением сплава для непосредственного применения. Общим недостатком этих технологий является то, что свойства литых металлов и сплавов в значительной степени закладываются при кристаллизации их расплавов. Дальнейшая, после получения слитка, обработка металлов (термообработка, обработка давлением, термомеханическая обработка, отжиг) призвана в значительной степени уменьшить влияние отрицательных особенностей строения, состава и структуры, сформировавшихся в литом слитке. Основные из них – это ликвационная химическая неоднородность состава слитка, крупное и неравномерное по размеру зерно, многофазный состав сплава, обусловленный выделением тугоплавких составляющих сплава по границам растущих дендритов, и рассеянная междендритная микропористость.

Серьезным недостатком методов литья является также сложность, а иногда и невозможность получения конструктивных сплавов, имеющих композиционное строение. Например, из-за низкой рас-

творимости газообразных элементов внедрения (N, O) в расплавах алюминидов никеля невозможно создать композиционную структуру с необходимым количеством объемной доли упрочняющей фазы в виде нитридов (AlN, TiN) или оксидов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [191].

Альтернативой металлургии литья интерметаллидов являются методы порошковой металлургии, которые позволяют из однородных порошков металлов и сплавов путем компактирования без расплавления получать полуфабрикаты и заготовки различных размеров. В связи с этим весьма актуальным является реализация возможностей гидридно-кальциевого метода для получения интерметаллических соединений. Результаты исследований, представленные выше, показывают, что этот метод позволяет получать гомогенные по фазовому и химическому составам интерметаллические соединения различных составов и назначений.

Последние разработки Института порошковой металлургии ЦНИИЧМ жаропрочных сплавов на основе гидридно-кальциевых порошков Ni<sub>3</sub>Al и NiAl позволили получить порошковые спеченные и деформируемые сплавы с жаропрочностью при 1100°C, превосходящей жаропрочность литых деформируемых сплавов на никелевой основе (табл. 8.4). Композиционный порошковый сплав NiAl-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет  $\sigma_B = 65\text{--}75$  МПа при 1500°C, что выше не только рабочих температур, но и температуры плавления никелевых суперсплавов [192, 193]. Высокую длительную прочность имеют порошковые композиции NiAl-Mo эвтектического состава, полученные горячей экструзией.

Таблица 8.4.

**Прочность материалов  $\sigma_B$ , МПа  
при различных температурах [192, 193]**

| Сплавы             | Температура, °С |         |        |       |       |       |
|--------------------|-----------------|---------|--------|-------|-------|-------|
|                    | 1000            | 1100    | 1200   | 1300  | 1400  | 1500  |
| Ni-суперсплавы     | 60–600          | 40–100  | 20–50  | –     | –     | –     |
| Ni <sub>3</sub> Al | 200–350         | 120–250 | 50–150 | 20–60 | –     | –     |
| NiAl               | 40–150          | 50–130  | 25–100 | 20–90 | 15–80 | 10–75 |

Область применения алюминидов никеля и титана достаточно обширна, но в первую очередь связана с потребностями авиакосмической и судостроительной отраслями промышленности. Из сплавов на основе интерметаллидов могут быть изготовлены:

- детали газотурбинных (ГТД) и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) летательных аппаратов нового поколения (лопатки, камеры сгорания, секции компрессоров высокого давления, крепеж, пилоны, обтекатели, сотовые панельные конструкции из тонкого листа и т.д.);

- детали горячего тракта стационарных энергетических и транспортных (наземный, морской) ГТУ, камеры предварительного сжигания для дизельных двигателей разного рода и др.;

- передающие и рабочие рольганги и валки, рейтеры горячих зон печей для нагрева металла, вкладыши матриц для горячего прессования цветных металлов, форсунки для сжигания мазута, нагреватели, подставки, опоры, поддоны и другая арматура оборудования для нагрева и науглероживания металла, высокотемпературные теплообменники, компоненты каталитических конвертеров и др. для применения в наиболее энергоемких отраслях промышленности, потребляющих более 80% расходуемой в промышленности энергии и производящих более 90% продукта (производство и обработка стали, алюминия, стекла и химикатов, лесоперерабатывающая промышленность, очистка и переработка нефти) [187, 192–196].

Замена жаропрочных сплавов на основе титана, никеля и железа на материалы из алюминидов титана ( $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $TiAl_3$ ) и композиционные материалы с матрицей из них позволит снизить массу статических деталей на 20–50%, а для быстроходных и быстровращающихся деталей в дополнение к этому уменьшить нагрузки от инерционных сил и, как следствие, повысить мощность, экономичность и ресурс эксплуатации двигателей на 20–40%. Применение алюминидов титана дает возможность повысить на 100–400°C рабочие температуры деталей по сравнению с изготовленными из титановых сплавов или уменьшить массу деталей при замене никелевых сплавов, увеличить срок службы и надежность работы изделий в результате повышения жаростойкости, повысить КПД на 5–10%, а также снизить трудоемкость изготовления деталей, в том числе за счет замены охлаждаемых конструкций неохлаждаемыми [196–199]. Аналогичное преимущество обеспечивает использование алюминидов никеля взамен никелевых суперсплавов.

Другим важным применением алюминидов никеля и титана является использование их жаростойких свойств в защитных

покрытиях. Порошки легированных интерметаллидов  $NiAl$  и  $Ni_3Al$  (типа ВКНА), напыленные на такие детали газотурбинного двигателя, как жаровая труба, газосборник, бандажная полка рабочих лопаток, снижает их износ в 4–5 раз за счет пониженной теплопроводности защитных покрытий (их коэффициент теплопроводности 1 Вт/м·град, что в 20 раз меньше коэффициента теплопроводности материала деталей) и обеспечивают снижение температуры на поверхности водоохлаждаемых деталей на 50–70°C. Легированные алюминидные покрытия имеют такие же коэффициенты термического расширения ( $16,5–19,2 \times 10^{-6}$  г/град), как и материалы деталей газотурбинных двигателей, что обеспечивает высокое сопротивление тепловым ударам (650 теплосмен 1100–200–1100°C) [200].

В настоящее время для создания жаростойких газотермических покрытий гидридно-кальциевым методом выпускаются порошки соединений  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$ ,  $TiAl$  (см. табл. 3.13). Некоторые свойства этих материалов в газотермических покрытиях следующие:

- интерметаллид  $NiAl$  (марка ПН70Ю30): твердость покрытий 40 HRC, прочность сцепления на отрыв со сталью 30–35 МПа, с медью 25–28 МПа. Покрытие обладает жаростойкостью до 1400°C, устойчиво в растворах щелочей, азотной, серной и соляной кислот в комбинированных покрытиях с полимерными материалами. Применяется для создания жаростойких, антикоррозионных и теплоизолирующих покрытий на детали машин и оборудования металлургического, энергетического и химических производств. Наносится плазменным и детонационным напылением;

- интерметаллид  $Ni_3Al$  (марка ПН85Ю15): твердость плазменных покрытий 20 HRC, прочность сцепления на отрыв со сталью 40–45 МПа. Жаростоек на воздухе до 1100°C, устойчив в щелочах, износостоек в парах трения с чугуном. Применяется в качестве подслоя при нанесении сталей, оксидов, карбидов; для восстановления посадочных мест валов, для защиты оборудования от воздействия продуктов сгорания природного газа; в композициях с оксидами обеспечивает получение теплозащитных покрытий. Наносится плазменным и детонационным напылением;

- интерметаллид  $TiAl$  (марка ПТ65Ю35): жаростойкое покрытие наносится плазменным напылением. Покрытия из соединения  $TiAl$

имеют высокую стойкость к газовой коррозии при температурах до 1200°C [199].

### 8.2.2. ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Сплавы с эффектом памяти формы.** Эффект запоминания формы проявляется в том, что после придания образцу определенной формы при повышенной температуре ему придают новую форму пластической деформацией при более низкой температуре, а после нагрева исходная форма образца (детали) восстанавливается [201]. В основе этих эффектов лежат обратимые деформационные процессы, обусловленные, главным образом, движением скользящих границ (когерентных, полуккогерентных, двойниковых) между кристаллами при мартенситном превращении [202–204].

К настоящему времени известно более десяти основных сплавов, а если учитывать составы с легирующими элементами, то число сплавов с эффектом памяти формы составит более 100. Основными сплавами являются Au-Cd, Ag-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Au-Zn, Cu-Zn-Al, Ti-Ni, Ti-Pt(Pd), Fe-Pt, Fe-Pd, Mn-Cu и др. Однако из этого общего числа только интерметаллид NiTi, открытый авторами [205], и сплавы с легирующими элементами на его основе нашли наибольшее практическое применение [203, 206–208].

Интерметаллид NiTi стехиометрического состава (50% ат. Ni) относится к соединениям с упорядоченной кубической объемно-центрированной решеткой типа CsCl (B2) с периодом  $a = 0,3013$  нм. Это соединение испытывает мартенситное превращение  $B2 \leftrightarrow B19$  с образованием фазы, имеющей моноклинную ячейку типа B19.

Прямое и обратное мартенситное превращение происходит в определенном температурном интервале и зависит от целого ряда факторов: температуры и скорости закалки и нагрева, фазового состава сплава, величины и скорости пластической деформации и др. Важным свойством соединения NiTi, определяющим технологию сплава, является то, что температуры начала и конца прямого ( $M_H$ ,  $M_K$ ) и обратного ( $A_H$ ,  $A_K$ ) мартенситного превращения  $B2 \leftrightarrow B19$  сильно зависят от химического состава сплава. Например [203], для сплава стехиометрического состава превращение при охлаж-

дении начинается примерно при 60°C ( $M_H$ ) и заканчивается при 40°C ( $M_K$ ), интервал прямого превращения составляет всего 20°C. Точки  $A_H$  и  $A_K$  лежат при ~110 и 115°C соответственно. Избыток никеля приводит к резкому снижению температур мартенситного превращения, при этом интервал превращения резко сужается. Так, для сплава с 50,5% ат. Ni  $M_H$  лежит немного ниже 20°C, и точки  $M_H$  и  $A_H$  практически совпадают (для некоторых образцов разница составляет 8–10°C). Мартенситное превращение заканчивается для этого сплава в области отрицательных температур (около ~8°C). Для сплава с 51% ат. Ni весь интервал прямого и обратного превращения приходится на область отрицательных температур. Точка  $M_H$  при этом отвечает –60°C. Для сплава стехиометрического состава обратное превращение полностью заканчивается при 120°C. Такая чувствительность температуры мартенситного превращения к химическому составу интерметаллида NiTi накладывает жесткие требования к технологии изготовления сплава и изделий из него. Сложности получения однородного по фазовому и химическому составам слитка в его макрообъеме при использовании традиционной технологии вакуумной дуговой или индукционной плавки не позволили до сих пор наладить промышленное производство качественных материалов на основе соединения NiTi.

Интерметаллид NiTi хорошо деформируется в горячем и холодном состоянии. Из него можно получать всевозможные полуфабрикаты: листы, ленту и фольгу различных толщин, прутки, проволоку разных сечений, трубы. Эти полуфабрикаты можно получать с различными температурами восстановления формы: от –100; –180°C до +60, +120°C. Кроме этого, никелид титана обладает высокой демпфирующей способностью, хорошей износо- и коррозионной стойкостью [203, 205, 206].

Основное применение интерметаллида NiTi и сплавов на его основе связано с приборо- и машиностроением. Широкое распространение получили самосрабатывающиеся соединительные муфты для трубопроводов. Преимуществом таких муфт, помимо их высокой надежности, является отсутствие высокотемпературного нагрева, как при сварке. Поэтому свойства материалов вблизи соединения не ухудшаются. Муфты и уплотнители такого типа применяются для трубопроводов подводных лодок и надводных

кораблей, в авиационной и космической технике, для ремонта трубопроводов высокого давления для перекачки нефти и газа со дна моря, причем для этих целей используются муфты диаметром до 150 мм [203, 206–208].

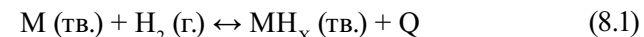
Важным направлением является использование никелида титана в медицине. В первую очередь, это связано с антикоррозионными свойствами и биосовместимостью этого соединения с человеческим организмом, а также эффектом памяти формы и сверхупругостью. Из никелида титана изготавливают имплантаты (стержни, скобы, шпильки, заклепки и др.) для стоматологии и лечения искривления позвоночника, замены костей челюсти и конечностей, опорно-двигательного аппарата. Сверхупругие конструктивные элементы и проволока используются для лечения вывихов и переломов костей, искривления грудной клетки, в операциях на сердце и кровеносных сосудах при образовании тромбов и др. [209–211].

В настоящее время гидридно-кальциевый порошок интерметаллида NiTi (табл. 3.13, марка ПН55Т45) используется для создания защитных газотермических покрытий, обладающих следующими свойствами: твердость плазменных покрытий 50–52 HRC, прочность сцепления со сталью 45–50 МПа, покрытие устойчиво в щелочных средах, упрочняется при воздействии механических нагрузок, обладает демпфирующими свойствами. Предназначено для защиты рабочих поверхностей, подверженных механическому и гидроабразивному износу без ударных нагрузок, фреттинг-коррозии, работающих в условиях трения при наличии смазки, кавитационного износа. Применяется для восстановления и упрочнения втулок и валов гидронасосов, плунжеров, штоков, уплотнительных поверхностей щелочных насосов, а также в качестве подслоя при напылении сталей и керамических материалов.

**Водородаккумулирующие сплавы – металлогидриды.** Одной из ключевых задач водородной энергетики является организация технически и экономически эффективного хранения и транспортирования водорода. В связи с этим возник интерес к хранению водорода в связанном виде в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений. Мощный импульс исследований в этом направлении инициировала обнаруженная в 1969 г. способность

интерметаллида  $\text{LaNi}_5$  обратимо и с высокой скоростью взаимодействовать с водородом при температурах, близких к комнатной, и давлениях водорода порядка 0,1 МПа по реакции  $\text{LaNi}_5 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{LaNi}_5\text{H}_6$  [212]. К настоящему времени известны сведения о свойствах около 2000 гидридов металлов и интерметаллидов [213].

В общем виде обратимая реакция образования металлогидрида может быть осуществлена прямым взаимодействием гидридообразующего металла (интерметаллида) с газообразным водородом или электрохимически [214]:



В большинстве практических приложений металлогидридов, включая хранение и транспортировку водорода, реализуется первый (газофазный) процесс. Второй – используется в электрохимических процессах в химических источниках тока с металлогидридными электродами.

К настоящему времени синтезировано и изучено довольно большое количество водородаккумулирующих сплавов на основе интерметаллидов общей формулы  $\text{A}_m\text{B}_n\text{H}_x$ , где  $\text{A}_m\text{B}_n$  – соединение двух или более металлов, один из которых (А) образует стабильный бинарный гидрид, а другие (В) в обычных условиях с водородом не взаимодействуют. Гидридообразующие интерметаллиды принято классифицировать, исходя из соотношения  $m/n$  их компонентов. Из большого числа семейств гидридообразующих интерметаллических соединений наибольшее практическое значение имеют  $\text{AB}_5$  (структурный тип  $\text{CaCu}_5$ ),  $\text{AB}_2$  (фазы Лавеса),  $\text{AB}$  (структурный тип  $\text{CsCl}$ ) и  $\text{A}_2\text{B}$  (структурный тип  $\text{V}_2\text{Al}$ ). В соединениях  $\text{AB}_5$  в качестве компонента А используются редкоземельные металлы и/или кальций, в  $\text{AB}_2$  и  $\text{AB}$  – элементы подгруппы титана, в  $\text{A}_2\text{B}$  – главным образом магний. Компонент В во всех семействах преимущественно включает переходные металлы: Fe, Co, Ni, V, Mn, Cr и т. д. [214–216].

В табл. 8.5 приведены наиболее разработанные на сегодня для практического применения водородаккумулирующие материалы. Их сплавы на основе соединения  $\text{LaNi}_5$  и фазы Лавеса  $\text{TiMn}_2$  имеют хорошую перспективу промышленного применения

[217–220]. Данные материалы пригодны для создания систем компактного и безопасного хранения водорода, характеризующихся простотой эксплуатации, технологической гибкостью и низкими энергозатратами.

Таблица 8.5.

**Физико-химические свойства некоторых водороднакапливающих сплавов для обратной сорбции водорода [217–220]**

| Металлическая фаза (формула)                                           | Плотность сплава (гидрида), г/см <sup>3</sup> | Масс. доля H <sub>2</sub> , % | Температура диссоциации, К | Давление диссоциации P <sub>H<sub>2</sub></sub> , МПа | Изменение энтальпии сорбции ΔH°, –кДж/моль |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| LaNi <sub>5</sub> (AB <sub>5</sub> )                                   | 8,3 (6,6)                                     | 1,4                           | 293                        | 0,12–0,15                                             | 31                                         |
| La <sub>0,7</sub> Mm <sub>0,3</sub> Ni <sub>5</sub> (AB <sub>5</sub> ) | 8,2 (6,5)                                     | 1,4                           | 293                        | 0,35–0,4                                              | 30                                         |
| TiFe (AB)                                                              | 6,9 (5,5)                                     | 1,75                          | 293                        | 0,1–0,2                                               | 30–33                                      |
| (Ti, Zr)(Mn, V, Fe, Cr) <sub>2</sub> (AB <sub>2</sub> )                | 6-7 (5–6)                                     | 1,8–2,2                       | 293                        | 0,1–1,0                                               | 30–40                                      |
| Mg <sub>2</sub> Ni (A <sub>2</sub> B)                                  | 3,4 (2,7)                                     | 3,7                           | 523                        | 0,12–0,15                                             | 64                                         |
| Mg-Mm*-Ni (A <sub>2</sub> B)                                           | 2,5 (2,1)                                     | 5-5,4                         | 573                        | 0,2–0,3                                               | 70                                         |

\* Mm – мишметалл – смесь редкоземельных металлов.

Важным направлением водородной энергетики является создание систем хранения H<sub>2</sub> для обеспечения работы топливных элементов в электрохимических генераторах (ЭХГ) тока для транспортных средств и стационарных систем [221]. Кроме этого, сплавы имеют и целый ряд других совершенно новых применений. Направление реакции (8.1) определяется давлением водорода и температурой сорбента. Это позволяет осуществлять процесс поглощения водорода низкого давления при пониженной температуре, а при подводе соответствующего тепла к металлгидриду десорбировать водород повышенного давления. Данный способ называют термосорбционным (или термохимическим) компримированием водорода, а устройства, его реализующие, – металлгидридными термосорбционными компрессорами (МГ ТСК). Организация процессов сорбции–десорбции водорода и теплопередачи в системах водород – металлгидрид позволяет, помимо ТСК, создавать тепловые машины с замкнутым циклом циркуляции газообразного рабочего

тела, включая тепловые двигатели и пневмоприводы, холодильные установки, трансформаторы тепла, системы его передачи на большие расстояния и т.п. [222–225]. Многочисленные применения водороднакапливающих сплавов могут охватить широкий круг потенциальных потребителей в энергетике, металлургии, химической промышленности, нефтепереработке и т.п.

Одной из актуальных задач применения сплавов с эффектом памяти формы, водороднакапливающих сплавов и многих других материалов на основе интерметаллидов является разработка эффективных промышленных методов получения таких материалов. Негомогенность интерметаллических соединений по фазовому и химическому составам приводят к резкому ухудшению их функциональных свойств и делает невозможным их практическое применение. Попытки разработать промышленные технологии изготовления гомогенных сплавов NiTi [226–228], TiFe [229], Ni<sub>3</sub>La [230–233] на основе традиционной вакуумной плавки не привели к получению однофазных материалов, что объясняет нестабильность их функциональных свойств.

Гидридно-кальциевый метод позволяет получать порошки интерметаллидов конструкционного (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, TiAl и др.) и функционального (Ni<sub>3</sub>La, NiTi, TiFe и др.) назначений в гомогенном (однофазном) состоянии, что обеспечивает их высокие служебные свойства как в порошковом состоянии, так и в виде компактных полуфабрикатов и изделий при использовании технологий компактирования (прессование + спекание, экструзия, ГИП и др.). Это делает актуальным и перспективным дальнейшие разработки получения интерметаллидных материалов на основе этого метода для широкого круга применений.

### 8.3. ПОРОШКОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Применение металлонитридных порошков.** Одним из возможных перспективных направлений применения композиционных порошков с тугоплавкими нитридами являются защитные покрытия. Покрытия на основе нитрида титана не могут конкурировать

по твердости и износостойкости с покрытиями на основе карбида титана из-за большей твердости последнего. Поэтому наибольший эффект в увеличении износостойкости был получен при введении тугоплавких нитридов в состав интерметаллидов систем Ni-Ti и Ni-Al и сплавов системы Ni-Cr. Добавка 20–30% мас. твердой нитридной фазы позволила значительно увеличить износостойкость различных пар трения, особенно у нихромов. В табл. 8.6 представлены свойства покрытий, полученных методом плазменного напыления, из металлонитридных композиций и сравнительная износостойкость с серийно выпускаемыми гидридно-кальциевыми сплавами ПН55Т45, ПН85Ю15, Х20Н80.

В табл. 8.7 представлены результаты измерений коэффициента трения плазменных покрытий из сплавов системы Ni-Cr и интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al (марка ПН85Ю15) с нитридами хрома и титана и без них в различных парах трения [234]. Испытания проводились на машине трения СМЦ-1 в условиях трение-скольжение со смазкой (масло по 6 капель в минуту). В качестве контртела использовались материалы деталей поршневой группы судовых двигателей.

Как видно из данных табл. 8.7, добавка твердой нитридной фазы позволяла в 8–12 раз снизить коэффициент трения у сплавов Х20Н80 и Х30Н70 в парах трения с чугуном, бронзой, гальваническим хромом и в 3 раза у сплава ПН85Ю15 с сульфатированным чугуном без ухудшения их жаро- и коррозионностойких свойств, так как нитриды хрома и титана являются достаточно тугоплавкими и коррозионностойкими соединениями. Это позволило рекомендовать порошковые нихромы с нитридной фазой и интерметаллид ПН85Ю15 с нитридом титана для нанесения износостойких покрытий на детали судовых дизельных двигателей.

Металлонитридные композиции на основе интерметаллидов и нихромов могут значительно повысить ресурс изделий и механизмов, например, деталей дизельных двигателей, которые в настоящее время защищаются интерметаллидами без нитридной фазы. Перспективно применение композиций типа ПТ88Н12-НТ взамен сплава ПН55Т45 для работы в коррозионных средах, например, морской воде.

Для оценки свойств композиционных порошков в компактных материалах проведены исследования структуры и температур-

Таблица 8.6.

## Свойства защитных покрытий из металлонитридных композиций

| Марка композиции | Характеристика покрытий |                                       |                   |                                |
|------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|
|                  | Твердость, HRC          | Прочность сцепления с подложкой*, МПа | Пористость, % об. | Сравнительная износостойкость  |
| ПТ88Н12-НТ       | 62 ± 2                  | 20 ± 4                                | 18 ± 2            | в 2,6 раза выше, чем у ПН55Т45 |
| ПН85Ю15-НТ       | 24 ± 1                  | 30 ± 5                                | 12 ± 1            | в 1,5 раза выше, чем у ПН85Ю15 |
| ПХ30Н70-НХ       | 33 ± 3                  | 36 ± 5                                | 11 ± 1            | в 7 раза выше, чем у ПХ20Н80   |
| ПХ20Н80-НХ       | 20 ± 2                  | 40 ± 4                                | 9 ± 0,5           | в 5 раза выше, чем у ПХ20Н80   |
| ПН55Т45**        | 50                      | 40                                    | 10                | –                              |
| ПН85Ю15**        | 20                      | 40                                    | 14                | –                              |
| ПХ20Н80**        | 20                      | 90                                    | 5                 | –                              |

\* Материал подложки – сталь 3

\*\* Покрытия из серийно выпускаемых порошковых сплавов

Таблица 8.7.

## Значения коэффициентов трения различных пар трения [234]

| Марка покрытий | Коэффициент трения покрытия |                    |                         |                            |
|----------------|-----------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------|
|                | с бронзой ОФ-10-1           | с чугуном СЧ 24-44 | с хромом гальваническим | с сульфатированным чугуном |
| ПХ20Н80        | схватывание                 | 0,9                | 0,9                     | –                          |
| ПХ30Н70        | схватывание                 | 0,8                | 0,8                     | –                          |
| ПХ20Н80-НХ     | 0,06 ± 0,003                | 0,06 ± 0,002       | 0,09 ± 0,02             | –                          |
| ПХ30Н70-НХ     | 0,09 ± 0,004                | 0,08 ± 0,003       | 0,12 ± 0,005            | –                          |
| ПН85Ю15        | –                           | –                  | –                       | 0,35                       |
| ПН85Ю15-НТ     | –                           | –                  | –                       | 0,11                       |

ной зависимости механических свойств материалов, полученных горячим изостатическим прессованием порошков в системе TiN-Ni<sub>3</sub>Al [235, 236]. Выделение дисперсных частиц TiN в количестве 25% об. в Ni<sub>3</sub>Al-матрице позволяет существенно повысить высокотемпературную пластичность, твердость и прочность алюминид никеля.

На рис. 8.1 приведены фотографии микроструктуры композиционных порошков с содержанием ~25 (а) и ~80% об. (б) TiN.

Как видно, в первом случае частицы TiN расположены изолированно, имеют размер 1,2–6,2 мкм. В азотированных порошках с 80% об. TiN выделения нитрида титана дисперснее и образуют не-



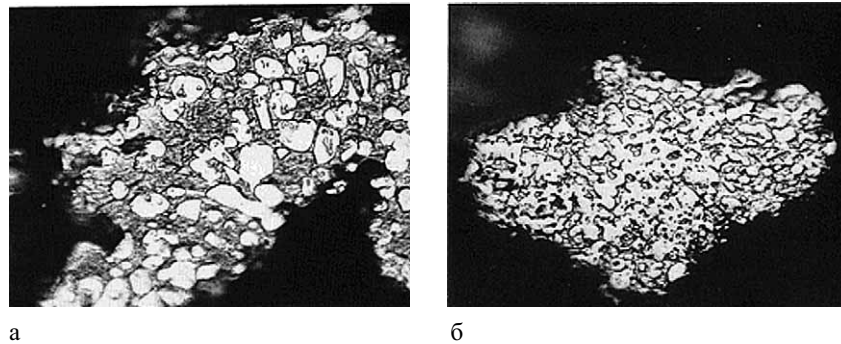


Рис. 8.1. Фотографии микроструктуры композиционных порошков с содержанием ~25 (а) и ~80% об. (б) TiN

прерывный каркас. Микрорентгеноспектральными исследованиями установлено, что матричной фазой в композиционных порошках является алюминид никеля  $Ni_3Al$ , его микротвердость составляет 4700–5800 МПа. Однако в отдельных частицах обнаружено также наличие участков, обедненных по содержанию алюминия, которые идентифицированы как  $\gamma$ -твердый раствор на основе никеля. Средний размер частиц использованных порошков был ~30 мкм.

Компактные материалы получали горячим изостатическим прессованием порошков при 1200°C в вакуумированных ампулах. В качестве исходных использовали порошки трех составов:  $Ni_3Al$ ,  $Ni_3Al + 25\% TiN$  и  $Ni_3Al + 80\% TiN$ . После прессования материалы из порошков  $Ni_3Al$  и  $Ni_3Al + 25\% TiN$  имели плотность не менее 99% от теоретической, а материалы из порошков  $Ni_3Al + 80\% TiN$  – около 90% от теоретической. Из полученных компактных заготовок вырезали образцы размером 3×3×40 мм, которые испытывали в условиях трехточечного изгиба при температурах 20–1100°C на машине «Инстрон-1115», снабженной вакуумной печью «Дженерал Та-1028». Скорость деформирования составила  $1,6 \times 10^{-6}$  м/с. Измеряли также твердость материалов, исследовали их микроструктуру.

На рис. 8.2 приведена температурная зависимость прочности и предельной деформации при изгибе материалов с разным содержанием нитрида титана. Как видно, наличие 25% дисперсной фазы TiN в  $Ni_3Al$ -матрице приводит к существенному (на ~40%)

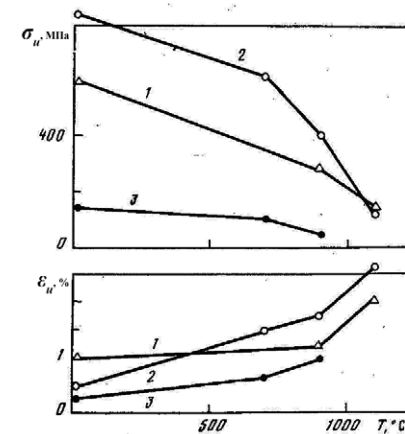


Рис. 8.2. Температурные зависимости прочности  $\sigma_y$  и предельной деформации  $\epsilon_u$  при изгибе материалов из порошков  $Ni_3Al$  (1),  $Ni_3Al + 25\% TiN$  (2) и  $Ni_3Al + 80\% TiN$  (3)

повышению прочности по сравнению с прочностью матрицы. Прочность и предельная деформация материалов, содержащих 80% TiN, значительно ниже прочности и деформируемости интерметаллидной матрицы. В основном это обусловлено наличием остаточной пористости. Оценку этого эффекта производили согласно зависимостям [237, 238]:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \theta)^m, \quad (8.3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-c\theta), \quad (8.4)$$

где  $\sigma_0$  – прочность беспористого материала,  $\theta$  – объемная доля пор. Максимальные значения коэффициентов  $m$  и  $c$  в уравнениях (8.3) и (8.4) составляют 6 и 7 соответственно. Оценки дают значения  $\sigma_0$ , равные 251 и 268 МПа, при расчете по формулам (8.3) и (8.4) соответственно.

Зависимость прочности от содержания интерметаллидной составляющей немонотонная, что согласуется с данными для керметов системы TiC-NiTi [239].

До температуры испытания 700°C образцы всех материалов разрушались хрупко, без заметной нелинейности диаграмм нагрузка – прогиб при изгибе. При более высоких температурах образцы всех материалов деформировались нелинейно. Такая повышенная хрупкость, в частности, интерметаллидной матрицы, может быть объяснена значительным содержанием оксидных

включений, особенно по границам частиц исходных порошков и газовых примесей внедрения. Прочность материалов непрерывно снижается с повышением температуры испытания. Обращает на себя внимание тот факт, что при температурах выше 700°C пластичность кермета  $Ni_3Al + 25\% TiN$  превышает пластичность интерметаллидной матрицы. Это согласуется с обобщенной схемой хрупковязкого перехода в дисперсно-упрочненных материалах [240].

Исследованные материалы имели следующие значения твердости:

| Материал       | $Ni_3Al$ | $Ni_3Al + 25\% TiN$ | $Ni_3Al + 80\% TiN$ |
|----------------|----------|---------------------|---------------------|
| Твердость, HRA | 55,9     | 70,7                | 70,0                |

По данным работы [241] твердость нитрида титана HRA 75. Пониженные значения твердости материала с 80% TiN обусловлены, по-видимому, наличием остаточной пористости.

Таким образом, проведенное исследование показывает возможность существенного повышения механических свойств интерметаллида  $Ni_3Al$  посредством выделения дисперсной фазы TiN. При 900°C материал с 25% TiN имеет прочность 400 МПа, что превосходит прочность литых сплавов [242] и порошковых материалов на основе соединения  $Ni_3Al$ .

**Применение металлокарбидных порошков.** Разработанные металлокарбидные порошковые сплавы испытаны в качестве покрытий, наносимых на защищаемое изделие различными методами: детонационного и плазменного напыления, плазменной наплавки и методом электроконтактной приварки, разработанным ВНПО «Ремдеталь», г. Москва.

В табл. 8.8 представлены свойства покрытий из металлокарбидных композиций. Из данных таблицы видно, что наивысшей твердостью обладают покрытия из сплава ПТЖ20Н5М2 и КТС-4, полученные методом электроконтактной приварки. Износостойкость покрытий из этих композиций в условиях сухого трения оказалась в 1,44–1,5 раза выше, чем у покрытия из сплава ВК-15, полученного тем же методом [65, 243]. В качестве сырья для приготовления гранул сплава ВК-15 использовали стандартную смесь

Таблица 8.8.  
Свойства защитных покрытий  
из металлокарбидных порошковых композиций

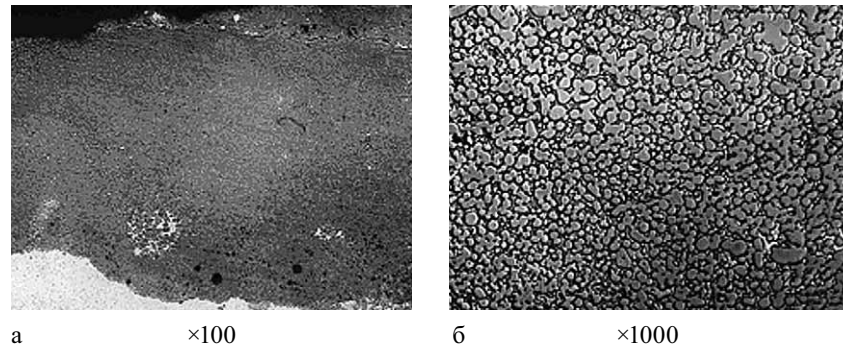
| Марка сплава | Характеристика покрытий |                   |                                        | Сравнительная износостойкость       | Способ нанесения покрытий  |
|--------------|-------------------------|-------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
|              | Твердость, HRC          | Пористость, % об. | Прочность сцепления с подложкой *, МПа |                                     |                            |
| ПТЖ20Н5М2    | 91±1 HRA                | 0,6 ± 0,1         | –                                      | в 1,5 раза выше, чем у сплава ВК-15 | Электроконтактная приварка |
| КТС-4        | 90±1 HRA                | 0,5 ± 0,1         | –                                      | в 1,4 раза выше, чем у сплава ВК-15 | Электроконтактная приварка |
| ПТЖ20Н5М2    | 67 ± 2                  | 0,7 ± 0,1         | –                                      | в 2 раза выше, чем у сплава ВК-15   | Плазменная наплавка        |
| КТС-4        | 68 ± 2                  | 0,7 ± 0,1         | –                                      | в 2 раза выше, чем у сплава ВК-15   | Плазменная наплавка        |
| ТН-20        | 60 ± 2                  | 17 ± 2            | 45 ± 5                                 | в 1,8 раза выше, чем у сплава ВК-15 | Детонационное напыление    |
| ПТЖ20Н5М2    | 58 ± 3                  | 18 ± 2            | 44 ± 5                                 | в 1,5 раза выше, чем у сплава ВК-15 | Детонационное напыление    |
| КХН-30       | 72 ± 1,5                | 8 ± 1             | 43 ± 5                                 | в 1,6 раза выше, чем у сплава ВК-15 | Детонационное напыление    |
| ВК-15**      | 56 ± 3                  | 15 ± 2            | 50 ± 5                                 | –                                   | Детонационное напыление    |

\* Материал подложки – сталь 3

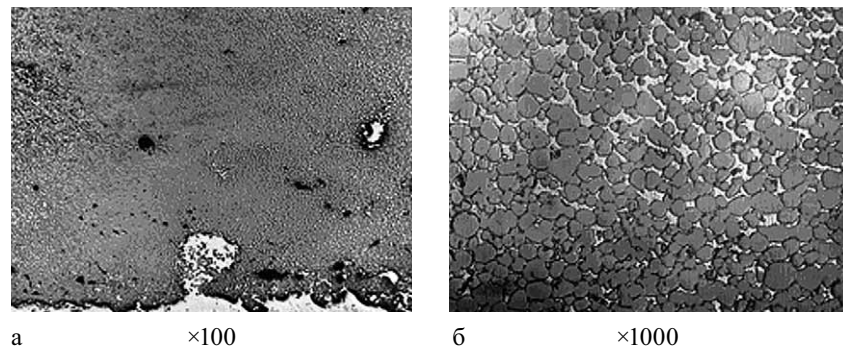
\*\* Покрытие из стандартного сплава ВК-15

карбида вольфрама и кобальта для этого сплава, производства Московского комбината твердых сплавов (МКТС).

Особенностью метода электроконтактной приварки покрытий является необходимость использования крупки или гранул размером от 100 до 800 мкм, которые представляют собой спеченные или оплавленные конгломераты из металлокарбидных порошков. Технология получения крупки или гранул из мелкодисперсных порошков достаточно широко известна [244, 245] и включает следующие основные операции. Порошок металлокарбидной композиции смешивали с органическим связующим – раствором клея БФ-4 в спирте, и в ходе непрерывного перемешивания высушивали при температуре полимеризации связующего 100–120°C. Для удаления



**Рис. 8.3.** Микроструктура покрытия сплава ПТЖ20Н5М2, плазменная наплавка



**Рис. 8.4.** Микроструктура покрытия сплава КТС-4, плазменная наплавка

органического связующего и упрочнения образовавшиеся гранулы подпекали в вакууме при температуре 1000–1200°C. Температура и длительность подпекания гранул выбирали исходя из условия обеспечения достаточной прочности частиц без их значительного спекания между собой. Термообработанные спекшиеся конгломераты при легком раздавливании в ходе просева распадаются на гранулы.

Высокими эксплуатационными свойствами обладают покрытия из композиций ПТЖ20Н5М2 и КТС-4, полученные методом плазменной наплавки на установке УПН-303. Для наплавки ис-

пользовали гранулы размером 40–100 мкм, полученные при смешивании мелкодисперсных металлокарбидных порошков с органическим связующим с последующей сушкой и полимеризацией. Высокая износостойкость этих покрытий, которая превосходит износостойкость покрытий из сплава ВК-15, объясняется не только свойствами карбида титана, но и композиционной структурой покрытия. На рис. 8.3 и 8.4 представлены микроструктуры плазменно-наплавленных покрытий из композиций ПТЖ20Н5М2 и КТС-4.

Микроструктура этих покрытий характеризуется высокой дисперсностью карбидной фазы, максимальный размер которой не превышает 10 мкм, а средний размер равен 3–5 мкм, однородностью и равномерным распределением TiC по объему покрытия, низкой пористостью. Полученные методом плазменной наплавки покрытия имеют композиционную структуру, оптимальную для работы покрытия против износа.

Порошок ПТЖ20Н5М2 в зависимости от марки (гранулометрического состава) может наноситься на защищаемую поверхность методами плазменной наплавки, детонационного и плазменного напыления, электроконтактной приварки и др. Материал предназначен для защиты деталей металлургического, химического и другого оборудования, работающих в тяжелых условиях абразивного износа и нагрева, где традиционные сплавы типа ПГСП (Ni-Cr-C-B-Si), изготавливаемые методом газового распыления расплава, неработоспособны. Например, защита трайбаппаратов и роликов прокатных станов или деталей абразивностойкого оборудования для горных работ и т.д.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Технологические свойства порошков нержавеющей стали и нихромов регламентируются требованиями ГОСТ 13084 [246]. В таблицах 1-3 приведены основные свойства этих порошков в соответствии с требованиями этого ГОСТа.

Таблица 1.  
Химический состав порошков высоколегированных сталей и сплавов, изготавливаемых по ГОСТ 13084

| Марка порошка | Массовая доля, %    |                |    |         |         |           |                   |     |     |      |      |      |      |       |      |      |      |
|---------------|---------------------|----------------|----|---------|---------|-----------|-------------------|-----|-----|------|------|------|------|-------|------|------|------|
|               | Основные компоненты |                |    |         |         |           | Примеси, не более |     |     |      |      |      |      |       |      |      |      |
|               | Fe                  | Cr             | Ni | Mo      | Ti      | C         | Cu                | Fe  | Ni  | Ti   | C    | Si   | Mn   | S     | P    | Ca   | O    |
| ПХ17Н2        | Осн. 15,0-19,0      | Осн. 1,5-2,5   | –  | –       | –       | 0,08-0,17 | –                 | –   | –   | 0,08 | –    | 0,10 | 0,35 | 0,02  | 0,03 | 0,20 | 0,35 |
| ПХ18Н15       | Осн. 16,0-20,0      | Осн. 12,0-16,0 | –  | –       | –       | –         | –                 | –   | –   | 0,08 | 0,08 | 0,10 | 0,35 | 0,015 | 0,03 | 0,15 | 0,30 |
| ПХ23Н18       | Осн. 21,0-25,0      | Осн. 16,0-20,0 | –  | –       | –       | –         | –                 | –   | –   | 0,08 | 0,08 | 0,10 | 0,35 | 0,02  | 0,03 | 0,15 | 0,30 |
| ПХ18Н9Т       | Осн. 16,0-20,0      | Осн. 7,0-10,0  | –  | –       | –       | 0,5-0,8   | 0,05-0,12         | –   | –   | –    | –    | 0,10 | 0,35 | 0,02  | 0,03 | 0,15 | 0,35 |
| ПХ30          | Осн. 28,0-32,0      | –              | –  | –       | –       | –         | –                 | –   | 0,3 | 0,08 | 0,30 | 0,10 | 0,35 | 0,01  | 0,03 | 0,20 | 0,30 |
| ПХ13М2        | Осн. 12,0-14,0      | –              | –  | 1,5-2,5 | –       | –         | –                 | –   | –   | 0,08 | 0,08 | 0,10 | 0,20 | 0,02  | 0,03 | 0,20 | 0,50 |
| ПХН28МДТ      | Осн. 21,0-25,0      | Осн. 28,0-30,0 | –  | 2,5-3,6 | 0,4-0,7 | –         | 2,5-3,5           | –   | –   | 0,20 | 0,10 | 0,20 | 0,20 | 0,02  | 0,03 | 0,20 | –    |
| ПХ20Н80       | –                   | Осн. 18,0-22,0 | –  | –       | –       | –         | –                 | 0,3 | –   | 0,08 | 0,06 | 0,10 | 0,05 | 0,02  | 0,03 | 0,20 | 0,30 |
| ПХ40Н60       | –                   | Осн. 38,0-42,0 | –  | –       | –       | –         | –                 | 0,5 | –   | 0,08 | 0,06 | 0,10 | 0,20 | 0,02  | 0,03 | 0,20 | –    |

Гранулометрический состав порошков высоколегированных сталей и сплавов должен соответствовать нормам, указанным в табл. 2.

Таблица 2.

Гранулометрический состав гидридно-кальциевых порошков

| Класс крупности | Выход фракции, %, при размере частиц, мм |                 |                  |             |
|-----------------|------------------------------------------|-----------------|------------------|-------------|
|                 | до 0,28                                  | от 0,28 до 0,16 | от 0,16 до 0,056 | менее 0,056 |
| 280             | 0 - 5                                    | Остальное       |                  | 0 - 15      |
| 160             | 0 - 1                                    | Остальное       |                  | 20 - 50     |
| 56              | –                                        | 0 - 1           | 0 - 50           | остальное   |

Насыпная плотность в зависимости от класса крупности и марки порошков должна соответствовать нормам, указанным в табл. 3.

Таблица 3.

Насыпная плотность гидридно-кальциевых порошков

| Класс крупности | Обозначение насыпной плотности | Насыпная плотность, г / см <sup>3</sup> , для марок |                         |                        |                               |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|
|                 |                                | ПХ20Н80                                             | ПХ13М2                  | ПХ18Н15                | ПХ17Н2, ПХ23Н18 ПХ18Н9Т, ПХ30 |
| 280             | 21                             | –                                                   | –                       | от 1,7 до 2,5 включит. | от 1,7 до 2,6 включит.        |
|                 | 24                             | –                                                   | от 2,0 до 2,6 включит.  | –                      | –                             |
| 160             | 23                             | –                                                   | от 2,1 до 2,45 включит. | –                      | –                             |
|                 | 24                             | от 2,0 до 2,6 включит.                              | –                       | от 1,8 до 2,5 включит. | от 2,0 до 2,6 включит.        |
| 56              | 24                             | от 2,0 до 2,6 включит.                              | –                       | от 1,8 до 3,0 включит. | –                             |
|                 | 26                             | от 2,2 до 3,0 включит.                              | –                       | –                      | от 2,2 до 3,0 включит.        |

Примечание: нормы насыпной плотности для порошков марок ПХН28МДТ и ПХ40Н60 устанавливают по согласованию изготовителя с потребителем.

Нормы текучести порошков устанавливают по согласованию изготовителя с потребителем.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. Беляев А.И. [и др.] Русские ученые в цветной металлургии. – М.: Металлургиздат, 1948.
2. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магниетермия. – М.: Металлургия, 1971. 176 с.
3. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. – М.: Металлургия, 1967.
4. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Алюмотермия. – М.: Металлургия, 1978. 423 с.
5. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. – М.: Металлургия, 1987. 232 с.
6. Мержанов А.Г. Твердофазное горение. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
7. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Бином, 1999. 176 с.
8. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. – Materials Park, OH. 44073, ASM, 1997. V. 1, 2. 1838 p.
9. Zador S., Alcock C.B. // High Temp. Sci. 1983. V. 16. P. 187–207.
10. Murray Y.Z., Wriedt H.A. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8(2). P. 148–165.
11. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. – М.: Металлургия, 1966. 240 с.
12. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. – М.: Наука, 1997. 501 с.
13. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. 342 с.
14. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдрих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. – М.: Академкнига, 2003. 234 с.
15. Дзnelадзе Ж.И. Щеголева Р.П., Голубева Л.С. [и др.] Порошковая металлургия сталей и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. 264 с.
16. Портной К.И., Левинский Ю.В. // Журн. физ. химии. 1963. № 11. С. 2467–2473.
17. Портной К.И., Левинский Ю.В. // Журн. физ. химии. 1963. № 12. С. 2627–2634.
18. Портной К.И., Левинский Ю.В. / В сб.: Исследование сплавов цветных металлов. 1963. Т. 4. С. 276–285.
19. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. – М.: Металлургия, 1972. 160 с.
20. Дергунова В.С., Левинский Ю.В., Шурмаков А.Н., Кравецкий Г.А. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. – М.: Металлургия, 1974. 288 с.
21. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. 216 с.
22. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974. 454 с.
23. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. 380 с.
24. Левинский Ю.В. // Заводская лаборатория. 1964. № 6. С. 725–726.
25. Салибеков С.Е., Левинский Ю.В., Хвостиков В.Л., Левинская М.Х. // Физика металлов и металловед. 1964. Т. 18. № 6. С. 858–861.
26. Левинский Ю.В., Салибеков С.Е., Левинская М.Х. // Порошковая металлургия. 1965. № 11. С. 66–69.
27. Левинский Ю.В., Строганов Ю.Д., Салибеков С.Е., Левинская М.Х. // Неорганические материалы. 1968. № 12. С. 2068–2073.
28. Alexander P. // J. Metals and Alloys. 1934. V. 37. № 2. P. 290–298; 1937. № 9. P. 8–12; 1938. V. 2. № 2. P. 45–52.
29. Меерсон Г.А., Колчин О.П. / Сб. научных трудов Московского института цветных металлов и золота им. М.И. Калинина. – М.: Металлургиздат, 1955. № 25. С. 195–208.

30. Меерсон Г.А., Кац Г.А., Хохлова А.В. // Журн. прикл. химии. 1940. Т. 13. № 12. С. 1770–1776.
31. Касимцев А.В., Жигунов В.В. / Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 3. С. 5–12.
32. Левинский Ю.В. р–Т–х-Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. изд. в 2-х книгах. Кн.1. – М.: Металлургия, 1990. 400 с.
33. Доронин Н.А. Кальций. – М.: Госатомиздат, 1962. 192 с.
34. Жигунов В.В., Касимцев А.В. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2005. № 4. С. 63–66.
35. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 (т. 1, 992 с.); 1997 (т. 2, 1024 с.); 2001 (т. 3, кн. 1, 872 с.; кн. 2, 448 с.).
36. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. – Киев: Наукова думка, 1990. 248 с.
37. Ефименко Л.П., Петрова Л.П. // Металлы. 1998. № 5. С. 123–127.
38. Дроздов И.А. // Порошковая металлургия. 1995. № 5/6. С. 62–66.
39. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: справочник. / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. 184 с.
40. Кивало Л.И., Петьков В.В., Поленур А.В., Скороход В.В. // Порошковая металлургия. 1988. № 6. С. 32–39.
41. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. – М.: Физматлит, 2008. 152 с.
42. Котенев В.И., Лякишев Н.П., Жигунов В.В. [и др.] // Сталь. 1982. № 1. С. 73–76.
43. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. 432 с.
44. Касимцев А.В., Корнеев Л.И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2002. № 1. С. 48–52.
45. Пат. 2351534 С1 РФ, С01В 3/56, 6/24. Способ получения обратимого водородсорбирующего сплава / Касимцев А.В. № 2007124359/15; приоритет 29.06.2007.

46. А.с. 1628350 СССР, МКИ В22F 9/18, 1/00, Н01F 1/08. Способ получения порошков редко-земельных соединений / Касимцев А.В., Котенев В.И., Гриднев П.А., Черкун Г.И., Спеваков Ю.С. № 4663820/02; приоритет 20.03.89.
47. Попов В.Ф. Нераспыляемые газопоглотители. – М.: Энергия, 1975. 104 с.
48. Черепнин Н.В. Вакуумные свойства материалов. – М.: Советское радио, 1966. 350 с.
49. Пат. 3203901 США. Способ изготовления газопоглотителя на основе сплава циркония с алюминием / Делла Порта. 1965.
50. Касимцев А.В., Реутова Н.П., Мназина Л.М. [и др.] // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 3. С. 3–10.
51. Киндл Б. Поглотительные свойства и структура сплавов циркония с алюминием / В сб.: Остаточные газы в электронных лампах. Под ред. Г.Д. Глебова. – М.: Энергия, 1967. С. 171–181.
52. Котенёв В.И., Касимцев А.В., Жигунов В.В., Котенёва В.Я. // Порошковая металлургия. 1988. № 3. С. 12–16.
53. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник. Т. 1–4. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979.
54. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: справочник. – М.: Металлургия, 1985. 137 с.
55. Касимцев А.В., Жигунов В.В. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 6. С. 42–48.
56. Kasimtsev A.V., Zhigunov V.V. // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2008. V. 49. №. 6. P. 471–477.
57. Меерсон Г.А., Якешова Л.М., Шведова Т.А. // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. 1963. № 1. С. 69–75.
58. Лобова Т.А. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2001. № 6. С. 10–17.
59. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: справ. изд. – Челябинск.: Металлургия, Челябинское отд-е. 1988. 320 с.
60. Ершов В.А., Данцис Я.Б., Реутович Л.Н. Производство карбида кальция. – Л.: Химия, 1974. 152 с.
61. Schürmann E., Jacke H. // Steel Research. Düsseldorf. 1987. V. 58. P. 399–405.

62. Попов В.Е., Гурин В.Н. Получение кристаллических тугоплавких карбидов из растворов в легкоплавких металлах / Сб.: Карбиды и сплавы на их основе. Под ред. Г.В. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1976. С. 21–26.
63. Касимцев А.В., Жигунов В.В., Табачкова Н.Ю. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 4. С. 15–19.
64. Kasimtsev A.V., Zhigunov V.V., Tabachkova N.Yu. // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2009. V. 50. № 3. P. 276–280.
65. Касимцев А.В., Корнеев Л.И., Жигунов В.В. // Тяжелое машиностроение. 2006. № 11. С. 6–9.
66. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. 560 с.
67. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. изд. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. 928 с.
68. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спечённых твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2004. 464 с.
69. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: в 2-х т. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. Т. 1. 415 с.
70. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. 360 с.
71. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. 487 с.
72. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов. – М.: Металлургия, 1979. 200 с.
73. Rhines F.N., Johnson W.A., Anderson W.A. // Trans. AIME. 1942. V. 147. P. 205–227.
74. Darken L.S. // Trans. AIME. 1942. V. 150. P. 157–170.
75. Wagner C.Z. // Elektrochem. 1959. Bd. 63. № 7. S. 772–789.
76. Tomas D.E. // Trans. AIME. 1951. V. 191. P. 926–934.
77. Denisson J. P., Preece A. // J. Irst. Metals. 1952–1953. V. 81. P. 229–236.
78. Böhme G., Kahlweit M. // Acta Metallurgica. 1964. V. 12. P. 641–648.

79. Kahlweit M. Z. // Physik Chemical. Neue Folge. 1960. Bd. 25. S. 1–26.
80. Bolsaitis F., Kahlweit M. // Acta Metallurgica. 1967. V. 15. P. 765–772.
81. Kapteyn Y., Meijering Y.L. // Z. fur Metallkunde. 1973. Bd. 64. S. 578–580.
82. Meijering Y.Z. // Adv. Materials Res. 1971. V. 5. P. 1–81.
83. Kahlweit M. // Progress Chemical Solidi Status. 1965. V. 2. P. 134–153.
84. Klueh R.L., Mullins W.W. // Acta Metallurgica. 1969. V. 17. P. 59–67.
85. Meijering Y.Z., Druyvesteyn M.J. // Philips Research Reports. 1947. V. 2. P. 81–102; 260–280.
86. Swisher J.H., Fuchs E.O. // Trans. AIME. 1969. V. 245. P. 1789–1794.
87. Meijering J.Z. // Trans. AIME. 1960. V. 218. P. 968–971.
88. Mukherjee A.K., Martin J.W. // J. Less-Common Metals. 1960. V. 2. P. 392–398.
89. Mukherjee A.K., Martin J.W. // J. Less-Common Metals. 1961. V. 3. P. 216–220.
90. Kune J.S. // High Temp.–High Pressure. 1971. V. 3. P. 581–592.
91. Mitchell J.B. // Acta Metallurgica. 1971. V. 19. P. 1063–1077.
92. Mukherjee A.K., Martin J.M. // J. Less-Common Metals. 1963. V. 5. P. 117–127; 403–410.
93. Левинский Ю.В., Бунтушкин В.П., Хвостиков В.Д. // Металловед. и терм. обраб. металлов. 1974. № 7. С. 64–66.
94. Левинский Ю.В., Бунтушкин В.П., Хвостиков В.Д. // Металловед. и терм. обраб. металлов. 1972. № 10. С. 73–74.
95. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. // Технология легких сплавов. 1983. № 5. С. 49–54.
96. Беляков Б.Г., Баумин А.В., Беломытцев М.Ю. // Физика и химия обработки материалов. 1983. № 4. С. 125–127.
97. Беломытцев М.Ю., Беляков Б.Г. // Проблемы прочности. 1983. № 5. С. 88–90.
98. Shinzo Y., Shoforo M., Shigegasu K. // J. Japan Inst. Metals. 1979. V. 43. № 7. P. 658–664.

99. Беломытцев М.Ю. // *Металловед. и терм. обраб. металлов.* 1999. № 4. С. 30–34.
100. Беломытцев М.Ю., Беляков Б.Г. // *Металловед. и терм. обраб. металлов.* 1986. № 12. С. 34–37.
101. Jamauchi Goro // *Trans. Jap. Soc. Compos. Mater.* 1978. V. 4. № 2. P. 57–58.
102. Iden D.J., Himmel Z. // *Acta Metallurgica.* 1969. V. 17. P. 1483–1499.
103. Stcenaert J.S., Biglari M.N., Brakman C.M. // *Metall and Mater. Trans. A.* 1995. V. 26A. P. 765–770.
104. Jones C.K., Marlin S.W. // *Metall. Progr.* 1964. V. 85. P. 94–98.
105. Герасимов С.А., Эпахарев А.В., Березина Е.В. [и др.] // *Металловед. и терм. обраб. металлов.* 2004. № 1. С. 13–17.
106. Hosmani S.S., Schacherl R.E. // *Acta Materialia.* 2005. V. 53. P. 2069–2079.
107. Sennour M., Jacq C., Esnouf E. // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. № 14. P. 4533–4541.
108. Левинский Ю.В. Внутреннеокисленные и внутреннеазотированные наноматериалы. – М.: Экомет, 2009. 400 с.
109. Bohnenkamp K. // *Arch. Eisenhüttenwes.* 1967. Bd. 38. S. 433–438.
110. Podgurski H.H., Oriane R.A., Davis F.N. // *Trans. TSM–AIME.* 1969. V. 245. P. 1603–1607.
111. Biglari M.N., Brakman C.M., Somers A.J., Sloof W.G., Mittemeijer E.J. // *Z. Metallkunde.* 1993. Bd. 84. № 2. S. 124–131.
112. Biglari M.N., Brakman C.M., Mittemeijer E.J. // *Phil. Mag. A.* 1995. V. 72. P. 1281–1290.
113. Biglari M.N., Brakman C.M., Mittemeijer E.J., van der Zwaag S. // *Phil. Mag. A.* 1995. V. 72. P. 931–939.
114. Biglari M.N., Brakman C.M., Mittemeijer E.J., van der Zwaag S. // *Metall and Mater. Trans. A.* 1995. V. 26A. P. 765–770.
115. Jack D.H. // *Acta Metallurgica.* 1976. V. 24. P. 137–148.
116. Rickerby D.S., Henderson S., Hendry A, Jack D.H. // *Acta Metallurgica.* 1986. V. 34. № 9. P. 1687–1699.
117. Podgurski H.H., Davis F.N. // *Acta Metallurgica.* 1981. V. 29. P. 1–9.

118. Philips V.A., Seybolt A.U. // *Trans. AIME.* 1968. V. 242. P. 2415–2419.
119. Kirkwood D.M., Atasoy D.H., Klown S.K. // *Metal. Sci.* 1974. V. 8. P. 49–57.
120. Krawitz F. // *Ser. Metallurgica.* 1977. V. 11. P. 117–122.
121. Hosmani S.S., Schacherl R.E., Mittemeijer E.J. // *Acta Materialia.* 2005. V. 53. P. 2069–2079.
122. Jang M.M., Krawitz A.D. // *Metallurg. Trans. A.* 1984. V. 15A. № 8. P. 1545–1554.
123. Rope M., Griveson P., Jack K.H. // *Scand. J. Metall.* 1973. V. 2. P. 29–35.
124. Welch W.D., Carpenter S.H. // *Acta Metallurgica.* 1973. V. 21. P. 1169–1176.
125. Bor T.C., Kempen A.T.W., Techelaar F.D., Miltemeyer E.J., van der Giessen F. // *Phil. Mag. A.* 2002. V. 82. P. 971–980.
126. Djeghlal M.F., Barrallier Z. // *Ann. Chim. Sci. Mater.* 2003. P. 43–45.
127. Goune M., Belmonte T., Redjamia. A., Weisbecker P., Fiorane J.M., Michel M. // *Mater. Sci. End. A.* 2003. V. 351. P. 23–31.
128. Savva G.C., Weatherly G.C., Kirkaldy J.S. // *Metallurg. Mater. Trans. A.* 1996. V. 27A. № 6. P. 1611–1622.
129. Kodentsov A.A., Gulpen J.H., Cserhati C., Kivilahti J.K., van Zoo F.J.J. // *Metallurg. Materials Trans. A.* 1996. V. 27A. P. 59–69.
130. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шашков Д. П., Петрова Л.Г., Голубева О.Г., Юдина Н.С. // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1989. № 3. С. 91–94.
131. Левинский Ю.В., Нуждин А.А., Жабин В.П., Латышев В.Б., Цупрун Т.Л. // *Физика и химия обработки материалов.* 1991. № 6. С. 145–149.
132. Нуждин А.А., Баграмов Р.Х. // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1999. № 5. С. 63–65.
133. Штремель М.А., Медведев В.В., Мочалов Б.В., Чернуха В.Н., Беломытцев М.Ю., Бармина Т.И. // *Изв. ВУЗов. Черная металлургия.* 2000. № 5. С. 30–31.
134. Петрова Л.Г. // *Металловед. и терм. обраб. металлов.* 2001. № 1. С. 10–17; 18–24.



135. Renner J., Grabke H.J. // Z. Metallkunde. 1972. Bd. 63. S. 289–294.
136. Smeltzer W.W., Patnaik P.C. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. № 5. P. 1233–1236.
137. Natura T., Smeltzer W.W., Nishida K. // Oxidation Metals. 1982. V. 17. № 5–6. P. 299–314.
138. Patnaik P.C., Smeltzer W.W. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. B2. № 5. P. 1226–1232.
139. Natura T., Ishikawa T. // Mater. Sci. Engencer. 1989. V. 120A. P. 31–38.
140. Carter R.V., Douglass D.Z., Gesmundo F. // Oxidation Metals. 1989. V. 31. № 5–6. P. 341–367.
141. Quan N.S., Jound D.Y. // Oxidation Metals. 1986. V. 25. № 1–2. P. 107–119.
142. Swisher J.H. // Trans. AIME. 1968. V. 242. P. 2433–2439.
143. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. // Порошковая металлургия. 1976. № 12. С. 17–19.
144. Guo Quan-Jing, Sun Jing, Shao Hui-Nung // J. Shenyang Polytechn. Univ. 2002. V. 24. № 34. P. 290–292.
145. Касимцев А.В., Левинский Ю.В., Жигунов В.В. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 2. С. 3–8.
146. Физические величины: справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Михайлова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. 1063 с.
147. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шашков Д.В. [и др.] // Металлы. 1989. № 3. С. 91–94.
148. Wriedt H.A. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. P. 558.
149. Krupp U., Christ H.J. // Oxidation of Metals. 1999. V. 52. № 3/4. P. 299–320.
150. Гидридные системы: справочник / Под ред. Б.А. Колачева и Ю.В. Левинского. – М.: Металлургия, 1992. 352 с.
151. А.с. 1491615 СССР, МКИ В22F 9/16, С22С 29/16, С23С 4/10. Способ получения порошкового сплава на основе нитрида алюминия для покрытий / Касимцев А.В., Котенев В.И., Спеваков Ю.С., Мокров А.П., Жигунов В.В. – № 4068267, 08.03.89; приоритет 16.05.86.

152. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. Под ред. Б.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. 712 с.
153. Ковенский И.И. // Физика металлов и металловедение. 1963. Т. 16. № 4. С. 613–614.
154. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды / Пер. с англ. Под ред. С.Н. Башлыкова. – М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
155. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. – Киев.: Наукова думка, 1973. 270 с.
156. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов / Пер. с нем. Под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Металлургия, 1988. 319 с.
157. Лившиц И.М., Слезов В.В. // Журнал эксперимент. и техн. физики. 1958. Т. 35. № 2(8). С. 479–483.
158. Травушкин Г.Г., Турчин В.Н. / В сб.: Карбиды и сплавы на их основе. Под ред. Г.В. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1976. С. 126–128.
159. Сорокин В.К., Шмелев Л.С., Антипов А.Ф. [и др.] Производство порошкового проката. / Под ред. В.К. Сорокина. – М.: Металлургия, 2002. 296 с.
160. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. 272 с.
161. Устинов В.С., Олесов Ю.Г., Дрозденко В.А., Антипин Л.Н. Порошковая металлургия титана. – М.: Металлургия, 1981. 248 с.
162. Боровинская И.П., Прокудина В.К., Ратников В.И. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 4. С. 26–33.
163. Прокудина В.К., Ратников В.И., Маслов В.А. [и др.] / В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 35–39.
164. Вульф Б.К., Борщевский С.М. Титан в электронной технике. – М.: Энергия, 1975. 184 с.
165. Петрунько А.Н., Олесов Ю.Г., Дрозденко В.А. Титан в новой технике. – М.: Металлургия, 1979. 160 с.
166. Проспект АП «Полема». – Тула: Коммунар, 1990.
167. Глазунов С.Г., Борзецовская К.М. Порошковая металлургия титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1989. 136 с.

168. Westbrook J.H. Intermetallic Compounds. – John Willey and Sons, 1967. Интерметаллические соединения. / Пер. с англ. Под общ. ред. И.И. Корнилова. – М.: Металлургия, 1970. 440 с.
169. Westbrook J.H., Fleischer R.L. Intermetallic Compounds. V. 2. Practicle. – John Willey and Sons, 1984. 913 p.
170. Westbrook J.H., Fleischer R.L. Intermetallic Compounds. V. 3. Progress. – John Willey and Sons, 2002. 1041 p.
171. Белов Н.В. Структуры ионных кристаллов и металлических фаз. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. 239 с.
172. Юм-Розери В., Райнор Г.В. Структура металлов и сплавов. – М.: Металлургиздат, 1959. 187 с.
173. Теслюк М.Ю. Металлические соединения со структурой фаз Лавеса. – М.: Наука, 1969. 212 с.
174. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редко-земельных металлов. – Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1982. 255 с.
175. Пирсон У.Б. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. 1, Ч. 2 / Пер. с англ. – М.: Наука. 1977. 890 с.
176. Андриевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. – М.: Металлургия, 1977. 240 с.
177. Глезер А.М. // Журнал функциональных материалов. 2008. Т. 2. № 1. С. 39.
178. Varin R.A., Winnicka M.B. Plasticity of structural intermetallic compounds // Mater. Sci. Eng. A. 1991. V. A137. P. 93–103.
179. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 360 с.
180. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. – М: Машиностроение, 1998. 464 с.
181. Dimiduk D.M., Miracle D.B., Kim Y.W., Mendiratta M.G. // ISIJ Intern. 1991. V. 31. № 10. P. 1223–1230.
182. Банных О.А., Поварова К.Б. // Технология легких сплавов. 1992. № 5. С. 26–32.
183. Синельникова В.С., Подергин В.А., Речкин В.Н. Алюминиды. – Киев: Наукова думка, 1965. 243 с.
184. Sauthoff G. // Z. Metallkunde. 1990. Bd. 81. № 12. S. 855–861.

185. Поварова К.Б., Банных О.А., Буров И.В. [и др.] // Металлы. 1998. № 3. С. 31–41.
186. Fleischer R.L. Miscellaneous novel intermetallics // Intermetallic Compounds. V. 2. Practicle / Ed. Westbrook J.H., Fleischer R.L. – J.Willey and Sons. 1994. P. 237–256.
187. Wiliams J.C. // Structural Intermetallics / Ed. Nathal M.V. [et al.] – The Miner. Met. and Mater. Soc., 1997. P. 3–8.
188. Банных О.А., Лякишев Н.П., Поварова К.Б. Принципы создания конструкционных сплавов на основе алюминидов переходных металлов / Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова 60 лет.: сб. науч. тр. / Отв. ред. Н.П. Лякишев. – М.: ЭЛИЗ, 2003. С.3 18–336.
189. Поварова К.Б. // Материаловедение. 2007. № 12. С. 20–27; 2008. № 1. С. 29–39.
190. Поварова К.Б., Банных О.А. // Материаловедение. 2001. № 11. С. 24–33 (Ч. 1); 2001. № 12. С. 23–29 (Ч. 2); 2002. № 1. С. 20–29 (Ч. 3).
191. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е. // Металлы. 2007. № 5. С. 43–50.
192. Скачков О.А., Дзনেладзе Ж.И. // Металлург. 2000. № 3. С. 40–42.
193. Скачков О.А. // Сталь. 2002. № 2. С. 74–77.
194. Ушков С.С., Филин Ю.А. // Титан (ВИЛС). 1995. № 3–4. С. 48–50.
195. Intermetallic Alloy Development. A Program Evaluation Panel on Intermetallic Alloy Development, Committee on Industrial Technology Assessments, National Materials Advisory Board, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council. Publ. NMAV-487-1 National Academy Press. – W.: D.C., 1997. 51 p.
196. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадеталей и авиационно-космической техники. – М.: МАИ, 2001. 412 с.
197. Bartolotta P., Barret J., Kelly T., Smashey R. // JOM: A Publication of Materials. Minerals and Metals Society. 1997. May. P. 48–50.
198. Иванов В.В., Ясинский К.К. // Технология легких сплавов. 1996. № 3. С. 7–12.

199. Анташев В.Г., Иванов В.В., Ясинский К.К. // Технология легких сплавов. 1996. № 3. С. 20–23.
200. Портной К.И., Бунтушкин В.П., Захаров Б.М., Шарыпов А.З. // Порошковая металлургия. 1980. № 2. С. 33–39.
201. Курдюмов Г.В. О природе бездиффузионных (мартенситных) превращений // Доклады АН СССР. 1948. Т. 60. № 9. С. 1543–1546.
202. Хандрос Л.Г., Арбузова И.А. Мартенситное превращение, эффект памяти формы и сверхупругость / В кн.: Металлы, электроны, решетка. – Киев: Наукова думка, 1975. С. 109–113.
203. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти». – М.: Наука, 1977. 180 с.
204. Хачин В.Н. Память формы. – М.: Знание, 1984. 40 с.
205. Buehler W.J., Gilfrich J.V., Wiley R.C. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 5. P. 1475–1477.
206. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. [и др.] Сплавы с эффектом памяти формы. / Под ред. Ф.Фунакубо: Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. 224 с.
207. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. – М.: Наука, 1992. 160 с.
208. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. – Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 284 p.
209. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 151 с.
210. Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Khmelevskaya I.Yu. // Phys. Met. Metal. 2004. V. 97. № 1. P. 856–896.
211. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. [и др.] Эффекты памяти формы и их применение в медицине. / Под ред. Л.А. Монасевич. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. 742 с.
212. Van Mal H.H., Buschow K. H. J., Miedema A.R. // J. Less-Common Metals. 1974. V. 35. P. 65–76.
213. Sandrock G. The IEA/DOE/SNL On-Line Hydride Databases / G. Sandrock, G.Thomas / IEA Task 12: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage 2001. P. 36–38.
214. Sandrock G. // J. Alloys and Compounds. 1999. V. 293–295. P. 877–888.

215. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы – накопители водорода. – М.: Металлургия, 1995. 384 с.
216. Шилов А.Л., Падурец Л.Н., Кост М.Е. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 49. Вып. 8. С. 1857–1875.
217. Соловей В.В., Шмалько Ю.Ф., Лотоцкий М.В. // Проблемы машиностроения. 1998. Т. 1. № 1. С. 115–132.
218. Кивало Н.И., Антонова М.М., Скороход В.В. Аккумуляция водорода интерметаллидом титан–железо. – Киев: ИПМ АН УССР, 1983. 46 с.
219. Мордкович В.З., Дудакова Н.В., Линшиц Л.Р. [и др.] // Металлы. 1991. № 1. С. 194–198.
220. Schlapbach L, A. Züttel A. // Nature. 2001. V. 414. P. 353–358.
221. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические установки. – М.: Изд-во МЭИ, 2005. 280 с.
222. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. / Рос. химический журнал. 2006. Т. 1. № 6. С. 34–48.
223. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. – М.: Металлургия, 1986. 128 с.
224. Байчток Ю.К., Мордкович В.З., Дудакова Н.В., Касимцев А.В. [и др.] / Сб.: III Междунар. совещание по проблемам энергоаккумуляции и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте. – М.: ИМАШ РАН, 2002. С. 303–313.
225. Байчток Ю.К., Мордкович В.З., Дудакова Н.В., Касимцев А.В. [и др.] / Сб.: Второй Междунар. симпозиум «Безопасность и экономика водородного транспорта». – Саров: Научно-технический центр «ТАТА», 2003. С. 103.
226. Ермаков В.М., Николаев Б.Л., Перевалов Н.Н., Гранаткин Ю.Л. Обзор патентов / Электросталеплавильное производство: Экспресс информ. МЧМ СССР. ЦНИИЧМ, 1976. Вып. 3. 8 с.
227. Мусатов М.И., Фаткуллина Л.П., Фридман А.Ш. [и др.] Исследование качества слитков и деформируемости сплава системы титан–никель / Металловедение и литье легких сплавов. – М.: Металлургия, 1977. С. 237–246.
228. Данилов А.Н., Захарова Н.Н. // Титан (ВИЛС). 1995. № 3–4. С. 59–61.

229. Мордовин В.П., Касимцев А.В., Калмакова А.В. [и др.] / Сб.: V Междунар. совещание по проблемам энергоаккумулирования и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте. – М.: ИМАШ РАН, 2006. С. 298–307.
230. Мордовин В.П., Калмакова А.В., Куцев С.В. [и др.] / Сб.: V Междунар. совещание по проблемам энергоаккумулирования и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте. – М.: ИМАШ РАН, 2006. С. 288–297.
231. Мордовин В.П., Касимцев А.В., Алехин В.П., Жигунов В.В. / Сб.: Междунар. конференция ICHMS 2005 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». – Киев, 2005. С. 14–15.
232. Мордовин В.П., Касимцев А.В., Алехин В.П. / Сб.: Междунар. конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения». – Волгоград, 2004. Т. 1. С. 227–229.
233. Антонова М.М., Ендржеевская С.Н., Лукьянчиков В.С. [и др.] // Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 1939–1943.
234. Касимцев А.В. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2002. № 6. С. 51–56.
235. Кузнецов А.В., Баринов С.М., Касимцев А.В. [и др.] // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 3. С. 184–186.
236. Barinov S.M., Kuznetsov A.V., Shevchenko V.Y., Kotenev V.I., Kasimtsev A.V. // J. Materials Sci. Lett. 1991. № 10. P. 1011–1012.
237. Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. Прочность тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1974. 232 с.
238. Андриевский Р.А. // Порошковая металлургия. 1982. № 1. С. 37–41.
239. Полетика Т.М., Кульков С.Н., Панин В.Е. // Порошковая металлургия. 1983. № 7. С. 94–99.
240. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф. Дисперсные частицы в тугоплавких металлах. – Киев: Наукова думка, 1978. 238 с.
241. Самсонов Г. В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. 500 с.
242. Баринов С.М., Котенев В.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 1. С. 94–98.

243. Касимцев А.В. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2002. № 3. С. 54–61.
244. Газотермическое напыление / Под общ. ред. Л.Х. Балдаева. – М.: Маркет ДС, 2007. 344 с.
245. Кулик А.Я., Борисов Ю.С., Мнухин А.С., Никитин М.Д. Газотермическое напыление композиционных порошков. – Л.: Машиностроение, Ленинград. отделение, 1985. 199 с.
246. ГОСТ 13084. Порошки высоколегированных сталей и сплавов. Технические условия. М.: Госстандарт СССР, 1988.

*Научное издание*

Касимцев Анатолий Владимирович  
Левинский Юрий Валентинович

**Гидридно-кальциевые порошки  
металлов, интерметаллидов,  
тугоплавких соединений  
и композиционных материалов**

Ответственный редактор Есипова О.В.  
Верстка и оригинал-макет Брызгалова В.В.

ИЗДАТЕЛЬСТВО МИТХТ  
[www.mitht.ru](http://www.mitht.ru)

119571, Москва, проспект Вернадского, 86.  
Тел. (495) 936-82-88

ISBN 978-5-94881-172-7



Подписано к печати 26.12.2011  
Формат 60x90/16, Бумага офсетная № 1  
Печать офсетная. Усл.-печ. л. 15,5  
Тираж 300 экз. Заказ №

Отпечатано в