



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**МАТЕРИАЛООБРАЗУЮЩИЕ
ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ: МЕТАЛЛОТЕРМИЯ
И ГОРЕНИЕ СИСТЕМ
ТЕРМИТНОГО ТИПА**

Коллективная монография

Под общей редакцией
члена-корреспондента РАН, профессора М.И. Алымова

Москва
2021

УДК 669
ББК 34.316
М34

Редакционная коллегия:
чл.-корр. РАН М.И. Алымов
проф. В.И. Юхвид
проф. Ю.В. Левинский

Издание монографии одобрено Отделением химии и наук о материалах РАН и рекомендовано к печати Ученым советом ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук

М34

Материалообразующие высокоэкзотермические процессы: металлотермия и горение систем термитного типа / Под ред. М.И. Алымова. – М.: РАН, 2021. – 376 с.

ISBN 978-5-907366-46-6

© Член-корреспондент РАН Алымов М.И.,
профессор Юхвид В.И.,
профессор Левинский Ю.В., 2021

Оглавление

Предисловие. Материалообразующие высокоэкзотермические процессы — уникальные возможности получения металлов, сплавов и композиционных материалов 8

Часть I. Получение металлов и сплавов методами металлотермии

Глава 1. Кальциетермия 12

А.В. Касимцев, Ю.В. Левинский, С.Н. Юдин

- 1.1. Основные процессы кальциетермии..... 12
 - 1.1.1. Перечень методов кальциетермии..... 12
 - 1.1.2. Основные процессы, механизмы их реализации, технологические схемы и аппаратура различных методов кальциетермии..... 13
 - 1.1.2.1. Метод Кроля..... 13
 - 1.1.2.2. Гидридно-кальциевое восстановление оксидов металлов..... 15
 - 1.1.2.3. Методы кальциетермического восстановления оксидов металлов с использованием хлорида кальция..... 22
 - 1.1.2.4. Метод кальциетермического восстановления смесей оксидов..... 26
- 1.2. Продукты кальциетермического восстановления 29
 - 1.2.1. Кальциетермические порошки металлов 29
 - 1.2.2. Кальциетермические порошки металлических сплавов и интерметаллидов 36

Глава 2. Литиетермический способ восстановления редкоземельных и радиоактивных редких металлов 63

Ю.Б. Патрикеев, Ю.М. Филянд

- 2.1. Литиетермическое восстановление редкоземельных хлоридов 64
 - 2.1.1. Термодинамические характеристики хлоридов..... 64
- 2.2. Технология литиетермического восстановления хлоридов РЗМ..... 66
 - 2.2.1. Литиетермическое получение иттрия 69
 - 2.2.2. Литиетермическое восстановление хлоридов диспрозия, гольмия и эрбия..... 72
 - 2.2.3. Литиетермическое получение скандия 73
 - 2.2.4. Восстановление литием оксидов актиноидов 74

Глава 3. Натриетермия..... 80

В.М. Орлов

- 3.1. Получение титана 80
- 3.2. Получение циркония 93
- 3.3. Получение тантала 97
 - 3.3.1. Гетерофазное восстановление 98
 - 3.3.2. Жидкофазное восстановление 107

Часть II. Материалообразующие процессы горения: СВС-металлургия

Глава 4. Научные основы СВС-металлургии 122

В.И. Юхвид, В.А. Горшков, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев

- 4.1. Термодинамика СВС-металлургии 123

4.2. Оборудование и экспериментальные методы исследования процессов и продуктов в СВС-металлургии	130
4.2.1. Оборудование	130
4.2.2. Стационарные установки	130
4.2.3. Центробежные установки	133
4.2.4. Методы проведения экспериментов и анализа продуктов СВС-металлургии	135
4.3. Закономерности СВС-металлургии под давлением газа	136
4.3.1. Стадийность СВС-металлургии	136
4.3.2. Феноменология СВС-металлургии	136
4.3.3. Закономерности горения	137
4.3.4. Закономерности выхода металлической фазы в слиток	141
4.3.5. Формирование химического состава продуктов синтеза	144
4.3.6. Формирование микроструктуры и фазового состава литых материалов	145
4.3.7. СВС литых оксидных материалов с неполным восстановлением исходных оксидов	146
4.4. СВС-металлургия под воздействием центробежных сил	149
4.4.1. Горение высокотемпературных плавящихся гетерогенных систем	149
4.4.2. Влияние перегрузки на фазоразделение жидких продуктов горения	152
4.4.3. Влияние центробежного воздействия на формирование химического состава продуктов горения	154
4.4.4. Влияние перегрузки на формирование микроструктуры литых материалов	155
4.5. Взаимодействие расплава продуктов горения с металлическими основами (СВС-наплавка)	156
4.5.1. СВС-наплавка на стальные основы под давлением газа	156
4.5.2. Феноменология СВС-наплавки	156
4.5.3. Влияние исходных параметров и состава исходной смеси на характеристики СВС-наплавки	158
4.5.4. Формирование состава и структуры литых СВС-покрытий	160
4.5.5. Центробежная СВС-наплавка на титановые основы	160
4.5.5.1. Методика центробежной СВС-наплавки	161
4.5.5.2. Влияние перегрузки на горение исходных смесей	162
4.5.5.3. Закономерности формирования химического состава и структуры наплавленного слоя	162
4.5.5.4. Динамика процесса центробежной СВС-наплавки	164
4.5.5.5. Химические превращения при СВС-наплавке	165
4.6. Моделирование процессов СВС-металлургии	166
4.6.1. СВС-металлургия при атмосферном и повышенном давлении газа	167
4.6.2. Моделирование процессов горения в плавящихся гетерогенных системах с жидкофазной схемой химического превращения	168
4.6.3. Диспергирование смеси	168
4.6.4. Распространение волны горения в двухкомпонентной смеси	169
4.6.5. Распространение волны горения в трехкомпонентной смеси	170
4.6.6. Моделирование фазоразделения в жидкофазных продуктах горения	171
4.6.7. Стационарное горение систем с нестабильным оксидом	172

4.6.8. СВС-металлургия под воздействием центробежных сил	175
4.6.9. Моделирование СВС-наплавки	176
4.6.9.1. Аналитическая (качественная) модель СВС-наплавки	177
4.6.9.2. Температура на контакте расплава с металлической основой.....	177
4.6.9.3. Оценка толщины наплавленного слоя	178
4.6.9.4. Исследование динамики процессов плавления, кристаллизации и гравитационного движения при СВС-наплавке методами численного эксперимента	178
Глава 5. Конвективные процессы в СВС-металлургии и гравитационное влияние: от невесомости до высоких перегрузок	188
<i>В.Н. Санин, В.И. Юхвид</i>	
5.1. Влияние массовых сил на закономерности горения высококалорийных СВС-систем в длинномерных каналах	188
5.1.1. Закономерности горения в плоском длинномерном канале при воздействии нормальной гравитации	189
5.2. Закономерности горения в цилиндрическом длинномерном канале при ортогональной ориентации векторов скорости горения и перегрузки.....	196
5.2.1. Влияние гравитации на макроструктуру исходной смеси	196
5.2.2. Влияние гравитации, наличия полого канала и места инициирования на характер распространения фронта горения.....	197
5.3. Конвективные и фильтрационные процессы в СВС-металлургии. Центробежная СВС-пропитка.....	201
5.3.1. Влияние перегрузки на горение элементных систем, состав и структуру продуктов горения.....	202
5.3.2. Формирование пористой структуры продуктов горения	203
5.3.3. Влияние перегрузки на горение термитных систем, состав и структуру продуктов горения	204
5.3.4. СВС-пропитка	204
5.3.5. Горение слоевых систем.....	205
5.3.6. Формирование структуры продуктов СВС-пропитки	206
5.3.7. Влияние инфльтрации на формирование макро-, микроструктуры и фазовый состав продуктов горения.....	208
5.4. СВС-процессы в условиях микрогравитации и в космосе. Интерполяционная диагностика закономерностей горения и структурообразования в условиях микрогравитации	211
5.4.1. Оборудование и методики проведения экспериментов.....	211
5.4.2. Влияние сжимающих и растягивающих нагрузок на характеристики горения	213
5.4.3. Интерполяционная диагностика.....	214
5.5. Эксперименты на борту космической станции «Мир».....	216
5.5.1. Разработка высокоэкзотермических составов.....	216
5.5.2. Результаты космических экспериментов при $a = 10^{-2} g$	219
5.5.3. Проведение экспериментов по жидкопламенному горению в условиях микрогравитации на МКС.....	221
5.5.4. Результаты экспериментальных исследований. Наземные эксперименты	223
5.5.5. Космические эксперименты на МКС	224

Глава 6. СВС-металлургия под давлением газа.	
Решение практических задач.....	232
<i>В.А. Горшков, В.И. Юхвид, М.И. Алымов</i>	
6.1. Исходные материалы и оборудование.....	236
6.2. Методы исследования.....	240
6.3. Синтез литых карбидов переходных металлов и композиционных материалов на их основе под давлением газа и возможность их практического использования.....	245
6.3.1. Формирование состава литого карбида хрома.....	249
6.3.2. Закономерности синтеза литых композиционных материалов (ЛКМ) на основе карбидов переходных металлов.....	251
6.3.3. Использование литых материалов на основе карбидов хрома для нанесения защитных покрытий. Разработка режимов измельчения ЛКМ.....	255
6.3.4. Получение защитных покрытий на стальных основах.....	258
6.4. Синтез литых материалов на основе боридов переходных металлов под давлением газа и возможность их практического использования.....	262
6.4.1. Литые материалы на основе боридов молибдена.....	272
6.5. Синтез литых материалов на основе силицидов переходных металлов под давлением газа и возможность их практического использования.....	275
6.5.1. Исследование закономерностей синтеза литого дисилицида молибдена.....	275
6.5.2. Закономерности спекания порошков из литого дисилицида молибдена и свойства спеченных композитов.....	279
6.5.3. Закономерности синтеза литого $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$	281
6.6. Синтез литых оксидных материалов и их использование в авиационном двигателестроении.....	284
6.6.1. Закономерности синтеза литых твердых оксидных растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и их применение для изготовления литейных форм.....	285
6.6.2. Закономерности одностадийного синтеза литых $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (горение с неполным восстановлением CrO_3).....	286
6.6.3. Исследование возможности использования полученных оксидных твердых растворов для изготовления литейных форм.....	294
6.6.4. Исследование закономерностей синтеза литых твердых оксидных растворов в системе $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и их использование для изготовления формообразующих стержней.....	295
6.7. Закономерности синтеза литых оксинитридов $\text{Al}_x\text{-O}_y\text{-N}_z$	302
6.8. Разработка термитного нагревателя для экспериментального моделирования аварийной ситуации в рабочей ячейке атомного реактора.....	306
Глава 7. Центробежная СВС-металлургия. Решение практических задач.....	321
<i>В.Н. Санин, В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, М.И. Алымов</i>	
7.1. Центробежная СВС-металлургия литых композиционных материалов на основе никеля, кобальта и титана.....	323
7.2. СВС-переплавы бракованных лопаток из сплава ЖС6У.....	340
7.3. Сплавы на основе титана, алюминидов титана.....	343
7.4. Оборудование для наработки жаростойкого сплава ХТН-61.....	349

7.5. Разработка технологии получения металлокерамических труб с применением техногенных отходов металлургического производства и вторичного сырья	353
7.6. Разработка центробежной СВС-технологии получения литых электродов для нанесения защитных покрытий	364

Предисловие

Металлотермия — это процессы получения металлов, сплавов и композиционных материалов, основанные на восстановлении их оксидов и галогенидов другими, более активными металлами; протекают с выделением тепла. Высокая чистота конечных продуктов металлотермического восстановления обуславливает высокую пластичность полученных металлов. Исходными соединениями для металлотермии служат оксиды, хлориды и фториды.

Кальциетермия является одним из вариантов металлотермии. Кальциетермия — металлотермический процесс восстановления металлов из их оксидов и галогенидов. Однако высокая стоимость делает целесообразным ее применение только для получения хрома, редкоземельных металлов (РЗМ), урана, тория и их сплавов. В разных технологических вариантах восстановления используют разные исходные вещества, содержащие восстанавливаемые металлы и кальций, а также дополнительно вещества, ускоряющие процесс, снижающие его температуру или приводящие к улучшению экономических или экологических показателей. Для каждого из этих вариантов характерен свой, индивидуальный набор химических процессов и условий их протекания.

Литиетермию используют для получения редкоземельных и радиоактивных редких металлов из их соединений.

Натрий может служить восстановителем для хлоридов и фторидов тугоплавких металлов. Более мелкодисперсные и однородные порошки титана и его сплавов могут быть получены натриетермическим восстановлением хлоридов в режиме горения. Металлический цирконий можно получить, восстанавливая натрием тетрахлорид циркония или гексафтороцирконат калия (натрия).

В середине XIX века Н.Н. Бекетов провел исследование активности металлов в химических процессах, результаты которого стали основой алюминотермии. Одним из приложений этих работ стало получение ферросплавов и лигатур. В России эти работы были обобщены в монографии Н.П. Лякишева с коллегами.

Использование классической металлургии для решения практических задач связано с получением литых ферросплавов и интерметаллидов. До настоящего времени металлотермию используют для сварки рельсов при строительстве метро и железнодорожных магистралей. Как правило, металлотермию осуществляют в атмосферных условиях, что накладывает ограничения на температуру горения термитных смесей и не позволяет получать тугоплавкие материалы и сплавы в литом виде.

В 60–70-е годы прошлого столетия на основе работ по безгазовому горению академик А.Г. Мержанов и его научная школа разработали технологию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких неорганических соединений (СВС). Одним из научных направлений СВС является СВС-металлургия тугоплавких неорганических соединений, сплавов и композиционных материалов, основанная на достижениях СВС и металлотермии.

В СВС-металлургии для синтеза используют высокоэзотермические смеси оксидов металлов с активным восстановителем и неметаллами (смеси термитного типа). Температура горения смесей может превышать температуру плавления конечных продуктов, что позволяет получать их в литом виде. Химическое превращение исходной смеси в конечные продукты включает реакции, протекающие в классической металлургии, металлотермии и элементном СВС, поэтому этот вариант синтеза получил название СВС-металлургия.

СВС-металлургию осуществляют под центробежным воздействием или повышенным давлением газа, что позволяет исключить взрывоподобное горение смесей с высокой температурой горения и подавить разброс продуктов горения. СВС-металлургия направлена на получение карбидов, боридов, силицидов и оксидов металлов, твердых сплавов и композиционных материалов для их использования в практике. Большое внимание в исследованиях уделено разработке методов наплавки защитных покрытий и получению изделий методами СВС-металлургии. Совместные исследования ИСМАН с Федеральным космическим агентством «Роскосмос», проведенные на космических станциях «Мир» и МКС, показали перспективность использования СВС-металлургии для решения задач по освоению космоса.

Первые технологические работы по СВС-металлургии связаны с получением в реакторе СВС-20 слитков весом до 5 кг таких материалов, как карбид хрома, карбид вольфрама, диборид молибдена, силицид ванадия и т. д. Производительность одного СВС-реактора при односменной работе составляет 1,5–2 т слитков в год. Порошки из этих материалов вызвали практический интерес для получения износостойких и жаростойких покрытий методами газопламенной наплавки и плазменного напыления.

Дальнейшие прикладные исследования показали, что жидкофазное состояние продуктов синтеза после прохождения волны горения позволяет решать три класса практических задач: получение слитков тугоплавких неорганических соединений (карбидов, боридов, силицидов и оксидов металлов), твердых и жаростойких сплавов, композиционных и градиентных материалов и порошков (после дробления и измельчения слитков); получение литых изделий, в том числе труб, из перечисленных выше материалов; получение износостойких защитных покрытий на деталях машин и механизмов, а также осуществление переработки промышленных отходов, легирование стали и сплавов цветных металлов, восстановление изношенных деталей металлургического оборудования и т. д. Для решения этих задач созданы новые установки: радиальные и осевые центрифуги различных конструкций, специализированные реакторы различных конструкций и автоматизированная линия по наплавке СВС-покрытий.

Сегодня методами СВС-металлургии синтезировано более 100 литых материалов. Получены трубчатые изделия с керметной, слоевой и градиентной структурой, а также — защитные покрытия из твердых сплавов на основе карбидов и боридов титана и хрома толщиной от 1 до 30 мм на поверхности стальных изделий. В 1980–1982 гг. японские ученые провели исследование горения железо-алюминиевого термита и разработали технологию получения труб большого размера, а дальнейшее развитие эта тематика получи-

ла в работах китайских исследователей. В промышленности апробирован широкий круг СВС-сплавов для напыления и наплавки защитных покрытий, СВС-оксидных порошков для изготовления абразивных инструментов, СВС-литых защитных покрытий (металлургия, тракторное и сельскохозяйственное машиностроение, дорожно-строительная техника), СВС-металло-керамических труб (разливка расплавов из цветных металлов).

Перспективы развития прикладных исследований в СВС-металлургии связаны с созданием новых, развитием известных технологических вариантов и применением их для решения сегодняшних и завтрашних задач промышленности, расширением номенклатуры продуктов синтеза и поисков партнеров в новых прорывных направлениях промышленного развития. Одним из перспективных технологических направлений является создание метода фильтрационной СВС-пропитки, сочетающего горение смесей термитного типа и селективную пропитку металлическими расплавами продуктов горения элементных систем. Этот метод позволит создавать изделия, в том числе и трубчатые, из твердых сплавов и композиционных материалов с уникальной структурой и свойствами. Большие возможности для создания изделий из высокотемпературных полупроводниковых материалов, материалов с каталитическими свойствами и электродных материалов имеет развитие центробежного варианта СВС-металлургии. Наиболее перспективными продолжениями прошлых исследований являются развитие СВС-технологий нанесения износостойких покрытий на детали машин и механизмы, подвергающиеся интенсивному износу, переработка промышленных отходов, в том числе и радиоактивных, восстановление дефектных и изношенных деталей и др., а также создание космических технологий и проведение ремонтно-восстановительных работ в условиях открытого космоса. Перспективы создания новых материалов и изделий для промышленности связаны с созданием новых авиационных материалов для двигателей новых поколений, преобразователей тепловой энергии в электрическую и высокотемпературных трубчатых нагревателей, износостойких, коррозионностойких, жаростойких материалов и покрытий для металлургии, химической, горнодобывающей, газо- и нефтедобывающей, металлообрабатывающей и других отраслей промышленности.

В предлагаемой коллективной монографии представлены основные результаты научных и технологических исследований, полученные авторами, по СВС-металлургии.

Редакционная коллегия выражает благодарность Марине Юрьевне Ширяевой за помощь в подготовке материалов монографии.

Редакционная коллегия

ЧАСТЬ I

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
И СПЛАВОВ МЕТОДАМИ
МЕТАЛЛОТЕРМИИ**

ГЛАВА 1

КАЛЬЦИЕТЕРМИЯ

А.В. Касимцев, Ю.В. Левинский, С.Н. Юдин

ВВЕДЕНИЕ

Кальциетермия является одной из составных частей металлотермии. Кальциетермия — металлотермический процесс восстановления металлов из их оксидов и галогенидов. Среди других восстановителей кальций обладает наибольшим сродством к кислороду и галогенам. Однако высокая стоимость делает целесообразным его применение только для получения хрома, редкоземельных металлов (РЗМ), урана, тория и их сплавов.

Высокая химическая активность кальция, его высокие значения температуры плавления (842 °С) и кипения (1495 °С) определяют большое разнообразие технологического и аппаратурного оформления процессов восстановления различных металлов.

В разных технологических вариантах восстановления используют разные исходные вещества, содержащие восстанавливаемые металлы и кальций, а также дополнительно вещества, ускоряющие процесс, снижающие его температуру или приводящие к улучшению экономических или экологических показателей. Для каждого из этих вариантов характерен свой, индивидуальный набор химических процессов и условий их протекания.

Поэтому при описании разных методов кальциетермического восстановления необходимо описывать не только технологические схемы и аппаратурное оформление процессов, но и термодинамику, механизмы и кинетику происходящих процессов. Сказанное определяет структуру дальнейшего изложения. Максимальное внимание будет уделено не анализу общих явлений, характерных для кальциетермии как метода, а обсуждению совокупности процессов каждой отдельной разновидности этого общего метода.

1.1. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ КАЛЬЦИЕТЕРМИИ

1.1.1. Перечень методов кальциетермии

- Метод Кроля [1, 2]. Прямое восстановление оксида титана кальцием в реакторе. Процесс длительный и относительно дорогой.
- Гидридно-кальциевое восстановление оксидов металлов гидридом кальция [3–5].
- Метод FFC (Fray, Farthing and Chen). Восстановление оксидов металлов с использованием электролиза в среде расплавленного CaCl_2 в ванне с графитовым анодом [6–10].

– Метод OS (Ono and Suzuki). Комбинация кальциетермического и электрохимического процессов с электролизом в расплаве $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ при $900\text{ }^\circ\text{C}$ [9, 10].

– Методы EMR, ESR, USTB, EMR/MSE. Разновидности метода электрохимического восстановления TiO_2 в расплавленных солях [12, 14–16].

– Метод PRP (Preform reduction process). Пар кальция из расплава Ca в CaCl_2 пропускают через спрессованные из порошка TiO_2 таблетки, в которых происходит восстановление диоксида титана до металлического титана [17].

– Метод Okabe (Okabe T.H.); метод Xu (Xu B-q). Разновидность PRP-метода кальциетермического восстановления порошка TiO_2 с использованием переноса паров Ca сквозь предварительно спрессованные образцы TiO_2 [12–14, 17].

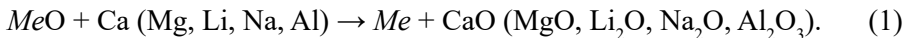
– Метод CRD (Calciothermic reduction-diffusion); RD (reduction-diffusion process). Метод используют в основном для получения порошков сплавов и интерметаллидов. В расплаве Ca находятся частицы оксида восстанавливаемого металла и частицы легирующего металла. Жидкий Ca восстанавливает основной металл, который диффундирует в частицы легирующего металла, образуя частицы сплава или интерметаллида [18–34].

1.1.2. Основные процессы, механизмы их реализации, технологические схемы и аппаратура различных методов кальциетермии

1.1.2.1. Метод Кроля

Метод Кроля является исторически и концептуально основополагающим во всей металлотермии и в кальциетермии в частности [1, 2].

В основе процесса лежит реакция:



Символом Me в этой реакции обозначены тугоплавкие, редкие и редкоземельные металлы, термодинамически прочные оксиды которых не могут быть восстановлены такими элементами, как углерод и водород или их производными.

Наиболее распространенными и эффективными с точки зрения очистки восстановленного металла от кислорода являются кальций и магний.

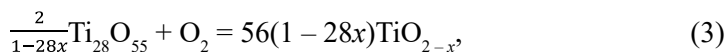
Как правило, процесс восстановления проходит через ряд стадий переноса высших оксидов к оксидным фазам с меньшим содержанием кислорода и далее к получению твердых растворов кислорода в металлической фазе. Термодинамику такого процесса наиболее наглядно и удобно проиллюстрировать на хорошо изученном и типичном восстановлении диоксида титана [2].

Титан образует высшие оксиды (фазы Магнели) состава $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($\text{Ti}_{28}\text{O}_{54}$), TiO_{2-x} , Ti_4O_7 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 и твердые растворы кислорода в α -Ti и β -Ti.

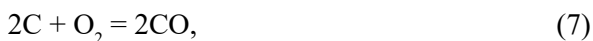
Химический потенциал $\Delta\mu$ и парциальное давление кислорода P_0 указанных фаз, находящиеся в соотношении:

$$\Delta\mu = RT \ln P_0, \quad (2)$$

определяются равновесием реакций:



Химический потенциал кислорода этих реакций при разных температурах сопоставлен на рис. 1 [2] с аналогичными данными для реакций, характеризующих восстановительную способность углерода, магния и иттрия:



Из приведенных на рис. 1 сведений следует, во-первых, что восстановление с использованием углерода может привести только к получению фазы TiO_x при $x > 0,5$. Во-вторых, восстановление до металлического α -Ti и β -Ti с содержанием в твердом растворе кислорода $x \leq 10^{-3}$ и менее возможно магнием, кальцием и иттрием, причем кальций является гораздо более сильным восстановителем, чем магний. Технологическая схема реализации метода Кроля применительно к использованию в качестве восстановителя кальция заключается в следующем.

Металлический кальций, полученный электролизом расплава хлорида кальция (CaCl_2) или алюмотермическим восстановлением оксида кальция в вакууме, измельчают в стружку, смешивают с порошком диоксида титана (TiO_2) и загружают в тигле в герметичную электропечь. Процесс восстановления проводят в инертной атмосфере при температуре 1100–1800 °С. Разделение металлической и шлаковых фаз происходит в результате различия в их плотности. Металл отделяют от шлака путем растворения CaO в кислотах.

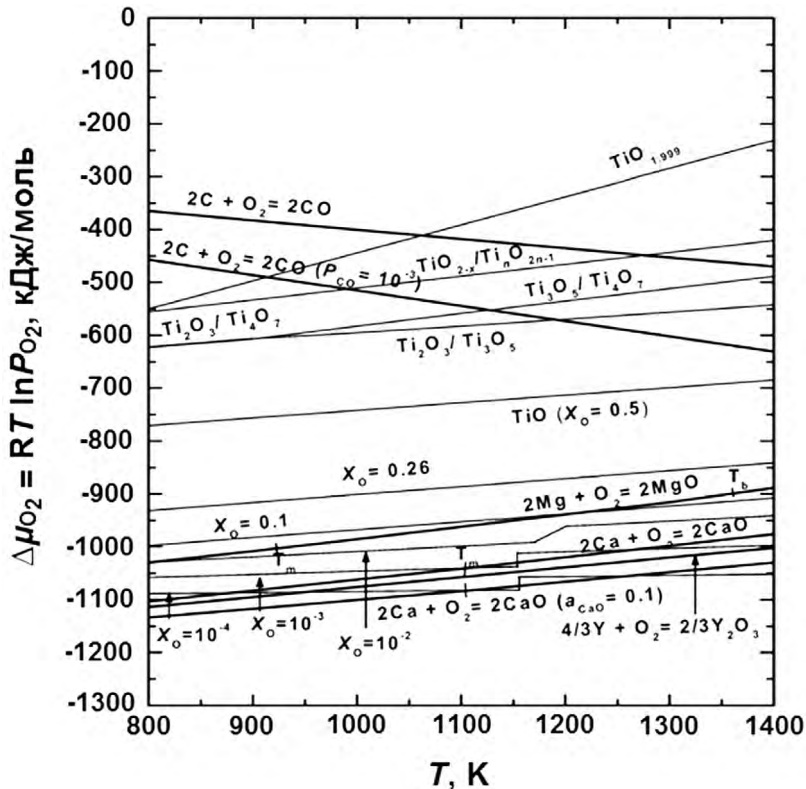


Рис. 1. Химический потенциал кислорода для различных реакций восстановления

В первоначально предложенном виде метод Кроля технологически относительно прост, однако экономически затратен в основном из-за довольно высоких температур и длительных выдержек, малопроизводителен, малопригоден для получения порошков многокомпонентных металлических сплавов и интерметаллидов.

В настоящее время этот метод используют для получения порошков металлов в основном в лабораторных условиях.

1.1.2.2. Гидридно-кальциевое восстановление оксидов металлов

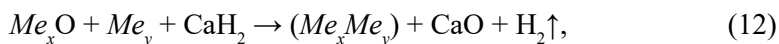
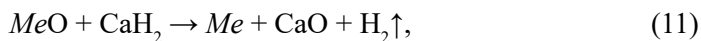
Гидридно-кальциевый метод является одним из основных промышленных методов получения из оксидов и галогенидов порошков чистых металлов — U, Ti, Zr, Cr, V, Nb, Ta, РЗМ и др., а также порошков нержавеющей и жаростойких сталей, интерметаллидов.

Впервые этот метод запатентовал и в общих чертах описал в начале XX века Питер П. Александер [3]. Затем отечественный ученый Г.А. Мерсон с сотрудниками [5] исследовал этот способ для получения из оксидов Ti, V, Nb. В середине прошлого века в ЦНИИЧермет была разработана технология получения порошков титана, хрома и ванадия, нержавеющей сталей [35–37], затем совместно с НПО «Тулачермет» созданы технологии

изготовления легированных порошков на основе железа, никеля, молибдена и других металлов [39, 39].

В настоящее время этим методом в промышленном масштабе получают, кроме порошков перечисленных выше чистых металлов, порошки нержавеющей сталей и нихромов, жаростойких сталей и сплавов типа $Me-Cr-Al-Y$, интерметаллидов Ni_3Al , $NiAl$, $TiAl$, $NiTi$ и др. [4].

Получение порошков гидридно-кальциевым методом заключается в приготовлении шихты, состоящей из смеси порошка гидроксида кальция с порошками металлов и оксидов, ее нагреве до температуры, не превышающей 1200 °С. При этом в шихте протекают процессы, которые можно представить в виде следующих уравнений:



где (Me_xMe_y) — твердые растворы, интерметаллиды либо их смеси, при этом количество металлов и оксидов, участвующих в реакции, может быть любым. Продукты реакции обрабатывают водой и кислотой, удаляют образовавшийся оксид кальция, а полученный порошок металла или сплава заданного состава подвергают сушке и рассеву.

Кальций, наряду с РЗМ, как это следует из табл. 1 [40], обладает наибольшим родством к кислороду.

Таблица 1. Свободные энергии образования ΔG°_{298} и теплоты образования ΔH°_{298} оксидов в кДж/г-атом О (ккал/г-атом О)

Оксиды	$-\Delta G^\circ_{298}$	$-\Delta H^\circ_{298}$	Оксиды	$-\Delta G^\circ_{298}$	$-\Delta H^\circ_{298}$
	кДж (ккал)	кДж (ккал)			
CaO	607,1 (145,0)	635,1 (151,7)	Ta ₂ O ₅	390,6 (96,3)	417,8 (99,8)
La ₂ O ₃	-	637,6 (152,3)	Na ₂ O	385,2 (92,0)	416,6 (99,5)
TiO	594,5 (142,0)	607,1 (145,0)	V ₂ O ₃	381,0 (91,0)	412,8 (98,6)
ThO ₂	587,4 (140,3)	611,3 (146,0)	MnO	368,4 (88,0)	404,0 (96,5)
BeO	586,2 (140,0)	619,6 (148,0)	Nb ₂ O ₅	364,3 (87,0)	387,7 (92,6)
MgO	569,4 (136,0)	611,7 (146,1)	Cr ₂ O ₃	349,6 (83,5)	377,6 (90,2)
Li ₂ O	561,0 (134,0)	595,8 (142,3)	K ₂ O	326,6 (78,0)	360,9 (86,2)
BaO	-	556,8 (133,0)	Mn ₃ O ₄	-	373,0 (89,1)
Al ₂ O ₃	523,3 (125,0)	548,9 (131,1)	MoO ₂	273,8 (65,4)	298,9 (71,4)
Ti ₂ O ₃	-	541,4 (129,3)	V ₂ O ₅	269,2 (64,3)	312,3 (74,6)
ZrO ₂	510,8 (122,0)	540,1 (129,0)	WO ₂	265,0 (63,3)	276,3 (66,0)
UO ₂	-	529,6 (126,5)	FeO	259,6 (62,0)	269,2 (64,3)
B ₂ O ₃	397,7 (95,0)	486,9 (116,3)	WO ₃	252,9 (60,4)	272,1 (65,0)
V ₂ O ₂	397,7 (95,0)	481,5 (115,0)	MoO ₃	238,2 (56,9)	246,2 (58,8)
TiO ₂	427,1 (102,0)	456,4 (109,0)	NiO	217,7 (52,0)	244,5 (58,4)
SiO ₂	406,1 (97,0)	431,2 (103,0)	CuO	-	157,0 (37,5)
U ₃ O ₈	442,1 (105,6)	442,1 (105,6)			

Восстановление термодинамически прочных оксидов редких и редкоземельных металлов кальцием происходит весьма эффективно. Остаточная концентрация кислорода в твердых растворах восстановленных металлов составляет, как правило, сотые доли процента. Например, равновесная концентрация кислорода при 1000 °С в контакте с СаО в жидком кальции составляет в титане ~ 0,05, в цирконии ~ 0,05, в ниобии ~ 0,03 % масс.

Кальций со многими металлами не дает термодинамически прочных соединений, сплавов и твердых растворов. Образующийся в процессе восстановления оксид кальция является хорошим разъединителем металлических частиц, так как при температуре реакции находится в твердом состоянии и легко удаляется в результате гидрометаллургической обработки в слабом растворе соляной кислоты. Следовательно, кальций полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к восстановителю.

Однако применение металлического кальция в промышленных условиях затруднено, так как изготовить из него дисперсный порошок, необходимый для получения однородной шихтовой смеси, практически невозможно.

В связи с этим в качестве восстановителя целесообразно применять хрупкий гидрид кальция СаН₂, получаемый взаимодействием металлического кальция с водородом при температурах 400–500 °С по экзотермической реакции (192,6 кДж/моль):



Гидрид кальция представляет собой хрупкое солеподобное соединение ионного типа, легко измельчается в порошок, что позволяет получать его однородные смеси с порошками металлов и их оксидов. При температурах выше 800 °С СаН₂ активно разлагается с образованием кальция и атомарного водорода. Последний образует молекулу водорода Н₂. Г.А. Меерсон и О.П. Колчин термодинамическими расчетами и экспериментально показали, что основную роль при восстановлении химически прочных оксидов играет кальций, находящийся в жидком и частично газообразном состояниях, а не атомарный водород, восстановительная активность которого значительно ниже таковой для кальция [41].

Гидрид кальция даже в порошке химически более инертен, чем металлический кальций. Многолетний опыт его использования показал, что он может изготавливаться и применяться в промышленных масштабах.

При анализе равновесного состояния в системе «кальций — водород» следует учитывать не только влияние температуры, но и давление, то есть рассматривать диаграмму состояния в координатах температура — давление — состав [42–44]. В связи со сложностью построения изображения и восприятия информации на таких трехкомпонентных диаграммах представляется целесообразным рассмотрение двухкоординатных диаграмм, являющихся сечениями или проекциями трехкоординатной.

Для системы «кальций — водород» такие двухкоординатные диаграммы представлены на рис. 2–5.

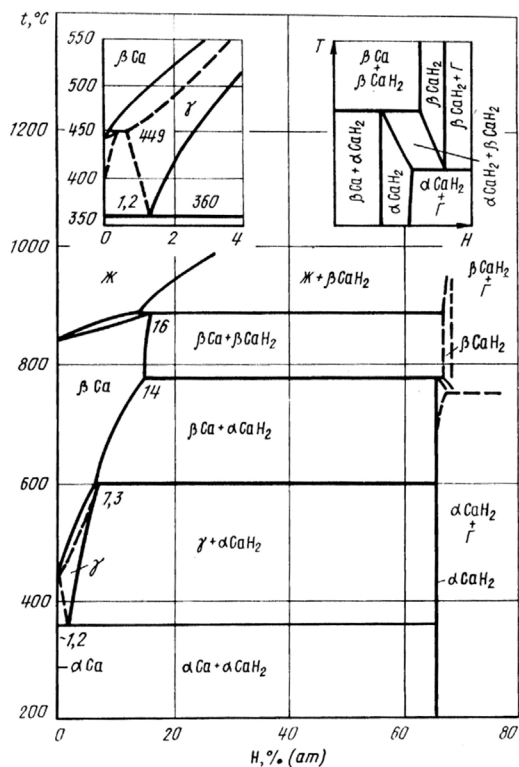


Рис. 2. Проекция линий максимальной растворимости системы Ca–H на плоскость температура — состав [45]

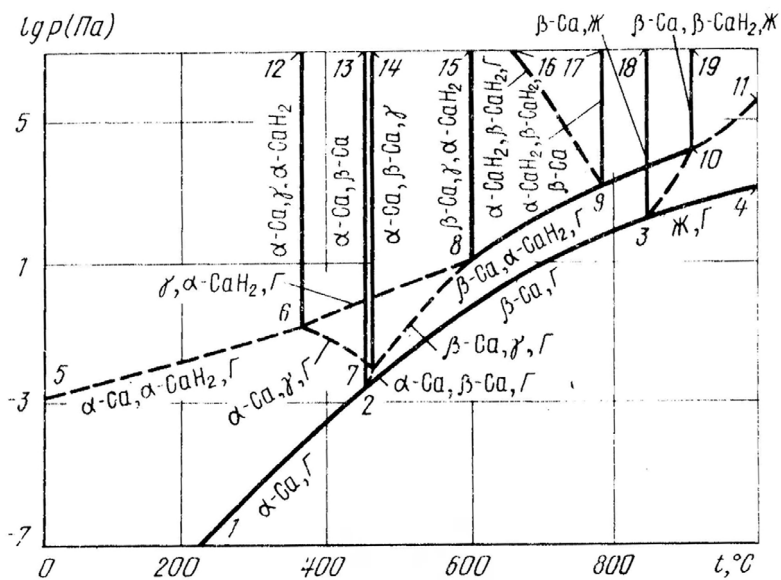


Рис. 3. P-T-диаграмма состояния системы Ca–H [43]

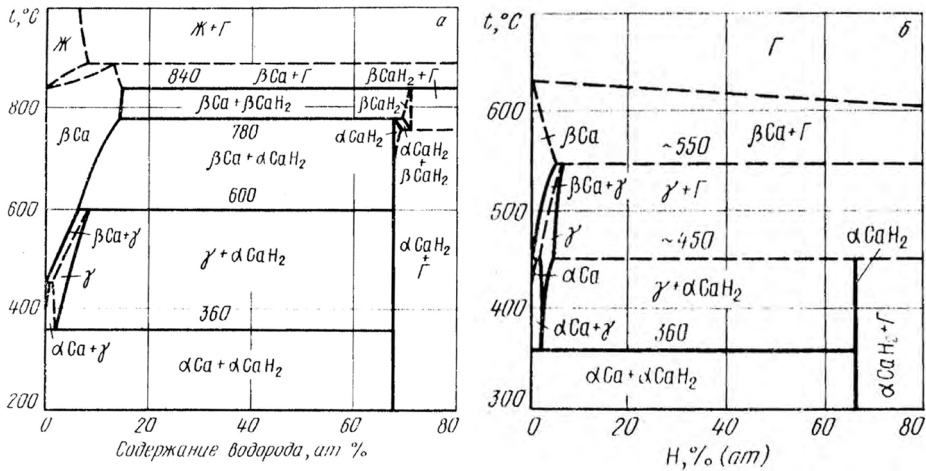


Рис. 4. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Ca–H при давлениях 5×10^3 Па (а) и 1 Па (б) [43]

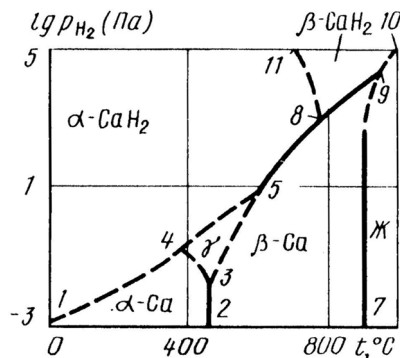


Рис. 5. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Ca–H [43]

Диаграмма на рис. 2 представляет собой проекции линий максимальной растворимости трехкоординатной диаграммы состояния Ca–H на плоскость температура — состав. Использовать эту диаграмму для определения равновесного состава фаз без дополнительных сведений об изотермах или изобарах растворимости водорода нельзя.

Диаграмма на рис. 3 является проекцией на плоскость давление — температура линий трехфазных безвариантных равновесий. Эта диаграмма дает представление о фазовых превращениях в системе Ca–H, позволяет строить изобарные и изотермические сечения, но также не может быть использована для определения равновесных составов фаз.

На рис. 4 показан пример изобарного сечения пространственной диаграммы системы Ca–H. Эти диаграммы являются типичным примером диаграмм II типа, в которых по одной оси координат отложено интенсивное свойство (температура, давление), а по другой экстенсивное (состав) [46, 47]. Эти диаграммы дают возможность определить равновесные составы фаз при заданных значениях температуры и давления.

На рис. 5 представлена диаграмма I типа [46, 47] в координатах давление водорода — температура. Она определяет области существования различных фаз при заданных значениях двух интенсивных свойств (температура и давление). На этой диаграмме обозначены только однофазные области. Равновесные составы этих фаз могут быть определены только при наличии изотерм или изобар растворимости водорода. Такие изотермы имеются в [42, 44]. Подробное описание пользования диаграммами (рис. 2–5) можно найти в [42–44, 46, 47].

Поведение гидрида кальция при нагреве в аргоне до температуры 1200 °С исследовано в работе [48]. Термический анализ проведен на дифференциальном сканирующем калориметре при нагреве в интервале 20–1200 °С со скоростью 10 °С/мин. (рис. 6).

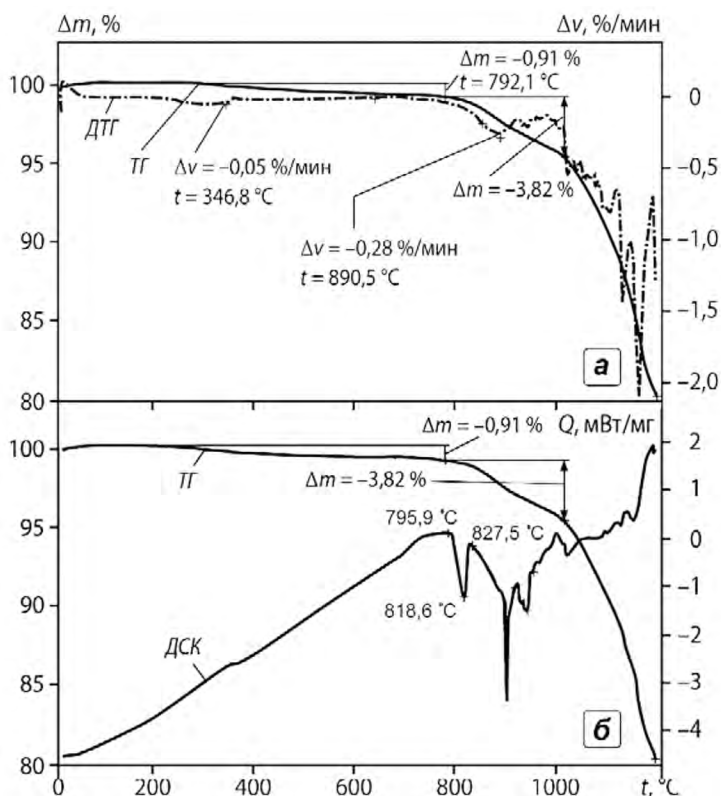


Рис. 6. Термогравиметрические характеристики CaH_2 при нагреве до 1200 °С в аргоне, $V = 10^\circ/\text{мин}$:

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

Анализ термограмм (рис. 6) с использованием зависимостей равновесного давления водорода от температуры при диссоциации CaH_2 [43]

$$\lg P_{\text{H}_2} = 12,32 - 9610/T \quad (600\text{--}780\text{ }^\circ\text{C}), \quad (14)$$

$$\lg P_{\text{H}_2} = 11,62 - 8890/T \quad (600\text{--}780 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (15)$$

показал, что процесс диссоциации гидрида кальция начинается при температуре выше $345 \text{ }^\circ\text{C}$, однако активные фазовые превращения происходят при температуре выше $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Сначала осуществляется твердофазное полиморфное превращение $\alpha\text{-CaH}_2 \rightarrow \beta\text{-CaH}_2$ с максимальным эндотермическим эффектом при $815\text{--}818 \text{ }^\circ\text{C}$, начиная с температуры $825\text{--}827 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит интенсивная диссоциация гидрида кальция с одновременным плавлением по реакции $\beta\text{-CaH}_2 \rightarrow \text{ж} + \text{H}_2\uparrow$. Температура плавления составляет $840 \text{ }^\circ\text{C}$, однако наличие примесей в техническом кальции по данным [49] приводит к значительному снижению температуры плавления.

При нагреве смеси порошков гидрида кальция и оксида металла происходят процессы, которые можно проследить на примере смесей $\text{CaH}_2 + \text{TiO}_2$. При нагреве этой смеси происходит последовательно разложение гидрида кальция, которое резко усиливается при появлении расплава вблизи $825\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$, с этой температуры начинается процесс восстановления TiO_2 (рис. 7).

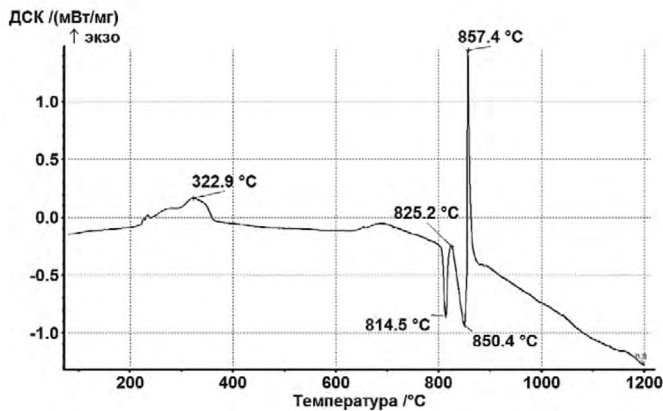
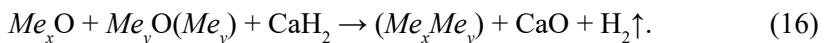


Рис. 7. Термограмма нагрева смеси $\text{CaH}_2 + \text{TiO}_2$ в интервале $20\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$

При нагреве смесей порошка CaH_2 с порошками оксидов двух или нескольких металлов процессы восстановления частиц разных металлов происходят одновременно или последовательно с образованием на конечной стадии порошков сплавов или интерметаллидов по следующей схеме:



Восстановителем в этом процессе по-прежнему является металлический кальций, находящийся в жидком состоянии. В сложных системах стадия восстановления протекает, как правило, при температурах около $900 \text{ }^\circ\text{C}$, при этих температурах становится заметным и сплавообразование. Изучение происходящих при этом процессов на примере образования интерметаллидов TiNi , TiFe , TiAl , NiAl , Ni_3La , SmCo_5 , ZrAl и др. проведено в работах [4, 48, 50] и будет обсуждено ниже.

1.1.2.3. Методы кальциетермического восстановления оксидов металлов с использованием хлорида кальция

В последнее время большое распространение получили разновидности кальциетермического восстановления оксидов металлов с использованием в качестве вспомогательного вещества хлорида кальция CaCl_2 [4, 6, 7, 9, 10, 17, 24, 64–69, 71, 72, 96]. К этой группе относятся методы FFC, OS, EMR, ESR, USTB, EMR/MSE, PRP.

В связи с широким применением в кальциетермии хлорида кальция представляет интерес подробнее рассмотреть свойства этого соединения и фазовые равновесия в системе $\text{Ca}-\text{CaO}-\text{CaCl}_2$.

Хлорид кальция CaCl_2 — это соединение с ионным типом химической связи. В обычном состоянии это гигроскопичный порошок с плотностью 2,15 г/см³, температурой плавления 772 °С и кипения 1600 °С.

В расплавленном CaCl_2 может раствориться до 20 мол. % CaO [10, 24, 71] и около 4 мол. % Ca . Участок изотермического сечения тройной диаграммы состояния системы $\text{CaCl}_2-\text{CaO}-\text{Ca}$ при температуре 1200 К показан на рис. 8 [9]. Активность кальция в его насыщенном растворе (CaCl_2) равна единице. В соответствии с этим восстановительная способность такого раствора такая же, как и у чистого кальция. С уменьшением концентрации кальция в растворе CaCl_2 по отношению к насыщенному снижается активность кальция и его восстановительные возможности по снижению остаточного кислорода в твердом растворе после восстановления оксидов металлов.

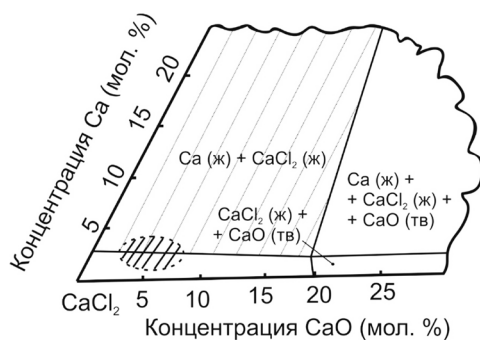


Рис. 8. Участок изотермического сечения тройной диаграммы состояния системы $\text{CaCl}_2-\text{CaO}-\text{Ca}$ при температуре 1200 К (в овалной заштрихованной области отмечен концентрационный диапазон соляной ванны)

Как показано в [24], содержание кислорода в твердом растворе на основе титана, находящемся в равновесном состоянии системы:

$$\text{O (в Ti)} + \text{Ca (в CaCl}_2) = \text{CaO (в CaCl}_2), \quad (17)$$

определяется уравнением:

$$\ln([\text{pctO}]) = \ln(r) - 7020/T + 2,49, \quad (18)$$

где $[\text{pctO}]$ — концентрация O, % ат.; $r = a_{\text{CaO}}/a_{\text{Ca}}$; T — температура, К.

Рассчитанные по уравнению (18) температурные зависимости содержания кислорода в твердом растворе титана для разных значений r показаны на рис. 9. На рис. 10 сопоставлены расчетные и экспериментальные данные по восстановлению TiO_2 [24].

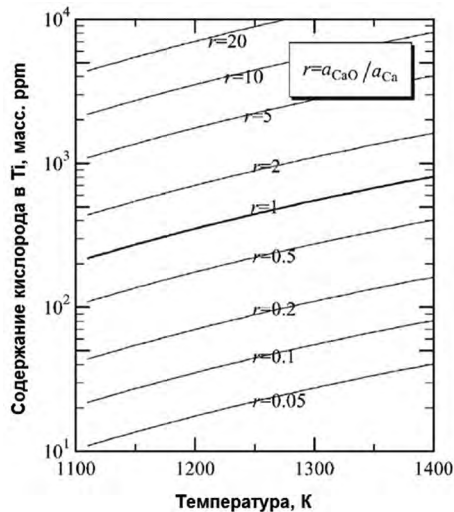


Рис. 9. Равновесная концентрация кислорода в титане. Символом r обозначено отношение активностей Ca и CaO

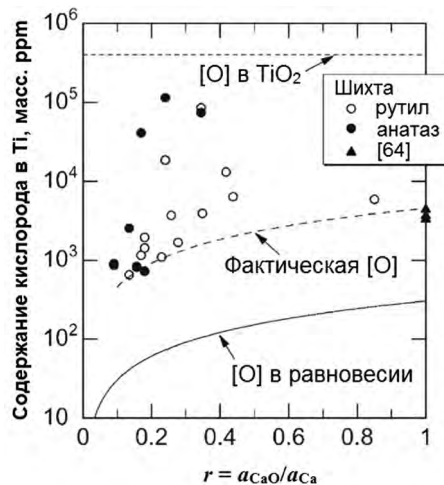


Рис. 10. Взаимосвязь между отношением активностей и концентрацией кислорода в титане после восстановления порошка TiO_2 в течение $3,6 \times 10^3$ с. при 1173 К. [O] — концентрация кислорода

Как следует из рис. 9 и 10 и уравнений (17) и (18), для достижения минимального содержания кислорода в конечном продукте процесс восстановления следует проводить при $a_{\text{Ca}} = 1$ и $a_{\text{CaO}} < 1$, чему и соответствует заштрихованная область диаграммы на рис. 8.

На практике выдержать в течение всего процесса оптимальные условия восстановления трудно, так как в ходе реакции непрерывно образуется CaO и содержание Ca уменьшается, величина r увеличивается и повышается содержание кислорода в образующемся твердом растворе на основе титана.

Плотности жидких Ca, CaCl₂ и твердых частиц TiO₂ при температуре 1173 К составляют соответственно $1,357 \times 10^3$, $2,01 \times 10^3$ и $4,23 \times 10^3$ кг/м³. Такое большое различие в плотностях приводит к тому, что в реальных производственных аппаратах расплавленный Ca не контактирует непосредственно с TiO₂. Но Ca достаточно хорошо растворяется в CaCl₂ (3,9 мол. % при 1173 К), в результате обеспечивается контакт Ca с частицами TiO₂. Отметим, что это намного больше растворимости магния в MgCl₂ при той же температуре (около 0,5 мол. %).

В целом, как следует из приведенных термодинамических оценок, чем ближе система к равновесию, тем меньше конечный металл содержит кислорода, но тем дороже будет продукт, так как достижение равновесного состояния требует длительного времени и уменьшает производительность. Именно поэтому экспериментально полученные значения содержания кислорода в титане, которые указаны на рис. 10, выше рассчитанных для условий равновесия.

Обобщенная технологическая схема кальциетермического восстановления оксидов металлов с использованием хлорида кальция представлена на рис. 11. Эта общая схема имеет дюжину разновидностей, аббревиатура которых перечислена выше. Каждая из этих разновидностей характеризуется индивидуальным набором технологических операций и конструктивных решений основных аппаратов.

Одна из простых схем аппарата восстановления оксида титана кальцием в присутствии хлорида кальция предложена в работе [24]. Аппарат представляет собой тигель из нержавеющей стали, вставленный в герметичный корпус из нержавеющей стали, помещенный в печь. После вакуумирования объем печи заполняется Ag и нагревается до 1173 К. После завершения процесса и охлаждения отвердевший CaCl₂ и оставшийся Ca удаляются растворением в дистиллированной воде. Порошок титана промывается разбавленным раствором уксусной кислоты и сушится.

В качестве исходных материалов, как правило, используют гранулированный Ca, дегидратированный порошок CaCl₂. Из порошка TiO₂ (рутил или анатаз), имеющего в исходном состоянии размеры частиц менее 1 мкм, изготавливают гранулы размером 200–500 мкм.

Среди методов кальциетермического восстановления оксидов металлов особое место занимают разновидности, совмещающие процессы металлотермии и электрохимии. Процессы, протекающие в этих условиях, наиболее подробно исследованы на примере восстановления TiO₂ (ильменит, анатаз) кальцием, находящимся в расплавленном CaCl₂ [6–10].

При обычных температурах восстановления (1070–1170 К) в расплаве CaCl₂ может раствориться до 20 мол. % CaO и около 4 мол. % Ca [45, 52]. В этой среде диоксид титана восстанавливается по реакции:

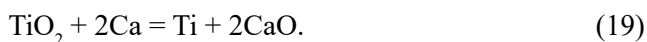




Рис. 11. Схема кальциетермического восстановления оксидов металлов с использованием хлорида кальция

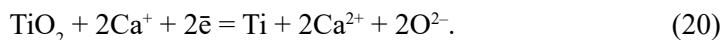
Схема одного из вариантов ячейки восстановления представлена в работе [10]. Дно реактора выложено блоками хлорида кальция, что способствует отмывке титанового осадка и препятствует коррозии кальцием корпуса реактора. Графитовые аноды используют и для электролиза, и для восстановления TiO_2 углеродом. Катод изготовлен из нержавеющей стали.

Область восстановления находится между двумя соседними катодами. Порошок диоксида титана подается в ванну в виде суспензии, восстанавливается до металла и оседает на дно.

Ячейка работает в атмосфере воздуха. Растворенный в ванне кальций защищает от окисления поверхностная пленка «черной соли». Последняя содержит графит, оксид кальция и расплав хлорида кальция.

Необходимая температура процесса поддерживается джоулевым теплом, выделяемым в основном в зоне электролиза, подобно тому, как это происходит при получении алюминия. Зоны электролиза и восстановления объединены, и их энергия суммируется. Расчеты показывают, что к теплоте горения графитовых катодов, выделяющих CO_2 , необходимо добавить примерно 32000 кВт на тонну Ti электроэнергии.

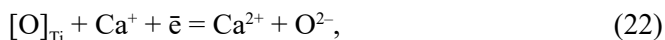
Порошок TiO_2 в рабочей среде восстанавливается по реакции:



Если частицы TiO_2 покрываются Ca , то происходит реакция в твердой фазе, скорость которой контролирует диффузия в твердой фазе:



При этом в соответствии с диаграммой состояния системы Ti–O в титане может быть растворено значительное количество кислорода $[\text{O}]_{\text{Ti}}$. Растворенный в титане кислород $[\text{O}]_{\text{Ti}}$ взаимодействует с растворенным в расплаве кальцием по реакциям:



При этом, как уже указывалось выше, активность кальция a_{Ca} зависит от концентрации кальция в расплаве CaCl_2 . В насыщенном кальцием расплаве CaCl_2 $a_{\text{Ca}} = 1$. В этом случае $[\text{O}]_{\text{Ti}} \approx 0,05$ масс. %.

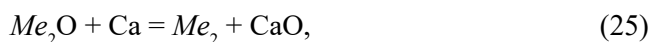
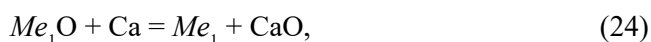
1.1.2.4. Метод кальциетермического восстановления смесей оксидов

Большая группа методов кальциетермического восстановления является по существу усовершенствованием метода Кроля. В этих методах, как правило, не используется расплав хлорида кальция и основное внимание уделяется диффузионным процессам в твердой фазе, которые во многих случаях лимитируют скорость процесса в целом. Поэтому такие методы наиболее целесообразны, и их применяют чаще всего тогда, когда в качестве конечного продукта процесса необходимо получить не чистый однокомпонентный металл, а твердый раствор заданного состава или интерметаллид.

Эти методы обозначают аббревиатурами RD (reduction-diffusion) или CRD, DRC (calciothermical-reduction-diffusion) [16, 20, 22, 28, 29, 33, 60, 71, 74, 82–84, 92, 95, 99, 108, 111]. Методы с незначительными технологическими или конструкционными особенностями выделены в отдельные подгруппы: PRP (preform reduction process), VPCR (vapor phase calciothermical reduction); OS (Ono, Suzuki process); FFC (Fray, Farthing and Chen); DOSS (deoxidation in solid state) и т. д.

Обсуждаемая группа методов имеет свои особенности термодинамики, механизмов и кинетики процессов, общие черты которых можно представить следующим образом.

Для простейшего случая оксидов Me_1O и Me_2O кальцием с образованием твердого раствора $\text{Me}_1(x)\text{Me}_2(1-x)$ свободная энергия образования конечного продукта может быть рассчитана с учетом следующих уравнений:

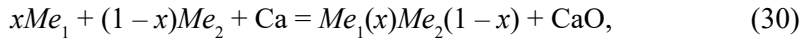


$$\Delta G_{24} = \Delta G_{\text{CaO}} - \Delta G_{\text{Me}_1\text{O}}, \quad (27)$$

$$\Delta G_{25} = \Delta G_{\text{CaO}} - \Delta G_{\text{Me}_2\text{O}}, \quad (28)$$

$$\Delta G_{26} = -RT \ln a_{\text{Me}_1} - RT \ln a_{\text{Me}_2}. \quad (29)$$

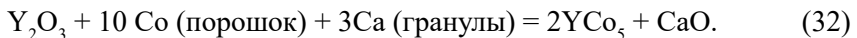
Для суммарной реакции:



$$\Delta G_{30} = \Delta G_{24} + \Delta G_{25} + \Delta G_{26}. \quad (31)$$

Таким образом, если конечный продукт представляет собой равновесный твердый раствор Me_1 и Me_2 или тем более интерметаллиды, химические связи в которых, как правило, более значительны, чем в твердых растворах, то с термодинамической точки зрения такие процессы становятся выгоднее процессов с получением чистых металлов.

Для описания кинетики RD-процессов предложена следующая схема расчетов [28, 93, 94], проиллюстрированная описанием получения интерметаллида YCo_5 по реакции:



Предполагается, что Y_2O_3 восстанавливается кальцием, образующийся иттрий диффундирует в кобальт, формируя интерметаллид YCo_5 .

Предполагается также, что процесс происходит в две стадии. На первой стадии с повышением температуры пары кальция быстро диффундируют к поверхности порошка оксида иттрия, восстанавливая его до иттрия. На второй стадии образовавшийся иттрий с поверхности частиц порошка кобальта диффундирует внутрь, образуя YCo_5 .

Процесс идет непрерывно от поверхности к центру частиц и может быть описан известными решениями, отображающими зависимость скорости превращения от времени [28].

Так, если реакция контролируется переносом через газовую фазу, то

$$kt = \alpha. \quad (33)$$

В случае если скорость превращения лимитируется химической реакцией на поверхности газ — твердое тело, то

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}. \quad (34)$$

Если превращение лимитируется диффузией в образующемся слое, то может быть применено следующее уравнение:

$$kt = 1 - 3(1 - \alpha)^{1/3} + 2(1 - \alpha), \quad (35)$$

где α — скорость превращения; t — время процесса; k — константа скорости реакции.

Обобщенная технологическая схема RD-процессов приведена на рис. 12.



Рис. 12. Технологическая схема RD-процесса

В качестве исходных материалов, как правило, используют гранулированный или кусковой кальций, порошки металлов, простых и сложных оксидов.

Смешение, формование, дробление, размол, выщелачивание, фильтрацию и отмывку проводят в обычном металлургическом оборудовании. Сушат готовую продукцию в вакууме или в атмосфере аргона.

Единственным нестандартным элементом в RD-технологии являются аппараты восстановительно-диффузионного отжига. Практически различия всех вариантов технологии и режимов RD заключаются именно в конструкции этих аппаратов. Основными требованиями к аппаратам являются возможность работать при температурах 1150–1200 °С, надежность, длительность эксплуатации, простота загрузки и выгрузки материала.

1.2. ПРОДУКТЫ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

1.2.1. Кальциетермические порошки металлов

Кальциетермия относительно дорогой метод получения металлов. Поэтому его применение целесообразно для получения только тех металлов, оксиды, галогениды и другие соединения которых не могут быть восстановлены более дешевыми методами водородного или углетермического восстановления. К таким относятся металлы IV и V групп периодической системы, хром, все редкоземельные металлы.

Из перечисленных выше многочисленных разновидностей методов кальциетермического восстановления практически любые могут быть использованы для указанных металлов. Поэтому выбор методов восстановления определяется чаще всего не природой восстанавливаемого металла, а требованиями к содержанию в получаемом продукте примесей и прежде всего кислорода. При выборе метода должны учитываться наличие в должном количестве и доступность исходных веществ, простота и надежность эксплуатации аппаратуры, производительность, экономичность и экологичность производства.

Ниже будут приведены сведения о получении отдельных металлов, особенностях используемых для этого технологий и аппаратуры, химическом составе и свойствах получаемых порошков, возможных областях применения.

Титан

Процесс кальциетермического восстановления титана из его оксидов исследован наиболее подробно среди всех остальных металлов. Ниже приведены данные не всех опубликованных работ, а только тех из них, в которых получены наиболее перспективные и интересные данные. 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 порошков представлен в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав гидридно-кальциевых порошков титана [4]

Марка порошка	Содержание примесей, масс. %, 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

Содержание кислорода в порошках составляет, как правило, 0,2–0,3 масс. %. Технологические свойства гидридно-кальциевых порошков титана представлены в табл. 3 [4].

Таблица 3. Гранулометрический состав и насыпная плотность порошков титана [4]

Марка порошка	Содержание фракции, масс. % (номера сеток по ГОСТ 3584-73)				Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, с. (50 г, диаметр 2,5 мм)
	+028 не более	+01 не более	+0045 (+0040)	-0045 (-0040)		
ПТС	1,0	не опред.	не менее 25,0	остальное	0,9–1,2	не течет
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

Форма частиц гидридно-кальциевого порошка титана, представленная на рис. 13, характеризуется губчатым, разветвленным строением, высоко-развитой поверхностью, каждая порошинка представляет собой агломерат из отдельных спекшихся частиц меньшего размера.

Гафний

Кальциетермическое восстановление Hf из HfO₂ исследовано в работе [90]. Восстановление проводили в замкнутой реторте из нержавеющей стали диаметром 0,45 м. В реторту загружали смесь порошка HfO₂ и гранулированного кальция. После вакуумирования реторту заполняли аргоном и нагревали. Отмывку и сушку порошка гафния проводили стандартными методами. Были установлены оптимальные параметры восстановления при выходе гафния 93 %: температура 960 °С, время выдержки 2 часа. Описанным способом в работе [90] было переработано 28 кг HfO₂.

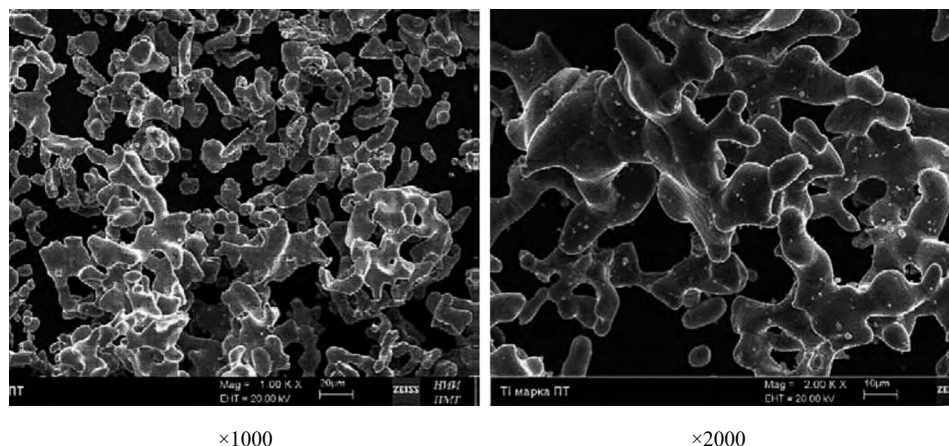


Рис. 13. Морфология частиц гидридно-кальциевого порошка титана

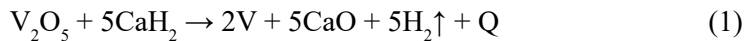
Содержание примесей в исходном HfO₂ и полученном порошке Hf приведено в табл. 4.

Таблица 4. Содержание примесей в HfO₂ и восстановленном порошке Hf

Примесь	Концентрация примеси, масс. %, в HfO ₂	Концентрация примеси, масс. %, в Hf
Al	0,056	-
Ca	>0,100	>0,10
Co	0,0012	<0,001
Cr	>0,100	>0,10
Cu	<0,005	-
Fe	>0,100	>0,1000
Mg	>0,100	>0,1000
Mn	0,018	0,0025
Ni	0,010	0,0100
Pb	0,006	>0,1000
Ti	>0,100	>0,1000
V	<0,005	>0,0025
Zr	13,4	13,4
N ₂	-	0,0250
O ₂	-	0,6900

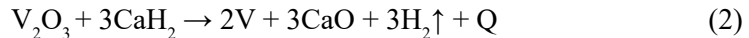
Ванадий [4]

Сырьем для получения порошка ванадия служит оксид ванадия состава V₂O₅. Применение пентаоксида ванадия V₂O₅ невозможно, так как реакция восстановления:



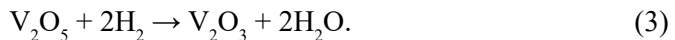
протекает со взрывом: удельная теплота реакции составляет +1653,8 кДж на 1 кг шихты при оптимальном диапазоне 200–500 кДж/кг.

Реакция восстановления V₂O₅ гидридом кальция:



тоже носит экзотермический характер, но протекает с гораздо меньшим тепловым эффектом. Удельная теплота реакции составляет +322,8 кДж на 1 кг шихты. Процесс восстановления по реакции (2) идет в спокойном, контролируемом режиме.

Получают V₂O₃ путем восстановления V₂O₅ в токе водорода при 600–800 °С по реакции:



Средний химический состав опытно-промышленных партий гидридно-кальциевого порошка ванадия, полученных восстановлением пентаоксида ванадия V₂O₅ марки Ч ТУ 6-09-4093-88 по реакциям (2) и (3), представлен в табл. 5.

Таблица 5. Химический состав гидридно-кальциевого порошка ванадия

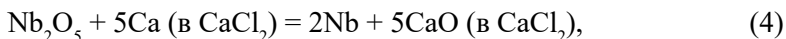
Марка порошка	Среднее содержание примесей, масс. %						
	O	N	C	Fe	Ni	Si	Ca
Ванадий	0,25	0,05	0,07	0,15	0,1	0,1	0,07

Технологические свойства порошка ванадия следующие: насыпная плотность — 1,1–1,5 г/см³; основная фракция — менее 100 мкм.

Ниобий

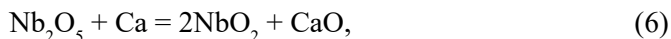
Кальциетермическое восстановление ниобия из его оксидов и гидроксидов исследовано в работах [26, 73, 96].

Суммарные реакции восстановления имеют вид:



В обоих случаях реакции идут в несколько стадий, при этом для полного восстановления ниобия требуется одинаковое соотношение Ca/Nb = 2,5.

Предполагается, что реакция (4) проходит последовательно через три стадии:



Процесс восстановления описан в работе [73].

В качестве исходного материала, содержащего ниобий, использовали порошки стандартного оксида Nb₂O₅ (99,9 % и четыре вида порошка оксида ниобия, полученного по разным режимам обработки его гидроксида.)

Смесь стружки металлического Ca с порошком CaCl₂ помещали в ниобиевый тигель, который находился в стальном тигле. После вакуумирования и заполнения внутренней полости аппарата аргоном проводили нагрев до температуры 1000 °С с выдержкой до 2 часов. После восстановления продукты реакции охлаждали в аргоне, кальций удаляли раствором разбавленной HCl. Порошок Nb промывали дистиллированной водой, фильтровали, просушивали в вакууме.

В связи с большим числом кристаллических модификаций оксидов ниобия, а также с разными условиями обезвоживания гидроксида ниобия все пять видов исходных порошков ниобия имели разную морфологию и размеры. Поэтому, после определенных в работе [73] оптимальных условий термического режима восстановления (температура 880 °С, выдержка 2 часа), все конечные продукты хотя и представляли собой порошки оксида ниобия Nb₂O₅, однако имели некоторые различия в содержании примесей, кристаллической структуре, морфологии и величине удельной поверхности (табл. 6).

Таблица 6. Содержание примесей и удельная поверхность порошка Nb₂O₅ [73]

Свойство	Элемент	Разброс значений по 5 партиям
Содержание примесей, масс. ppm	O	6500–10060
	N	430–1430
	Na	3–56
	Ca	630–2860
Удельная поверхность, м ² /г		1,47–3,41

В более ранней работе [26] исследовали восстановление Nb_2O_5 гидридом кальция в вакууме и в атмосфере аргона. Максимальная температура восстановления составляла $1100\text{ }^\circ\text{C}$, выдержка 2 часа. Содержания примесей в ниобии, полученном в аргоне и в вакууме, приведены в табл. 7.

Как следует из табл. 7, основным недостатком гидридно-кальциевого метода восстановления Nb_2O_5 является относительно высокое содержание в восстановленном ниобии водорода. Однако, как следует из р-Т-х-диаграммы состояния системы Nb–H [44], для условий синтеза (температура $1100\text{ }^\circ\text{C}$, вакуум 10^{-6} мм рт. ст.), опробованных в [26], содержание водорода должно быть крайне низким (менее 1×10^{-3} масс. %). Очевидно, данные работы [26] требуют проверки.

Таблица 7. Содержание примесей в порошке ниобия [26]

Элемент	Содержание примеси в ppm	
	Восстановление в вакууме	Восстановление в аргоне
Al	>1000	>1000
B	45	45
Co	<10	<10
Cu	45	95
Cr	20	220
Fe	250	>1000
Mg	40	55
Mn	35	50
Ni	<10	35
Pb	15	<10
Sb	<10	<10
Sn	25	<10
Si	200	150
Ti	600	235
V	<25	<25
C	120	118
N	14	<10
O	0,52 (масс. %)	0,50 (масс. %)
H	1,0 (масс. %)	1,02 (масс. %)

Тантал

Кальциетермическое восстановление тантала из его оксида исследовано в работах [95, 96, 117].

В наиболее ранней работе [95] исследовано восстановление тантала из его оксида кальцием в присутствии серы в бомбе, которая служила катализатором реакции.

Перед началом восстановления в бомбу загружали смесь пентаоксида тантала, кальция и серы. После трехкратного вакуумирования и промывки аргоном бомбу нагревали до температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре около 20 мин. После охлаждения порошок тантала извлекали отмывкой разбавленной соляной кислотой.

При оптимальных значениях соотношения компонентов в исходной шихте, температуре и времени выдержки были получены порошки тантала, содержащие следующие количества примесей (табл. 8).

Таблица 8. Содержание примесей в порошках тантала [95]

Примесь	Содержание, ppm	Примесь	Содержание, ppm
Al	<10	Pb	20
Si	500	Sn	<10
Ni	200	Sb	<25
Fe	>500	Ti	<10
Co	<10	Nb	1100
Cu	25	Ca	800
V	<25	S	300
Mg	800	C	2800
Mn	25	N	430
Mo	<25	O	1500

В более поздних работах [67, 69, 71, 96–98, 117] тантал восстанавливали из его оксида кальцием, растворенным в расплавленном хлориде кальция. Отличительной чертой такого порошка тантала является его «брокколиобразная» структура, схему образования и вид которой иллюстрирует рис. 14.

Восстановление проводили следующим образом [69, 96]. Порошок оксида тантала, кусковой кальций (размер кусков несколько мм) и порошок дегидратированного CaCl_2 помещали слоями в танталовый тигель внутри печи. Нагрев проводили в аргоне при температуре до 1150°C со временем выдержки до 6 часов. С увеличением температуры и времени выдержки размер частиц порошка тантала непрерывно, хотя и незначительно, увеличивается. Остаточное содержание тантала кислорода в порошке уменьшилось примерно до 0,5 масс. %, что, вероятно, все же больше равновесного, рассчитанного для этих условий [96]. Распределение частиц порошка тантала по размерам после восстановления при температуре 950°C показано на рис. 15.

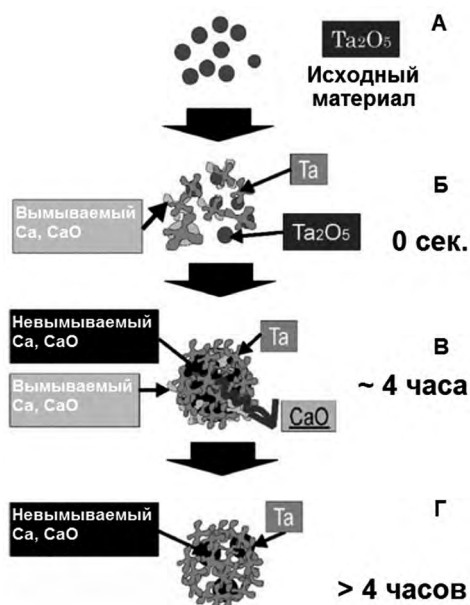


Рис. 14. Модель восстановления Ta_2O_5 кальцием

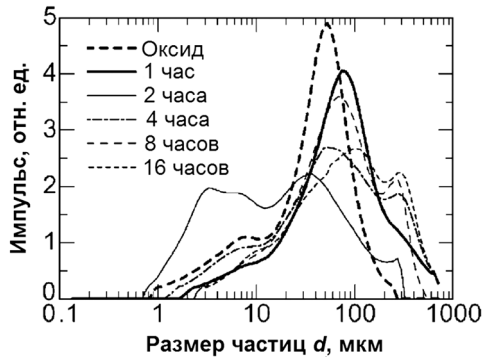
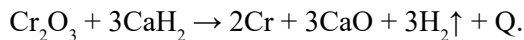


Рис. 15. Распределение по размерам частиц порошка Та, восстановленного при 950 °С

Хром

В качестве сырья для получения порошка хрома используют оксид хрома Cr_2O_3 марок ОХП-1 или ОХП-2 (ГОСТ 2912-79).

Реакцию восстановления хрома можно представить в следующем виде:



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

Химический состав восстановленного порошка хрома согласно ТУ 14-1-1474-75 представлен в табл. 9.

Таблица 9. Химический состав порошка хрома

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

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. 10.

Таблица 10. Технологические свойства порошков хрома

Марка порошка	Текущность, с. (50 г, диаметр 2,5 мм)	Насыпная плотность, г/см ³	Уплотняемость, г/см ³						
			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

1.2.2. Кальциетермические порошки металлических сплавов и интерметаллидов

Среди металлических порошков, получаемых кальциетермическим восстановлением, особое место занимают порошки двух- и многокомпонентных, одно- и многофазных металлических сплавов и интерметаллидов. Такие порошки могут представлять технический интерес и как самостоятельные функциональные материалы, обладающие уникальными свойствами, например адсорбенты, катализаторы, аккумуляторы водорода, геттеры, компоненты пиррофорных смесей, так и в качестве исходных материалов для изготовления изделий самого разнообразного назначения методами порошковой металлургии.

Кальциетермия как метод получения порошков металлических сплавов и интерметаллидов обладает рядом преимуществ и недостатков по сравнению с другими методами порошковой металлургии.

Среди преимуществ метода можно отметить следующие:

1. Относительно дешевые и доступные исходные компоненты кальциетермического синтеза. Кроме кальция это, как правило, простые и сложные оксидные и галогенидные соединения металлов, в том числе редких и редкоземельных.

2. Возможность получения сплавов и интерметаллидов, содержащих в своем составе элементы с высоким сродством к кислороду.

3. Получение многокомпонентных гомогенных по составу частиц порошков, не требующих дополнительной гомогенизирующей термической обработки.

4. Получение порошков с регулируемой, в том числе и высокой дисперсностью.

К недостаткам метода можно отнести следующие:

1. Относительно высокое содержание элементов внедрения (водород, углерод и особенно кислород), обусловленное высокой удельной поверхностью восстановленных порошков и необходимостью использования химических методов извлечения готовых порошков на заключительных операциях синтеза (гидрометаллургия).

2. Высокая пирофорность порошков, особенно в случае содержания в сплавах или составе интерметаллидов редких и редкоземельных элементов.

3. Необходимость отмывки порошков от CaO и других продуктов реакции синтеза и выполнения связанных с этим условий сохранения экологической безопасности производства.

Среди описанных выше методов кальциетермии для получения сплавов и интерметаллидов наиболее подходит группа RD-методов, которые, собственно, и разработаны именно для этого. Различаются они между собой в основном способами подготовки и обработки исходных материалов, температурой и длительностью синтеза, в котором, как правило, основной лимитирующей стадией является гомогенизация конечного продукта.

Сплав Al–Sc

Кальциетермический синтез сплава Al + (5–9 %) Sc исследован в работе [99]. Была изучена возможность получения сплава Al + (5–9 %) Sc,

представляющего собой Al-матрицу с включениями интерметаллида Al_3Sc . Процесс проводили путем восстановления Sc_2O_3 кальцием в расплавленном $CaCl_2$ в присутствии алюминия.

Предварительными экспериментами было установлено, что без алюминия Sc_2O_3 восстанавливается кальцием только до $CaSc_2O_4$. В присутствии алюминия восстановление при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов происходило полностью с образованием включений частиц интерметаллида Al_3Sc .

Эксперименты проводили следующим образом. Порошок Sc_2O_3 с размером частиц $13,7\text{ }\mu\text{m}$, гранулы Ca, порошки Al и $CaCl_2$ после смешения помещали в танталовом тигле в стальной реактор и нагревали в электропечи в атмосфере инертного газа при температуре до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 6 часов. После охлаждения осадок промывали водой, спиртом, ацетоном. Металлический порошок отделялся от CaO, $CaCl_2$, остатков Ca и высушивался в вакууме.

Рентгеновский фазовый анализ показал, что при оптимальных условиях проведения процесса (температура $1000\text{ }^\circ\text{C}$, выдержка 6 часов, двукратный избыток Ca по сравнению со стехиометрическим необходимым для полного восстановления) металлические частицы конечного продукта представляли собой матрицу из твердого раствора скандия в алюминии и выделений интерметаллида Al_3Sc .

С термодинамической точки зрения такое влияние присутствия алюминия на полноту восстановления Sc_2O_3 объяснимо вкладом свободной энергии образования Al_3Sc и твердых растворов Sc в Al на общий энергетический баланс реакции восстановления.

Общим итогом работы [99] по исследованию восстановления Sc_2O_3 кальцием можно считать установление принципиальной возможности получения таким методом сплавов Al–Sc. В то же время остается еще ряд нерешенных вопросов на пути технического применения этих результатов. В частности, серьезные трудности вызывает очистка сплава Al–Sc от следов Ca.

Сплав Ti–V

В работе [100] исследовано изготовление порошка сплава Ti (30 ат. %) — V (70 ат. %) путем восстановления оксидов титана и ванадия кальцием, растворенным в $CaCl_2$.

В качестве исходных материалов использовали порошок TiO_2 (рутил) с размером частиц менее $1\text{ }\mu\text{m}$, оксиды V_2O_5 и V_2O_3 , кусковой Ca и гранулированный $CaCl_2$. Порошки оксидов были смешаны в соотношении, рассчитанном на получение сплава состава Ti (30 ат. %) — V (70 ат. %). Смесь порошков оксидов титана и ванадия помещали на дно тигля, сверху помещали слой Ca и $CaCl_2$. Нагрев до температуры $900\text{ }^\circ\text{C}$ проводили в атмосфере аргона. После определенных выдержек при этой температуре и охлаждении образовавшиеся порошки металлов извлекались и обрабатывались по описанным выше процедурам.

Анализ продуктов реакции на разной стадии восстановления при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержках от 2 до 20 часов позволил установить различие в механизмах восстановления V_2O_5 и V_2O_3 , которое проиллюстрировано схемами рис. 16 и рис. 17.

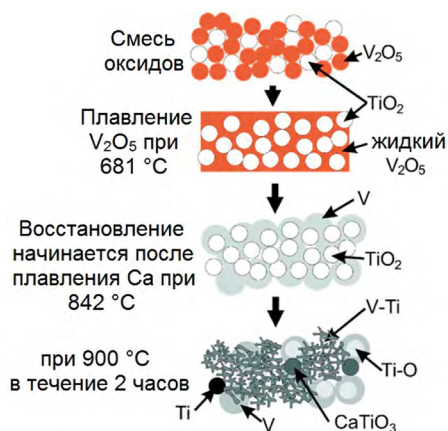


Рис. 16. Схема совместного восстановления V_2O_5 и TiO_2

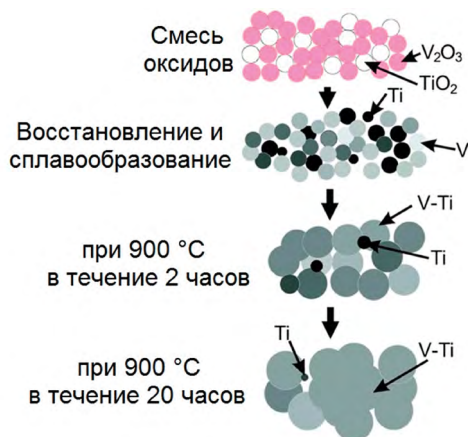


Рис. 17. Схема совместного восстановления V_2O_3 и TiO_2

Оксид V_2O_5 плавится при низкой температуре, образуемая из него жидкая пленка покрывает частицы TiO_2 . Кальций из раствора $CaCl_2$ восстанавливает TiO_2 в этой пленке и образует слой Ti на частицах TiO_2 . Этот слой тормозит дальнейшее восстановление и образование гомогенного твердого Ti - V -раствора.

Если в исходной смеси находится тугоплавкий оксид V_2O_3 , то при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ вплоть до 20 часов в восстановлении TiO_2 участвует растворимый в $CaCl_2$ кальций. В этом случае гомогенизация с образованием твердого V - Ti -раствора происходит быстрее. Разброс концентраций Ti в частицах составляет около 5 ат. %. Концентрация кислорода равна 0,543 масс. %.

Интерметаллиды системы Al-Nb

Подробное исследование кальциетермического получения алюминидов ниобия выполнено в работе [92].

Предварительно было установлено, что процесс восстановления кальцием смеси порошков алюминия и оксидов ниобия активно протекает при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Для анализа происходящих при этом явлений для температуры $1000\text{ }^\circ\text{C}$ было построено изотермическое сечение тройной диаграммы состояния системы $Nb-Al-Ca$ (рис. 18). На этой диаграмме указаны точками составы экспериментальных сплавов, использованных для построения изотермического сечения, и звездочками — составы сплавов для кальциетермического восстановления.

Для восстановления использовали смесь порошков Nb_2O_5 и Al , которую в молибденовом тигле загружали совместно с гранулами кальция в контейнер из нержавеющей стали в печь. Процесс проводили при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ со временем выдержки до 2 месяцев. После охлаждения продукты реакции отделяли от алюминидов и алюминия обычным способом. Условия восстановления Nb_2O_5 в $Ca-Al$ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и получаемые интерметаллиды приведены в табл. 11.

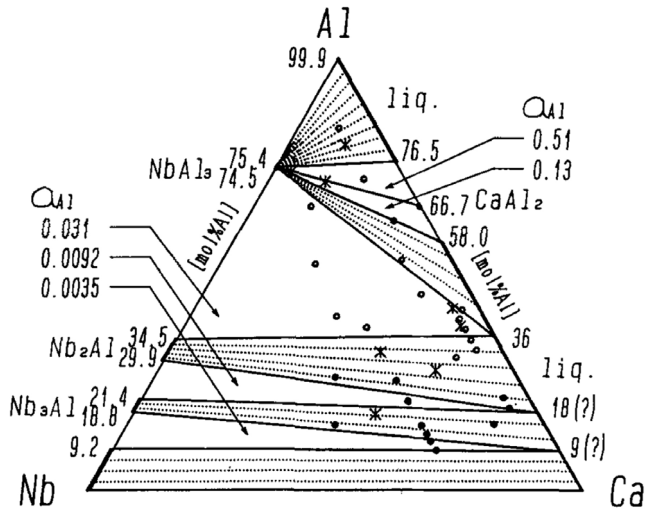


Рис. 18. Диаграмма состояния Nb–Al–Ca при 1000 °С.

Кружки (○ и ●) показывают экспериментальные условия равновесных экспериментов, звездочками (*) отмечены рассчитанные составы, используемые в экспериментах по восстановлению

Таблица 11. Условия и результаты восстановления кальцием смеси порошков Nb_2O_5 и Al

Время выдержки, 10^3 , с.	Исходное молярное соотношение в смеси			Фазы по данным РФА в конечном продукте	Расчетное молярное отношение металлических элементов		
	Nb_2O_5	Al	Ca		Nb	Al	Ca
46	11,8	50,9	37,3	$NbAl_3$	17	2	11
46	6,90	66,7	26,4	$NbAl_3$	8	81	11
118	4,50	38,2	57,3	$NbAl_3+Nb_2Al$	5	43	52
118	4,40	35,6	60,0	$NbAl_3+Nb_2Al$	5	40	55
62	15,4	18,5	66,1	Nb_2Al	25	30	45
56	10,9	18,2	70,9	Nb_2Al	15	25	60
85	13,9	48,1	38,0	$NbAl_3$	21	74	5
66	17,8	10,0	72,2	$NbAl_3$	32	18	50

Как следует из диаграммы (рис. 18) и табл. 11, после восстановления Nb_2O_5 в смеси с кальцием и алюминием образуются в качестве продуктов сплав Ca–Al, $CaAl_2$, CaO и алюминиды ниобия. После растворения в слабом растворе кислоты, отмытки и сушки остаются порошки алюминидов ниобия. Порошок $NbAl_3$ содержит около 0,15 масс. % кислорода и состоит из частиц размером несколько микрон.

Интерметаллиды системы Al–Ti

Подробному исследованию возможностей получения кальциетермическим восстановлением интерметаллидов системы Al–Ti и сопутствующих этому процессу явлений посвящены работы [20, 74, 101].

Экспериментально установлено, что в системе Al–Ti–Ca–O процессы активно протекают и равновесие устанавливается за обозримое время при температуре 1000 °С. В связи с этим именно при этой температуре экспериментально и с помощью термодинамических расчетов построили изотермические сечения диаграмм состояния систем Ca–Al–Ti (рис. 19) и Ca–Al–O (рис. 20), дающие представление о возможностях получения различных двух- и трехкомпонентных фаз в результате кальциетермического восстановления [20, 74].

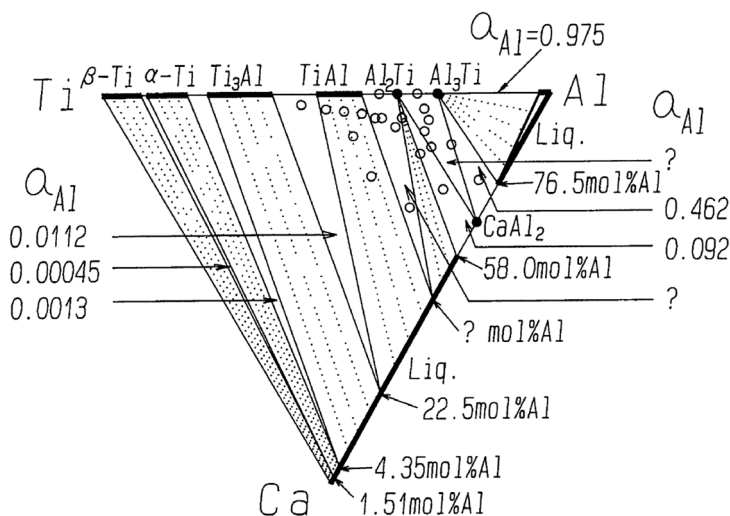


Рис. 19. Диаграмма состояния тройной системы Ti–Al–Ca при 1000 °С. Открытые кружочки показывают экспериментальные составы

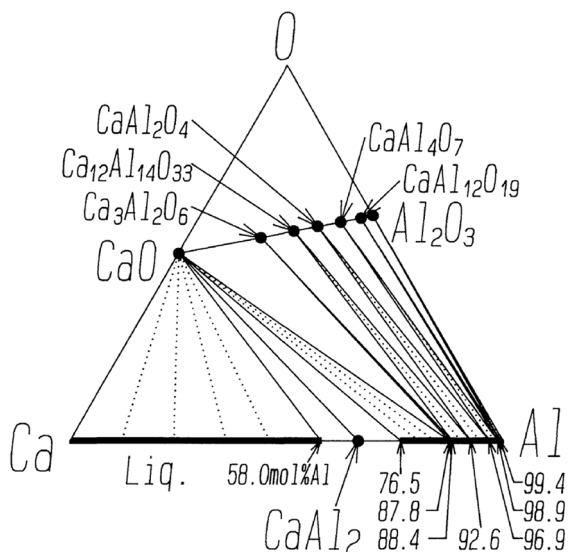


Рис. 20. Диаграмма состояния системы Ca–Al–O при 1000 °С

Экспериментально в работах [20, 74] исследовали процесс восстановления гидридно-кальциевым методом. Для этого смесь порошков TiO_2 , Al_2O_3 и CaH_2 подвергли процедурам, описанным в разделе 1.2.2. Основные эксперименты проводили при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ с длительностью выдержки до 2 суток. Продукты реакции, синтезированные при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (выдержка $10,8 \times 10^3$ с.) и отмывке в разбавленной уксусной кислоте, приведены в табл. 12. Указанные в последних колонках сопутствующие продукты CaO и $CaAl_2$, особенно небольшое количество $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, могут быть легко удалены отмывкой. Количество оксидных фаз в продуктах восстановления, указанных в табл. 12, уменьшается с увеличением содержания гидрида кальция в исходной шихте и постепенно исчезает с увеличением выдержки восстановления. Восстановление при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ дало результаты, аналогичные полученным при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

При сопоставлении сведений, содержащихся в табл. 12 и на рис. 19, легко убедиться в их совпадении. Из этого следует, что диаграмма (рис. 19) может быть с успехом использована для регулирования состава конечных продуктов реакции путем изменения состава исходной шихты.

Таблица 12. Фазовый состав продуктов восстановления при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 10,8 ксек. при различных составах исходной смеси [74]

Молярное отношение оксидов в смеси TiAl	Индицированные фазы					
	Содержание Al и Ti			Сопутствующие фазы		
35:65	TiAl	Al_2Ti	-	CaO	$CaAl_2$	-
30:70	-	Al_2Ti	Al_3Ti	CaO	$CaAl_2$	-
25:75	-	Al_2Ti	Al_3Ti	CaO	$CaAl_2$	-
20:80	-	-	Al_3Ti	CaO	$CaAl_2^*$	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}^*$
15:85	-	-	Al_3Ti	CaO	$CaAl_2$	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$
10:90	-	-	Al_3Ti	CaO	$CaAl_2$	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$
0:100	-	-	-	CaO	$CaAl_2$	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$

* следы

Из приведенных в [74] исследований становится ясно, что синтез Al_3Ti из смеси TiO_2 и Al_2O_3 гидридно-кальциевым методом возможен при температурах $1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ и длительных выдержках. Присутствующие в конечных продуктах фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ и $Ca_3Al_2O_6$ могут быть удалены тщательной отмывкой, но фаза Al_2Ti такой отмывкой удалена быть не может.

Еще одна попытка получения алюминидов титана кальциетермическим восстановлением была предпринята в более поздней работе [101]. В этой работе в качестве исходных материалов использовали порошки Al (размер частиц < 100 мкм), порошки TiO_2 (< 150 мкм) и гранулированный Ca.

Исходную смесь в тигле из оксида алюминия помещали в засыпке из Al_2O_3 или MgO в стальной сосуд. Нагрев в электропечи проводили со скоростью $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$ до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, выдержка при этой температуре 20 мин. Продукты реакции обрабатывали стандартным методом.

При использовании в качестве исходной шихты смеси с разным соотношением TiO_2 , Al и Ca во всех случаях были получены гранулы металлических и оксидных фаз. Металлические гранулы содержали в разном

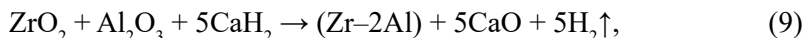
соотношении в зависимости от исходного состава фазы $TiAl_2$, Ti_3Al_6 , $TiAl_3$, Ti_5Al_{11} , $TiAl$, оксидные гранулы — фазы $CaAl_{12}O_{19}$, $Ca_3Al_2O_6$, $CaAl_4O_7$, $Ca_3Al_2O_5$, Ti_2O_3 , TiO_2 . В работе [101] из металлических гранул индивидуальные алюминиды выделены не были.

Таким образом, хотя в работах [20, 74] было показано, что алюминид Al_3Ti может быть получен кальциетермическим восстановлением смеси порошков TiO_2 и Al_2O_3 , однако процесс этот трудозатратен и вряд ли перспективен для технического применения. Косвенно это подтверждает и тот факт, что после публикации работ [20, 74] дальнейших успешных попыток получения алюминидов титана кальциетермическим восстановлением предпринято не было.

Интерметаллиды системы Al–Zr [4]

Порошки интерметаллидов этой системы представляют интерес прежде всего тем, что имеют большую сорбционную емкость по водороду. Такие порошки с содержанием алюминия около 16 масс. % получили название «циаль». Они представляют собой аналог сплава St-101, разработанного фирмой SAES Getters SpA (Италия). В нашей стране им присвоена марка ЦрАл-16, и они производятся по ТУ 48-5354-03-88 с применением метода литья.

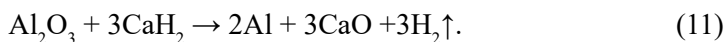
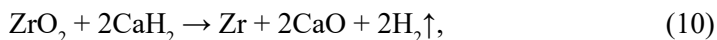
Порошки сплава ЦрАл-16 (Zr–16Al) могут быть получены методом гидридно-кальциевого восстановления. Их получение можно представить реакцией:



где (Zr–2Al) представляет собой смесь интерметаллидов Zr_2Al , Zr_3Al_3 и $ZrAl_2$ вблизи состава Zr–16 масс. % Al.

В качестве исходных шихтовых компонентов использовали оксид циркония, оксид алюминия и гидрид кальция.

Состав шихты определяли расчетом по реакции:



В обоих случаях реакции протекают с поглощением тепла, и их характер определяется скоростью внешнего нагрева. Процесс образования сплава выглядит следующим образом. Температура плавления сплава Zr–16Al составляет 1480 °С, а образование этого сплава при гидридно-кальциевом восстановлении происходит при 900–1200 °С. Так как низкотемпературные эвтектики в системе Zr–Al отсутствуют, то Zr и Al, образующиеся по реакциям (10) и (11), будут растворяться в расплаве кальция с образованием и выделением из него твердых частиц растворов на основе β -Zr и Al. Наличие жидкой фазы в виде избытка кальция и длительная изотермическая выдержка при 1200 °С позволяют гомогенизировать высокотемпературные алюминидные фазы.

Параметры основных технологических операций получения порошка Zr–16Al с оптимальными свойствами следующие: температура восстановления 1200 °С, выдержка 10 часов, кислотная обработка продуктов реакции вначале при pH 6–7, затем при pH 3–4, сушка порошка в вакууме при 60–80 °С, рассев порошка на сетках № 01 и № 0063.

Сведения, характеризующие разброс химического состава порошков Zr–16Al шести партий, полученных по этой технологии, приведены в табл. 13 [4].

Таблица 13. Химический состав опытных партий порошка Zr–16Al

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

В качестве сравнения в табл. 13 приведен химический состав порошка марки ЦрАл-2, полученного измельчением литого сплава.

Как следует из табл. 13, гидридно-кальциевый порошок имеет повышенное содержание кислорода, азота, углерода и кальция по сравнению с литым продуктом. Повышенное содержание азота и кальция обусловлено технологическими особенностями гидридно-кальциевого метода, а углерода — худшей по сравнению с применяемой для получения литого сплава чистотой исходного сырья.

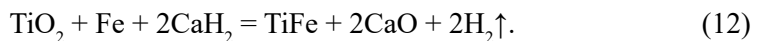
Частицы гидридно-кальциевого порошка имеют близкую к округлой форму. В порошке присутствуют сросшиеся из отдельных частиц агломераты губчатого строения. Большинство частиц имеет размер менее 63 мкм. Удельная поверхность порошка составляет 0,29–0,61 м²/г.

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 газоплотителей».

Интерметаллид TiFe

Условия получения интерметаллида TiFe гидридно-кальциевым методом исследованы в работе [102].

Исучено образование интерметаллида TiFe по реакции:



Исследование проводилось по методике, описанной в разделе 1.2.2.

Исходными материалами служили порошки оксида титана TiO₂, железа и стружка CaH₂. Восстановление проводили при температуре 900–1200 °С

с выдержкой при этих температурах до 8 часов. Изменения фазового состава порошков, полученных после восстановления, приведены в табл. 14.

Таблица 14. Фазовый состав порошков, полученных восстановлением смеси оксида титана, железа гидридом кальция

Т, °С	Содержание фаз после восстановления, масс. %				
	α -Ti	α -Fe	TiFe	TiFe ₂	Ti ₂ 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, стабилизированная кислородом

Как следует из табл. 14, образование соответствующего реакции равновесного продукта TiFe происходит медленно вплоть до температуры 1100 °С. Это объясняется тем, что растворимость железа в жидком кальции при 900–1200 °С составляет менее 0,01 масс. %, а также тем, что механизм взаимного диффузионного переноса атомов Fe и Ti через расплав Ca влияет на скорость образования равновесной фазы. При температуре 1085 °С образуется эвтектика в системе Ti–Fe. Диффузионные процессы ускоряются, и равновесное состояние достигается быстрее. При температуре 1100 °С уже в продуктах реакции отсутствуют фазы α -Ti и α -Fe. При 1200 °С порошок TiFe становится полностью гомогенным по составу и структуре.

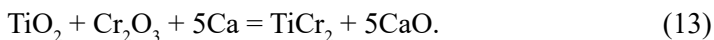
При этих условиях получена опытно-промышленная партия массой 50 кг, состоящая из частиц TiFe размером менее 100 мкм [102].

Попытка получения интерметаллида TiFe восстановлением ильменита FeTiO₃ кальцием или гидридом кальция не увенчалась успехом ввиду образования стабильного перовскита CaTiO₃ [60].

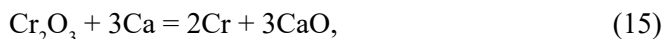
Интерметаллид TiCr₂

Кальциетермическое получение TiCr₂ путем совместного восстановления смеси оксидов TiO₂ и Cr₂O₃ кальцием исследовано в работах [70, 115, 116].

Суммарная реакция процесса может быть записана в следующем виде [115]:



Тщательное исследование этого процесса установило, что имеют место следующие реакции:



В экспериментах в качестве исходных материалов были использованы порошки TiO_2 , Cr_2O_3 , CaCl_2 , кусковой Ca. Смесь порошков с Ca нагревали в аргоне до $950\text{ }^\circ\text{C}$ [70] и выдерживали при этой температуре от 1 до 8 часов. После охлаждения из полученного спёка по описанной ранее методике получили порошки сплава.

Результаты ДТА- и РФА-анализов показали, что при $947\text{ }^\circ\text{C}$ имеет место реакция (15), а при $1058\text{ }^\circ\text{C}$ реакция (14). При наличии избытка Ca образуется также CaTiO_3 . Скорость реакции (16) контролирует взаимная диффузия Ti и Cr, и для ее завершения требуется определенное время. На это время влияют размер частиц исходных оксидов, количество избыточного по отношению к расчетному по уравнению кальция и время выдержки при высокой температуре. Эти же факторы влияют и на количество кислорода в конечном продукте. В частности, при размере частиц исходных оксидов 100 нм и 2,11 мкм количество остаточного кислорода составляло 802 и 2770 ppm соответственно.

Интерметаллид NiTi

Никелид титана NiTi был получен методом гидридно-кальциевого восстановления [48, 103, 104, 106] и методом VPCR (vapor phase calciothermic reduction) [85, 105].

Получение NiTi гидридно-кальциевым методом можно представить в виде следующей реакции:



Исследование получения никелида титана этим методом по методике, описанной в разделе 1.2.2, привело к следующим результатам (табл. 15) [4].

Таблица 15. Фазовый состав порошков, полученных восстановлением смеси Ni и TiO_2 гидридом кальция, масс. %

$T, ^\circ\text{C}$	Ni	$\alpha\text{-Ti}$	TiNi_3	TiNi (B2 + B19)	Ti_2Ni
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_2 , что подтверждается наличием в продуктах реакции при 900 и 1000 $^\circ\text{C}$ $\alpha\text{-Ti}$, и стадии диффузионного взаимодействия Ni с Ti, о чем свидетельствует присутствие в исследуемых образцах промежуточных фаз TiNi_3 , Ti_2Ni и TiNi. Идентифицированные составы фаз для каждой температуры, представленные в табл. 15, соответствуют составам фаз согласно изотермическому разрезу при тех же температурах на равновесной диаграмме состояния Ti–Ni (рис. 21).

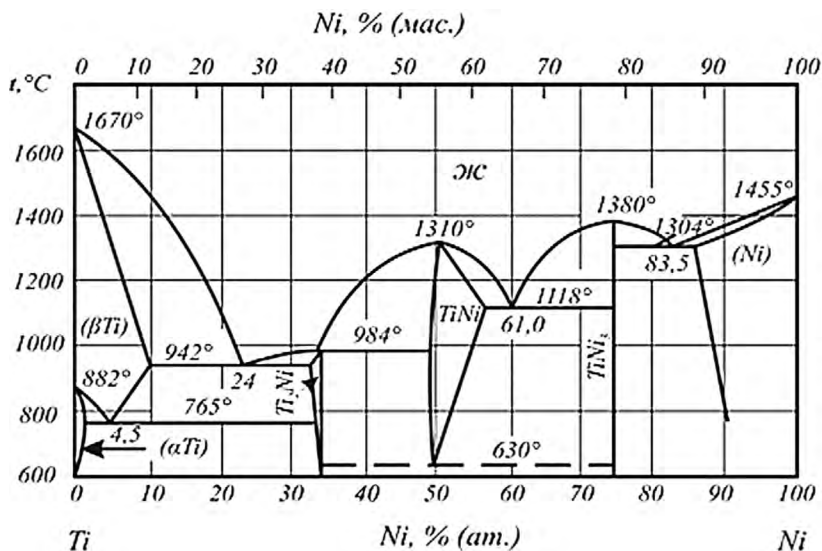


Рис. 21. Диаграмма состояния системы Ti–Ni [53]

Сравнительный анализ количества интерметаллидных фаз в порошках, полученных при разных температурах (табл. 15), показал, что процесс образования интерметаллидов в системе Ni–Ti в интервале 900–1150 °C развивается очень энергично, особенно с учетом присутствия в продуктах реакции (17) 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, но этот фактор отсутствует при температурах ниже температуры образования эвтектики, в то время как суммарное количество интерметаллидных фаз $\text{TiNi}_3 + \text{TiNi} + \text{Ti}_2\text{Ni}$ при температуре 900 °C достигает 75 масс. % 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 [106].

При 900 °C твердые частицы титана и никеля при контакте с жидким Ca могут растворяться в нем. Согласно диаграммам состояния Ti–Ca и Ni–Ca, растворимость титана в Ca при 860, 1000, 1250 °C составляет 0,05, 0,08 и 0,18 масс. % соответственно, а растворимость никеля в жидком Ca в температурном диапазоне 900–1200 °C меняется от 52,9 до 81,3 масс. % Таким образом, 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 $\text{TiO}_2 + \text{Ni} + \text{CaH}_2$ (избыток CaH_2 20 масс. %) с появлением жидкого кальция начинается реакция восстановления TiO_2 до чистого титана. Одновременно с этим происходит растворение Ni и восстановленного Ti в расплаве Ca 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 °С. В результате этого при температуре 1150 °С и изотермической выдержке 8 ч. образуется однофазный гомогенный порошок интерметаллида TiNi .

Кальциетермическое восстановление методом VPSR использовано в работах [85, 105] для получения компактных образцов NiTi .

Порошок никеля с размером частиц 3–7 мкм смешивали с порошком гидрида титана с размером частиц 4–9 мкм в соотношении примерно 1:1. Смесь прессовали при давлении 600 МПа в образцы размером $41 \times 6 \times 1,4$ мм³. В качестве источников паров кальция использовали CaH_2 .

Прессовку из смеси порошков $\text{Ni} + \text{TiH}_2$ помещали на молибденовой подставке рядом с подставкой с порошком CaH_2 . Первоначально оба контейнера нагревали в вакууме при 500 °С в течение 2,5 часов. При этом TiH_2 полностью разлагался, а CaH_2 только частично. В конце этого этапа прессовка представляла собой смесь порошков никеля и высокоактивного титана. На втором этапе процесса происходил нагрев при 950 °С в течение 15 часов в аргоне. Скорость нагрева была очень мала — 2 градуса в минуту — для того, чтобы поры прессовки оставались открытыми во время гомогенизации NiTi . На втором этапе происходило кальциетермическое восстановление и одновременно гомогенизация NiTi . При окончании процесса поверхность прессовки покрывалась тонкой пленкой CaO , которая позже удалялась полировкой или отмывкой. После этого компакт отжигали в течение 1 часа при различных температурах в вакууме. В конечном счете образцы состояли из NiTi с примесями Ti_2Ni и $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$. По сути в этом процессе пары кальция выполняли роль раскислителя твердых растворов кислорода в титане и никелиде титана.

Интерметаллиды системы Nb–Sn

Интерес к исследованию интерметаллидов этой системы вызван тем, что один из них — Nb_3Sn — является одним из самых перспективных сверхпроводников.

Возможности металлотермического получения интерметаллидов этой системы изучены в работе [91]. Одна из особенностей этой работы заключалась в том, чтобы были созданы условия для получения наиболее гомогенной смеси мелких частиц Nb_2O_5 и SnO_2 . Такие смеси должны были способствовать более быстрому восстановлению оксидов и последующей гомогенизации интерметаллидов. Такой подход определил схему процесса, изображенную на рис. 22.

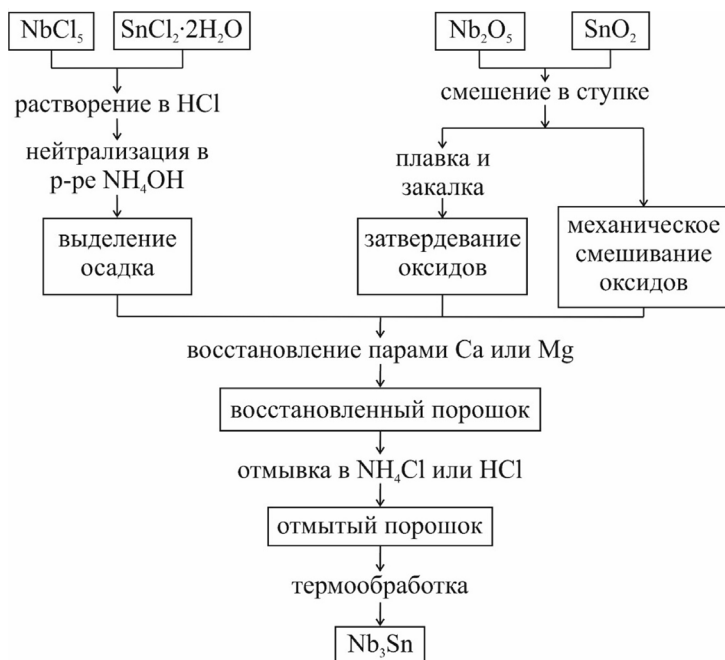


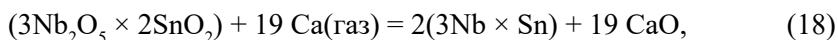
Рис. 22. Процесс образования Nb_3Sn .

Исходный пентахлорид ниобия ($NbCl_5$) и хлорид олова ($SnCl_2 \times 2H_2O$) растворяли в концентрированной HCl . Этот раствор нейтрализовали аммиаком до pH 6–9, выделившиеся частицы промывали водой.

Используемые по второй схеме высокочистые исходные порошки Nb_2O_5 и SnO_2 плавил в платиновом тигле.

После дегидратации, вакуумирования и заполнения аргоном установку нагревали до температур 700–1100 °С с выдержкой до нескольких часов. При указанных температурах давление паров кальция составляет несколько килопаскалей. Таким образом, восстановление оксидов происходит парами Ca.

Восстановление может быть представлено уравнениями реакций, которые протекают одновременно:



Результаты кальциетермического восстановления смесей порошков Nb_2O_5 и SnO_2 представлены в табл. 16.

Как следует из табл. 16, непосредственно после восстановления не было получено продуктов, содержащих только фазу Nb_3Sn . Все продукты, кроме Nb_3Sn , содержали разное количество ниобия и олова. Сделанная в работе [91] попытка гомогенизировать полученные после восстановления смеси фаз Nb_3Sn , Nb и Sn путем длительных вакуумных отжигов при температурах 600 и 800 °С не привели к желаемому результату — в продуктах оставался

оксид NbO, а в некоторых случаях появлялись и нитриды ниобия Nb₂N, вероятно в результате длительного нагрева в недостаточно глубоком вакууме.

Таблица 16. Фазовый состав продуктов восстановления, определенный РФА

№ п/п	Температура, °С	Время восстановления, 10 ³ с.	Идентифицированные фазы			
			Nb ₃ Sn	Nb	Sn	NbO**
1	1000	151	-	○	○	Δ
2	— —	144	□	○	○	○
3	— —	13	□	Δ	○	-
4	— —	259	-	○	○	-
5	— —	86	□	○	○	-
6	— —	173	-	○	○	-
7	— —	173	-	○	○	-
8	— —	346	-	-	○	-

* обозначения относительной интенсивности фаз: ○ > □ > 1

** образцы содержали Nb₂N и неинтерметаллидные фазы

Следует отметить, что проведенные в этой же работе опыты по магний-термическому восстановлению, с аналогичными исходными составами и при тех же температурах и выдержках, привели к положительным результатам, по крайней мере с привлечением после восстановления вакуумных отжигов.

Таким образом, одним из основных выводов работы [91] стала невозможность получения Nb₃Sn кальциетермическим восстановлением смесей Nb₂O₅ и SnO₂.

Интерметаллиды системы La–Ni

Термодинамика системы La–Ni–Ca подробно исследована в работе [21], а механизм и кинетика реакции восстановления в системе La–Ni–C–H и некоторые вопросы технологии получения интерметаллидов системы La–Ni — в работах [4, 22, 57, 58].

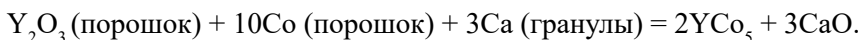
Сравнительное исследование возможностей получения интерметаллидов лантана гидридно-кальциевым методом и методами R-D-процессов при температурах 930, 1030 и 1130 °С показано в [22]. При гидридно-кальциевом восстановлении, при содержании кальция в шихте в 1,7 раз больше расчетного, реакция идет быстро, и при температурах 1030 и 1130 °С заканчивается уже через примерно 10³ с. В продуктах R-D-процесса при всех температурах присутствовали примерно одинаковые количества фаз LaNi₅ и La₂Ni₁₇ и значительные количества CaNi₅. Содержание последнего уменьшилось с увеличением температуры. В целом из полученных в работе [22] данных следует, что шихта, состоящая из порошка La₂O₃, порошка Ni с размером частиц 20–30 мкм восстанавливается с образованием LaNi₅ быстрее и в более полной мере гидридно-кальциевым методом, чем в R-D-процессе.

В работе [4] установлено, что получение LaNi₅ гидридно-кальциевым методом наиболее полно протекает при температуре восстановления 1100–1150 °С и выдержке 6 часов. При более низкой температуре восстановления и меньших выдержках частицы порошка LaNi₅ получают негомогенными, и содержание кислорода в порошке увеличивается.

Интерметаллид YCo_5

Интерметаллид YCo_5 получен в работе [28] методом CRD (calciothermic reduction — diffusion). В качестве исходных материалов были использованы оксид иттрия, порошок кобальта и гранулированный Ca. Смесь порошков прессовали в таблетки, которые в тигле из оксида алюминия нагревали в атмосфере аргона в электропечи до температуры 1000 °С с выдержкой при этой температуре до 7 часов. Обобщенная схема процесса описана ранее и представлена на рис. 12.

Процесс восстановления может быть представлен реакцией:



Предполагается, что процесс протекает в две стадии.

1. При повышенной температуре пары Ca быстро достигают поверхности частиц Y_2O_3 , и атомы кальция диффундируют по их поверхности, восстанавливая Y_2O_3 до иттрия.

2. Образовавшийся иттрий диффундирует в соседние частицы кобальта, образуя YCo_5 .

Кинетика этих процессов подробно рассмотрена в разделе 1.2.3.

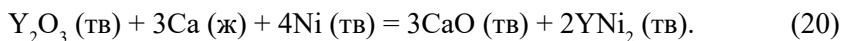
Анализ продуктов показал, что YCo_5 содержит 15 % Y и 75 % Co, размер частиц составляет около 20 мкм. Методом РФА установлено, что конечный продукт представляет собой чистый YCo_5 с минимальным количеством примесей CaO.

Интерметаллид YNi_2

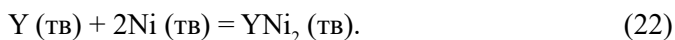
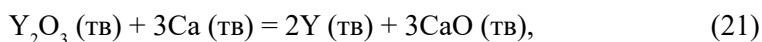
Получение интерметаллида методом CRD (calciothermic reduction — diffusion) исследовано в работе [86].

В качестве исходных материалов использовали порошки оксида иттрия (Y_2O_3), никеля и гранулы Ca. Смеси прессовали в таблетки диаметром 50 мм и высотой 70 мм. Таблетки в тиглях нагревали в печи в атмосфере аргона при температурах до 1000 °С с выдержкой 7 часов. После охлаждения продукты промывали 5 %-ной уксусной кислотой и дистиллированной водой, затем сушили в вакууме.

Суммарный процесс восстановления представлен уравнением:



Реально процесс протекает в две стадии:



Для указанных реакции и температур 1000 и 1100 °С проведен подробный термодинамический анализ.

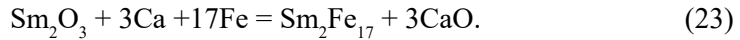
Реакция образования YNi_2 протекает следующим образом: Ca в виде паров быстро достигает частиц Y_2O_3 , восстанавливает их до Y, который в свою очередь диффундирует в частицы Ni, образуя YNi_2 . Все процессы проходят одновременно, но лимитирующей стадией является диффузионная гомогенизация частиц YNi_2 .

Средний размер полученных частиц YNi_2 составлял 2–10 мкм. Анализ РФА показал наличие в продукте реакции YNi_2 и CaO . Фаза YNi_2 состояла из 70 % Ni и 20 % Y ат. %, остальные 10 % составляли Ca, O и другие примеси.

Интерметаллид $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Возможность получения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ RD-методом кальциетермического восстановления исследована в работах [32, 34, 82].

Реакция восстановления может быть описана уравнением:



В качестве исходных веществ использовали порошки Sm_2O_3 , железа и гранулы Ca. Порошки Sm_2O_3 и Fe в разных соотношениях тщательно перемешивались, затем в них добавляли необходимое количество гранул Ca, полученную смесь прессовали в таблетки. Таблетки нагревали в атмосфере аргона до температуры 1100–1150 °C со скоростью 20 °C в минуту и выдерживали при этой температуре до 4 часов. После охлаждения таблетки измельчали, промывали водой и раствором уксусной кислоты до полного удаления Ca, затем сушили в вакууме.

Процесс взаимодействия протекает следующим образом. С повышением температуры кальций испаряется, его пары проникают между частицами оксида самария и железа. Оксид самария восстанавливается до металлического самария, атомы которого иммигрируют по поверхности частиц железа. С поверхности атомы самария диффундируют к центру частиц железа, последовательно образуя слои интерметаллидов в соответствии с температурой нагрева и диаграммой состояния Fe–Sm [34] (рис. 23). При температуре окончательной выдержки выше 1010 °C в равновесии с расплавом Ca–Sm находится интерметаллид $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Скорость прохождения реакции (23), лимитируемой диффузионными процессами, и полнота установления равновесия зависят от температуры, размеров частиц железа, содержания самария в расплаве его с кальцием, времени окончательной выдержки.

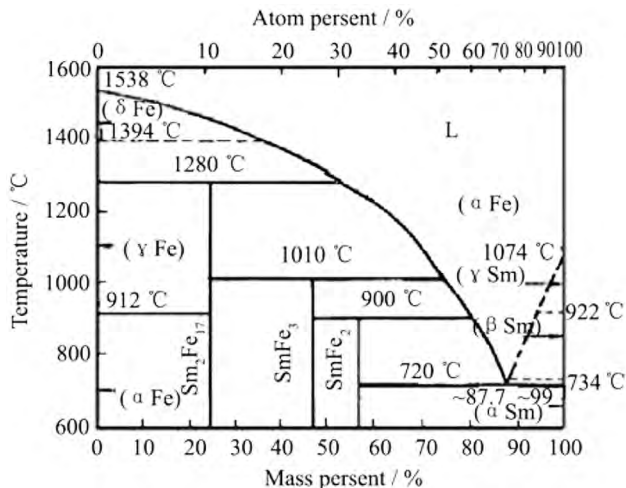


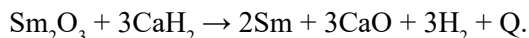
Рис. 23. Диаграмма состояния Sm–Fe

После окончания процесса и охлаждения продукты реакции измельчаются, остаточные CaO , Ca , Sm_2O_3 отмываются водой и раствором уксусной кислоты и просушиваются в вакууме.

Интерметаллиды системы Sm–Co

Восстановление оксида Sm_2O_3 гидридно-кальциевым методом разработано с целью получения порошков сплавов на основе Co , содержащих 37–41 масс. % Sm с минимальным количеством примесей кислорода, кремния, углерода и др. и состоящих из фаз SmCo_5 и SmCo_{17} [102].

Стадию восстановления оксида самария можно представить в виде реакции:



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

Температура плавления сплавов $\text{Co}-37\text{Sm}$ и $\text{Co}-41\text{Sm}$ составляет 1320 °С. Образование порошков сплавов при гидридно-кальциевом процессе происходит в диапазоне $\sim 900-1200$ °С, что составляет $0,68-0,91$ от температуры начала плавления сплавов. Оксид самария восстанавливается кальцием до чистого самария, который согласно диаграмме состояния $\text{Co}-\text{Sm}$ (рис. 24) будет взаимодействовать с кобальтом, образуя расплав переменного состава с содержанием Sm при 900 °С от $50,4$ ат. % ($72,1$ масс. %) до $89,8$ ат. % ($95,8$ масс. %), а при 1200 °С состав расплава изменяется от чистого Sm ($T_{\text{пл}} = 1074$ °С) до раствора на основе Co , содержащего $32,8$ ат. % ($55,5$ масс. %) Sm .

Одновременно с этими процессами будут происходить взаимодействия Co и Sm через расплав кальция. Растворимость Sm в Ca при эвтектической температуре 842 °С составляет $0,87$ ат. %, при 1015 °С и выше растворимость Sm становится более $2,44$ ат. %. Растворимость Co в жидком Ca при температуре плавления Co (1490 °С) равна 35 масс. %. Можно предположить, что в интервале $900-1200$ °С 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 $\text{Sm}-\text{Co}$ происходит достаточно активно.

Технология изготовления сплавов следующая: температура восстановления 1200 °С, время изотермической выдержки 10 ч., кислотная обработка продуктов реакции при pH $5-6$, сушка порошка в вакуумном шкафу при $40-60$ °С. В табл. 18 и 19 представлены химические и фазовые составы порошков $\text{Co}-37\text{Sm}$ и $\text{Co}-41\text{Sm}$. Типичный фазовый состав годных порошков сплавов $\text{Co}-37\text{Sm}$ и $\text{Co}-41\text{Sm}$ представлен тремя соединениями: SmCo_5 , Sm_2Co_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 SmCo_5 и Sm_2Co_7 .

Анализ и сравнение свойств сплавов, представленных в табл. 17 и 18, 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.

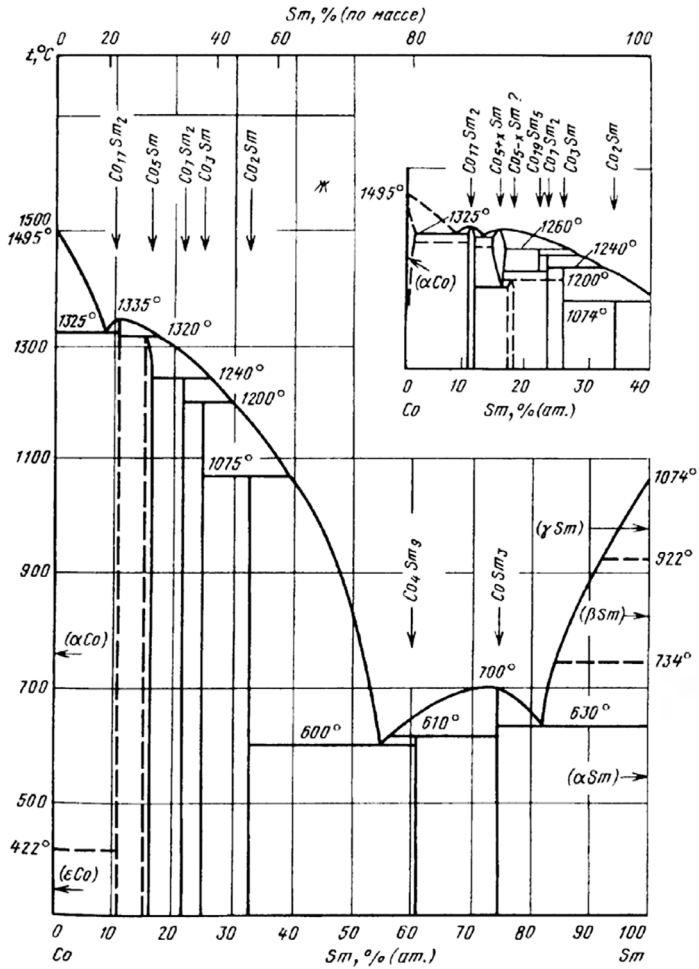


Рис. 24. Диаграмма состояния Co–Sm [53]

Таблица 17. Химический состав порошков сплавов Co–37Sm и Co–41Sm

Марка сплава	№ парт.	Содержание элементов в порошке, масс. %							
		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 18. Фазовый состав порошков сплавов Co–37Sm и Co–41Sm

Марка сплава	№ парт.	Фазовый состав, об. %; параметры решетки, нм		
		SmCo ₅ , a = 0,5001 c = 0,3967	Sm ₂ Co ₇ (L), a = 0,5045 c = 3,6505	Sm ₃ Co ₁₉ (R), a = 0,5032 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

Интерметаллиды системы Nd–Fe–B

Кальциетермическое получение магнитных порошков системы Nd–Fe–B исследовано в работах [25, 29, 30, 79, 89, 108–110].

Использованная в работе [30] схема процесса получения дисперсного порошка Nd₂Fe₁₄B представлена на рис. 25 [30].

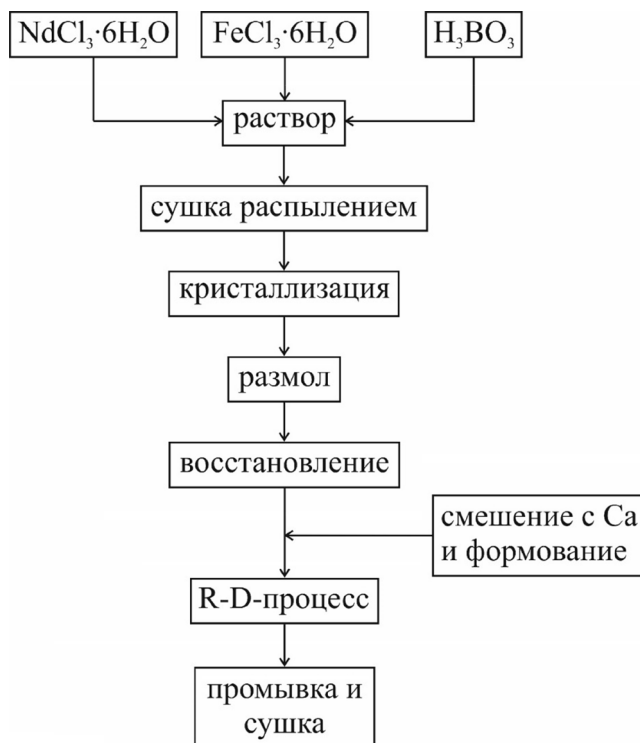
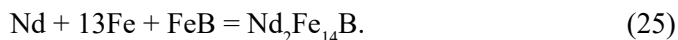
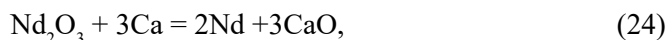


Рис. 25. Схема процесса получения порошка Nd₂Fe₁₄B

Для получения порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в качестве исходных веществ были использованы порошки $\text{NdCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 . Смеси этих порошков растворяли в деионизированной воде и подвергали сушке распыленным горячим воздухом при температуре 250°C . Затем сухой порошок кристаллизовали на воздухе при температуре 800°C в течение 2 часов, после чего размалывали в течение 20 часов. Для восстановления оксида железа смесь нагревали в водороде и выдерживали в течение 2 часов при температуре 800°C . После этого ее смешивали с гранулами кальция и компактировали. Прессовки подвергали восстановлению методом R-D при температуре 1000°C в аргоне в течение 3 часов. После восстановления прессовки размалывали в тонкий порошок, промывали водой и сушили в вакууме.

Как показал РФА-анализ, после кристаллизации при 800°C образуется оксид железа и неодима, а после отжига в водороде оксид железа восстанавливается до $\alpha\text{-Fe}$. Эта смесь после добавления различных количеств гранул Ca и в результате R-D-процесса приводит к получению частиц $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и CaO. В целом процесс может быть описан следующими уравнениями [30, 109, 110]:



Во время реакции (24) кальций существует только в расплаве, и обе реакции протекают в твердожидком состоянии. На глубину и скорость протекания реакций (24) и (25) оказывает влияние соотношение в системе Ca и смеси оксидов. В результате после проведения процесса при оптимальном соотношении компонентов, выделении порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и его отмывке в деионизированной воде частицы последнего имели размер около 2 мкм и обладали хорошими магнитными характеристиками [30].

Кроме порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ похожим способом были получены и порошки сплава $(\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [108]. В качестве исходных материалов кроме уже вышеупомянутых в этом случае применяли порошок Dy_2O_3 .

Интерметаллиды системы Nd–Fe–Mo и Nd–Fe–Ti

Интересными магнитными свойствами обладают не только порошки широко известных сплавов системы Nd–Fe–B, но и порошки сплавов системы Nd–Fe–Mo и Nd–Fe–Ti. Исследованию кальциетермического получения последних посвящены работы [25, 29].

Для получения этих интерметаллидов в качестве исходных материалов использовали порошки NdCl_3 , Fe, Ti и Mo. Слои из смесей этих порошков перемешивали со слоями гранулированного Ca и помещали в сосуды из нержавеющей стали. Количество NdCl_3 и Ca в общей загрузке на 20 и 50 % соответственно превышало необходимое по расчету для полного восстановления. Смесь сначала нагревали в вакууме до 400°C , затем при давлении

аргона в 1 атм до температуры 950 °С, при которой выдерживали 5 часов. Полученные спёки отмывали от CaCl_2 и сушили в вакууме. В окончательном состоянии они содержали в основном фазы $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{NdFe}_{10,75}\text{Mo}_{1,25}$ и $\text{NdFe}_{10,5}\text{Mo}_{1,5}$ [21].

В более ранней работе [25] в качестве исходных материалов использовали прекурсоры, полученные из оксидов редких и переходных металлов с применением полимерных гелей. После сложной термической обработки из гелей получали высокодисперсные порошки оксидов. Смеси этих порошков с CaH_2 использовали в R-D-реакции получения $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$. R-D-реакцию проводили в аргоне при температуре ниже 1010 °С в течение 4–8 часов. После очистки и промывки порошок $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ имел химический состав (масс. %): Nd 15,9 (16,12); Fe 61,7 (62,43); Mo 21,0 (21,45) и примесь Ca — 0,8 масс. %.

Установлено, что размер частиц оксидов в прекурсоре существенно влияет и на параметры R-D-процесса, и на размеры получаемых частиц $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$. При размере частиц оксидов в прекурсоре 200 нм R-D-реакция проходит при температуре около 1010 °С, а при размере частиц 50 нм — при температуре 960 °С.

Конечный продукт представляет собой фазу $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ и около 1,4 масс. % примесей, среди которых 0,8 % Ca в виде CaO и металлического Ca.

Интерметаллиды MMNi_5 (RmNi_5)

При исследовании кальциетермического получения интерметаллидов MMNi_5 в качестве исходных материалов использовали как смеси на базе оксида лантана (La_2O_3 44,03; CeO_2 5,76; Pr_6O_{11} 11,41; Nd_2O_3 38,60 масс. %) и оксида церия (La_2O_3 24,75; CeO_2 50,41; Pr_6O_{11} 5,72; Nd_2O_3 19,02 масс. %), так и индивидуальные оксиды La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 [21, 48, 83, 112, 113].

Интерметаллиды MMNi_5 получали R-D-методом с использованием в качестве восстановителя металлического кальция или гидрида кальция [78, 112, 113]. В частности, в работе [78] смесь порошков оксидов MM, сферических порошков никеля (–100, +200 мкм) и стружки кальция (2×2 мм) прессовали в брикеты. Количество кальция в брикетах в 1,5–2,0 раза превысило расчетное, необходимое для восстановления. Брикеты нагревали в аргоне при температуре 950, 1000 и 1050 °С. Было установлено, что на поверхности никелевых частиц образуется три слоя MMNi_4 , MMNi_5 и CaNi_5 , причем CaNi_5 всегда располагался между MMNi_5 и непрореагировавшим никелем. Объемные доли этих слоев по отношению к непрореагировавшему никелю a_i :

$$a_i = V_i / (V_{\text{Ni}} + V_{\text{CaNi}_5} + V_{\text{MMNi}_x}) \quad (x = 4 \text{ и } 5)$$

в зависимости от времени R-D-процесса при температурах 950, 1000, и 1050 °С показаны на рис. 26.

Экспериментально установлено, что оксиды мишметалла на базе оксида церия восстанавливаются быстрее, чем мишметаллы на базе лантана, но механизмы восстановления одинаковы.

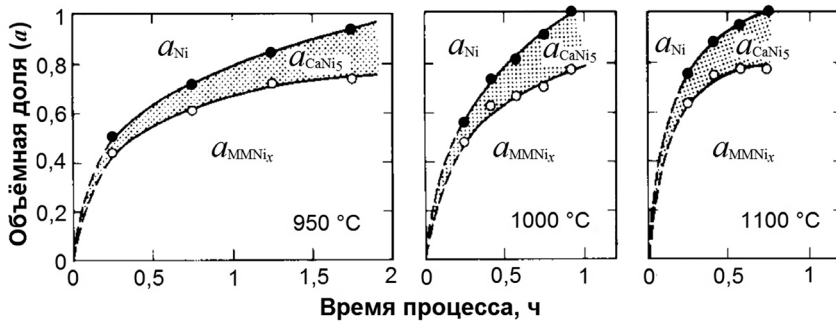
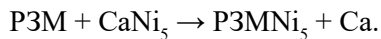


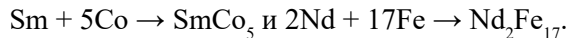
Рис. 26. Объемные доли Ni, CaNi₅ и MMNi₅ с размером частиц около 200 мкм в диаметре, которые были получены при 950, 1000 и 1100 °С восстановлением оксидов мишметалла на основе лантана с двукратным избытком кальция при Rm/Ni = 1/5

Мишметаллы в R-D-процессе восстанавливаются с образованием никелида быстрее, чем восстанавливаются отдельно оксиды РЗМ, их составляющие, например в системах Sm–Co или Nd–Fe [114]. Это объясняется тем, что соединение CaNi₅ образуется только в системах РЗМ–Ni.

Структурные наблюдения подтверждают, что реакционная диффузия элементов мишметалла проходит по реакции:



Получающийся по этой реакции Ca взаимодействует с Ni, образуя CaNi₅. В отличие от этого в системах Sm–Co и Nd–Fe интерметаллиды образуются прямым взаимодействием, например:



Обсуждая особенности кальциетермического получения интерметаллидов MMNi₅, следует отметить влияние на процесс не только химического фактора, в частности образования промежуточных соединений CaNi₅, но и термодинамического. При образовании многокомпонентных соединений положительный вклад в общую энергию Гиббса образования этих соединений вносит не только энтальпия образования твердых растворов MeNi–MeNi, но и энтропия высококонцентрированных твердых растворов MMNi₅. Последние можно рассматривать как пример высокоэнтропийных материалов со всеми вытекающими из этого последствиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroll W.J. Method for Manufacturing Titanium and Alloys Thereof. US Patent № 2205854, 1940.
2. Jacob K.T., Gupta S. // JOM. — 2009. — V. 61. — № 5. — P. 56–59.
3. Alexander P.P. Production of Titanium, US Patent № 2427338, 1947.
4. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. — М.: МИТХТ, 2012. — 247 с.

5. *Meerson G.A., Kaц G.A., Хохлова А.В.* // ЭНПХ. — 1940. — Т. 13. — № 12. — С. 1770–1776.
6. *Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W.* // Nature. — 2000. — V. 407. — P. 361–364.
7. *Jiang K., Hu X., Ma and M. and et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2006. — V. 45. — P. 428–432.
8. *Li Wei, Wong Ying, Tang Ren-heng, Xiao Fang-ming* // Materials Research and Application. — 2010. — V. 4. — № 4. — P. 555–558.
9. *Katsutoshi Ono, Ryosuke O. Suzuki* // JOM. — 2002. — № 2. — P. 59–61.
10. *Katsutoshi Ono* // Materials Trans. — 2004. — V. 45. — № 5. — P. 1660–1664.
11. *Moxson V.S., Senkov O.N., Froes F.H.* // JOM. — 2000. — V. 52. — № 5. — P. 24–26.
12. *Okabe T.H., Sadoway D.R.* // J. Mater. Res. — 1998. — V. 13. — № 12. — P. 3372–3377.
13. *Okabe T.H., Takashi O., Yoshitaka M.* // J. of Alloys and Comp. — 2004. — V. 364. — P. 156–163.
14. *Okabe T.H., Uda T.* // Titanium Japan. — 2002. — V. 50. — P. 325–330.
15. *Zhu Hongmin, Jiao Zhuoqiang, Gu Xuefan*, China Patent № 200510011684, 2005.
16. *Gupta C.K., Krishnamurthy N.* // Minerals and Metallurgical Processing. — 2013. — V. 30. — № 1. — P. 38–44.
17. *Wan He-li, Xu Bao-qiang, Dai Yong-nian et al.* // J. Cent. South Univ. — 2012. — V. 19. — P. 2434–2439.
18. *Bayat O., Khavandi A.R., Ghasemzadeh R.* // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2012. — V. 21. — № 3. — P. 151–155.
19. *Okabe T.H., Oda T., Mitsuda Y.* // J. of Alloys and Comp. — 2004. — V. 364. — P. 156–163.
20. *Suzuki R.O., Ikezawa M., Okabe T.H. et al.* // Mater. Trans. — 1990. — V. 31. — № 1. — P. 61–68.
21. *Yamaguchi K., Kim D.-Y., Ohtsuka M., Itagaki K.* // J. of Alloys and Comp. — 1995. — V. 221. — P. 161–168.
22. *Tanabe T., Takahashi K., Yoshida H., Asaki Z.* // Mater. Trans. — 1994. — V. 35. — № 8. — P. 516–521.
23. *Tanabe T., Nagai Y., Kubota T., Asaki Z.* // Mater. Trans. — 1992. — V. 33. — № 12. — P. 1163–1170.
24. *Suzuki R.O., Inoue S.* // Mater. Trans. B. — 2003. — V. 34B. — P. 277–285.
25. *Liu S.F., Lin J.H., Qian X.L. et al.* // Chem. Mater. — 1996. — P. 2545–2547.
26. *Mukherjee T.K., Kamat G.R., Gupta C K.* // J. Metals. — 1970. — P. 50–53.
27. *Li Z., Yasuda K., Itagaki K.* // J. of Alloys and Compounds. — 1993. — V. 193. — P. 26–28.
28. *Ilyaraja M., Berchmans L.J., Sankaranarayanan S.R.* // Metall. Mater. Eng. — 2014. — V. 20. — № 1. — P. 35–40.
29. *Guilherme E.G., Hechenberg H.R., Pascoal J.O.A.* // Materials Science Forum. — 2006. — V. 530–531. — P. 181–186.
30. *Chen C-Q., Kim D., Choi C.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. — 2014. — V. 355. — P. 180–183.
31. *Ilyaraja M., Berchmans L.J., Sankaranarayanan S.R.* // Metall. Mater. Eng. — 2015. — V. 21. — № 2. — P. 65–72.
32. *Chen H-B., Zheng J-W., Qiao L. et al.* // Rare Met. — 2018. — V. 37. — № 11. — P. 989–994.
33. *Travessini D., Favero T.A.C., Teixeira C.S., Wendhausen P.A.P.* // IEEE Trans. Magnetics. — 2013. — V. 49. — № 8. — P. 4634–4637.

34. *Deng G., Jing Q., Wang X. et al.* // *J. Rare Earths.* — 2010, V. 28. — P. 420–424.
35. *Борок Б.А., Гаврилин В.Н., Тепленко В.Г. и др.* АС № 127029 СССР, МКИ С22В 5/06, В22F 9/20. Б.И. 1960, № 6, Приоритет 18.02.59.
36. *Борок Б.А., Тепленко В.Г.* Порошковая металлургия // Сборник трудов ЦНИЧМ, вып. 43. — М.: Металлургия, 1965. — С. 69–80.
37. *Борок Б.А., Щеглова Р.П., Голубева Л.С.* // Порошковая металлургия, 1969. — № 3. — С. 1–9.
38. *Борок Б.А., Тепленко В.Г.* Материалы II научно-технического совещания по развитию пр-ва и внедрению изделий из металлокерамических материалов. — М.: ЦНИТИ Электропром, 1961. — С. 29–31.
39. *Борок Б.А., Щеглова Р.П., Голубева Л.С. и др.* // *Сталь.* — 1969. — № 8. — С. 746–749.
40. *Дзnelадзе Ж.И., Щеголева Р.П., Голубева Л.С. и др.* — М.: Металлургия, 1978. — 264 с.
41. *Меерсон Г.А., Колчин О.П.* // Сб. научных трудов МНЦМиЗ им. М.И. Калинина. — М.: Металлургиздат, 1955. — № 25. — С. 195–208.
42. *Левинский Ю.В.* Диаграммы состояния металлов с газами. — М.: Металлургия, 1975. — 296 с.
43. *Левинский Ю.В.* Р-Т-х-диаграммы состояния двухкомпонентных систем. — М.: Металлургия, 1982. — Кн. 1. — 112 с.
44. *Levinsky Yu.V.* Pressure Dependent Phase Diagrams of Binary Alloys. — V. 1, ASM. Materials Park, OH 44073, 1997. — 920 p.
45. *Peterson D.T., Fattore V.G.* // *J. Phys. Chem.* — 1961. — V. 65. — P. 2062–2064.
46. *Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М.* Водород в металлах и интерметаллидах. — М.: Научный мир, 2017. — 546 с.
47. *Левинский Ю.В., Лебедев М.П.* Р-Т-х диаграммы состояния двойных металлических систем. — М.: Научный мир, 2014. — 200 с.
48. *Касимцев А.В., Жигунов В.В.* // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2009. — № 3. — С. 5–12.
49. *Доронин Н.А.* Кальций. — М.: Госатомиздат, 1962. — 192 с.
50. *Жигунов В.В., Касимцев А.В.* // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. — 2005. — № 4. — С. 63–66.
51. *Скороход В.В., Соломин Ю.М., Уварова И.В.* Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. — Киев: Наукова думка, 1990. — 248 с.
52. *Ефименко Л.П., Петрова Л.П., Полякова И.Г.* // *Металлы.* — 1998. — № 5. — С. 123–127.
53. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: Т. 3. Кн. 2 / Под общ. ред. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996 (Т. 1, 992 с.); 1997 (Т. 2, 1024 с.); 2001 (Т. 3., кн. 1, 872 с.; кн. 2, 448 с.).
54. *Кивало Л.И., Петьков В.В., Поленур А.В., Скороход В.В.* // Порошковая металлургия. — 1988. — № 6. — С. 32–39.
55. *Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А.* Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. — М.: Физматлит, 2008. — 152 с.
56. *Котенев В.И., Лякишев Н.П., Жигунов В.В. и др.* // *Сталь.* — 1982. — № 1. — С. 73–76.
57. *Касимцев А.В., Корнеев Л.И.* // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. — 2002. — № 1. — С. 48–52.
58. Пат. 2351534. С1 РФ, СО1В 3/56, 6/24. Способ получения обратимого водородсорбирующего сплава. Касимцев А.В., № 2007124359/15, приоритет 29.06.2007.

59. Касимцев А.В., Реутова Н.П., Мнацина Л.М. и др. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2010. — № 3. — С. 3–10.
60. Davids M.W., Lototsky M., Pollet B.G. // *Advanced Mater. Resear.* — 2013. — V. 746. — P. 14–22.
61. Wenz D.A., Jonson J., Wolson R.D. // *J. Chem. Eng. Date.* — 1969. — V. 14 (2). — P. 250–252.
62. Teixeira C.S., Caron L., Anastasopol A., Eijt S.W.H. et al. // *J. of Alloys and Compounds.* — 2012. — V. 541. — P. 84–87.
63. Perry G.S., MacDonald L.G. // *J. Nucl. Mater.* — 1985. — V. 130. — P. 234–241.
64. Ono K., Okabe T.H., Ogawa M., Suzuki R.O. // *J. Iron & Steel Inst. Jpn. (Tetsu-to-Hagane).* — 1990. — V. 76 (4). — P. 568–575.
65. Okabe T.H., Suzuki R.O., Oishi T., Ono K. // *Tetsu-to-Hagane.* — 1991. — V. 77(1). — P. 93–99.
66. Okabe T.H., Nakamura M., Ueka T., Oishi T., Ono K. // *Bull. Jpn. Inst. Met.* — 1992. — V. 31(4). — P. 315–317.
67. Liu S., Suzuki R.O., Ono K. // *J. Alloys Comp.* — 1998. — V. 266. — P. 247–254.
68. Okabe T.H., Deura T.N., Oishi T., Ono K., Sadoway D.R. // *Metall. Mater. Trans. B.* — 1996. — V. 27. — P. 841–847.
69. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. // *J. Physics and Chemistry of Solids.* — 2005. — V. 66. — P. 466–470.
70. Bayat O., Khavandi A.R., Ghasemzadeh R. // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* — 2012. — V. 53. — № 6. — P. 476–482.
71. Suzuki R.O., Aizawa M., Ono K. // *J. of Alloys and Compounds.* — 1999. — V. 288. — P. 173–182.
72. Xu B., Yang B., Jia J., Liu D. et al. // *J. of Alloys and Compounds.* — 2013. — V. 576. — P. 208–214.
73. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O. // *J. Physics and Chemistry of Solids.* — 2015. — V. 78. — P. 101–109.
74. Suzuki R.O., Ueki T., Ikezawa M. et al. // *Materials Trans.* — 1991. — V. 32. — № 3. — P. 272–277.
75. Sharma R.A. // *J. of Metals.* — 1987. — V. 39. — № 2. — P. 33–37.
76. Bayat O., Khavandi A.R., Ghasemzadeh R. // *J. of Alloys and Compounds.* — 2012. — V. 520. — P. 164–169.
77. Deng G., San G., Chen J., Fang K. // *J. Rare Earths.* — 2005. — V. 23. — № 5. — P. 529–535.
78. Li Z., Yasuda K., Itagaki K. // *J. of Alloys and Compounds.* — 1993. — V. 193. — P. 26–28.
79. Sidhu R.K. // *J. of Alloys and Compounds.* — 2002. — V. 346. — P. 250–254.
80. Yamaguchi K., Kim D.-Y., Ohtsuka M., Itagaki K. // *J. of Alloys and Compounds.* — 1995. — V. 221. — P. 161–168.
81. Travessini D., Favero T.A.C., Teixeira C.S., Wendhausen P.A.P // *IEEE Transactions on Magnetics.* — 2013. — V. 49. — № 8. — P. 4634–4637.
82. Verma A., Sidhu R.K., Mahajan S., Pandey O.P. // *J. Materials Sci. Letters.* — 1996. — V. 15. — P. 2088–2090.
83. Ohtsuka M., Kim D.-Y., Itagaki K. // *J. of Alloys and Compounds.* — 1995. — V. 230. — P. 46–52.
84. Srivastava S., Raman S.S. Sai, Singh B.K., Srivastava O.N. // *Int. J. of Hydrogen Energy.* — 2000. — V. 25. — P. 431–440.
85. Bertheville B., Bidaux J.-E. // *J. of Alloys and Comp.* — 2005. — V. 387. — P. 211–216.

86. *Ilayaraja M., Berchmans L.J., Sankaranarayanan S.R.* // *Metall. Mater. Eng.* — 2015. — V. 21. — P. 65–72.
87. *Kawamoto A., Ishikawa T., Yasuda S. et al.* // *IEEE Trans. Magnet.* — 1999. — V. 35. — P. 3322–3324.
88. *Kim T., Kim K., Oh J.-M., Park J., Lim J.-W.* // *Mater. Sci Technol.* — 2019. — V. 35. — № 6. — P. 702–708.
89. *Kim C.W., Kim Y.H., Cha H.G., Kang Y.S.* // *Phys. Scr.* — 2007. — V. 129. — P. 321–325.
90. *Sehra J.C., Rakhasia R.H., Shah V.D.* // *High Temp. Mater. Process.* — 1997. — V. 16. — P. 123–132.
91. *Suzuki R.O., Nagai H., Oishi T., Ono K.* // *J. Mater. Sci.* 1987. — V. 22. — P. 1999–2005.
92. *Okabe T.H., Fujiwara K., Oishi T., Ono K.* // *Metall. Trans. B.* — 1992. — V. 23. — P. 415–421.
93. *Guangsi Guo, Guangqiang Li, Liang Liu* // *J. Mater. Sci. Technol.* — 2000. — V. 16. — № 2. — P. 181–182.
94. *Guangsi Guo, Guangtai Wang, Zhitong Sui* // *J. Mater. Sci. Technol.* — 2004. — V. 20. — № 1. — P. 68–70.
95. *Gupta C.K., Jena P.K.* // *J. Less — Common Met.* — 1965. — V. 8. — P. 90–98.
96. *Suzuki R.O., Baba M., Yamamoto K.* // *Proc. 7th Int. Symp. on Molten Salts Chem. and Techn.* (29 Aug. — 02 Sept. 2005, Toulouse, France). — V. 2. — P. 1063–1066.
97. *Niiyama H., Tajima Y., Tsukihashi F., Sano N.* // *J. Alloys Comp.* — 1991. — V. 169. — P. 209–216.
98. *Niiyama H., Tsukihashi F., Sano N.* // *J. Alloys Comp.* — 1992. — V. 179, L1–L5.
99. *Harata M., Nakamura T., Yakushiji H., Okabe T.H.* // *Trans. Inst. Min. Metall.* — 2008. — V. 117. — № 2. — P. 95–99.
100. *Suzuki R.O., Tatemoto K., Kitagawa H.* // *J. Alloy. Compd.* — 2004. — V. 385. — P. 173–180.
101. *Kamali A.R., Hadavi S.M.M., Razavizadeh H., Fahim J.* // *Iranian J. Mater. Sci. Engineer.* — 2008. — V. 5. — № 2. — P. 8–14.
102. *Касимцев А.В.* Физико-химия и технология получения порошков интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов гидридно-кальциевым методом: автореф. дис. на соиск. учен. степ. док. тех. наук (05.16.06) / Касимцев Анатолий Владимирович; «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2010. — 260 с.
103. *Жуговых В.В., Касимцев А.В.* // *Известия вузов. Цветная металлургия.* — 2005. — № 4. — С. 63–66.
104. *Anikeev S.G., Garin A.S., Artyukhova N.V., Khodorenko V.N., Gunther V.E.* // *Russian Physics J.* — 2018. — V. 61. — № 4. — P. 749–756.
105. *Bertheville B., Bidaux J.-E.* // *Scripta Materialia.* — 2005. — V. 52. — P. 507–512.
106. *Дроздов И.А.* // *Порошковая металлургия.* — 1995. — № 5/6. — С. 62–66.
107. *Deng G., Sun G., Chen J., Fang K.* // *J. Rare Earths.* — 2005. — V. 23. — № 5. — P. 529–535.
108. *Gabay A.M., Hu X.C., Hadjipanayis G.C.* // *J. Alloys Comp.* — 2013. — V. 574. — P. 472–476.
109. *Dong X.L., Kim B.K., Choi C.J., Park K.S.* // *J. Mater. Res.* — 2001. — V. 16. — № 4. — P. 1083–1089.
110. *Jang T., Lee D.H., Lim T.W., Choi C.J., Kim B.K.* // *Int. J. Jpn. Soc.* — 2003. — V. 50. — P. 11–17.
111. *Cho S.W., Park C.N., Yoo J.H.* // *J. of Alloys and Compound.* — 2005. — V. 403. — P. 262–266.

112. *Li Z., Yasuda K., Itagaki K.* // J. Min. Mater. Process Inst. Japan. — 1992. — V. 108. — P. 33–40.

113. *Yasuda K., Li Z., Itagaki K.* // J. Min. Mater. Process. Inst Japan. — 1992. — V. 108. — P. 103–109.

114. *Qi G., Hino M., Yazawa A.* // Materials Transactions, JIM. — 1990. — V. 31. — P. 463–470.

115. *Suzuki R.O., Kitagawa H.* // J. Electrochemistry. — 2005. — V. 73. — № 8. — P. 724–729.

116. *Bayat O., Khavandi A.R., Ghasemzadeh R.* // J. of Alloys and Comp. — 2012. — V. 520. — P. 164–169.

117. *Jacob K.T., Rajput A.* // J. of Alloys and Compound. — 2015. — V. 620. — P. 256–262.

ГЛАВА 2

ЛИТИЕТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Ю.Б. Патрикеев, Ю.М. Филянд

Литий — химический элемент I группы периодической системы, щелочной металл, мягкий, пластичный и самый легкий из металлов. Литий и его соединения в настоящее время приобрели исключительную важность в современных технологиях, поэтому производство лития и литиевой продукции устойчиво и неуклонно возрастает [1, 2]. Одна из важных областей применения металлического лития — восстановление редкоземельных и радиоактивных редких металлов из их соединений.

Физические свойства лития представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства лития [3, 4]

Параметры		Значения
Атомный номер		3
Содержание изотопов в природном металле, %		⁶ Li — 7,56 ⁷ Li — 92,44
Средняя атомная масса природного металла, а.е.м.		6,94
Цвет		Серебристый (в твердом состоянии), малиновый (в парообразном)
Тип решетки при температурах, °С	< –193	Гексагональная плотноупакованная
	> –193	Кубическая объемноцентрированная
Параметр решетки а (при 20 °С), нм		0,35164
Сродство к электрону, В		0,54
Электроотрицательность		0,95–1,0
Ионный радиус, нм		0,068
Атомный радиус, нм		0,155
Плотность, г/см ³		0,534
Температура плавления, °С		180,52 ± 0,03
Температура кипения, °С		1342
ΔH^0 плавления, кДж/моль		3,00
ΔS^0 плавления, Дж/(моль × К)		6,61
ΔH^0 кипения, кДж/моль		14,31
Δ , Дж/(моль × К)		24,86

Давление насыщенных паров лития приведено в табл. 2.

Таблица 2. Давление насыщенных паров лития [5]

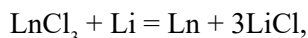
T, К	P, МПа	T, К	P, МПа
460	$4,238 \times 10^{-14}$	1400	$1,807 \times 10^{-2}$
500	$1,079 \times 10^{-12}$	1500	$4,264 \times 10^{-2}$
600	$5,195 \times 10^{-10}$	1600	$9,048 \times 10^{-2}$
700	$4,165 \times 10^{-8}$	1700	$1,759 \times 10^{-1}$
800	$1,096 \times 10^{-6}$	1800	$3,183 \times 10^{-1}$
900	$1,378 \times 10^{-5}$	1900	$5,420 \times 10^{-1}$
1000	$1,036 \times 10^{-4}$	2000	$8,770 \times 10^{-1}$
1100	$5,374 \times 10^{-4}$	2100	1,359
1200	$2,111 \times 10^{-3}$	2200	2,027
1300	$6,710 \times 10^{-3}$	2300	2,929

2.1. ЛИТИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ХЛОРИДОВ

При металлотермическом получении редкоземельных металлов (РЗМ) главный критерий выбора восстановителя — термодинамическая возможность осуществления процесса. Так, из оксидов эти элементы восстанавливаются только кальцием, из фторидов — кальцием и литием. Извлечение РЗМ из хлоридов теоретически допустимо с помощью всех щелочных и щелочноземельных металлов. Однако другим необходимым условием реализации технологии является возможность отделить шлаковую фазу от получаемого металла. Их разделению вакуумной сепарацией препятствуют высокие температуры кипения редкоземельных хлоридов (табл. 3). С другой стороны, процесс осложняют очень низкие температуры кипения таких реагентов, как натрий и калий, что стало основной причиной выбора лития в качестве восстановителя для хлоридов РЗМ.

2.1.1. Термодинамические характеристики хлоридов

Взаимодействие лития с редкоземельными хлоридами осуществляется по реакции:



где символом Ln обозначены РЗМ. Стандартные величины изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии для реакций образования хлоридов РЗМ и металлов-восстановителей приведены в табл. 4. Температурные зависимости для изменения стандартной свободной энергии хлоридов представлены на рис. 1.

Таблица 3. Температуры плавления и кипения РЗМ и их хлоридов [3, 6]

Металл	Температура, °С		Хлорид	Температура, °С	
	плавления	кипения		плавления	кипения
Y	1528	3320	YCl ₃	721	1482
La	920	3447	LaCl ₃	862	1710
Ce	804	3450	CeCl ₃	848	1650
Pr	932	3512	PrCl ₃	786	1710
Nd	1016	3027	NdCl ₃	758	1690
Pm	1170	3000	PmCl ₃	740	1670
Sm	1072	1788	SmCl ₂	859	1950
			SmCl ₃	678	-
Eu	826	1559	EuCl ₂	854	2060
			EuCl ₃	626 (разл.)	700 (→EuCl ₂)
Gd	1312	3280	GdCl ₃	605	1595
Tb	1357	3227	TbCl ₃	582	1552
Dy	1409	2587	DyCl ₃	654	1627
Ho	1470	2707	HoCl ₃	720	1507
Er	1520	2860	ErCl ₃	776	1500
Tm	1545	1947	TmCl ₃	828	1487
Yb	824	1211	YbCl ₂	702	2033
			YbCl ₃	875	> 1300 (→YbCl ₂)
Lu	1660	3410	LuCl ₃	925	1420

Таблица 4. Стандартные значения ΔH, ΔS и ΔG образования хлоридов РЗМ и металлов-восстановителей [3, 6]

Хлорид	-ΔH ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	ΔS ₂₉₈ ⁰ , Дж/(К × моль)	-ΔG ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль
ScCl ₃	941	128	869
YCl ₃	1025	138	953
LaCl ₃	1062	146	989
CeCl ₃	1029	146	950
PrCl ₃	1036	144	957
NdCl ₃	1041	146	963
SmCl ₃	1053	142	975
EuCl ₃	916	147	837
GdCl ₃	1019	146	942
TbCl ₃	1045	146	937
DyCl ₃	998	146	920
HoCl ₃	979	146	900
ErCl ₃	958	158	884
TmCl ₃	962	146	884
YbCl ₃	962	146	888
LuCl ₃	950	146	879
LiCl	408	59	384
NaCl	411	72	384
MgCl ₂	641	90	592
CaCl ₂	794	114	749

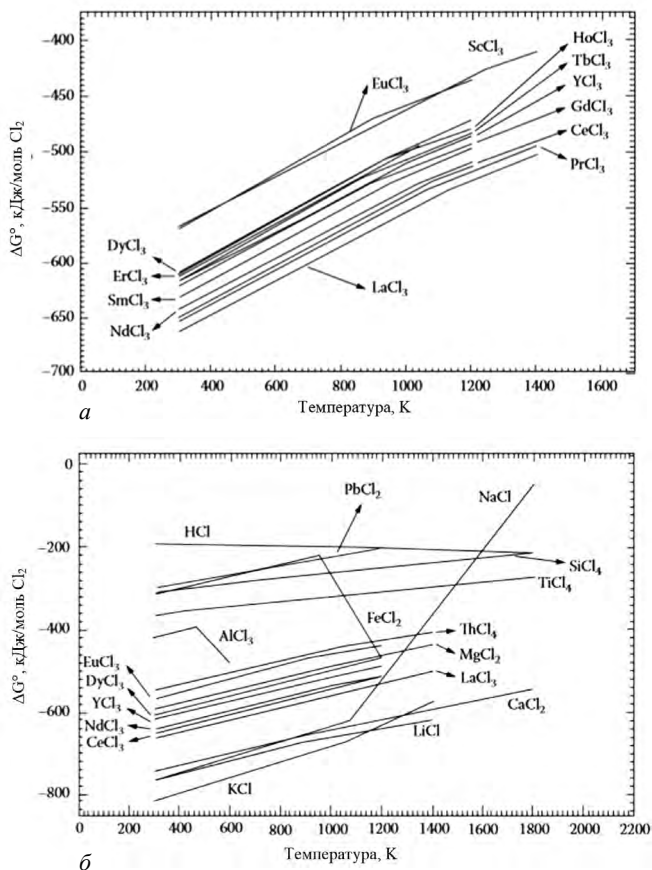


Рис. 1. Температурная зависимость стандартной свободной энергии образования хлоридов РЗМ (а), хлоридов РЗМ и хлоридов металлов-восстановителей (б) [7, с. 335–336]

2.2. ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТИТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ РЗМ

Поскольку хлорид лития плавится при температуре 700°C , а кипит около 1400°C , образующийся шлак можно удалить сливом с последующей вакуумной сепарацией. Максимальная температура процесса составляет около 1000°C , что является важным преимуществом литийтермического способа по сравнению с кальцийтермическим, поскольку позволяет использовать резистивный способ нагрева и снижает требования к материалу аппаратуры. Благодаря этому открывается возможность создания установок значительной цикловой производительности, конструкция которых во многом аналогична аппаратуре для производства титана магниетермическим методом [8, с. 183].

Определенные трудности возникают из-за высокой гигроскопичности хлоридов РЗМ, склонности этих соединений к гидролизу и сложности достижения достаточно высокого их качества. В значительной степени эти проблемы решаются при использовании двойных хлоридов.

Для получения высокочистых РЗМ хлориды очищают дистилляцией в вакууме, а литий рафинируют непосредственно в аппарате восстановления, который представляет собой горизонтальную реторту из коррозионно-стойкой стали. Хлорид и литий, взятый с 10 %-ным избытком, помещают в две танталовые лодочки и устанавливают их в реторту. Реторту вакуумируют и выдерживают в течение 2 ч. при температуре 850 °С [8, с. 184].

Конденсация литиевых паров в холодном конце узкого вакуумного патрубка на начальной стадии нагрева обеспечивает герметизацию реторты. Температурный градиент по длине реторты определяют посредством контроля температуры в трех точках печи. Образующийся в ходе реакции LiCl и избыток лития отгоняют из лодочки при 950 °С и конденсируют в холодном конце реторты. Длительность процесса дистилляции составляет 24 ч. В результате получают РЗМ в виде губки или крупных кристаллов чистотой 99,8 масс. %.

Более удобны в эксплуатации установки с вертикальным расположением реторты (рис. 2). В установке подобного типа можно проводить очистку не только лития, но и хлорида РЗМ. Очистка исходных продуктов без промежуточных операций перегрузки способствует повышению чистоты РЗМ. С этой целью хлорид РЗМ испаряют и конденсируют. Затем температуру в конденсаторе поднимают с помощью специальных нагревателей и сплавляют хлорид. Таким же образом очищают литий и вводят его в реакционную зону, где происходит взаимодействие хлорида РЗМ и лития, а также разделение их вакуумной сепарацией. Хлорид лития осаждается на том же конденсаторе. Схема процесса показана на рис. 3 а.

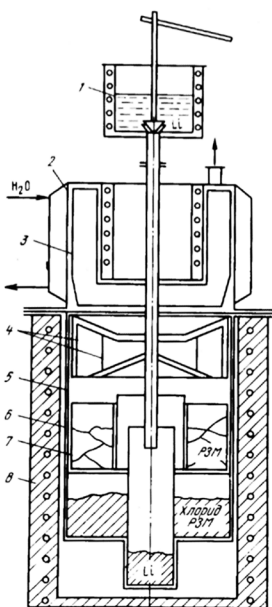


Рис. 2. Установка для получения РЗМ повышенной чистоты [8, с. 184]: 1 — печь для плавки лития; 2 — конденсатор; 3, 5 — футеровка из ниобия; 4 — экраны; 6 — реторта; 7 — тигель из ниобия, 8 — печь

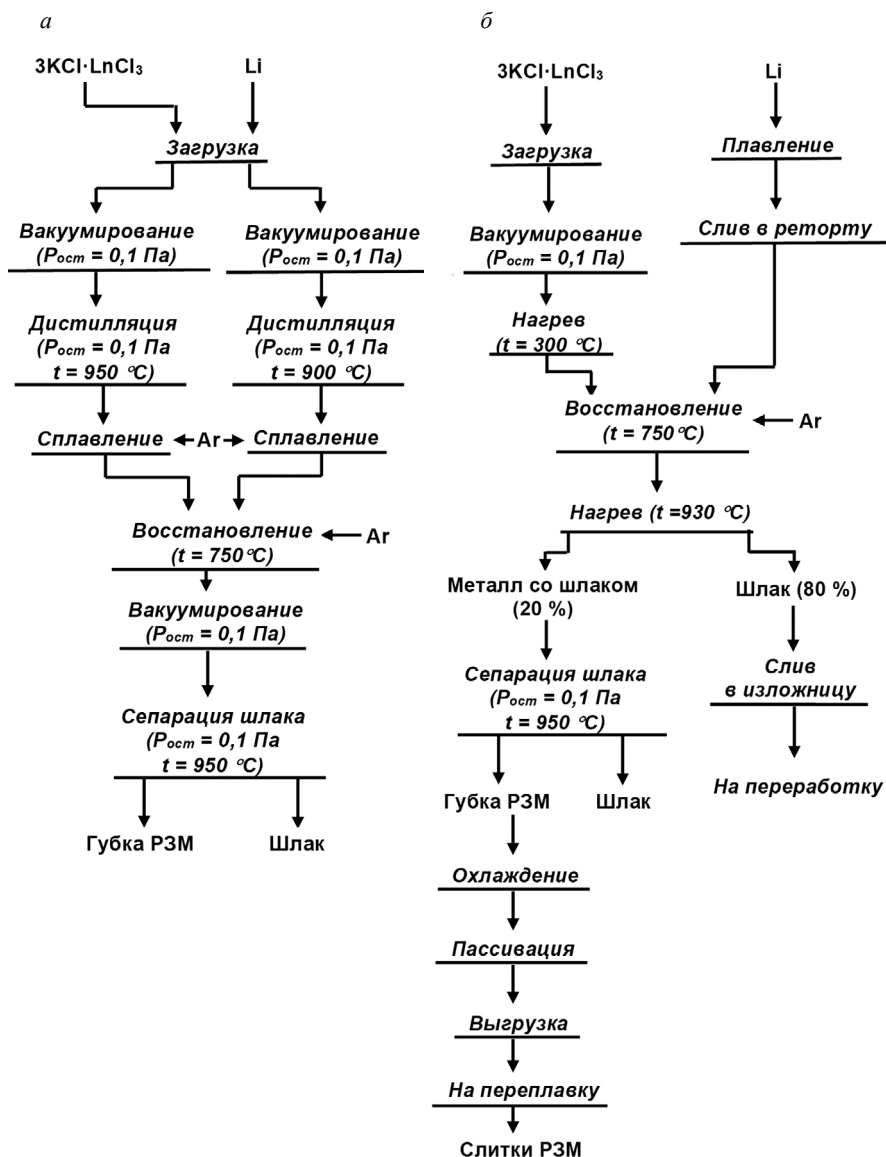


Рис. 3. Технологическая схема литотермического способа получения РЗМ с предварительной очисткой хлоридов (а) и без нее (б) [8, с. 185]

После охлаждения из установки извлекают губку РЗМ.

Очистка исходных продуктов хотя и позволяет получать металл с невысоким содержанием примесей внедрения, однако приводит к значительному усложнению технологии и аппаратуры.

Для получения металлов, содержание примесей внедрения в которых строго не нормируется, используют прямое взаимодействие лития и хлорида без их предварительной очистки (рис. 3, б). Двойной хлорид РЗМ и калия в виде кусков загружают в реактор из ниобия. После герметизации

и вакуумирования печь нагревают до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в реактор из специального плавильника подают расплавленный литий. Взаимодействие лития с хлоридом РЗМ происходит при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в инертной атмосфере. Шлак с помощью вакуумного сифона сливают в изложницу. Оставшуюся его часть (20 %) удаляют вакуумной сепарацией. После охлаждения реторты, которое лучше проводить на отдельном стенде, выгружают губку РЗМ.

Во избежание загорания губки перед ее выгрузкой проводят пассивацию. С этой целью после окончания сепарации установку охлаждают до $550\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме, а затем в атмосфере технического аргона. Влага и кислород, содержащиеся в аргоне, взаимодействуют с восстановленным металлом и пассивируют его поверхность. Дальнейшая пассивация осуществляется воздухом. Поскольку при остывании печи в ней возникает разрежение, то для его компенсации при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ впускают воздух. Реторту разгружают после ее полного охлаждения. Металл переплавляют в дуговой печи. При этом содержание примесей в получаемом продукте составляет, %: кислород — 0,3–0,4; хлор — 0,01; углерод — 0,02; железо — 0,01–0,03; ниобий — 0,001.

Внутреннюю поверхность реторты и конденсатор футеруют ниобием. Из него же изготавливают плавильник для лития и сливные трубки. Шлак, который сливается в изложницу, представляет собой двойной хлорид калия и лития в эквимольном соотношении. Его перерабатывают для извлечения лития электролизом.

2.2.1. Литиетермическое получение иттрия

Для получения высокочистого металлического иттрия путем восстановления его хлорида было разработано оборудование как с горизонтальным, так и с вертикальным расположением реторты.

Схема установки первого типа, которую использовали авторы работы [9], показана на рис. 4. Реактор из нержавеющей стали облицован молибденовой фольгой. Две танталовые лодочки — тигли, содержащие литий и хлорид иттрия — помещали на поддон, изготовленный из листа тантала. Для поглощения газообразных примесей использовали дополнительный вкладыш из титановой фольги. Реактор был произвольно разделен на три зоны, в каждой из которых находилась отдельная термопара, позволяющая контролировать изменение температуры.



Рис. 4. Горизонтальный аппарат для литиетермического восстановления хлорида иттрия [9]. Диаметр трубы реактора — 7,6 см; общая длина — 56 см; протяженность зон: 1 — 18 см, 2 — 18 см, 3 — 20 см

В одну из лодочек помещали очищенный безводный хлорид иттрия, в другую чистый литий. Тигли размещали рядом друг с другом в зоне 3 бомбовой камеры, после чего реактор закрывали, заваривая переднюю стенку, а затем вакуумировали его до остаточного давления 50 мкм рт. ст. (6,7 Па) и устанавливали в предварительно нагретую печь в горизонтальном положении. Температуру в бомбе поднимали до 950 °С за 15 мин. и поддерживали в течение 2 ч. по всей длине реактора. Не позднее чем через 5 мин. выдержки при данной температуре трубу герметизировали, поскольку началась конденсация паров лития. Парообразный литий вступал во взаимодействие с хлоридом иттрия, восстановление длилось 2 ч. Затем бомбу устанавливали так, чтобы передняя стенка выступала из отверстия печи и туда был направлен воздушный поток. Температуру печи повышали таким образом, чтобы в течение 30 мин. она оставалась на уровне 1000 °С в зоне 3, 950 °С — в зоне 2 и 400–500 °С — в зоне 1. Такой температурный градиент поддерживали в течение 12 ч., чтобы обеспечить полное удаление шлага (LiCl) и избытка лития из восстановленных кристаллов иттрия. Шлак и избыточный восстановитель отгоняли на более холодную поверхность. Затем реактор извлекали из печи и охлаждали. Камеру бомбы разрезали в зоне 2 в месте, где находилась термопара, и сразу же заполняли аргоном. Таким способом получали иттрий в виде блестящей кристаллической губки чистотой 99,8 %. Содержание кислорода, азота, углерода и хлора составило 0,16 %; 0,006 %; 0,007 % и 0,01 % соответственно. Выход металла превысил 90 %. Кристаллы иттрия переплавляли в дуговой печи. При этом твердость выплавленного слитка (по Бринеллю) была на уровне 45–50 кПа.

В работе [10] металлоческий иттрий получали литиетермическим восстановлением в установке с вертикальным расположением реторты. В молибденовый тигель, содержащий хлорид иттрия (III), добавляли литий высокой чистоты в количестве, превышающем стехиометрическое на 10–15 %. Загруженный тигель помещали в восстановительно-дистилляционную установку, реторту вакуумировали до остаточного давления 0,01 Па и заполняли аргоном до 35 кПа. Шихту нагревали до 850 °С в течение 1 ч. для полного прохождения реакции, после чего реторту снова вакуумировали, а затем нагревали до 900 °С в течение 16 ч. для удаления из получаемой иттриевой губки избытка восстановителя и образующегося в ходе реакции хлорида лития. С помощью такой аппаратуры авторы работы [10] восстанавливали YCl_3 партиями массой до 1 кг. При этом извлечение иттрия составляло 95–100 %. Поскольку хлориды иттрия и лития активно реагируют с присутствующей в атмосфере влагой, все погрузочно-разгрузочные работы, насколько это было возможно, проводили в перчаточной камере с инертной атмосферой. Эта же технология была реализована в более крупном агрегате, предназначенном для производства партий иттриевой губки массой до 9 кг. Восстановление проводили при температуре 900 °С в течение 4 ч. 45 мин. Побочные продукты реакции удаляли вакуумной перегонкой при 950 °С в течение 24 ч.

Следует отметить, что по сравнению с натриетермическим способом восстановления YCl_3 , также описанным в работе [10], литиетермия обеспечивает более высокий выход получаемого иттрия: 95–99 % для Li и 61–85 %

для Na. Что же касается примесей внедрения, то литиетермический иттрий получается более чистым по содержанию азота, а натриетермический — по кислороду и углероду.

Продуктом литиетермического восстановления является губка — кристаллический материал, занимающий промежуточное положение по степени дисперсности между компактным и порошкообразным состоянием. В зависимости от области применения и функциональных требований к получаемому металлу его можно консолидировать плавлением либо, наоборот, диспергировать до заданной крупности частиц. Так, в работах [11, 12] для получения микрокристаллического порошка иттрия предложен способ, согласно которому механическому измельчению подвергается губка, образующаяся в результате восстановления YCl_3 литием и последующей вакуумной сепарации реакционной массы. Схема установки для проведения литиетермического процесса представлена на рис. 5.

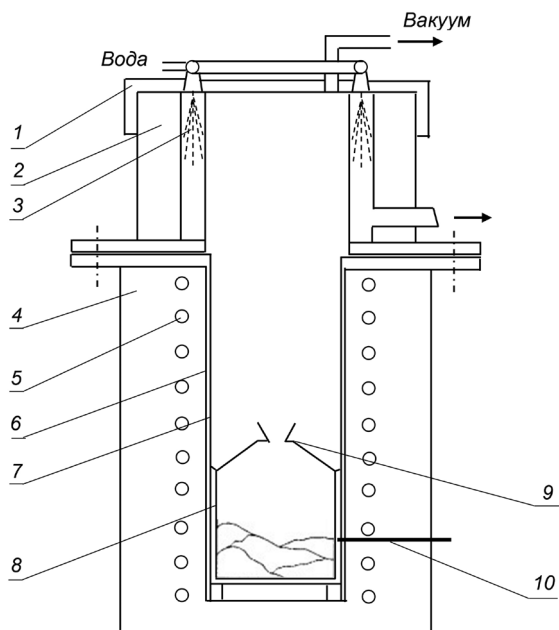


Рис. 5. Схема установки для литиетермического восстановления иттрия из безводного хлорида [11]. 1 — крышка рабочей камеры; 2 — теплоизоляция; 3 — водяная рубашка; 4 — печь сопротивления; 5 — нагреватель; 6 — реторта; 7 — экран; 8 — тигель с шихтой; 9 — воронка; 10 — термодержатель

Восстановлению подвергали двойной комплексный хлорид иттрия и калия, реакцию проводили с 10–12 %-ным избытком лития при температуре 450–720 °С в атмосфере инертного газа (аргона) при давлении 1,1–1,4 кг/см² (108–137 кПа). Вакуумную сепарацию полученной реакционной массы осуществляли при разрежении до 1×10^{-4} мм рт. ст. ($1,3 \times 10^{-2}$ Па) и температуре на 60–300 °С выше температуры восстановления. Скорость нагрева реакционной массы для перехода от восстановления к сепарации составляла

3–5 °С/мин. Перед выгрузкой продукт охлаждали в вакууме до 550–600 °С, затем пассивировали — сначала в аргоне при снижении температуры до 200–250 °С и далее в воздушной атмосфере.

Указанные режимы восстановления обеспечивают формирование микроструктурной структуры частиц получаемого иттрия, которая сохраняется на стадии вакуумной сепарации реакционной массы при благоприятном сочетании размера частиц, удельной поверхности, а также открытой и закрытой пористости. В результате использования литийтермической технологии достигается не только необходимая хрупкость иттриевой губки, но и высокое качество получаемого из нее механическим измельчением порошка по содержанию примесей (табл. 5).

Таблица 5. Содержание примесей в иттриевом порошке

Элемент	Содержание, ppm	Элемент	Содержание, ppm	Элемент	Содержание, ppm
Y	основа	Mg	< 0,05	Cr	2
H	250	Al	4	Mn	2
Li	6	Si	6	Fe	30
B	0,08	P	< 0,1	Co	1
C	-	S	0,4	Ni	9
N	500	Cl	600	Cu	0,8
O	7500	K	100	Nb	< 0,5
F	2	Ca	0,5	Mo	< 0,6
Na	0,1	V	0,3	W	< 0,6

2.2.2. Литийтермическое восстановление хлоридов диспрозия, гольмия и эрбия

Технология восстановления безводных хлоридов (III) некоторых тяжелых редкоземельных металлов была предложена в работе [13]. Хлориды предварительно очищали с помощью одной или нескольких дистилляционных операций. Реакцию осуществляли при температуре 900 °С, в качестве восстановителя использовали либо только чистый литий, либо литий с добавкой 5 % кальция. Процесс проводили поэтапно: на первой стадии пары восстановителя, взятого с 20 %-ным избытком, взаимодействовали с жидким редкоземельным хлоридом, на второй происходила отгонка хлоридного шлака и избыточного восстановителя из получаемого продукта. При этом некоторое количество кальция также возгонялось и восстанавливало редкоземельный хлорид. Избыточный кальций и CaCl₂ удаляли вместе с LiCl и избыточным литием.

Восстановление проводили внутри камерной печи. Хлорид РЗМ помещали в реторту длиной 300 мм и диаметром 83 мм, изготовленную из тантала толщиной 0,75 мм. Танталовыми также были нижний и верхний концы реторты, снабженные каналами для термопар, измеряющих внутреннюю температуру, и вмонтированная в крышку реторты вентиляционная трубка, позволяющая заварить реторту в боксе, а затем вакуумировать и поддержи-

вать в динамическом вакууме во время дистилляции хлоридов. В процессе восстановления происходила герметизация этой трубки за счет конденсации паров лития.

По данной технологии и благодаря использованию высокочистых реагентов (дважды дистиллированных хлоридов и лития повышенной чистоты) удалось достичь высокого качества диспрозия, гольмия и эрбии (табл. 6).

Таблица 6. Содержание примесей в диспрозии, гольмии и эрбии, полученных литиетермическим восстановлением дважды дистиллированных хлоридов [14]

Примесь	Диспрозий		Гольмий		Эрбий	
	атомная доля, ppm	массовая доля, ppm	атомная доля, ppm	массовая доля, ppm	атомная доля, ppm	массовая доля, ppm
Кислород	1370	135	835	81	1145	109
Азот	81	7	35	3	84	7
Водород	965	6	816	5	1673	10
Углерод	527	39	233	17	153	11
Фтор	< 25	< 3	< 25	< 3	< 25	< 3
Хлор	< 14	< 3	< 14	< 3	< 4	< 3
Литий	< 0,1	< 0,005	< 0,1	< 0,005	< 0,2	< 0,005

2.2.3. Литиетермическое получение скандия

Применение щелочных металлов, в частности лития, для восстановления скандия из его трихлорида позволяет существенно снизить температуру процесса, что уменьшает степень загрязнения продукта материалом тигля [15].

Тонкодисперсный литий использовали в качестве восстановителя в работе [16]. Его смешивали с трихлоридом скандия и нагревали в атмосфере аргона до температуры 200–400 °С. Начавшееся взаимодействие компонентов шло продолжалось в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Выделяющегося при этом тепла было достаточно для разогрева до температуры 1000–1100 °С и поддержания реакции до тех пор, пока не прореагирует вся смесь. Реакционную массу охлаждали, заливали метанолом и кипятили в течение 1 ч. Порошок скандия выделяли из взвеси центрифугированием, а затем промывали чистым метанолом. Промытый порошок подвергали сушке в вакууме 1,3 Па при 100 °С. В результате получали скандий чистотой 98 %. Выход продукта составлял 95,5–96,5 %.

Губчатый скандий получали литиетермическим восстановлением в работе [17] с последующей вакуумной дистилляцией продукта, позволившей добиться высокой степени чистоты. Предварительно прокаленный или пересаженный оксид скандия хлорировали при температуре 560–700 °С с помощью четыреххлористого углерода в смеси с инертным газом, потом сублимировали полученный ScCl_3 при температуре 750–950 °С с последующей конденсацией хлорида на поверхности с температурой 450–250 °С на разных концах с равномерным градиентом температуры по длине поверхности. Затем восстанавливали литием 80–85 % хлорида скандия, сконденсированного на более нагретой поверхности. Процесс проводили в две

стадии: первую осуществляли в вакууме при температуре 400–450 °С, вторую — в атмосфере инертного газа при 700–750 °С с последующей выдержкой в течение 0,2–1,0 ч.; после чего проводили вакуумную сепарацию при нагревании в ступенчатом режиме: до 800–900 °С с выдержкой 0,5–1,5 ч. и до 950–1050 °С с выдержкой 1–3 ч. Полученный в результате губчатый скандий компактировали и подвергали вакуумной дистилляции, которую также осуществляли в две стадии: первую при температуре 1550–1600 °С в течение 15–45 мин. с отгонкой и получением возгонов, содержащих в основном легколетучие примеси и до 10 % скандия от его исходного количества, вторую при 1500–1540 °С с образованием в возгонах высокочистого скандия и кубового остатка, обогащенного труднолетучими примесями. В результате получали скандий высокой степени чистоты (99,999 %) при высоком выходе и предотвращении потерь скандия с побочными продуктами переработки

Помимо металлического лития для металлотермического получения скандия может быть использован гидрид этого щелочного металла [18]. Исходный хлорид скандия смешивают с LiH, нагревают шихту в вакууме при температуре 200–300 °С, последующий нагрев ведут в атмосфере аргона при 500–680 °С. При этом восстанавливается не только трихлорид скандия, но и его оксихлорид, примесь которого может присутствовать в ScCl_3 вследствие его гигроскопичности. Реакционную массу промывают водой и слабым раствором кислоты, затем измельчают, сушат и брикетируют порошок образовавшегося ScH_2 , после чего его нагревают в вакууме до 650–900 °С для диссоциации гидрида и получения металлического скандия. В результате использования LiH удается минимизировать содержание кислорода в продукте, а брикетирование и ступенчатый нагрев позволяют снизить потери металла при термическом разложении его гидрида.

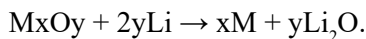
2.2.4. Восстановление литием оксидов актиноидов

Процесс литиетермического восстановления оксидов урана и трансурановых элементов (ТУЭ) до металлов был разработан с целью применения его в технологии регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [19, 20].

В результате работы ядерного реактора в нем образуется более 40 химических элементов, в том числе редкоземельные и трансурановые, а также содержится непрореагировавший уран и продукты распада. В промышленных атомных энергоустановках, использующих оксидное топливо (например, легководных реакторах), накапливается ОЯТ, состоящее из этих веществ в оксидной форме. Для его переработки была предложена пирохимическая технология, ключевым процессом которой стало восстановление этих оксидов литием. Такой способ преобразования ОЯТ может значительно снизить его активность и тепловыделение, существенно увеличить эффективность хранилищ в период накопления топлива перед дальнейшей переработкой [21].

При прямом взаимодействии металлического лития с ОЯТ на поверхности частиц оксидов образуется слой уранатов лития, и восстановление

до металла не происходит. Проведение этого процесса в солевом расплаве способствует восстановлению урана и части продуктов деления до металлов [22]:



Температурные зависимости стандартной свободной энергии образования оксидов актиноидов и лития представлены на рис. 6 [23]. Очевидно, что оксиды америция и плутония не могут быть восстановлены литием при образовании Li_2O в чистом виде, но восстановление становится возможным в солевом расплаве при снижении активности оксида лития (нижняя пунктирная линия на рис. 6 соответствует $a = 0,2$).

Рассматривая механизм восстановления оксидов актиноидов в расплавленной солевой среде, авторы работы [23] предложили модель, включающую следующие процессы:

- 1) растворение металлического лития в солевом расплаве;
- 2) перенос растворенного лития через расплав к топливному контейнеру, в котором содержится восстанавливаемый оксид;
- 3) перенос литийсодержащей соли внутрь контейнера через поры в слое измельченных оксидных частиц;
- 4) транспортировку восстановителя через слой продукта к границе раздела металл — оксид (после начала восстановления, когда небольшой металлический слой образуется в виде продукта на поверхности реагирующих частиц оксида);
- 5) химическую реакцию;
- 6) растворение оксида лития в соли и отведение Li_2O от места реакции.

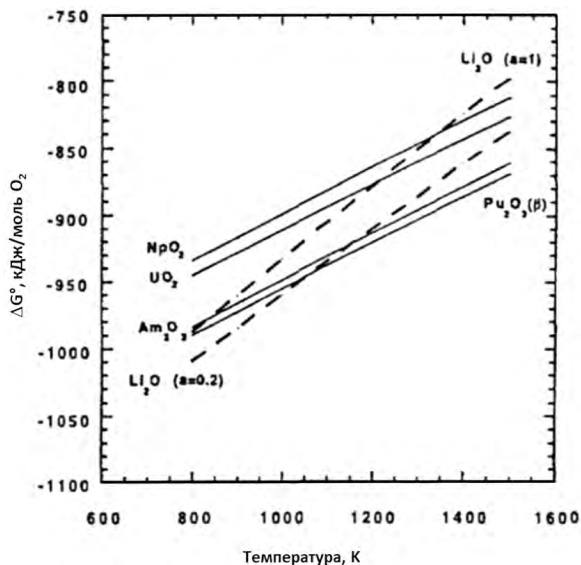


Рис. 6. Стандартная свободная энергия образования оксидов актиноидов (сплошные линии) и лития (две штриховые линии для Li_2O и Li_2O в расплаве $LiCl$ при активности 0,2) в зависимости от температуры [23]

В процессе восстановления может происходить разделение компонентов ОЯТ на группы [22]:

1) актиноиды (U, Np, Pu, Am, Cm) восстанавливаются до металлов. Исключение составляет америций, для полного восстановления которого существуют ограничения по концентрации оксида лития в расплаве. В металлической фазе находятся продукты деления (Zr, Mo, Ru, Tc, Pd, Rh, Cd, Ag);

2) редкоземельные элементы, кроме европия, остаются в виде порошка оксидов и могут быть отделены от урана электрорафинированием или отшлакованы аффинажной плавкой;

3) Cs, Sr, Ba, Te, Rb и Eu образуют хорошо растворимые в расплаве соединения и находятся в солевой фазе.

Пирохимическая технология переработки ОЯТ подробно описана в работе [19]. На стадии восстановления измельченное оксидное топливо контактирует с расплавленным хлоридом лития, а затем взаимодействуют с добавляемым к нему металлическим литием. Литий растворяется в расплаве LiCl и восстанавливает оксиды актиноидов. Получаемые металлы промывают и выдерживают в свежем расплаве LiCl для удаления другого продукта реакции — Li_2O , а затем подвергают электролитической очистке.

В результате экспериментов, проведенных авторами работы [19], частицы диоксида урана диаметром 200 мкм были полностью восстановлены металлическим литием при температуре 650 °С с образованием пористого металла. Диоксид плутония был также целиком восстановлен до металла без образования промежуточного продукта. Поведение AmO_2 , присутствующего в PuO_2 , зависит от содержания оксида лития в расплаве хлорида. Металлический америций образовывался, если массовая доля LiO_2 составляла 1,8 % но восстановление не происходило, когда она была близка к насыщению — 8,8 %. Более подробно восстановление AmO_2 изучено в работе [24]. Диоксид америция восстанавливали литием до металла с выходом 99,9 %, если массовая доля оксида лития в расплаве хлорида не превышала 5,1 %. Когда концентрация Li_2O в LiCl находилась в диапазоне 5,1–6,3 %, восстановление приводило к образованию монооксида америция.

Восстановление литием оксида U_3O_8 детально изучено в работе [25]. Процесс проводили при непрерывном перемешивании в реакторе, помещенном в защитную камеру, оснащенную печью, в атмосфере аргона. Температура процесса составляла 903–1103 К. Продукт отмывали дистиллированной водой, чтобы отделить металлический порошок урана и невосстановленный порошок оксида от литиевой соли, и сушили в вакуумной печи.

Выход металлического урана, который определяли с помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа, незначительно растет с повышением температуры. Оптимальные значения достигаются уже при 780 °С, что намного ниже, чем для кальцие- и магниетермического восстановления урана из оксидов. Выход в сильной степени зависит от соотношения реагентов. Он повышается при увеличении концентрации восстановителя и достигает оптимальных значений при 20 %-ном избытке лития сверх стехиометрического количества. Кроме того, важную роль играет содержание в реакционной массе расплавленного хлорида лития,

который, с одной стороны, повышая ее однородность, облегчает перемешивание, а с другой — снижает частотность контактов между частицами оксида урана и жидким литием. Рекомендуемое соотношение — 0,75 г LiCl на 1 г U_3O_8 [25].

В работах [21, 26] проведены укрупненные исследования процесса литиетермического восстановления оксидов урана в расплаве хлорида лития. Для этого использовали как специально приготовленные смеси оксидов, имитирующие состав ОЯТ, так и реальное отработанное топливо ядерного реактора. Эксперименты проводили в установке с разовыми загрузками до 5 кг урана. Процесс осуществляли в потоке чистого аргона. Порошок оксидов урана помещали в аппарат через загрузочное отверстие в крышке. Расплавленный литий заливали из специального дозатора. Температуру поддерживали на уровне 650 °С. Реакционную массу перемешивали для предотвращения слеживания мелкодисперсного порошка оксидов. Показано, что предварительная выдержка оксидов урана в расплаве LiCl сопровождается их термическим разложением, после чего восстановление происходит заметно быстрее и полнее.

В экспериментах с искусственными смесями оксидов урана определены оптимальные технологические параметры для проведения процесса восстановления, обеспечивающие выход металла не менее 95 % [26]. Количества реагентов: оксиды урана — 3,5 кг; хлорид лития — 12 кг; литий — 0,63 кг. Порядок выполнения операций:

- 1) нагрев тигля до 200 °С;
- 2) загрузка 6 кг LiCl;
- 3) загрузка порошка оксидов урана;
- 4) загрузка еще 6 кг LiCl;
- 5) нагрев тигля до 650 °С;
- 6) перемешивание не менее 20 ч.;
- 7) загрузка лития;
- 8) перемешивание не менее 24 ч.

Скорость разогрева аппарата — до 150 °С /ч; температура лития при загрузке — (300 ± 50) °С.

В экспериментах с килограммовыми количествами реального ОЯТ реактора ВВЭР-1000 показано, что для наиболее полного восстановления оксидов время их предварительной выдержки в расплаве LiCl должно составлять не менее 20 ч. При таком режиме степень восстановления составила от 94,6 % до 98,4 %.

Использование лития в качестве восстановителя имеет ряд существенных преимуществ перед другими металлотермическими технологиями: высокий выход продукта, более низкая температура процесса, невысокие энергетические затраты и меньшее загрязнение получаемого металла материалом тигля. К числу недостатков можно отнести гигроскопичность хлоридов РЗМ, требующих в связи с этим более осторожного обращения по сравнению с фторидами. В целом литиетермическое восстановление занимает прочные позиции в технологии получения редкоземельных металлов и имеет неплохие перспективы для применения при регенерации актиноидов в процессах переработки отработанного ядерного топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулифеев В.К. Литий: к 75-летию Моск. гос. ин-та стали и сплавов (Технол. ун-та) / В. К. Кулифеев, В. В. Миклушевский, И. И. Ватулин. — М.: МИСИС, 2006. — 239 с.
2. Наумов А.В. Литий: сверхвозможности суперметалла [Электронный ресурс] // Редкие земли [сайт журнала]. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20161026/02870.html> (дата обращения 23.04.2019).
3. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р.А. Лидина. 3-е изд., стер. — М.: Дрофа, 2008. — 685 с.
4. Химическая энциклопедия в 5 т. (1988–1998). Т. 2. Даф–Мед. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — 671 с.
5. ГСССД 112-87. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. Давление насыщенных паров при высоких температурах. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 38 с.
6. Химическая энциклопедия в 5 т. (1988–1998). Т. 4. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — 639 с.
7. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive metallurgy of rare earths. 2nd ed. — Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. — 869 p.
8. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. — М.: Металлургия, 1987. — 232 с.
9. Nolting H.J., Simmons C.R., Klingenberg J.J. Preparation and properties of high purity yttrium metal // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1960. — V. 14. — № 3/4. — P. 208–216.
10. Block F.E., Campbell T.T., Mussler R.E., Robidart G.B. Preparation of high purity yttrium by metallic reduction of yttrium trichloride: Bureau of Mines Report of Investigations 5588. Washington, DC: U.S. Department of the Interior, 1960. Цит. по: Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive metallurgy of rare earths. 2nd ed. — Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. — 869 p.
11. Патент 2361699 РФ, МПК В22F 9/18, С22В 59/00. Способ получения микрокристаллического порошка иттрия / Ю.Б. Патрикеев, Н.С. Воробьёва, Т.Г. Соченкова; ОАО «Гиредмет». 2007146927/02; заявл. 20.12.07; опубл. 20.07.09. Бюл. № 20.
12. Патрикеев Ю.Б., Воробьёва Н.С., Соченкова Т.Г. Способ получения микрокристаллического порошка иттрия // Цветные металлы. — 2010. — № 7. — С. 62–64.
13. Croat J.J. The preparation of high purity dysprosium, holmium and erbium by the lithium reduction of their trichloride salts (1969) [Электронный ресурс] // Iowa state university. Digital repository. Retrospective Theses and Dissertations. 18139. URL: <https://lib.dr.iastate.edu/rtd/18139> (дата обращения 16.02.2021).
14. Beaudry B.J., Gschneidner K.A. Preparation and basic properties of rare earth metals // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneidner, L. Eyring. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1978. — V. 1, Ch. 2. — P. 173–232.
15. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семёнов С.А. Скандий. — М.: Металлургия, 1987. — С. 155.
16. Патент 2038397 РФ. Способ получения металлического скандия / Л.Н. Комиссарова, В.И. Цирельников, Э.Г. Лавут, А.И. Полозников, В.С. Шиповсков; Н.В. Человская. № 92011351/02; заявл. 11.12.92; опубл. 27.06.95.
17. Заявка 92011144/02 РФ. Способ получения скандия высокой чистоты / Ю.Б. Патрикеев, В.В. Бадовский, Н.В. Бадовская. Заявл. 95.
18. Патент 2102513 РФ. Способ получения металлического скандия / Дьяков В.Е. № 93014720/02; заявл. 22.03.93; опубл. 20.01.98.
19. Usami T., Kurata M., Inoue T., Sims H.E., Beetham S.A., Jenkins J.A. Pyrochemical reduction of uranium dioxide and plutonium dioxide by lithium metal // Journal of Nuclear Materials. — 2002. — V. 300. — № 1. — P. 15–26.

20. Park B.H., Choi I.K., Hur J.-M. Study on the reduction of rare earth oxides by lithium metal in a molten LiCl salt for a pyrochemical processing of spent fuels // J. Chem. Eng. Jpn. — 2012. — V. 45. — № 11. — P. 888–892.

21. Ишунин В.С. Экспериментальное обоснование процесса восстановления облученного оксидного уранового топлива металлическим литием в расплаве хлористого лития: автореф. дис. канд. техн. наук. — М.: Рос. хим.-технолог. ун-т им. Д.И. Менделеева, 2010. — 20 с.

22. Бычков А.В., Ишунин В.С., Кормилицын М.В. Восстановление ОЯТ реактора ВВЭР-1000 литием в расплаве хлорида лития // Расплавы. — 2009. — № 5. — С. 10–17.

23. Gourishankar K.V., Karell E.J. Application of lithium in molten-salt reduction processes. — Illinois, US: Argonne National Laboratory, 1999. — 6 p. URL: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc625741> (дата обращения 23.09.2019).

24. Usami T., Kato T., Kurata M., Inoue T., Sims H.E., Beetham S.A., Jenkins J.A. Lithium reduction of americium dioxide to generate americium metal // J. Nuclear Materials. — 2002. — V. 304. — № 1. — P. 50–55.

25. Shin Y.J., Kim I.S., Shin H.S., Ro S.G., Park H.S. Thermodynamic analysis and experimental study on the reduction of mixed oxides including uranium oxide by lithium // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 1999. — V. 240. — № 3. — P. 815–821.

26. Bychkov A.V., Ishunin V.S., Kormilitsyn M.V. Reduction of uranium oxides with lithium in a lithium chloride melt // Radiochemistry. — 2009. — V. 51. — № 5. — P. 464–468.

ГЛАВА 3

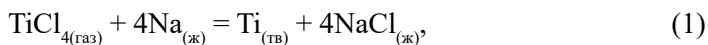
НАТРИЕТЕРМИЯ

В.М. Орлов

Известно, что для осуществления металлотермического восстановления какого-либо соединения образующееся в результате реакции соединение с металлом-восстановителем должно обладать более прочной связью по сравнению с исходным. В этом плане натрий может служить прекрасным восстановителем для хлоридов и фторидов тугоплавких металлов [1]. Основные закономерности, технологические приемы и первоначальные исследования по получению редких тугоплавких металлов восстановлением их хлоридов и фторидов рассмотрены в классических учебниках [1–3].

3.1. ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА

Хотя в настоящее время основное количество металлического титана получают по методу Кроля восстановлением его тетрахлорида магнием, впервые металлический титан был получен с использованием в качестве восстановителя натрия. На начальном этапе развития титановой промышленности помимо предприятий по получению титана по методу Кроля активно развивалось производство титана методом Хантера, согласно которому в качестве восстановителя используется натрий. Восстановление осуществляется по суммарной реакции:



тепловой эффект которой $\Delta H^{\circ}_{1200\text{ К}} = -755 \text{ кДж}$ [3].

В действительности восстановление протекает с последовательным образованием низших хлоридов TiCl_3 , TiCl_2 , которые растворяются в расплаве NaCl и восстанавливаются растворенным в нем же натрием.

Подробный обзор развития мирового производства титана обоими методами, физико-химических основ процесса восстановления и его классического аппаратного оформления сделан в монографии [4]. Авторы отмечают следующие преимущества натриетермического способа восстановления:

1. Более высокая скорость восстановления, что позволяет резко повысить производительность реакторов и сократить капиталовложения при строительстве цехов.

2. Более полное использование натрия (почти 100 %). Коэффициент использования магния не превышает 70 %. Следовательно, более низкие затраты на восстановитель.

3. Для обработки реакционной массы можно использовать выщелачивание в слабом растворе соляной кислоты, что значительно дешевле малопродуктивного и энергоемкого способа вакуумной сепарации, используемого при магниетермическом процессе.

4. При восстановлении натрием титан получается в виде порошка, что позволяет составлять более однородную шихту и получать более качественные слитки.

5. Большие перспективы для разработки и осуществления полунепрерывного, а затем и непрерывного процесса восстановления.

6. Восстановление четыреххлористого титана через низшие хлориды в две стадии позволяет получать титан повышенной чистоты.

Наряду с этим имеются и недостатки по сравнению с магниетермическим способом.

1. Требуется специальные меры, обеспечивающие безопасность при работе с натрием.

2. Накапливающийся в процессе восстановления хлорид натрия не выводится из реактора. Поэтому объем реактора натриетермического восстановления используется менее эффективно.

3. Тепловой эффект реакции восстановления натрием в стандартных условиях на 66 % выше, чем при восстановлении магнием. Поэтому требуется более интенсивный отбор тепла от реактора. При этом регулирование параметров процесса должно быть более точным, чтобы поддерживать температуру в узком интервале между температурой плавления NaCl (801 °C) и кипения натрия (883 °C).

Начало промышленного производства металлического титана натриетермическим способом было положено в Англии. Фирмой «Империал Кемикл Индастриз» (ICI) в 1955 году был запущен завод производительностью 1500 т титана в год. Использование полученного опыта позволило построить в США 2 крупных завода производительностью 6750 т и 4500 т в год. Фирмы Reactive Metals Inc. (США), Nippon Soda (Япония) и Deeside Titanium (Великобритания) успешно использовали процесс Хантера для промышленного производства титановой губки до начала 90-х годов прошлого столетия [5]. В дальнейшем способ магниетермического восстановления оказался экономически более выгодным и применяется сейчас на всех крупных предприятиях по получению металлического титана [6].

На практике процесс натриетермического восстановления осуществляется в одну или две стадии. Промышленные реакторы для одностадийного восстановления представляют собой реторту со сферическим днищем, изготовленную из нержавеющей стали. Диаметр реактора 1–1,5 м, высота 2,5–3 м. Реактор герметично закрывается крышкой, в которой имеются патрубки для ввода аргона, вакуумирования, а также подачи $TiCl_4$ и натрия. Между объемом реторты и крышкой помещен теплозащитный экран, который одновременно препятствует конденсации натрия на крышке [4]. Перед началом процесса реактор герметизируют, нагревают в печи до температуры 400–500 °C, после чего начинают подавать $TiCl_4$ и натрий в стехиометрическом соотношении. Далее температуру поддерживают только за счет тепла реакции. После окончания подачи реагентов вновь включают обогрев реактора и для более полного восстановления и укрупнения частиц тантала делают выдержку при температуре 900–1000 °C. Затем реактор охлаждают, реакционную массу вырезают специальной фрезой, измельчают и выщелачивают 1 %-ным раствором соляной кислоты.

Порошок титана отделяют от раствора на центрифуге, промывают и сушат в вакуумной сушилке.

Восстановление в две стадии позволяет получить титан более высокого качества. На первой стадии в реактор одновременно подают тетрахлорид титана и натрия в соотношении, при котором происходит неполное восстановление с образованием низших хлоридов титана. На второй стадии низшие хлориды, растворенные в расплаве NaCl, восстанавливают подаваемым на поверхность расплава натрием. Восстановление можно вести в полунепрерывном режиме, когда первая и вторая стадия восстановления реализуются в разных реакторах, соединенных между собой обогреваемым трубопроводом.

Развитием двухстадийного метода является предложенный в работе [7] непрерывный способ получения гранулированного титана, отличающийся тем, что первоначально готовят отдельно два расплава на основе NaCl. Один получают восстановлением тетрахлорида титана до низших хлоридов в расплаве NaCl, второй растворением определенного количества натрия в расплаве NaCl. Растворимость натрия зависит от температуры расплава, составляет 1,6 масс. % при 900 °С и увеличивается до 14,4 масс. % при температуре 1062 °С. Оба расплава в необходимой пропорции подают в реактор с непрерывным перемешиванием, где создаются условия для получения гранулированного металла без включений галогенидов. После окончания процесса продукты реакции поступают в устройство, в котором металлические гранулы отделяются от расплава. Охлажденные гранулы промывают водой для удаления остаточных галогенидов. Технологическая блок-схема предлагаемого способа приведена на рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная технологическая схема непрерывного способа получения гранулированного титана [7]

Получение непосредственно порошка титана, минуя дорогостоящие операции традиционной технологии, по мнению авторов, должно значительно снизить его стоимость и, соответственно, повысить объемы потребления.

Фирмой Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) (ЮАР) предложен способ получения порошка титана [8], аналогичный патенту [7]. Основное отличие CSIR-Ti-процесса в том, что низшие хлориды получают за счет взаимодействия тетрахлорида титана с порошком титана. Блок-схема процесса приведена на рис. 2.

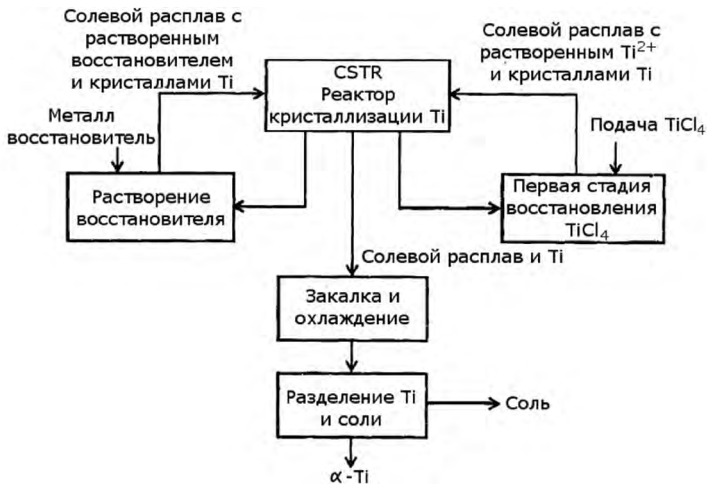


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения порошка титана по CSIR-процессу [8]

Кристаллический порошок титана со средним размером частиц более 1 мкм получают при взаимодействии дихлорида титана с металлом-восстановителем в реакторе непрерывного действия с перемешиванием расплава. При этом образуется свободно текущая суспензия порошка тантала в расплавленной хлоридной соли. Содержание порошка титана в расплаве от 2 до 23 масс. %. По существу, $TiCl_4$ непрерывно восстанавливается в две стадии. Вначале на стадии предварительного восстановления $TiCl_4$ взаимодействует в хлоридном расплаве с металлическим титаном, образуя низшие хлориды титана, растворенные в расплавленной соли. Концентрация катионов титана в этом расплаве должна составлять не более 25 % от мольной концентрации аниона хлорида. Металл-восстановитель также растворяют в хлоридном расплаве. Концентрация восстановителя не более 3,5 % от концентрации аниона хлорида. Потоки этих расплавов поступают в реактор непрерывного действия с перемешиванием, в котором осуществляется вторая стадия восстановления с образованием порошка металлического титана. В качестве металла-восстановителя предлагают использовать натрий, литий, магний или кальций.

Из реактора восстановления непрерывного действия, как видно на блок-схеме, выходят три потока. Первый направляется в реактор, в котором осуществляется растворение металла-восстановителя. Вторым потоком, содер-

жащий часть взвешенных частиц титана, направляют в реактор, в котором осуществляют первую стадию восстановления $TiCl_4$ с образованием низших хлоридов титана. Третий поток, содержащий готовый порошок титана, поступает в охладитель. Застывший расплав извлекают и отправляют на переработку для извлечения порошка титана и утилизации $NaCl$. Эти операции авторами не рассматриваются.

Процесс достаточно прост, но возникает много проблем, связанных с нестандартным технологическим оборудованием и приборами системы управления. Основной задачей CSIR было показать, что возможна непрерывная работа без образования спекшихся комков порошка титана, которые накапливаются в реакторе, а также получить частички порошка достаточно больших размеров, чтобы ограничить содержание кислорода. В дальнейшем авторы предусматривают создание полного замкнутого производства с утилизацией $NaCl$ [9].

Проект по реализации этого изобретения осуществлялся фирмой пошаговым методом (STAGE/GATE method) [10]. Начальные эксперименты проводили на реакторе производительность 400–500 г порошка титана за эксперимент. В целях снижения расхода исходных материалов ограничивались получением 200 г порошка. Загрузка соли хлорида щелочного металла составляла 3–4 кг [11]. Следующим этапом было создание, начиная с конца 2011 г., пилотной установки. Отсутствие в ЮАР опыта работы с расплавами солей и щелочных металлов определило выбранный масштаб: 2 кг порошка титана в час [10, 12]. Установка была запущена в начале 2014 г. и функционировала до конца 2017 г. При ее эксплуатации обрабатывались отдельные узлы оборудования и системы контроля процесса, которые послужат прототипом для использования в промышленном масштабе. Полученные результаты позволили поставить вопрос об ускоренной коммерциализации технологии [13].

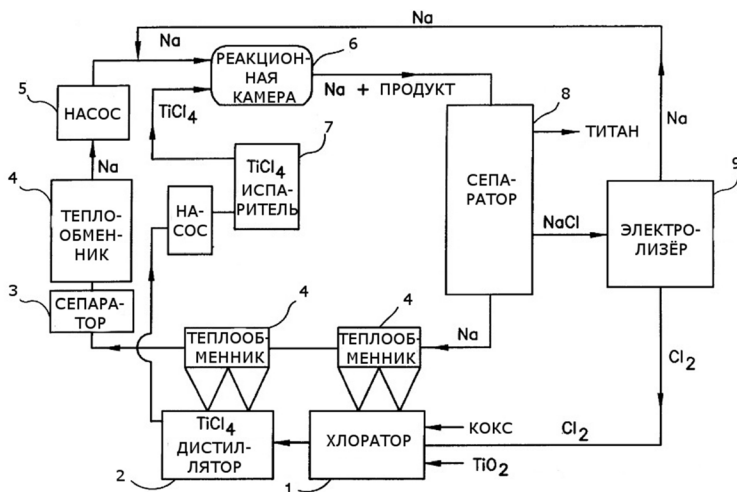


Рис. 3. Принципиальная схема получения порошка титана в соответствии с Армстронг-процессом [14]. 1 — хлоратор; 2 — дистиллятор; 3 — сепаратор дополнительной очистки; 4 — теплообменники; 5 — насос перекачки Na; 6 — реакционная камера; 7 — испаритель тетрахлорида; 8 — основной сепаратор; 9 — электролизер

Значительно более продвинут в плане практической реализации непрерывного способа получения порошка титана натриетермическим восстановлением тетрахлорида так называемый Армстронг-процесс (Armstrong process) [14]. Задачей, решаемой авторами, было создание реактора, предотвращающего спекание в нем частиц металла, и системы рециркуляции побочных продуктов реакции с целью снижения воздействия на окружающую среду. Блок-схема предлагаемого замкнутого процесса представлена на рис. 3.

Тетрахлорид титана из дистилляционной колонны 2 подается в испаритель 7, из которого пары впрыскиваются в поток натрия, поступающий в горелку реакционной камеры 6. Поскольку реакция сопровождается выделением большого количества тепла, продукты реакции титан и хлорид натрия первоначально находятся в расплавленном состоянии. В дальнейшем они охлаждаются в потоке подаваемого с большим избытком натрия и застывают. Этот поток натрия с частичками Ti и NaCl поступает в сепаратор 8, где происходит их отделение. Хлорид натрия направляется в электролизер 9, где служит сырьем для получения металлического натрия. Порошок титана идет на дальнейшую обработку. Поток жидкого натрия из сепаратора 8 через систему теплообменников 4 и второй сепаратор 3 с помощью насоса 5 вновь подается в горелку реактора 6. Туда же подается и натрий, полученный в электролизере. Хлор, образовавшийся в электролизере 9, поступает в хлоратор 1 для получения $TiCl_4$. В теплообменниках 4 отбирают тепло, необходимое для процессов хлорирования и дистилляции, температуру потока натрия доводят до желаемой в следующем теплообменнике.

Размеры частиц регулируют изменением расхода паров тетрахлорида титана, разбавлением их инертными газами, а также характеристиками потока натрия и параметров смешивания. В горелке имеются два концентрических сопла. По внутреннему соплу подается $TiCl_4$, по внешнему — жидкий натрий. Регулируя количество натрия, можно поддерживать температуру ниже температуры спекания титана, около 1000 °С. Рассматриваются два варианта разделения титана и хлорида натрия. Первый предусматривает выделение их из потока натрия на разных стадиях. В этом случае температура потока поддерживается на таком уровне, чтобы хлорид натрия находился в жидком состоянии. Твердый порошок титана отделяют в первом сепараторе, далее поток натрия охлаждают, и твердый хлорид натрия отделяют во втором сепараторе. Во втором варианте титан и хлорид натрия удаляются одновременно. Для этого отношение количества паров тетрахлорида к расходу натрия поддерживают более низким, чтобы температура натрия после горелки была ниже температуры затвердевания NaCl.

Интеграция процессов восстановления и получения тетрахлорида титана, невозможная в процессах Кроля и Хантера из-за их периодического характера, дает, по мнению авторов, значительное экономическое преимущество.

Принципиальное отличие между низкотемпературным и высокотемпературным процессом в температуре потока натрия, подаваемого в горелку. При низкотемпературном процессе натрий подают со скоростью 38,4 кг/мин. при температуре 200 °С, тетрахлорид со скоростью 1,1 кг/мин. при температуре 164 °С и давлении 2 атм. Температура продукта на выходе из горелки 300 °С. При высокотемпературном процессе натрий поступает

в горелку при температуре 750 °С со скоростью 33,4 кг/мин. Температура потока на выходе 850 °С. В обоих случаях температура на уровне или ниже температуры спекания титана, что предотвращает образование губки или комков металла, препятствующих организации непрерывного процесса.

Дальнейшее уточнение отдельных деталей Армстронг-процесса авторами приводится в патентах [15–18]. Восстановление осуществляется в реакционной камере — горелке, представляющей собой трубку, в которую введена трубка меньшего диаметра. По внешней трубке подается натрий. Пары тетрахлорида титана подаются по внутренней трубке через дросселирующее инжекционное сопло, расположенное в потоке металла-восстановителя. На выходе из сопла струя пара достигает сверхзвуковой скорости. В этих условиях изменение давления в рабочей камере не оказывает влияния на расход тетрахлорида. Дроссельное сопло имеет два назначения: 1) оно исключает попадание жидкого натрия в систему подачи галогенида; 2) подает пар с фиксированной скоростью, не зависящей от колебаний температуры и давления в зоне реакции.

Поток жидкого натрия многофункционален: 1) он предотвращает спекание порошка, быстро охлаждая продукты реакции; 2) транспортирует продукты в сепаратор; 3) служит теплоносителем, позволяя регенерировать значительную часть тепла, выделяющегося в ходе реакции; 4) подает один из реагентов в зону реакции.

На первом этапе авторами рассматривалась реализация замкнутого цикла на установке восстановления в периодическом режиме (рис. 4) [15–18].

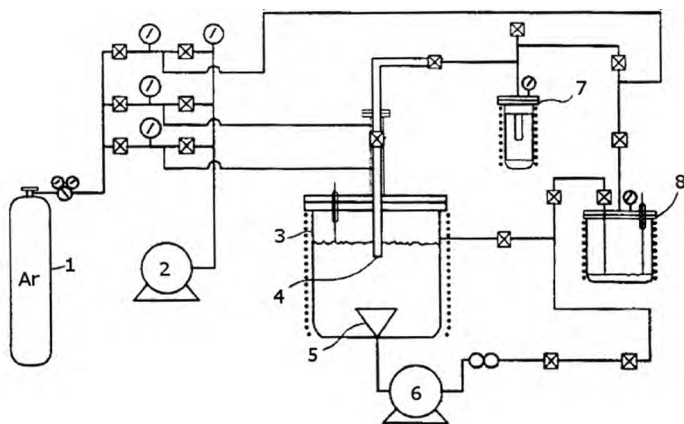


Рис. 4. Схема аппаратов для периодического восстановления $TiCl_4$ в замкнутом цикле [15]. 1 — баллон с аргоном; 2 — вакуумный насос; 3 — обогреваемый реактор с натрием; 4 — сопло подачи паров $TiCl_4$; 5 — сборная воронка; 6 — электромагнитный насос; 7 — испаритель $TiCl_4$; 8 — сборник натрия

Основными узлами установки являются обогреваемый реактор 3 объемом 10 литров со сборной воронкой 5 в нижней части. Система подачи тетрахлорида включает испаритель 7 и обогреваемую линию транспортировки, заканчивающуюся дроссельным соплом 4, погруженным в расплав натрия. После завершения цикла восстановления оставшийся натрий из реактора

3 перекачивается с помощью электромагнитного насоса 6 в сборник 8. Полученный продукт промывали этиловым спиртом для удаления остатков натрия, а затем водой для удаления NaCl. Размер частиц порошка титана составлял от 1 до 10 мкм. Характеристики порошка зависели от температуры в объеме натрия ниже наконечника сопла. Если она поддерживалась на уровне 350 °С, получали порошок с размером агломератов около 0,2 мм, при температуре 450 °С размер агломератов в среднем был около 1,6 мм.

Коммерциализацию процесса осуществляла организованная в 1997 году фирма International Titanium Powder (ИТП) [19]. Было осуществлено более 100 циклов лабораторных экспериментов, в ходе которых получено значительное количество порошка титана с содержанием кислорода 0,2 %. После этого фирма создала модельную установку производительностью 5 кг порошка титана за цикл, а также экспериментальный завод производительностью 120 кг за цикл [20]. Характеристики порошков титана, полученных на опытной установке, тщательно изучали для улучшения процесса и оптимизации дальнейшего их использования. Большим преимуществом технологии является возможность получения непосредственно порошков сплавов при подаче в реактор хлоридов нескольких металлов [21]. При этом обеспечивается высокая однородность сплава. Первоначально предполагалось коммерциализировать получение стандартного сплава Ti–6Al–4V.

Увеличение масштабов производства потребовало разработки оборудования, удовлетворяющего требованиям промышленного производства. В работе [22] предложены способ и устройство для выделения порошка титана и хлорида натрия из суспензии в расплаве натрия, которые позволяют осуществлять процесс непрерывно или последовательно, используя быстро переключающиеся устройства. Упрощенная принципиальная схема соединения основных аппаратов приведена на рис. 5.

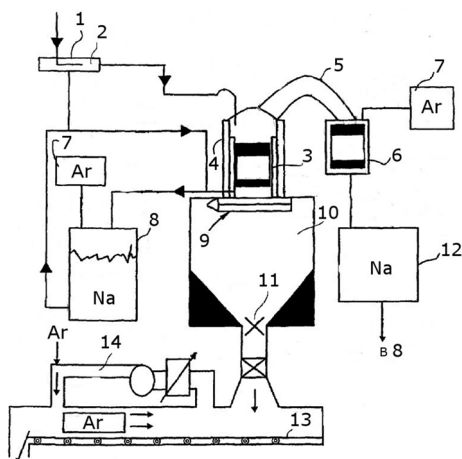


Рис. 5. Упрощенная схема аппаратов для реализации Армстронг-процесса в промышленном масштабе [22]. 1 — реактор; 2 — суспензия; 3 — фильтр; 4 — герметичный сосуд; 5 — коллектор паров Na; 6 — конденсатор паров Na; 7 — баллоны с аргоном; 8 — емкость с Na; 9 — затвор; 10 — сборник реакционной массы; 11 — дробилка; 12 — сборник натрия; 13 — конвейер охлаждения-пассивации; 14 — система циркуляции Ar

На схеме не показано вспомогательное оборудование, коммутационная арматура, система теплообмена. Жидкая суспензия 2 из реактора 1 поступает внутрь фильтра 3, расположенного в герметичном сосуде 4. Под действием силы тяжести и перепада давления натрия вытесняется в кольцевое пространство между фильтром и стенкой сосуда и оттуда поступает в сборник натрия 8. Остатки натрия отгоняют в конденсатор 6, откуда он поступает в сборник 12 и далее в основной резервуар с натрием 8. После отгонки натрия открывается затвор 9, сухой остаток сбрасывается в сборник 10, измельчается дробилкой 11 и поступает на конвейер 13. Охлаждение и пассивация порошка титана осуществляются потоком охлажденной смеси аргона с кислородом 14. После этого смесь пассивированного порошка титана и соли поступают на отмывку от хлорида натрия.

Дальнейшее усовершенствование аппаратурно-технологической схемы с получением сыпучего порошка титана или его сплава Ti-6Al-4V с содержанием кислорода не более 0,09 % описано в работе [23]. Для получения 1800 т порошка в год, что соответствует производительности завода, строительство которого планировалось начать в 2010 г. в Оттаве (штат Иллинойс) [24], предлагается использовать два реактора производительностью 900 т каждый. Масштабирование производства в дальнейшем предполагалось за счет пропорционального увеличения числа реакторов и связанных с ними последующих узлов производства.

Упрощенные аппаратурно-технологические схемы основных переделов процесса приведены на рисунках 6–8 [23]. Узел подготовки хлоридов (рис. 6) включает в себя емкости 4–6 для хранения суточного запаса $TiCl_4$, VCl_4 и $AlCl_3$ и испарители хлоридов 1–3. Температура в испарителях поддерживается такой, чтобы давление паров VCl_4 и $AlCl_3$ было выше, чем $TiCl_4$. Это предотвращает попадание последнего в емкости с хлоридами ванадия и алюминия. Например, при температуре в испарителе $TiCl_4$ 220 °C давление паров составляет около 500 кПа. В этом случае в испарителях VCl_4 и $AlCl_3$ поддерживается температура, обеспечивающая давление их паров на уровне 800 кПа. Потоки паров хлоридов объединяются в требуемой пропорции и направляются в реакторы. Тетрахлорид ванадия склонен к разложению с образованием трихлорида, имеющего более высокую температуру плавления и кипения. Скорость разложения увеличивается с повышением температуры.

Поэтому была предложена альтернативная схема введения тетрахлорида ванадия при получении сплавов [25]. Согласно способу, жидкий VCl_4 в нужном количестве под действием избыточного давления аргона впрыскивается из форсунки непосредственно в поток перегретого пара $TiCl_4$. Там он быстро испаряется и вместе с парами других хлоридов элементов сплава поступает в реактор.

Реактор 1 (рис. 7) работает в атмосфере аргона. Выходящий из него поток натрия с продуктами реакции поступает в фильтр 2, в котором основная масса натрия отделяется и поступает в емкость 8, откуда насосами 10 перекачивается через теплообменник 7 в систему подачи потока натрия в реактор. Твердый материал с остатками натрия через шлюзы с вакуумными затворами поступает в винтовой конвейер 9, где в вакууме происходит дистилляция

оставшегося натрия. Пары натрия по коллектору 3 поступают в конденсатор 4, а из него жидкий натрий в сборник 5 и возвращается в процесс.

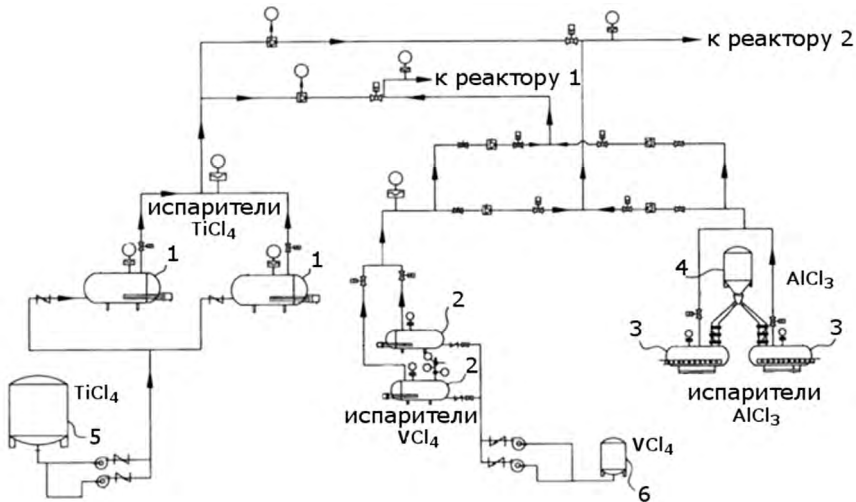


Рис. 6. Узел подготовки хлоридов к восстановлению с получением непосредственно сплава [23]. 1 — испарители $TiCl_4$; 2 — испарители VCl_4 ; 3 — испарители $AlCl_3$; 4 — емкость с $AlCl_3$; 5 — емкость с $TiCl_4$; 6 — емкость с VCl_4

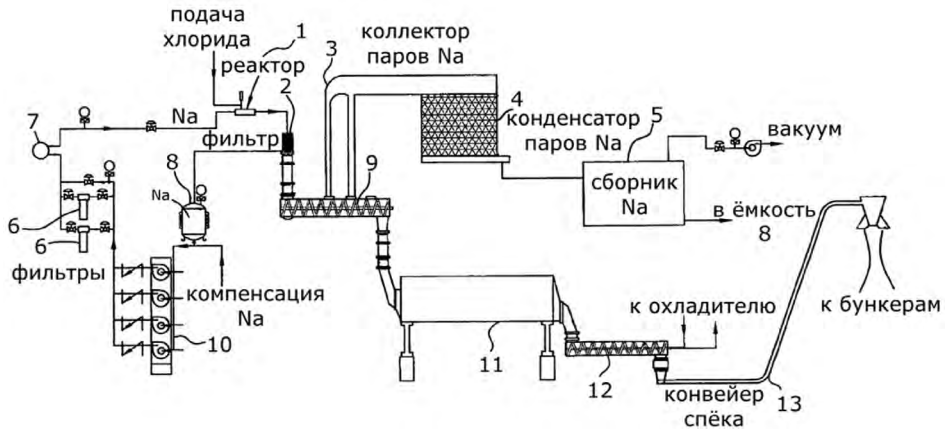


Рис. 7. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема участка восстановления $TiCl_4$ [23]. 1 — реактор; 2 — фильтр для отделения основного количества натрия; 3 — коллектор паров Na; 4 — конденсатор паров Na; 5 — сборник Na; 6 — фильтры очистки Na; 7 — теплообменник; 8 — емкость с Na; 9 — конвейер дистилляции Na; 10 — насосы для перекачки Na; 11 — вращающаяся печь; 12 — охлаждение спека и пассивация порошка Ti; 13 — транспортировка спека в бункера

Таким образом, основная масса натрия, за исключением ушедшего на восстановление с образованием $NaCl$ и захваченного частицами порошка, находится в обороте. Из дистилляционного конвейера смесь порошка титана и $NaCl$ через систему шлюзов подается во вращающуюся печь 11.

В ней с целью укрупнения порошка металла проводится термообработка в инертной атмосфере при температуре 700–750 °С в течение 6 ч. После этого материал поступает в систему охлаждения и пассивации 12. Температура полуспеченной смеси порошка и соли на выходе из охладителя не превышает 80 °С. В качестве теплоносителя в системе охлаждения, как и во всех остальных устройствах, в целях безопасности используется масло. Охлажденный спёк по системе конвейеров 13 подается в бункеры отделения выщелачивания, упрощенная аппаратурно-технологическая схема которого приведена на рис. 8. Поскольку на предприятии задействованы одновременно две технологические цепочки, то в бункерах 1 имеется по 2 приемных устройства.

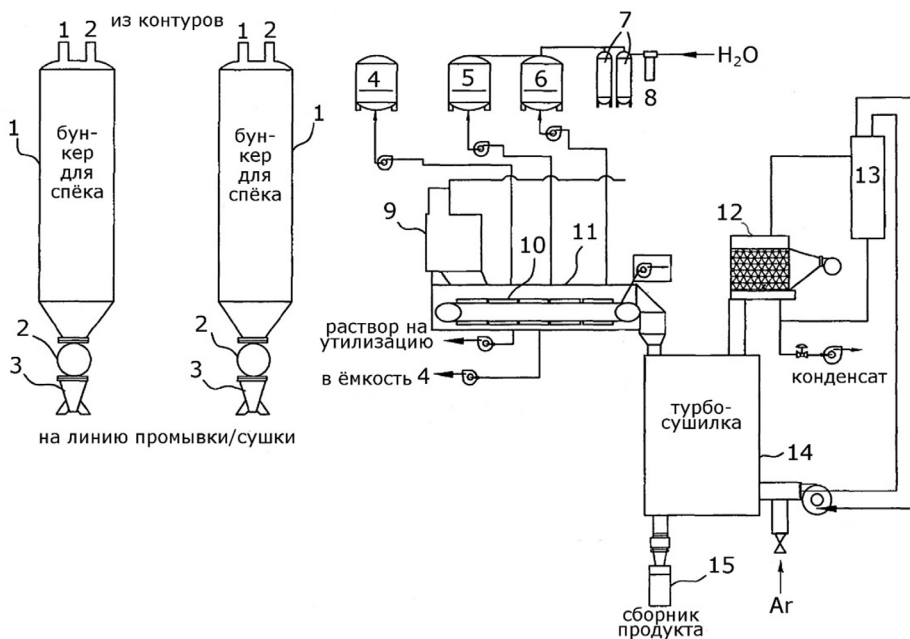


Рис. 8. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема участка выщелачивания продуктов восстановления [23]. 1 — приемные бункеры спёка; 2 — питатели; 3 — загрузочные контейнеры; 4 — резервуар с высокой концентрацией соли; 5 — резервуар с низкой концентрацией соли; 6 — резервуар с чистой водой; 7 — деионизаторы; 8 — фильтр; 9 — реактор для получения суспензии; 10 — ленточный вакуум-фильтр; 11 — корпус фильтра; 12 — конденсатор; 13 — сепаратор влаги; 14 — турбосушилка; 15 — контейнер для порошка

Из бункеров по мере необходимости спёк загружают в реактор 9, заливают воду и проводят выщелачивание хлорида натрия. Образовавшаяся суспензия далее поступает на ленточный вакуум-фильтр 10, расположенный в корпусе 11. Вдоль конвейера расположены распылительные сопла, через которые для промывки порошка титана от соли вначале подается более концентрированный оборотный раствор (емкость 4), затем оборотный раствор меньшей концентрации (емкость 5) и на последнем этапе чистая вода (емкость 6). Отмытый порошок поступает в турбосушилку 14. Сушка

осуществляется в инертной атмосфере. Пары воды уносятся током аргона и конденсируются в конденсаторе 12. Конденсат отделяется от газового потока в сепараторе влаги 13. Аргон, отделенный от влаги, перекачивается в турбосушилку. Пассивированный сыпучий порошок титана, являющийся готовой продукцией, выгружается из турбосушилки в контейнеры 15.

Полученные с использование Армстронг-процесса порошки характеризуются кораллоподобной морфологией [26]. Фирма Cristal Metals Inc., Lockport, IL, USA, дочерней компанией которой с 2008 г. стала ITR [24], уделяет большое внимание вопросам рационального использования полученного порошка, в частности по изготовлению изделий методами порошковой металлургии. Показано, что благодаря особой структуре частиц порошка прочность прессовок из него в 2,5 раза выше, чем прессовок, изготовленных из гидридных порошков при том же давлении. Это позволило методом прокатки без применения связующего изготовить изделия длиной до 5 метров [26]. При толщине полосы 1,5 мм относительная плотность ее составляла 75–80 %. Благодаря большой удельной поверхности порошка, полученного в Армстронг-процессе, для спекания изделий требуются меньшая температура и длительность выдержки, а благодаря высокой скорости усадки конечная плотность изделий превышает 99,5 %.

Более мелкодисперсные и однородные порошки титана и его сплавов могут быть получены натриетермическим восстановлением хлоридов в режиме горения [27–29]. Суть способа состоит в том, что пары хлоридов металлов, в частности тетрахлорида титана, натрия и аргон подаются в цилиндрическую горелку с параллельными потоками, состоящую из четырех концентрических трубок с внутренними диаметрами 4,6, 10,9, 19,1 и 70 мм [28]. Пары хлоридов в токе аргона вводятся через центральную трубку. В следующую трубку подается только инертный газ. В третью подаются пары восстановителя и в четвертую вновь инертный газ. Внутренний поток инертного газа служит диффузионным барьером, предотвращающим протекание самовоспламеняющейся реакции взаимодействия натрия с галогенидом непосредственно на выходе горелки и осаждение частиц конденсированной фазы на стенки горелки. Внешний поток инертного газа изолирует пламя от стенок реактора. Горение происходит в зоне смешивания компонентов. Регулируя потоки, можно осуществлять горение в ламинарном или турбулентном режиме. Принципиальная схема подачи реагентов в горелку представлена на рис. 9 [29]. Натрий из плавителя 4, в котором он находится в жидком состоянии, через регулирующий вентиль со скоростью 0,3 см³/мин. подается в испаритель. Испаритель представляет собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 4,6 мм, заполненную металлическими опилками. В испарителе создается давление, необходимое для поддержания стабильного потока паров натрия. Плавитель, испаритель и коммутационная арматура из нержавеющей стали поддерживаются в соответствующих температурных условиях для предотвращения затвердевания натрия и конденсации его паров. Высокотемпературные линии нагреты до 500 °С.

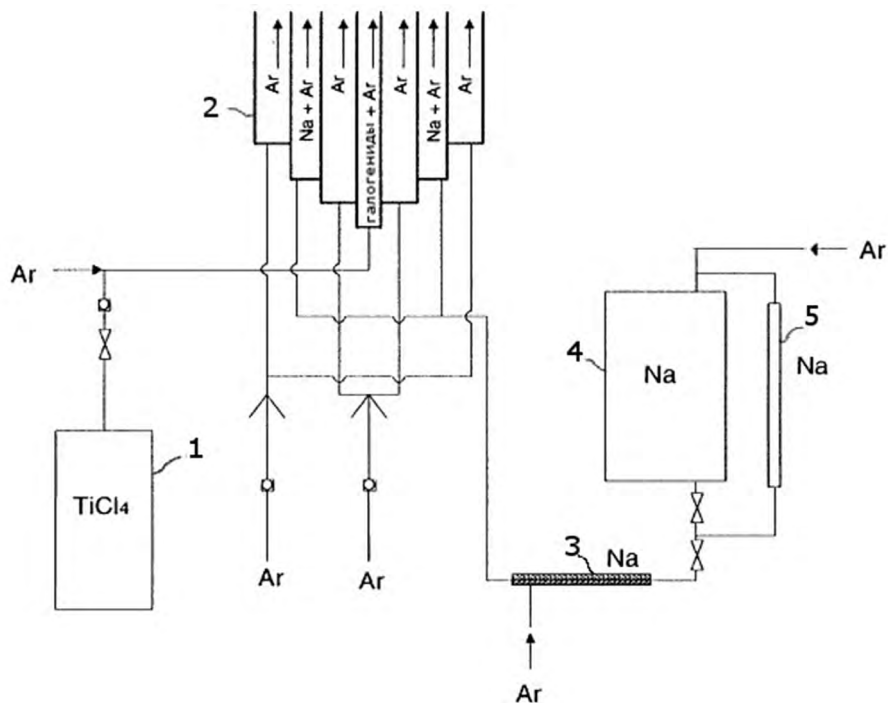


Рис. 9. Схема подачи реагентов для восстановления $TiCl_4$ в режиме горения [29]. 1 — испаритель $TiCl_4$; 2 — горелка; 3 — испаритель Na ; 4 — емкость с Na ; 5 — измеритель скорости подачи Na

Жидкий тетрахлорид титана нагревают до 150–200 °С. Давление паров в этих условиях достаточно для обеспечения необходимой скорости потока. До температуры не менее 150 °С нагрета коммутационная арматура и соединительная линия. Аргон может подаваться с любым потоком в необходимом количестве и при требуемой температуре.

Продукты, образующиеся при горении, поступают в сильфон из нержавеющей стали диаметром 2,5 см, установленный по центру горелки на расстоянии 8 см от ее края. Покрывание образовавшихся в ходе реакции частиц титана хлоридом натрия (капсулирование) происходит непосредственно в пламени. Зародышеобразование $NaCl$ на частичках титана определяется температурой пламени, парциальным давлением паров $NaCl$ и размером частиц. Это позволяет контролировать размер образующихся частиц титана. Зависимость расчетного размера частиц от температуры и упругости паров $NaCl$ приведена на рис. 10 [29]. Продукты реакции улавливаются фильтром из нержавеющей стали с размером пор 10 мкм. Средний размер частиц титана, заключенных в оболочку $NaCl$, около 40 нм.

Хлорид натрия с поверхности порошка титана может быть удален растворением в воде или отгонкой в вакууме при температуре 800 °С [28]. Хотя авторы и указывают на возможность окисления нанопорошка, особенно при использовании вакуумной отгонки [27], данные по характеристикам декапсулированного порошка они не приводят.

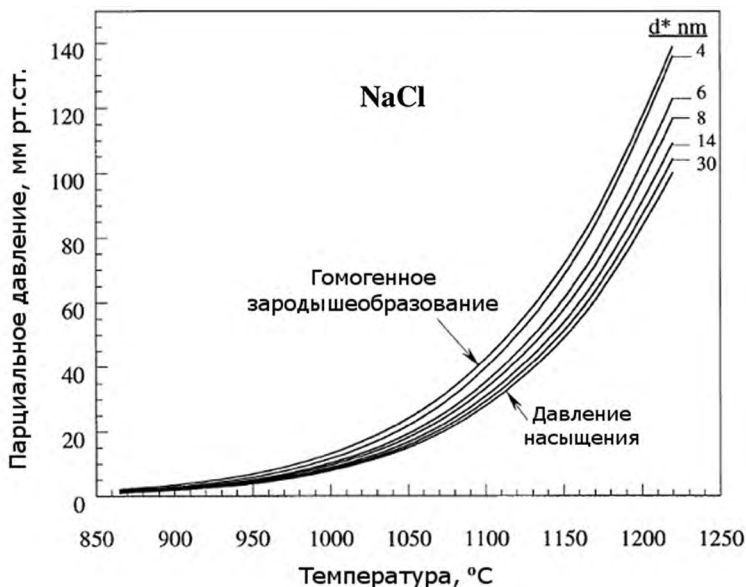
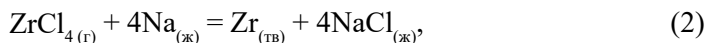


Рис. 10. Расчетный размер частиц титана в зависимости от температуры и парциального давления паров NaCl [29]

3.2. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИРКОНИЯ

Металлический цирконий можно получить, восстанавливая натрием тетрахлорид циркония или гексафтороцирконат калия (натрия) [30]. Восстановление тетрахлорида протекает по суммарной реакции:



$\Delta H_{1100\text{К}}^\circ$ которой составляет -675 кДж [3]. Аналогично восстановлению тетрахлорида титана процесс желательно вести при температуре выше температуры плавления NaCl и ниже температуры кипения натрия.

Основное применение металлический цирконий нашел в производстве оболочек тепловыделяющих элементов атомных реакторов. Промышленное производство реакторного циркония восстановлением тетрахлорида циркония натрием было организовано в шестидесятых годах прошлого столетия на заводе в штате Огайо, США [31]. Реактор восстановления представлял собой тигель, сваренный из толстой листовой стали, с приваренной крышкой. После заполнения аргоном в реактор загружали смесь тетрахлорида с натрием. Реактор нагревали в печи до нескольких сот градусов, чтобы инициировать реакцию, в результате которой температура поднималась до красного каления. После нескольких часов выдержки реактор извлекали из печи и охлаждали. Реактор вскрывали, реакционную массу высверливали и отмывали циркониевую губку от NaCl.

Оригинальный непрерывный процесс получения металлического циркония восстановлением тетрахлорида натрием предложен в работе [32]. Авторы обозначают его как «процесс поршневого реактора» (ram-reactor

process), т. к. реактор оборудован гидравлическим поршнем, который используется для уплотнения и выталкивания из реактора циркониевой губки. Технологическая схема процесса восстановления показана на рис. 11.

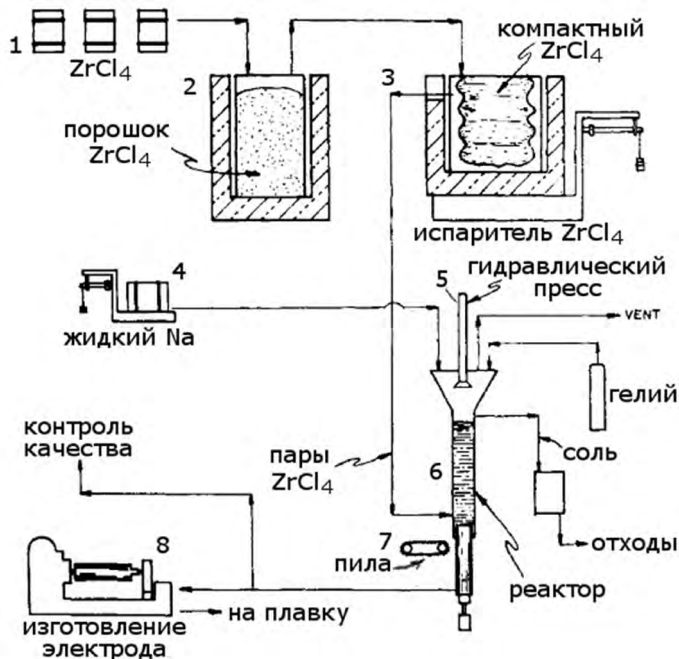
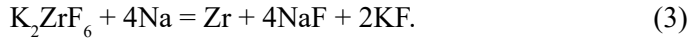


Рис. 11. Аппаратурно-технологическая схема непрерывного процесса получения циркония [32]. 1 — контейнеры с $ZrCl_4$; 2 — сублиматор очистки; 3 — сублиматор-испаритель $ZrCl_4$; 4 — контейнер с натрием; 5 — гидравлический пресс; 6 — реактор; 7 — пила; 8 — сборка электрода

Реактор представляет собой трубу диаметром 6 дюймов, обогреваемую в печи с газовыми горелками. В крышке реактора имеются отверстия для передвижения штока гидравлического пресса, подачи натрия и инертного газа. Дно реактора — уплотненная губка циркония. Между дном и отверстием для слива избытка соли находится расплав $NaCl$. Пары очищенного $ZrCl_4$ вводятся ниже уровня расплава и реагируют с растворенным в расплаве натрием. Поршень периодически опускается, уплотняя образовавшийся металл, и выталкивает его из реактора. Тетрахлорид подается в реактор непрерывно, а натрий периодически в промежутках времени между операцией выдавливания. Полученный цилиндрический блок периодически отрезают и используют в качестве расходного электрода для дуговой плавки. Помимо чистого циркония таким способом, по мнению авторов, можно получать и сплавы на его основе. Содержание кислорода в губке циркония, полученной восстановлением тетрахлорида натрия, выше, чем у произведенной по методу Кроля (восстановление магнием). Поэтому способ натриетермического восстановления для производства компактного циркония не получил развития.

Другой значимой областью применения циркония является использование его порошка в качестве геттера в электровакуумных приборах, а также компонента пиротехнических устройств гражданского и военного назначения. Для этих целей порошок циркония получают восстановлением гексафтороцирконата калия (ФЦК) натрием. Гексафтороцирконат калия устойчив на воздухе, образующиеся в результате реакции соли растворимы в воде. Взаимодействие протекает по реакции:



Ее тепловой эффект составляет 1105 кДж на килограмм шихты [3]. Этого тепла недостаточно для самопроизвольного течения реакции. Для ее инициирования и обеспечения полноты протекания необходим внешний нагрев шихты. Этим способом порошок циркония, применяемый в качестве геттера, получали, используя в качестве реактора стальной тигель [33]. В него послойно загружали ФЦК и натрий, сверху для уменьшения окисления полученного порошка насыпали слой КСl. Температура восстановления 800–850 °С. После охлаждения тигля реакционную массу извлекали, промывали раствором хлористого аммония для удаления остатков натрия и после дополнительного измельчения выщелачивали соли в воде. Порошок обрабатывали слабой соляной кислотой при температуре 70–80 °С для очистки от металлических примесей, а затем горячей водой для удаления остатков солей. Содержание циркония в полученном порошке от 95,92 до 97,8 %, размер частиц менее 2,4 мкм. Принципиальная схема предложенного процесса приведена на рис. 12.

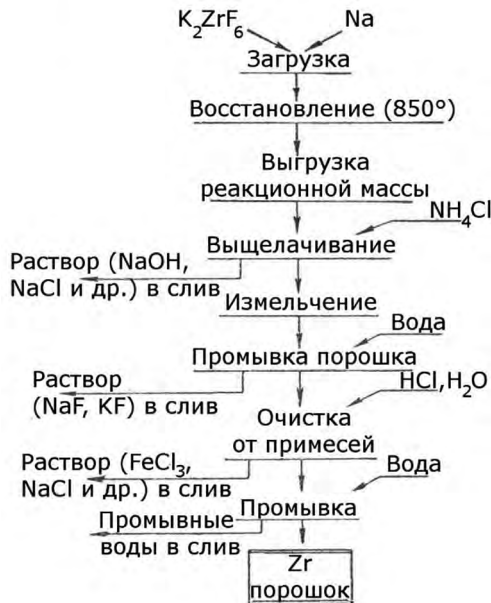


Рис. 12. Технологическая схема получения порошка циркония восстановлением K_2ZrF_6 натрием [33]

Позднее по аналогичной схеме было организовано промышленное производство порошка циркония натриетермического по ТУ 48-4-376-76 для использования в пиротехнических устройствах. Недостатками этого процесса является то, что в ходе восстановления происходит выделение большого количества щелочных аэрозолей в результате горения натрия на воздухе и образование водорода при гашении избыточного натрия, что делает его взрывоопасным.

В начале этого столетия возникла потребность в разработке способа получения порошка циркония, соответствующего ТУ 48-4-376-76, лишённого вышеуказанных недостатков. С этой целью в работе [34] исследовали влияние избытка натрия, количества флюса и расположения компонентов в шихте на гранулометрический состав порошка циркония. Было определено, что при послышной загрузке ФЦК и натрия реакция начинается в интервале температуры 420–550 °С. Полнота восстановления существенно зависит от избытка натрия в шихте по отношению к стехиометрически необходимому. При избытке натрия 10, 15 и 20 % выход порошка составил 80, 92 и 99 % соответственно. На основе результатов этих исследований был разработан безопасный способ получения порошка циркония, по своим характеристикам соответствующего требованиям ТУ 48-4-376-76 [35–37]. В общих чертах процесс выглядит так: шихту, представляющую собой смесь ФЦК с NaCl в соотношении по массе 1 : 0,15–0,6, загружают послышно с кусочками натрия в стальной стакан, который устанавливают в реторту-реактор из нержавеющей стали. Избыток натрия по отношению к стехиометрически необходимому 10–20 %. Реторта закрывается крышкой с вакуумным уплотнением. В крышке имеются патрубки для ввода термомпары и подсоединения вакуумной системы. На стадии восстановления последний открыт и соединяет объем реторты с атмосферой. Реторту помещали в печь и разогревали до температуры, при которой начинается реакция (450–550 °С). За счет выделяющегося тепла реакционная масса самопроизвольно разогревалась до 700–800 °С. После завершения процесса восстановления реторту охлаждали до температуры 600–450 °С, патрубков на крышке подсоединяли к вакуумной системе и осуществляли отгонку избыточного натрия в вакууме при остаточном давлении 1,3–13,3 Па. Удаление основной массы натрия позволило устранить воспламенение порошка циркония при извлечении продуктов из реакционного стакана. Реакционную массу размалывали в водной среде в стержневой мельнице до крупности менее 0,5 мм. Жидкую фазу декантировали, а твердую загружали в реактор и отмывали от остатков солей. Для снижения содержания в порошке растворимого фтора отмывку на последней стадии осуществляли горячей (80–90 °С) водой. Для корректировки гранулометрического состава порошки, полученные в отдельных циклах, шихтовали в необходимом соотношении перемешиванием в воде с последующей фильтрацией. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рисунке 13. Взрывобезопасность технологии пирефорного порошка циркония, соответствующего требованиям ТУ 48-4-376-76, и отсутствие вредных выбросов позволили организовать опытно-промышленное производство [37, 38].

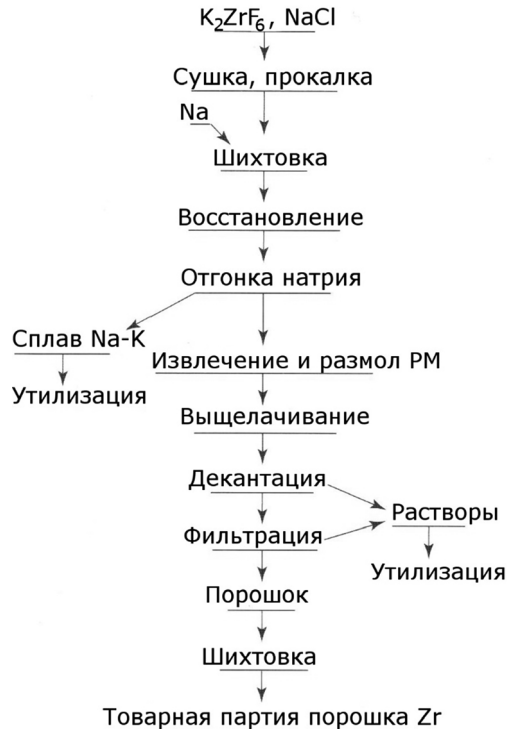
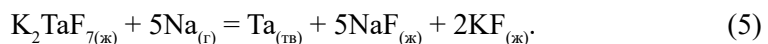
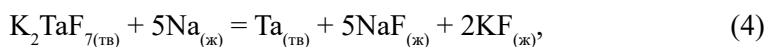


Рис. 13. Технологическая схема получения порошка циркония восстановлением K_2ZrF_6 с отгонкой избыточного натрия [37]

3.3. ПОЛУЧЕНИЕ ТАНТАЛА

Впервые металлический тантал был получен Й.Я. Берцелиусом натриетермическим восстановлением гептафторотанталата калия K_2TaF_7 (ФТК) в 1825 году [39]. Благодаря простоте аппаратного оформления технологии натриетермическое восстановление K_2TaF_7 — один из первых освоенных в промышленности и наиболее распространенный в настоящее время способ получения металлического тантала. На его долю приходится свыше 90 % мирового производства этого металла [40]. Предлагаемые различные варианты реализации процесса натриетермического восстановления гептафторотанталата (гептафторониобата) калия можно объединить в две группы:

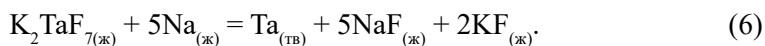
1. «Гетерофазное восстановление»:



Удельные тепловые эффекты реакций (4) и (5) равны примерно 1210 и 2295 кДж на килограмм шихты соответственно [41]. Этого количества

тепла достаточно для самопроизвольного протекания процесса в смеси реагентов с разогревом шихты до 900–1000 °С.

2. «Жидкофазное восстановление»:



Удельный тепловой эффект реакции составляет 1250 кДж на килограмм шихты [41].

Вне зависимости от применяемого способа восстановления технологическая схема получения натриетермических порошков тантала (ниобия, если в качестве прекурсора использовать K_2NbF_7) включает одни и те же основные операции (рис. 14).

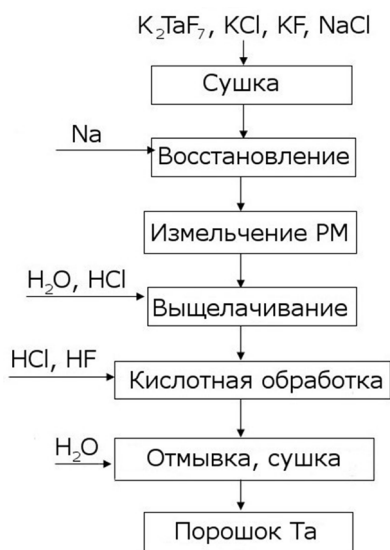


Рис. 14. Принципиальная технологическая схема получения порошков Ta восстановлением K_2TaF_7 натрием

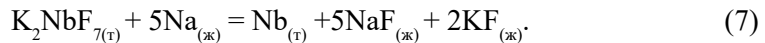
Общепринята обработка продуктов восстановления по следующей схеме: 1 этап — гашение избыточного натрия и выщелачивание солей из реакционной массы (РМ). При этом соляной кислотой нейтрализуют щелочь, образующуюся в результате растворения в воде остатков натрия; 2 этап — кислотная обработка полученного порошка с целью удаления остатков солей, очистки от растворимых примесей, например железа, и поверхностных оксидных пленок Ta_2O_5 . Обычно используют разбавленные растворы соляной (10–15 %) и плавиковой (0,5–1,0 %) кислот. Затем заключительная промывка порошка дистиллированной водой и его сушка.

3.3.1. Гетерофазное восстановление

Наиболее простой в аппаратном оформлении способ натриетермического восстановления ФТК, когда восстановление ведут на воздухе

в стальном коническом тигле с негерметичной крышкой [41, 42]. ФТК предварительно сушат при температуре 125 °С. Натрий нарезают на кусочки, промывают бензином и также сушат на воздухе до полного испарения бензина. На дно тигля насыпают слой хлорида натрия. Затем послойно загружают ФТК и натрий с избытком последнего не менее 15 %. Сверху загрузку засыпают слоем хорошо прокаленного хлорида натрия. Тигель закрывают крышкой и нагревают газовой горелкой около дна для инициирования реакции. В процессе реакции шихта разогревается до температуры выше 800 °С. Значительная часть натрия при этой температуре находится в парообразном состоянии, что обеспечивает хороший контакт с твердыми частицами ФТК. В конце процесса, когда образуется расплав ФТК с NaCl, NaF и KF, восстановление обеспечивается натрием, растворенным в расплаве. Расплав защищает частицы металла от окисления. После охлаждения реакцию массу выгружают из тигля, дробят и небольшими порциями загружают в воду для «гашения» остатка натрия. Для более полного удаления солей многократно отмытый водой порошок измельчают в шаровых мельницах, вновь промывают водой и обрабатывают разбавленной соляной кислотой, а затем промывают горячей дистиллированной водой. Отмытый порошок сушат при температуре 100–120 °С. Содержание кислорода в полученном таким способом порошке составляет от 2 до 5 %, размер частиц не превышает 12 мкм. Содержание остальных примесей на уровне, мас. %: С — 0,2; Na+ К — 0,15; Н — 0,15; Si — 0,03; CaO — 0,01.

Аналогичным образом получали порошок ниобия восстановлением натрием K_2NbF_7 (ФНК):



Восстановление проводили в открытых тиглях под слоем поваренной соли при температуре 1000 °С. После отмытки и сушки был получен порошок, содержащий, мас. %: Nb + Ta — 98,9–99,2; O₂ — 0,5; Fe — 0,04–0,07; Si — 0,03–0,06; С — 0,09–0,15. Прямое извлечение ниобия около 90 %.

Высокое содержание примесей в полученных этим способом порошках тантала и ниобия делает их непригодными для непосредственного применения. Они служат основой для получения компактного металла методами спекания и плавки [3, 39, 42]. Поскольку процессы получения компактного металла ведутся в вакууме при высокой температуре, одновременно происходит очистка металла от газовых примесей (С, О, N, H) и элементов с большей упругостью паров (Na, K, Fe, Ni, Si и др).

Развитие и совершенствование метода натриетермического восстановления, начиная с 60-х годов XX века, обусловлено необходимостью получения порошков тантала с развитой поверхностью, пригодных для изготовления анодов танталовых конденсаторов с большим удельным зарядом. Разработки велись как в направлении снижения содержания примесей, что в первую очередь определяется качеством используемого ФТК, так и в получении порошков с определенной морфологией частиц и большой удельной поверхностью.

Уменьшить содержание кислорода в порошках можно, если восстановление послойно загруженных ФТК и реагентов проводить в инертной атмосфере, как это делали в атомном исследовательском центре (Мумбай, Индия) [43]. ФТК и нарезанный кубиками натрий в боксе с инертной атмосферой послойно загружали в реактор типа бомбы из нержавеющей стали, футерованный сплавом инконель. Реактор герметизировали, нагревали в печи до температуры 925 °С и выдерживали 2 ч. для завершения реакции. Продукты реакции обрабатывали метанолом для удаления избытка натрия, а затем проводили несколько повторных операций выщелачивания водой для отмывки порошка от солей. Извлечение тантала составляло около 85 %.

Для получения более качественного порошка и регулирования крупности частиц в работе [44] рассмотрено несколько вариантов осуществления процесса восстановления. По одному из них твердый ФТК загружали в стальной герметичный реактор, оборудованный мешалкой. В крышке реактора имелись патрубки для подачи инертного газа и загрузки твердых и жидких реагентов. Реактор нагревали до 350 °С в токе инертного газа для сушки солей. Затем его охладили и при температуре 100 °С залили жидкий натрий и реагенты смешали, чтобы покрыть поверхность частиц ФТК слесом натрия. В ходе последующего нагрева реактора реакция началась при 130 °С. За счет тепла реакции температура поднялась до 600 °С. На этой температуре реактор выдержали 8 ч. при периодическом перемешивании. После охлаждения реактора продукты реакции извлекли и растворимые соли отмывали водой. В этих условиях был получен порошок с содержанием частиц крупностью более 400 меш (37 мкм) 48 %. По другому варианту K_2TaF_7 и соль-разбавитель NaCl загрузили в реактор, который нагрели до температуры 800 °С и при перемешивании подавали жидкий натрий. Последующая выдержка при этой температуре длилась 8 ч. При восстановлении расплава чистого ФТК 58 % частиц порошка тантала было крупнее 30 меш (595 мкм), и только 2,1 % менее 325 меш (44 мкм). При введении в шихту NaCl в соотношении по массе $NaCl : K_2TaF_7 = 2$ был получен значительно более мелкий порошок. Количество частиц крупнее 30 меш всего 7,5 %, а менее 325 меш 27 %.

Дальнейшее развитие натриетермическое восстановление однородной смеси ФТК, соли-разбавителя и натрия получило в работах [45–49]. Фирма NRC, Inc., Newton, MA предложила использовать в качестве прекурсора для восстановления K_2TaF_7 с крупностью кристаллов не более 4 меш (4,76 мм). В качестве флюса использовали NaCl [45]. Отношение NaCl : K_2TaF_7 по массе меняли в интервале от 0,1 : 1 до 0,5 : 1. Соли загружали в реактор, который герметизировали, вакуумировали и при постоянном перемешивании солей нагревали до температуры 200–300 °С для более полного удаления влаги. После необходимой выдержки реактор охлаждали, заполняли аргоном, заливали натрий в количестве 95–105 % от стехиометрически необходимого. Шихту перемешивали до получения однородной массы. Затем перемешивание прекращали и включали нагрев наружной печи. Реакция начиналась при температуре около 300 °С. За счет выделяющегося тепла температура поднималась до 600–1000 °С в зависимости от количества

NaCl в шихте. С помощью дополнительного нагрева температуру стабилизируют в интервале 700–1100 °С в течение 0,5–2 ч. Затем избыток натрия отгоняют в специальный конденсатор. После выщелачивания солей были получены порошки тантала с насыпной плотностью 1,2–1,8 г/см³. От 60 до 90 % порошка представлено частицами в интервале от –37 до +5 мкм, количество частиц менее 5 мкм 1–2 %, а доля –44 + 5 мкм составила 25–35 %. Содержание кислорода 0,02–0,2 %.

Предлагается два варианта аппаратного оформления: по одному смешивание и восстановление проводят в одном реакторе, по второму в первом реакторе получают однородную смесь, а во втором ведут ее восстановление. Недостатком предложенного способа является то, что в результате преобладания крупных частиц порошок характеризуется малой удельной поверхностью. Удельный заряд изготовленных из него конденсаторов не превышал 7000 мкКл/г. Серия экспериментов, выполненная с использованием промышленного реактора диаметром 0,576 м, дала аналогичные результаты [46].

В 1975 г. фирмой Hermann C. Starck Berlin был разработан PL-процесс, также основанный на принципе предварительного перемешивания ФТК, натрия и KCl [47, 48]. Предложенный способ позволял в определенных пределах регулировать гранулометрический состав порошка тантала. Из гептафторотантала калия, предварительно термообработанного в вакууме или плазме инертного газа, металлического натрия и флюса в соотношении 1 : (0,75–2) : (4,75–5,5) в обогреваемом смесителе шнекового типа при температуре около 100 °С готовили пастообразную смесь. Установка восстановления представляла собой герметичную камеру, заполненную аргоном, в которой расположено устройство типа конвейера для передвижения реакционных емкостей. Камера разделена на 3 отсека. В первом массу, полученную в смесителе, порциями по 3 кг загружают в реакционные емкости (контейнеры) и охлаждают до комнатной температуры. Во втором инициируют реакцию с помощью нагретой пропусканием тока танталовой проволоки. В дальнейшем реакция протекает самопроизвольно без внешнего подогрева. Температура зажигания около 150 °С. Восстановление небольшой массы шихты позволяет получить более равномерное распределение температуры в объеме и, соответственно, более однородный гранулометрический состав порошка. Максимальная температура восстановления в этих условиях не превышала 800–900 °С. В третьем отсеке продукты реакции охлаждаются до комнатной температуры, после чего контейнеры выгружают через герметизирующий шлюз и отмывают порошок от солей. Принципиальная аппаратно-технологическая схема предлагаемого процесса представлена на рис. 15.

Полученные порошки отличаются пластинчатой формой частиц. К их недостаткам можно отнести низкую насыпную плотность — 0,9–1,3 г/см³, недостаточно большую удельную поверхность, которая даже при максимальной низкой температуре восстановления 600 °С не превышала 2 м²/г, и относительно высокое содержание примесей щелочных металлов в результате захвата солей растущими частичками тантала даже после плазменной обработки порошка.

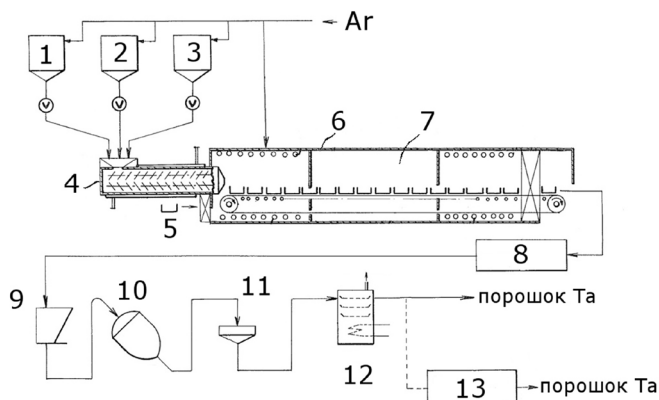


Рис. 15. Аппаратурно-технологическая схема установки для получения порошка гетерофазным восстановлением с предварительным смешиванием реагентов [48]. 1 — бункер с NaCl; 2 — бункер с K_2TaF_7 ; 3 — обогреваемая емкость с Na; 4 — смеситель; 5 — поддон для шихты; 6 — герметичная камера; 7 — конвейер с поддонами; 8 — узел гашения; 9 — дробилка; 10 — реактор выщелачивания; 11 — фильтр; 12 — сушка порошка; 13 — плазменная обработка порошка

Влияние крупности кристаллов гептафторотанталата калия на характеристики порошка тантала при таком варианте гетерофазного восстановления исследовали в ИХТРЭМС КНЦ РАН [49]. Схема лабораторной экспериментальной установки приведена на рис. 16. ФТК, полученный дополнительной перекристаллизацией, с размером частиц более 1 мм, подвергали циклической термообработке нагреванием в вакууме до температуры 250 °С с последующим охлаждением до 100 °С, которая приводила к измельчению первичных кристаллов в результате полиморфного превращения при 203 °С. После такой термообработки K_2TaF_7 был представлен кристаллами крупностью менее 300 мкм (основная фракция 40–140 мкм) с формой частиц, близкой к равноосной. В качестве флюсующих добавок использовали KF, KCl, NaCl, которые предварительно прокаливали при температуре 650 °С. 65 г K_2TaF_7 и необходимое количество флюса, отношение ФТК: флюс меняли от 2 до 0,33, загружали в реакционный стакан 2, который помещали в реактор 1, к крышке 9 которого подвешивали вскрытую ампулу 4 с 20 г натрия.

Реактор вакуумировали, реакционный стакан прогревали для более полного обезгаживания солей наружной печью сопротивления 3. После этого печь перемещали в зону с ампулой, расплавляли и сливали натрий. Реактор заполняли аргоном и при температуре 100 °С с помощью мешалки шнекового типа перемешивали реагенты. Кристаллы гептафторотанталата без присутствия в шихте флюса при этой температуре натрием не смачивались. При использовании в качестве флюса NaCl смачивание происходило, а полученная смесь представляла собой рыхлую сыпучую массу черного цвета. Введение в шихту галогенидов калия позволило получить светлую однородную пасту. Для инициирования реакции реактор устанавливали в индуктор высокочастотной печи. Использование высокочастотного нагрева позволяло вести нагрев стенок реакционного стакана с большой скоростью. Это в значительной степени компенсировало потери тепла, выделяющегося за

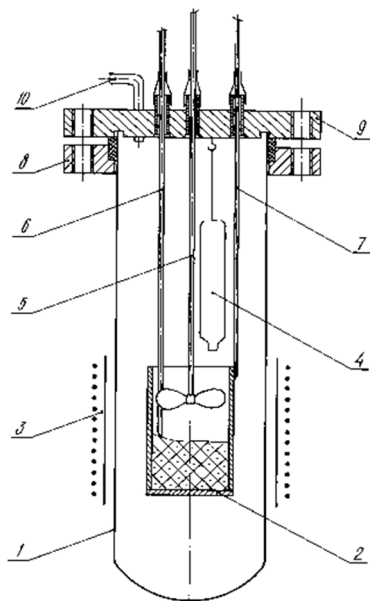


Рис. 16. Лабораторный реактор для исследования процесса гетерофазного восстановления [49]. 1 — кварцевая ампула; 2 — реакционный стакан; 3 — печь сопротивления; 4 — ампула с натрием; 5 — мешалка; 6 — термопара; 7 — держатель стакана; 8 — фланец; 9 — крышка, 10 — патрубок для вакуумирования и заполнения аргоном

счет реакции, в окружающую среду и обеспечивало более равномерное распределение температуры в объеме шихты, что позволяло при небольшом количестве реагентов моделировать условия крупномасштабного эксперимента. Реакция начиналась при температуре 120–200 °С. В зависимости от содержания флюса в шихте максимальная температура в центре реакционного стакана составляла 825–960 °С. После охлаждения продукты реакции выщелачивали водой. Порошок дополнительно отмывали 10 % HCl и 1 % HF. Основная часть порошка тантала была представлена пластинчатыми частицами. Толщина пластинок зависела от размера кристаллов ФТК. Некоторые частицы представляли собой коконы, повторяющие форму кристаллов.

Такая форма частиц дает основание полагать, что тепла, выделяющегося на начальной стадии восстановления, хватает для расплавления частицы ФТК, и в дальнейшем в локальном масштабе взаимодействуют жидкие реагенты. В результате образуется металлическая оболочка, повторяющая форму частицы ФТК. Ее площадь и толщина зависят от размера кристалла соли. При уменьшении среднего размера частиц K_2TaF_7 с 250 до 25 мкм удельная поверхность порошка увеличилась с 0,7 до 1,3 м²/г.

Для реализации процесса с получением опытных партий танталовых конденсаторных порошков в ИХТРЭМС была создана модельная установка, позволяющая проводить несколько циклов восстановления без контакта реакционной камеры с атмосферой. Аппарат восстановления (рис. 17) состоял из трех камер: шлюзовой 1, загрузки реакционной массы 2 и восстановления 3, разделяющихся герметичными затворами. Камеры 2 и 3 вакуумировали

и заполняли аргоном под небольшим избыточным давлением. Поддон размером 320×200 мм и высотой 50 мм из нержавеющей стали с вкладышем из тантала устанавливали в шлюзовую камеру 1, закрывали герметичную дверцу, камеру вакуумировали и заполняли аргоном. Открывали затвор между камерами 1 и 2 и поддон с помощью штока 5 перемещали в камеру 2.

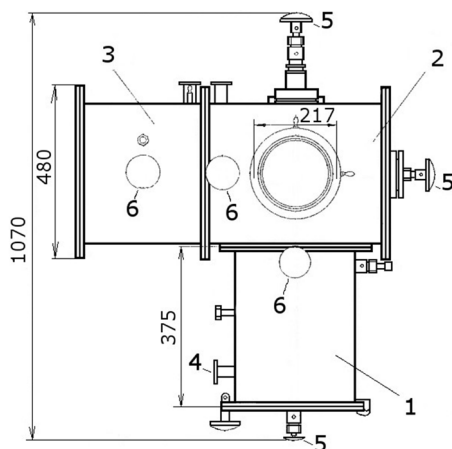


Рис. 17. Схема модельной установки гетерофазного восстановления. 1 — шлюзовая камера; 2 — камера загрузки реакционной массы; 3 — реакционная камера; 4 — патрубки для подсоединения вакуумной системы; 5 — штоки; 6 — смотровые окна

Предварительно термообработанные соли загружали в специально разработанный смеситель шнекового типа, представляющий собой цилиндр из нержавеющей стали с электрообогревом. Розовая загрузка ФТК (крупность менее 250 мкм) составляла 6–6,5 кг, флюса KCl — 0,8 кг. Смеситель устанавливали на шлюз загрузочной камеры, герметизировали, вакуумировали, нагревали до температуры 90–100 °С и из предварительно разогретой до 120 °С металлической ампулы заливали натрий. С помощью ленточного шнека при температуре 95–100 °С шихту перемешивали до однородного состояния. Полученной шихты было достаточно для трех загрузок. Порцию реакционной массы через загрузочное устройство подавали в поддон, который затем перемещали в реакционную камеру. Закрывали затвор между камерами и инициировали реакцию локальным нагревом с помощью танталового стержня, через который пропускали ток 120–150 А. После завершения реакции и охлаждения реакционной массы поддон перемещали в шлюзовую камеру. Опускали затвор между шлюзовой и загрузочной камерами, извлекали поддон. Продукты реакции были представлены двумя зонами: «серой», расположенной в центральной части, и «темной» — по краям. Последняя занимала относительно небольшой объем. Эту часть реакционной массы отделяли и отмывали от солей отдельно. Порошки из этой зоны имели большую величину поверхности и повышенное содержание кислорода.

Всего было проведено 10 циклов восстановления без вскрытия загрузочной и реакционной камер. Удельная поверхность полученных порошков составляла 0,5–0,7 м²/г, насыпная плотность 0,7–0,9 г/см³.

Попытка увеличить удельную поверхность порошков тантала за счет использования в качестве прекурсора ФТК без дополнительной перекристаллизации с меньшим размером частиц не дала положительных результатов. Хотя в качестве восстановителя использовали сплав натрия с калием в соотношении 4 : 1 (температура плавления около 60 °С), реакция прошла самопроизвольно в начале смешивания. Отсутствие возможности получения порошков с большой удельной поверхностью восстановлением однородной шихты сделало бесперспективным дальнейшее использование способа.

Вариантом гетерофазного процесса является восстановление подачей кристаллов гептафторотанталата калия на поверхность расплавленного натрия [50, 51]. В работе [50] натрий в количестве, превышающем стехиометрически необходимое на 5 %, заливали на поверхность расплава солей NaCl–KCl. Затем в реактор на слой жидкого натрия из специального бункера с помощью дозатора подавали смесь NaCl + K₂TaF₇ с мольным отношением 1 : 3. Среднюю скорость подачи гептафторотанталата калия в реактор варьировали в интервале 60–115 г/мин. Температуру расплава в ходе восстановления поддерживали на уровне 700–850 °С. Полученные порошки тантала были представлены частицами менее 40 мкм, если крупность загружаемого ФТК была менее 315 мкм. Уменьшение размера частиц, возможно, является следствием разрушения частиц K₂TaF₇ в результате термического удара в момент попадания на поверхность расплава натрия и начала реакции их восстановления. Хотя основная масса порошка представлена чешуйчатыми частицами, их вид существенно отличается от облика порошков, полученных восстановлением однородной шихты (рис. 18 а). Благодаря меньшей толщине пластинок и их пористой структуре (рис. 18 б) удельная поверхность порошков достигала 4 м²/г.

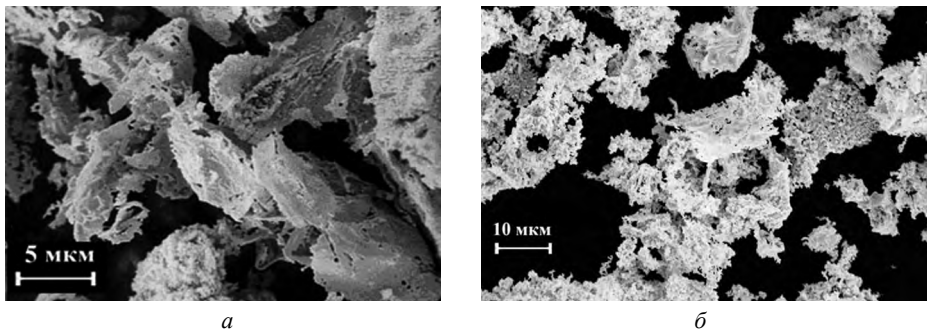


Рис. 18. Морфология танталовых порошков, полученных: а — восстановлением однородной шихты [49], б — подачей твердого K₂TaF₇ на поверхность расплавленного натрия [50]

В патенте [51] вообще не используют расплава солей. Жидкий натрий, в количестве много большем, чем необходимо для восстановления K₂TaF₇, помещают в реактор и разогревают до температуры 400–600 °С. Гептафторотанталат калия с заданной скоростью дозируют в реактор на зеркало жидкого натрия, где он, постепенно погружаясь в расплав, восстанавливается. Жидкий натрий, имея высокие значения теплопроводности и теплоемкости, эффективно рассеивает тепло, выделяющееся в результате

реакции, что в совокупности с низкой температурой процесса обеспечивает получение мелкодисперсного порошка. Перемешивание расплавленного натрия не предусматривается. Восстановленный продукт тонет в натрии. После завершения процесса восстановления основную массу оставшегося в реакторе натрия откачивают, а остатки удаляют отгонкой. Порошок отделяют от продуктов реакции путем растворения их в воде. Полученный таким образом порошок имел среднюю крупность частиц, измеренную методом Фишера, 0,3 мкм.

Аналогичный по качеству порошок был получен и путем порционного попеременного дозирования натрия, а затем K_2TaF_7 в расплавленную солевую ванну галогенидов щелочных металлов [52]. Гептафторотанталат калия вводили в смеси с частью галогенидов щелочных металлов, количество которых составляло от 60 до 125 % от массы K_2TaF_7 . Тепло, выделяющееся в результате реакции, в данном случае расходуется на нагрев и плавление загружаемых одновременно с гептафторотанталатом калия галогенидных солей, и поэтому не требовалось принудительное охлаждение реактора. В результате был получен мелкодисперсный порошок тантала со средним размером частиц 0,2 мкм и удельной поверхностью до 8 м²/г.

Третьим вариантом гетерофазного восстановления является взаимодействие гептафторотанталата калия в твердом состоянии с парами натрия [53]. В этой работе восстановление осуществлялось при свободном падении кристаллов K_2TaF_7 в среде инертного газа и паров натрия. Реактором служила вертикальная цилиндрическая реторта высотой более 800 мм и диаметром более 200 мм. На дне реторты установлен перфорированный сборник продуктов реакции. Жидкий натрий подается в нижнюю часть реторты и испаряется. К верхней необогреваемой части присоединен конденсатор избыточного натрия. В конической крышке реторты имеется патрубок для загрузки K_2TaF_7 . Печь обогрева реторты имеет зону испарения и зону поддержания натрия в парообразном состоянии.

Процесс восстановления осуществляется следующим образом. Реактор заполняют парами натрия, испаряемого в его нижней части, при температуре выше температуры кипения натрия. Затем в верхнюю часть реактора с определенной скоростью подают K_2TaF_7 , который, падая, восстанавливается в противотоке паров натрия. Восстановленный продукт собирают в нижней части реактора. По завершении процесса восстановления натрия, захваченный восстановленным продуктом, удаляют отгонкой. С материалом сборника непосредственный контакт имеет лишь небольшая часть продукта. Перечисленные особенности благоприятны для получения порошка с низким содержанием металлических примесей. Содержание примесей в полученном порошке тантала составило, ppm: Fe — 4, Cr — 1, Ni — 1, Si — 22, Sn — 1. Порошки имели среднюю крупность частиц около 0,8 мкм.

Для получения порошка тантала с волокнистой структурой предложено вести восстановление комплексной фтористой соли парообразным восстановителем в таких условиях, чтобы исходная танталсодержащая соль и соли продуктов реакции находились в твердом состоянии [54]. По мнению авторов, при протекании реакции восстановления в твердой фазе реализуются условия так называемого «стесненного роста», и кристаллы базовых частиц

танталового порошка растут преимущественно в одном направлении. В результате частицы получаемого порошка имеют волокнистую форму. Волокнистый порошок тантала, полученный в работе, представлен частицами диаметром от 0,04 до 0,6 мкм, длиной от 0,3 до 6 мкм с отношением диаметра к длине от 1/3 до 1/50. Средний размер зерна по Фишеру не превышает 0,4 мкм, удельная поверхность порошка $\geq 2,0$ м²/г.

Авторы работ [55, 56] для получения порошка с очень развитой поверхностью и низким содержанием примесей предлагали вести восстановление парами натрия, барботируемыми через расплав, содержащий K_2TaF_7 . Получающийся в результате восстановления металлический порошок тантала вкраплен в виде мелких частиц в солевой плав, содержащий избыточный металлический натрий. Авторы полагают, что такой способ позволяет значительно уменьшить количество натрия в продуктах реакции, т. к. более точно регулируется его расход.

Следует отметить, что методы восстановления парами отличаются небольшой производительностью, их трудно реализовать при больших масштабах производства, и поэтому они не получили широкого распространения.

3.3.2. Жидкофазное восстановление

Наибольший интерес с точки зрения промышленного получения порошков тантала конденсаторного класса представляет восстановление гептафторотанталата калия в расплаве солей жидким натрием. В этом процессе можно точно регулировать и контролировать параметры, меняя скорость подачи восстановителя, температуру процесса и количество солей-разбавителей (флюсов), в качестве которых используют галогениды щелочных металлов, такие как NaCl, KCl, KF и их смеси [43, 57–60].

Реакторами для восстановления обычно служат реторты с выпуклым или плоским днищем и герметично присоединяемой крышкой, в которой имеются патрубки для ввода мешалки, термопары, вакуумирования, подачи инертного газа и жидкого натрия, а также для загрузки солей. Реактор и мешалку изготавливают из чистого никеля или сплавов на основе никеля как материалов, наиболее устойчивых в расплаве фторидных солей. Если реактор из нержавеющей стали, то в нем устанавливают реакционный стакан, изготовленный из этих материалов.

Основные принципы процесса восстановления в расплавленной солевой ванне жидким натрием заложены в работах [61–63]. Наиболее подробное и приближенное к современному описание процесса приведено в [63]. Смесь ФТК и хлорида щелочного металла загружают в реактор, его вакуумируют, заполняют аргоном и нагревают до расплавления солей (660–800 °С). На поверхность расплава при непрерывном перемешивании подают жидкий натрий. На первом этапе в течение «периода зародышеобразования кристаллов тантала», продолжающегося с момента подачи натрия до достижения максимальной температуры процесса (760–1000 °С), скорость подачи натрия около 0,2 кг/ч на килограмм ФТК. Затем ее снижали до 0,1 кг/ч на килограмм ФТК. Для поддержания температуры в заданном интервале применяли воздушное охлаждение реактора. В зависимости от

начальной концентрации ФТК и температуры процесса получали порошки с насыпной плотностью от 2,2 до 4,2 г/см³, что свидетельствует о малой величине удельной поверхности.

Дальнейшее изучение и совершенствование метода натриетермического восстановления направлено на получение порошков тантала с более развитой поверхностью и меньшим содержанием примесей.

Влияние температуры расплава в процессе восстановления и длительности последующей выдержки исследовано в работе [64]. Восстановление вели в расплаве с соотношением по массе солей разбавителей KCl и KF, равным 7 : 3, а между ними и гептафторотанталатом 1 : 1. Жидкий натрий подавали на поверхность расплава. Увеличение температуры процесса с 740 до 860 °С привело к росту размера частиц от субмикронного до 2–3 мкм. При температуре 740 °С выдержка после завершения реакции более 10 мин. приводила к неравномерному росту частиц. При температуре выдержки 800 °С такое явление не наблюдалось.

В работе [65] рассматриваются два способа увеличения удельной поверхности порошков тантала. По первому смесь соли-разбавителя и 1/10 от общей загрузки K₂TaF₇ (соотношение солей по массе 10 : 1) нагревают до 825 °С при перемешивании и начинают подачу натрия со скоростью 0,32 кг/мин. После восстановления 80 % первоначальной загрузки добавляют следующую порцию, поддерживая постоянной скорость подачи натрия. После загрузки всех порций шихты расплав нагревали до 900 °С и выдерживали в течение 4 ч. Даже при такой низкой концентрации K₂TaF₇ удельная поверхность порошка была всего 0,4 м²/г. Порошки с удельной поверхностью до 0,77 м²/г были получены, когда в расплав только соли-разбавителя при температуре 800 °С добавляли натрий и K₂TaF₇ со скоростью 0,45 и 1,5 кг/мин. соответственно.

Возможность получения порошков тантала с удельной поверхностью от 1 до 12 м²/г показана в работах [66–70]. Характеристики порошков регулируют соотношением K₂TaF₇ и солей-разбавителей в шихте, скоростью подачи натрия и температурой процесса. Основы способа подробно изложены в патенте [66]. Соотношение между K₂TaF₇ и разбавителем в исходном расплаве от 0,4 до 1. В расплав дозированно вводят жидкий натрий и ФТК или смесь ФТК с солью-разбавителем при их соотношении от 0,3 до 0,8. Отношение массы K₂TaF₇ в исходной загрузке к массе дозированно вводимого от 0,2 до 1. K₂TaF₇ подают в расплав со скоростью 0,1–0,5, а натрий 0,05–0,1 кг/мин. на 100 см² сечения реактора. Температуру восстановления поддерживают в диапазоне от 500 до 750 °С. Изменение параметров процесса восстановления в указанных пределах позволило авторам получать порошки тантала в широком интервале размера частиц от 30 до 800 нм. Например, при соотношении массы K₂TaF₇ и инертной соли в исходной смеси в интервале 0,6–1,0, а в смеси, дозированно вводимой в реактор при восстановлении 0,6–0,8, скорости подачи K₂TaF₇ 0,1–0,2 кг/мин. на 100 см² сечения реактора и температуре восстановления 650–750 °С получен порошок тантала с поверхностью 3 м²/г.

Авторы патента [71] вели восстановление при температуре 795–830 °С. В исходный расплав солей KCl–KF с мольным отношением 1 : 1 загружали

K_2TaF_7 , не менее чем 20 порциями. После загрузки каждой порции подавали определенное количество натрия. Удельная поверхность порошка тантала существенно зависела от соотношения между количеством натрия в расплаве и массой порции ФТК. Изменение количества натрия, присутствующего в реакционном расплаве, от стехиометрически необходимого для восстановления одной загружаемой порции фторотанталата калия с -209 до $+54$ % привело к росту удельной поверхности порошка тантала с $0,56$ до $1,58$ м²/г. Дальнейшее увеличение удельной поверхности до $2,35$ м²/г достигнуто введением в расплав серы в количестве $0,085$ масс. % в пересчете на сульфат-ион. Дополнительно с целью уменьшения коррозии аппаратуры авторы предлагают на поверхность аппаратуры, обращенную к расплаву, наносить мелкодисперсный порошок тантала из расчета не менее $0,4$ кг на 100 кг солей щелочных металлов, загружаемых в реактор.

Поскольку низкое содержание примесей является обязательным требованием к танталовым порошкам конденсаторного класса, защите аппаратуры от коррозии уделяется большое внимание. Одним из способов уменьшения коррозионного воздействия на аппаратуру выделяющихся при нагревании и плавлении из солей газов является введение в исходную шихту небольшого количества металлического натрия, который загружают на дно тигля под слой солей [72, 73]. Помимо того, что это уменьшает коррозию аппаратуры, образующийся оксид натрия, присутствующий в расплаве, выступает в качестве центров кристаллизации и способствует получению порошка с большей удельной поверхностью. В качестве активного компонента, поглощающего газы, может выступать и мелкодисперсный порошок тантала [74]. Такая добавка способствует уже на начальной стадии восстановления образованию на поверхности никеля, контактирующей с расплавом, пленки интерметаллидов тантала (Ni_3Ta и Ni_2Ta) толщиной $3-5$ мкм, уменьшающей его коррозию [75, 76]. Количество вводимого авторами порошка тантала составляло от $0,3$ до 3 масс. % от массы восстанавливаемой соли. Это позволило снизить содержание никеля в порошке тантала в $3-5$ раз. При этом на $10-40$ % выросла удельная поверхность порошка.

Более толстое защитное танталовое покрытие предложено наносить путем электролиза из расплава, состоящего из смеси галогенидов щелочных металлов и ФТК [77]. Однако решение нельзя считать оптимальным, так как из-за хрупкости промежуточного слоя интерметаллидов при механическом воздействии металл покрытия отслаивается и попадает в порошок, загрязняя его.

Эффективный способ защиты реактора от коррозии описан в патенте [78]. Предлагается до начала восстановления на внутренней стенке и дне реакционного стакана формировать защитный слой галогенидов щелочных металлов, используемых в качестве солей-разбавителей. Далее в объем, ограниченный этим слоем, загружают шихту из однородной смеси соединения вентильного металла K_2MF_7 (где М — тантал или ниобий) и галогенида щелочного металла MeR (где Me — натрий, калий; R — хлор, фтор). Температура плавления смеси должна быть ниже температуры плавления солей, образующих защитный слой. Процесс вели на модельной установке опытного производства ИХТРЭМС КНЦ РАН, схема которой приведена на рис. 19.

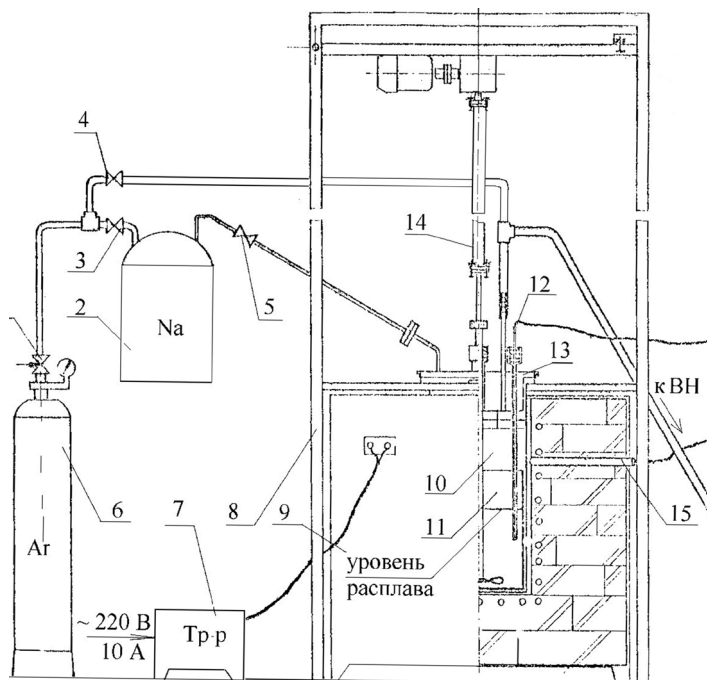


Рис. 19. Схема модельной установки ИХТРЭМС для жидкофазного натриетермического восстановления K_2TaF_7 . 1, 3, 4 — вакуумные краны; 2 — контейнер с натрием; 5 — игольчатый вентиль регулировки скорости подачи натрия; 6 — баллон с аргоном; 7 — трансформатор; 8 — стойка; 9 — печь сопротивления; 10 — реторта; 11 — никелевый стакан; 12, 15 — термометры; 13 — крышка реторты; 14 — мешалка

Реактором служит реторта из нержавеющей стали Х18Н10Т. Диаметр реторты 300 мм, высота с крышкой — 730 мм. Внутри реторты вставляется никелевый стакан. Для уменьшения поверхности холодных зон, на которых мог бы конденсироваться натрий, крышка заглублена внутрь реторты. В крышке имеются технологические патрубки: ввода мешалки, термометры, подачи натрия и дозагрузки солей, подсоединения к вакуумной системе. Скорость вращения мешалки и глубина ее погружения в расплав регулируются. Объем реакционного никелевого стакана рассчитан на получение 8–10 кг порошка тантала за один цикл.

В одном из примеров 6,15 кг KCl (температура плавления $768\text{ }^{\circ}C$) было загружено на дно и в пространство между стенкой никелевого реакционного стакана и обечайкой меньшего диаметра. В пустой внутренний объем загрузили однородную смесь K_2TaF_7 (7 кг) и KCl (6,15 кг). Обечайку удалили. Температура плавления смеси солей такого состава $718\text{ }^{\circ}C$. Реактор герметизировали, вакуумировали до давления 1 Па, заполнили аргоном, установили в печь и нагрели до $730\text{ }^{\circ}C$. После расплавления загруженной в центральную часть шихты в расплав опустили мешалку и на поверхность расплава начали при непрерывном перемешивании подавать жидкий натрий, плавно повышая температуру расплава до $840\text{ }^{\circ}C$. После охлаждения реактора реакционную массу извлекли и обработали по общепринятой схеме. Использование

на первой стадии восстановления защитного гарнисажа позволило снизить содержание никеля в порошке тантала до 0,0006 масс. % и менее.

Помимо уменьшения загрязнения порошка продуктами коррозии реактора использование гарнисажа позволяет существенно увеличить скорость подачи натрия в начальный период, так как значительная часть тепла, выделяемого в результате реакции, расходуется на плавление солей гарнисажного слоя. Повышение скорости подачи металла-восстановителя в начальный период процесса восстановления за счет уменьшения времени периода зародышеобразования обеспечивает получение порошков с более развитой поверхностью [79, 80].

Еще одним способом увеличения удельной поверхности порошков является введение в расплав небольших добавок солей, содержащих бор [81], фосфор и серу [82–86]. Содержание вводимого элемента обычно не превышает 0,2 % по отношению к массе K_2TaF_7 . Зависимость удельной поверхности порошка тантала от содержания серы, вводимой в смесь солей высокой чистоты добавлением K_2SO_4 по данным работы [85], приведена на рис. 20.

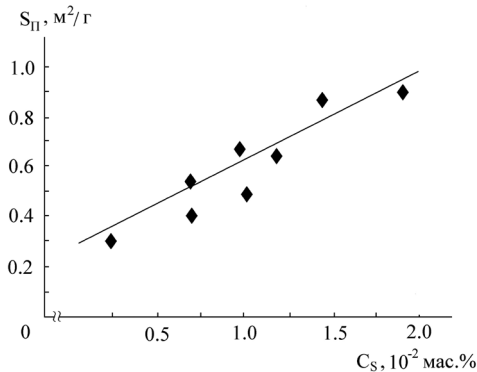
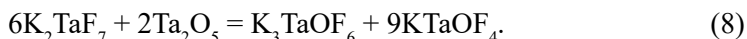


Рис. 20. Зависимость удельной поверхности порошков Ta от содержания серы в исходном расплаве [85]

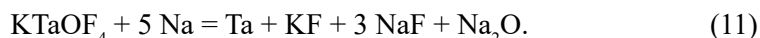
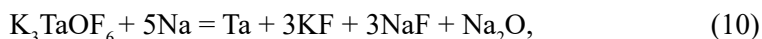
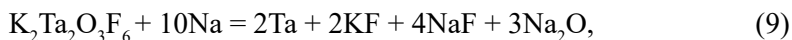
Поверхность порошка практически линейно возрастает с увеличением концентрации серы в расплаве и при ее содержании 0,02 масс. % достигает $0,9 m^2/g$. Увеличение поверхности порошка за счет дальнейшего роста концентрации серы нецелесообразно, т. к. основное ее количество переходит в металл, ухудшая характеристики изготавливаемых из порошка анодов конденсаторов. В связи с этим для увеличения удельной поверхности натриетермических танталовых порошков, получаемых из высокочистых расплавов, большой интерес представляют добавки, ингибирующие рост частиц без ухудшения качества порошка.

В работах [80, 87–93] показано, что на рост частиц в процессе натриетермического восстановления и, следовательно, на величину удельной поверхности порошка тантала существенное влияние оказывает присутствие в расплаве кислородсодержащих ионов. Повышенное содержание кислорода обеспечивали введением в шихту кислородных соединений тантала (КСТ): $K_2Ta_2O_3F_6$, K_3TaOF_6 или Ta_2O_5 . В последнем случае в расплаве про-

исходит химическое взаимодействие между K_2TaF_7 и Ta_2O_5 с образованием оксифторотанталатов калия:



Восстановление оксифторидных соединений протекает по реакциям:



Содержание кислорода в расплаве авторы выражают мольным отношением этого элемента ко всему количеству металлического тантала в шихте ($[O]/[Ta]$). Отношение $[O]/[Ta]$ варьировали в интервале 0,05–1,25, что соответствовало содержанию кислорода 0,05–2,3 масс. %. В работе [80] с целью уменьшения загрязнения порошка продуктами коррозии реактора процесс восстановления вели с использованием на начальной стадии защитного гарнисажа. В качестве гарнисажного слоя служил NaCl, который размещали у дна и стенок реакционного стакана. В его центральную часть загружали шихту, содержащую смесь K_2TaF_7 , NaCl и KCl. Схема установки приведена на рис. 21. Зависимость удельной поверхности порошков от содержания кислорода в расплаве представлена на рисунке 22. Благодаря использованию гарнисажа содержание примесей в порошках составляло (масс. % $\times 10^3$): Fe < 0,8, Ni < 0,5, Cr < 0,5, Zr < 3, Ca < 2, Si < 3, Mg < 0,5, Nb < 3. Содержание кислорода в танталовых порошках в зависимости от величины их удельной поверхности составляло 0,46–1,82 масс. %. Однако, с учетом кислорода, содержащегося в естественном поверхностном оксиде и сорбированном слое, его расчетная концентрация в металле не превышает 0,06 масс. %.

Полученные в таких условиях порошки тантала с удельной поверхностью 3,5–5 м²/г могут обеспечить удельный заряд анодов конденсаторов на уровне 100000 мкКл/г [94].

Другим потенциальным прекурсором для натриетермического способа получения тантала может служить его пентахлорид ($TaCl_5$), который является продуктом переработки танталсодержащего сырья, например лопаритового концентрата, методом хлорирования. Использование для восстановления хлористых соединений позволяет избежать загрязнения окружающей среды фторидными растворами. Однако масштабы использования метода хлорирования незначительны, кроме того, пентахлорид тантала — достаточно неустойчивое соединение, гидролизующееся на воздухе. По этой причине количество работ, посвященных разработке методов восстановления хлоридов тантала натрием, весьма ограничено.

В патенте [95] предлагается в качестве прекурсора использовать не $TaCl_5$, а более устойчивое соединение — двойную комплексную хлористую соль тантала и калия $KTaCl_6$. Смесь $KTaCl_6$ и KCl в соотношении 1 : (0,2–0,5) по массе подают на поверхность расплавленного натрия, взятого с избытком 60–80 % от стехиометрически необходимого количества. Температуру про-

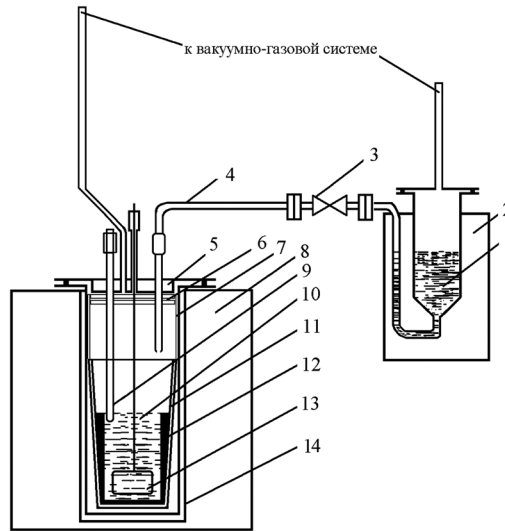


Рис. 21. Схема лабораторной установки для получения натриетермических танталовых порошков [91]. 1 — контейнер с натрием, 2 — электроды контейнера, 3 — регулировочный вентиль, 4 — обогреваемый трубопровод, 5 — крышка реторты, 6 — экраны из тантала, 7 — экран из молибдена, 8 — электроды реактора, 9 — чехол термопары, 10 — расплав, 11 — реакционный стакан, 12 — гарнисажный слой, 13 — мешалка, 14 — реторта-реактор

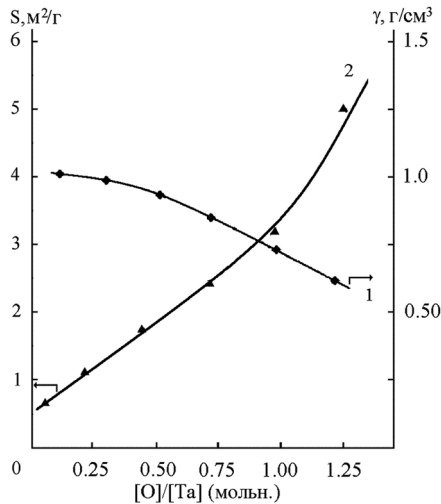


Рис. 22. Зависимость удельной поверхности S и насыпной плотности γ порошков тантала от содержания кислорода в расплаве. Исходный расплав с мольным отношением $\text{NaCl} : (\text{K}_2\text{TaF}_7 + \text{KCT}) = 14$ [91]

цесса поддерживают в интервале 550–650 °С, шихту на поверхность расплава натрия подают в виде порошка или расплава со скоростью 15–20 г/ч на см² площади расплава натрия. В процессе загрузки шихты содержимое реактора непрерывно перемешивают. При этих условиях степень восста-

новления была близка к 100 %. После завершения восстановления при температуре 500–540 °С проводят отгонку избыточного натрия. Охлажденную реакционную массу выбивают и подвергают гидрометаллургической обработке водным раствором соляной кислоты. Порошок промывают водой и сушат. Основная масса порошка представлена фракцией от 3 до 30 мкм, ее содержание 60–67 %. Порошки отличались достаточно низким содержанием кислорода, углерода и железа — 0,16, 0,001 и 0,0006 масс. % соответственно. Однако содержание натрия 0,002 и, особенно, калия 0,0036 масс. % существенно превышало допустимое для порошков тантала конденсаторного класса.

Непосредственно $TaCl_5$ используется в качестве прекурсора для получения порошков тантала восстановлением натрием в SFE (sodium/halide flame encapsulation) процессе, разработанном в Вашингтонском университете [28, 96]. В этом процессе с использованием горелки кольцевого типа, аналогичной представленной на рис. 9, пары натрия взаимодействуют с парами пентахлорида тантала, образуя на выходе из зоны горения аэрозоль частиц металла, покрытых солью. Синтез порошков Ta протекает по реакции [97]:



Капсулирование частиц тантала в хлориде натрия защищает их от окисления. Степень капсулирования и размер частиц зависят от условий горения системы $TaCl_5/Na$ (скорости поступления в зону горения реагентов и инертного газа) [96]. Так, при скорости подачи $TaCl_5$ 1,84, а жидкого Na 1,71 г/мин. были получены частицы NaCl диаметром 1 мм с удельной поверхностью 3,7 м²/г, внутри которых находился агломерированный порошок тантала с размером первичных частиц 20 нм. Авторы считают, что метод позволяет получать порошок тантала в виде агломератов с удельной поверхностью от 1 до 70 м²/г.

Работа [97] посвящена удалению защитного капсулирующего слоя соли с поверхности порошка тантала. Авторы предлагают это делать в два этапа. Вначале основное количество соли удаляется сублимацией при температуре 880 °С в токе инертного газа. Оставшаяся часть NaCl удаляется термообработкой в вакууме при температуре не ниже 1200 °С в течение 120 мин. После обработки в этих условиях содержание Na и Cl в тантале было ниже предела обнаружения соответствующих анализов 5 и 20 ppm соответственно, а размеры частиц увеличились с 30 до 250 нм.

В 2007 г. лицензию на исключительные права использования SFE-процесса приобрела фирма Cabot Corporation, один из крупнейших мировых производителей танталовых конденсаторных порошков [98]. Порошок, полученный в этом процессе, обычно представлен агрегатами от субмикронного до микронного размеров, состоящими из первичных частиц порядка 10–50 нм в диаметре. Удельная поверхность такого порошка 2–20 м²/г. При этом даже без специальной обработки порошки обладают хорошей текучестью. Однако насыпная плотность порошков менее 1 г/см³, что ниже необходимой потребителю. После доведения насыпной плотности до требуемой величины 1,5–2,5 г/см³ фирма намеревалась предложить такие порошки производителям танталовых конденсаторов [98].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меерсон Г.А., Зеликман А.Н. *Металлургия редких металлов*. — М.: Metallurgy издат, 1955. — 608 с.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. *Металлургия редких металлов*. — М.: Metallurgy, 1973. — 607 с.
3. Зеликман А.Н. *Металлургия тугоплавких редких металлов*. — М.: Metallurgy, 1986. — 440 с.
4. Гармата В.А., Гуляницкий Б.С., Крамник В.Ю., Липкес Я.М., Серяков Г.В., Сучков А.Б., Хомяков П.П. *Металлургия титана*. — М.: Metallurgy, 1967. — 643 с.
5. Nagesh C.R.V.S., Ramachandran C.S., Subramanyam R.B. *Methods Of Titanium Sponge Production / Trans. Indian Inst. Met.* — 2008. — V. 61. — № 5. — P. 341–348.
6. Парфенов О.Г., Паишков Г.Л. *Проблемы современной металлургии титана*. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. — 279 с.
7. Пат. 5259862 США, МКИ⁵ C22B 34/10. Continuous production of granular or powder Ti, Zr and Hf or their alloy products / *White J.C., Oden L.L.* — № 956235. Заявл. 05.10.1992. Оpubл. 9.11.1993.
8. Пат. 9567690 США, МКИ C30B 9/04 (2006.01), C30B 9/00 (2006.01). Process for the production of crystalline titanium powder / *Vuuren D.S., Oosthuizen S.J., Swanepoel J.J.*; CSIR, Pretoria (ZA), WO2013/185153. Заявл. 12.12.2013. Оpubл. 14.02.2017.
9. *van Vuuren D.S. Direct titanium powder production by metallothermic processes / Titanium Powder Metallurgy Science, Technology and Applications / Ma Qian, F.H. (Sam) Froes / Elsevier.* 2015. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00032-0. P. 69–93.
10. *van Vuuren D.S., Oosthuizen S.J., Swanepoel J.J. Development of a continuous process to produce Ti via metallothermic reduction of TiCl₄ in molten salt / Key Engineering Materials.* — 2013. — V. 551. — P. 16–24.
11. *van Vuuren D.S., Oosthuizen S.J., Heydenrych M.D. Titanium production via metallothermic reduction of TiCl₄ in molten salt: problems and products / The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* — 2011. — V. 111. — № 3. — P. 141–148.
12. *Oosthuizen S.J., Swanepoel J.J. Challenges Experienced in Scaling-up the CSIR-Ti Process / Advanced Materials Research.* — 2014. — V. 1019. — P. 187–194. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1019.187
13. *Oosthuizen S.J., Swanepoel J.J. Development status of the CSIR-Ti process / IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* — 2018. — V. 430. 012008 DOI: 10.1088/1757-899X/430/1/012008.
14. Пат. 5779761 США, МКИ⁶ C22B 21/04; C22B 30/02; C22B 34/10 Method of making metals and other elements / *Armstrong D.R., Boris S.S., Anderson R.P.* — № 691423. Заявл. 02.08.1996. Оpubл. 14.07.1998.
15. Пат. 5958106 США, МКИ⁶ B22F 1/00 Method of making metals and other elements from the halide vapor of the metal / *Armstrong D.R., Boris S.S., Anderson R.P.* — № 08/782816. Заявл. 13.01.1997. Оpubл. 28.09.1999.
16. Пат. 6409797 США, МКИ⁷ C22B 34/12 Method of making metals and other elements from the halide vapor of the metal / *Armstrong D.R., Boris S.S., Anderson R.P.* — № 09/264577. Заявл. 08.03.1999. Оpubл. 25.07.2002.
17. Пат. 7435282 США, МКИ C22C 14/00 (2006.01) Elemental material and alloy / *Armstrong D.R., Boris S.S., Anderson R.P.* — № 10/125988. Заявл. 20.04.2002. Оpubл. 14.10.2008.
18. Пат. 7445658 США, МКИ C22C 14/00 (2006.01) Titanium and titanium alloys / *Armstrong D.R., Boris S.S., Anderson R.P.* — № 10/125942. Заявл. 19.04.2002. Оpubл. 04.11.2008.

19. ITP will commercialize the Armstrong Process enabling low-cost titanium production and radically improving the titanium value chain / Borys2006.pdf. Электронный ресурс. Дата обращения 17.02.2021.

20. *Gerdemann S.J.* Titanium Process Technologies / *Advanced materials & processes*. 2001. July. P. 41–43.

21. *Crowley G.* How to extract low-cost titanium / *Advanced materials & processes*. — 2003. November. — P. 25–27.

22. Пат. 7501007 США, МКИ В22F 9/00 (2006.01) Separation system of metal powder from slurry and process / *Armstrong D.R., Jacobsen L.* — № 10/535618. Заявл. 03.09.2003. Оpubл. 10.03.2009.

23. Пат. 7753989 США, МКИ В22F 9/00 (2006.01) Direct passivation of metal powder / *Ernst W., Jacobsen L.* — № 11/644504. Заявл. 22.12.2006. Оpubл. 13.07.2010.

24. New titanium powder plant to be on stream by year end / Электронный ресурс <https://www.pim-international.com/new-titanium-powder-plant-to-be-on-stream-by-year-end>. Дата обращения 10.04.2019.

25. Пат. 9127333 США, МКИ С22В 34/12 (2006.01), С22В 34/10 (2006.01), В22F 9/28 (2006.01), С22В5/04 (2006.01) С22В34/22 (2006.01) С22С 1/04 (2006.01) Liquid injection of VCl_4 into superheated $TiCl_4$ for the production of Ti-V alloy powder / *Jacobson L., Benish A.* — № 11/789641. Заявл. 25.04.2007. Оpubл. 08.09.2015.

26. *Araci K., Mangabhai D., Akhtar K.* Production of titanium by the Armstrong Process in Titanium Powder Metallurgy Science, Technology and Applications / *Ma Qian, F.H. (Sam) Froes* / Elsevier, 2015. — P. 149–162. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00032-0. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00009-5>.

27. *DuFaux D.P., Axebaum R.L.* Nanoscale unagglomerated nanoxide particles from sodium flame / *Combustion and flame*. — 1995. — V. 100. — P. 350–358.

28. Пат. 5498446 США, МКИ⁶ В05D 7/00 Method and apparatus for producing high purity and unagglomerated submicron particles / *Axebaum R.L., DuFaux D.P.* — № 248655. Заявл. 25.05.1994. Оpubл. 12.03.1996.

29. *Axelbaum R.L., DuFaux D.P., Frey C.A., Sastry S.M.L.* A Flame Process for Synthesis of Unagglomerated, Low-Oxygen Nanoparticles: Application to Ti and TiB_2 / *Metallurgical and Materials Transactions B*. — 1997. — V. 28B. — № 12. — P. 1199–1211.

30. *Миллер Г.Л.* Цирконий (Пер. с англ. под редакцией С.Г. Глазунова и А.А. Киселева). — М., 1955. — 391 с.

31. *Starrett F.W.* Zirconium by sodium reduction / *Journal of metals*. — 1959. — V. 11. — № 7. — P. 441–443.

32. *Dunham W.W.Jr., Toomey R.D.* RAM reactor provides continuous zirconium production / *J. Minerals, Metals & Materials Soc.* — 1959. — V. 11. — № 7. — P. 438–443.

33. *Вакс А.Ш., Пеняева Е.А., Ведяшкина Л.А.* Получение металлического циркония // Сб. научных тр. Гиредмета. Т. 1 / Гиредмет. М.: Metallurgizdat, 1959. — С. 515–533.

34. *Орлов В.М., Фёдорова Л.А.* Получение порошка циркония натриетермическим восстановлением из фтороцирконата калия / *Химическая технология*. — 2004. — № 7. — С. 26–29.

35. Патент 2304488 РФ МПК В22F 9/18 (2006.01), С22В 34/14 (2006.01) Способ получения порошка циркония / *Орлов В.М., Фёдорова Л.А., Калинин В.Т. и др.* По з-ке 2006105066, приоритет от 17.02.2006. Оpubл. 20.08.2006. бюл. № 23.

36. *Орлов В.М., Фёдорова Л.А., Бережко П.Г. и др.* Натриетермические порошки циркония // Инновационный потенциал Кольской науки / Апатиты. Изд-во КНЦ РАН, 2005. — С. 198–201.

37. *Орлов В.М., Фёдорова Л.А., Калинин В.Т. и др.* Натриетермическая технология производства порошков циркония / *Цветные металлы*. — 2012. — № 8. — С. 72–76.

38. *Валеев С.М.-А., Гусев П.Т., Левченко О.Н. и др.* Технология порошка циркония: проблемы и решения / Труды КНЦ РАН. — 2018. — № 1. — Часть 1. Химия и материаловедение. Вып. 2. III Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 60-летию ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». — С. 242–246.
39. *Киффер Р., Браун Х.* Ванадий, ниобий, тантал: пер. с нем. под ред. Е.М. Савицкого / М.: Металлургия, 1968. — 311 с.
40. *Bose D.K., Gupta C.K.* Extractive Metallurgy of Tantalum // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*. — 2002. — V. 22. — № 4–6. — P. 389–412. DOI: 10.1080/08827500208547422.
41. *Зеликман А.Н., Кориунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М.* Ниобий и тантал / М.: Металлургия, 1990. — 296 с.
42. *Самсонов Г.В., Константинов В.И.* Тантал и ниобий. М.: ГНТИЛЧЦМ, 1959. — 265 с.
43. *Bose D.K., Sehra J.C., Jena P.K.* Preparation of capacitor grade tantalum powder / *Trans. Indian Inst. Met.* — 1970. — V. 23. — P. 1–6.
44. Пат. 2994603 США, Cl. 75-84.4. Process of preparing columbium and tantalum / *Greenberg H., Foos R.A.*; National Distillers and Chemical Corporation, N.Y. — № 743472. Заявл. 20.06.1958. Оpubл. 01.08.1961.
45. Пат. 3829310 США, МКИ В22F 9/16, В22F 9/20 High surface area valve metal powder / *Tyler X.*, NRC, Inc., Newton, MA; — № 355430. Заявл. 30.04.1973. Оpubл. 13.08.1974.
46. Пат. 4067736 США, МКИ В22F 9/00 Metal powder production / *Vartanian H.*, NRC, Inc., Newton, MA. — № 693002. Заявл. 04.07.1976. Оpubл. 10.01.1978.
47. Пат. 2517180 ФРГ, МКИ С22В 32/34 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von feinem hochkapazitiven Erdsäuremetallpulver für Electrolytkondensatoren / *Hähn R., Behrens D.*; Н. С. Starck, Inc. Заявл. 18.04.1975. Оpubл. 21.10.1976.
48. Пат. 4231790 США, МКИ С22В 9/16; В22F 009/00 Process for the preparation of tantalum and niobium powders of improved efficiency / *R. Hähn, D. Behrens*; Н.С. Starck, Berlin; — № 05/956898. Заявл. 02.11.1978. Оpubл. 04.11.1980.
49. *Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Сухоруков В.В.* Гетерофазное восстановление гептафторотанталата калия // *Журнал прикладной химии*. — 2006. — Т. 79. — № 8. — С. 1233–1237.
50. *Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю.* Влияние гранулометрического состава гептафторотанталата калия на характеристики натриетермических танталовых порошков // *Журнал прикладной химии*. — 2009. — Т. 82. — № 8. — С. 1244–1247.
51. Пат. 2349656 РФ, МПК С22В34/24 (2006.01); С22В5/04 (2006.01); В22F9/20 (2006.01) Способ производства порошка тантала и устройство для его осуществления / *В.Н. Ангилевко, В.В. Березко, С.Ю. Добрусин и др.*; Акционерное общество «Ульбинский металлургический завод» (КЗ). — № 2005130943/02. Заявл. 05.10.2005. Оpubл. 10.04.2007.
52. Пат. 2338628 РФ, МПК В22F9/18 (2006.01); С22В34/24 (2006.01); Способ получения порошка тантала / *В.В. Березко, С.Ю. Добрусин, О.Я. Обгольц и др.*; Акционерное общество «Ульбинский металлургический завод» (КЗ). — № 2005130939/02. Заявл. 05.10.2005. Оpubл. 2011.2008.
53. Пат. 2347831 РФ, МПК С22В34/24 (2006.01); С22В5/04 (2006.01); В22F9/22 (2006.01) Способ производства порошка тантала высокой химической чистоты и устройство для его осуществления / *В.В. Березко, С.Ю. Добрусин, О.Я. Обгольц и др.*; Акционерное общество «Ульбинский металлургический завод» (КЗ). — № 2005130941/02. Заявл. 05.10.2005. Оpubл. 10.04.2007.

54. Пат. 2349423 РФ, МПК В22F 9/22 (2006.01); В22F 1/00 (2006.01); Способ получения волокнистого порошка тантала и волокнистый порошок тантала / В.В. Березко, С.Ю. Добрусин, О.Я. Обгольц и др.; Акционерное общество «Ульбинский металлургический завод» (KZ). — № 2005130946/02. Заявл. 05.10.2005. Оpubл. 10.04.2007.
55. Пат. 43-32347 Японии, МКИ С22В 51/00 Производство (получение) тантала / Фуколава Масахару, Исоби Эйджи. Заявл. 29.05.1968.
56. Пат. 43-36051 Японии, МКИ С22В 51/100 Способ получения тантала из фторотанталата калия и натрия, обеспечивающий высокий выход продукта / Мицуи Кидзоку когё Е.К. Заявл. 29.05.1968.
57. Kock W., Paschen P. Tantalum-Processing, Properties and Applications // JOM. — 1989. — V. 41. — № 10. — P. 33–39.
58. Upadhyaya G.S. Powder metallurgical processing and metal purity: A case for capacitor grade sintered tantalum // Bull. Mater. Sci. — 2005. — V. 28. — № 4. — P. 305–307.
59. Tomoo Izumi. Processing of Ta Powder at Cabot-Supermetals Aizu Plant // Special Issue on Smelting and Recycling. Chapter 2: Nonferrous Metal Smelting Process and Operation Cabot Super Metal Co., Ltd. MIJ. — 2007. — V. 123. — P. 711–714.
60. Mirji K.V., Sheela, Saibaba N. Technological Challenges in Extractive Metallurgy and Refining of Nb, Ta and Preparation of their Compounds & Alloys // Mater. Today: Proceedings. — 2016. — V. 3B. — № 9. — P. 3151–3161.
61. Пат. 2950185 США, Cl. 75-5 Production of tantalum powder / E.G. Hellier, Hingham, G.L. Martin; NRC, Cambridge, Mass. — № 741865. — Заявл. 13.06.1958. — Оpubл. 23.08.1960.
62. Пат. 2994603 США, МКИ. С22В34/24. Process of preparing columbium and tantalum / Greenberg H., Foos R.A.; National Distillers and Chemical Corporation, N.Y. — № 743472. Заявл. 20.06.1958. Оpubл. 01.08.1961.
63. Пат. 4149876 США, МКИ В 22 F 9/00. Process for producing tantalum and columbium powder / C.F. Rerat; Fansteel Inc. North Chicago, Ill. — № 913000. Заявл. 06.06.1978. Оpubл. 17.04.1979.
64. Cho S.-W., Shim G., Park Je-S. et al. Making of Tantalum Powder Using the Hunter Process // Metals and materials International. — 2006. — V. 12. — № 1. — P. 51–56.
65. Пат. 4684399 США, МКИ В22F 9/24, В22F 9/16 Tantalum powder process / Bergman R.M., Mosheim C.E.; Cabot Corp. — № 06/913159. Заявл. 29.09.1986. Оpubл. 04.08.1987.
66. Пат. 2242329 РФ, МПК⁷ В22F9/18. Способ получения порошка тантала / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, Н.М. Ермолаев, А.Л. Небера; Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара». — № 20020118782. Заявл. 16.07.2002. Оpubл. 20.12.2004.
67. Маркушкин Ю.Е., Азаров В.Д., Небера А.Л. и др. Танталовые порошки для электролитических конденсаторов // Цветные металлы. — 2005. — № 7. — С. 89–91.
68. Nebera A.L., Markushkin Yu.E., Azarov V.D., Ermolaev N.M. Ultra fine tantalum powder for advanced capacitors // Journal of Guangdong non-ferrous metals. — 2005. — V. 15. — № 2, 3. — P. 339–343.
69. Небера А.Л., Лизунов А.В., Маркушкин Ю.Е. Исследование порошков тантала с нанокристаллической структурой // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. — 2012. — № 2 (73). — С. 114–122.
70. Небера А.Л., Лизунов А.В., Семёнов А.А. Танталовые порошки с нанокристаллической структурой; получение, свойства, перспективы использования // Композиты и наноструктуры. — 2015. — Т. 7. — № 3. — С. 121–126.

71. Пат. 2647971 РФ, МПК C22B 34/20 (2006.01); B22F 9/18 (2006.01); Способ получения порошка тантала регулируемой крупности / *О.Я. Обгольц, В.П. Волынкин, Л.М. Фролова, В.Н. Ангилевко*; Акционерное общество «Ульбинский металлургический завод» (KZ). — № 2016114945. Заявл. 18.04.2016. Оpubл. 21.03.2018.
72. Пат. 5234491 США, МКИ B22F 9/24, B22F 9/16, C22B 34/24 Method of producing high surface area, low metal impurity / *H. Chang*; Cabot Corporation. — № 832690. Заявл. 07.02.1992. Оpubл. 10.08.1993.
73. Пат. 2089350 РФ, МПК⁶ B22F 9/24, C22B 34/34. Способ получения танталового порошка / *Х. Чанг*; Кабот Корпорейшн (US). — № 9201649/02. Заявл. 17.05.1991. Оpubл. 10.09.1997.
74. Пат. № 5442978 США МПК B22F 9/24; B22F 9/16; C22B 34/24; C22B 34/00; B22F 009/00 Tantalum production via a reduction of K_2TaF_7 , with diluent salt, with reducing agent provided in a fast series of slug additions / *R. Hildreth, M. Shaw, T.B. Tripp, L.G. Gibbons*; H.C. Starck, Inc. Newton, MA. — № 245895. Заявл. 19.05.1994. Оpubл. 22.08.1995.
75. *Колосов В.Н., Матыченко Э.С., Орлов В.М., Беляевский А.Т.* Диффузионное покрытие никеля танталом в хлоридно-фторотанталатных расплавах // Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74. — № 9. — С. 1452–1456.
76. Пат. 2164194 РФ, МПК В 22 F 9/20 (2006.01). Способ получения порошка вентильного металла / *Колосов В.Н., Матыченко Э.С., Орлов В.М.*; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. — № 99110283/02. Заявл. 11.05.1999. Оpubл. 20.03.2001.
77. Пат. 20080105084A1 США, МПК B22F 9/16 20060101 B22F009/16 Method of production of tantalum powder with low impurity level / *Crawley J., Polyakov E.*; Niotan, Inc. Mound House, NV. — № 39358586. Заявл. 30.10.2007. Оpubл. 08.05.2008.
78. Пат. 2284248 РФ, МПК В 22 F 9/20 (2006.01). Способ получения порошка вентильного металла / *Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н.*; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. — № 2005109744/02. Заявл. 04.04.2005. Оpubл. 27.09.2006.
79. *Orlov V.M., Kolosov V.N., Prokhorova T.Yu., Miroshnichenko M.N.* Effect of sodium injection rate in reduction process on characteristics of tantalum powders // *J. Guangdong Non-Ferrous Metals*. — 2005. — V. 13. — № 2. — P. 329–331.
80. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.* Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом // Неорганические материалы. — 2012. — Т. 48. — № 4. — С. 1023–1027. DOI: 10.1134/S0020168512080080.
81. Пат. 4512805 США, МКИ C22C 1/04 (20060101); C22C 001/08 (); H01G 009/05; Valve metal powder doped with boron / *Wolf-Wigand A., Uwe P., Dieter B.*; H. C. Starck Berlin (Berlin, DE). — № 06/620109. Заявл. 13.06.1984. Оpubл. 23.04.1985.
82. Пат. 4356028 США, МКИ B22F 9/16 In situ phosphorus addition to tantalum / *Bates V.T.* — № 06/295,250. Заявл. 24.08.1981. Оpubл. 26.10.1982.
83. Пат. 6238456 США, МКИ В 22 F 1/00; С 22 С 1/04. Tantalum powder, method for producing same powder and sintered anodes obtained from it / *R. Wolf, K. Reichert, H. Biermann et al*; H. C. Starck GmbH & Co. KG. — № 09/367903. Заявл. 09.02.1998. Оpubл. 29.05.2001.
84. Пат. 2409450 РФ, МПК В 22 F 9/20 (2006.01). Способ получения порошка вентильного металла / *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю.*; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. — № 2009125110/02. Заявл. 30.06.2009. Оpubл. 20.01.2011.
85. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю. и др.* Влияние неметаллических примесей в расплаве на характеристики натриетермических танталовых порошков // Расплавы. — 2005. — № 2. — С. 35–42.

86. Kolosov V.N., Orlov V.M., Prokhorova T.Yu., Miroshnichenko M.N. Effect of Sulphur and Phosphorus Microimpurities in Melts on the Features of Sodium-Reduced Tantalum Powders // ECS Proceedings. //2004. — V. 2004-24. — P. 1071–1075. DOI: 10.1149/200424.1071PV.

87. Пат. 2384390 РФ, МПК В 22 F 9/18 (2006.01). Способ получения порошка тантала или ниобия / Колосов В.Н., Орлов В.М., Маслбоева С.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. — № 2008125386/02. Заявл. 20.06.2008. Оpubл. 20.03.2010. Б.И. № 8.

88. Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н. Получение танталовых порошков натриетермическим восстановлением из расплавов с добавкой пентаоксида тантала // Перспективные материалы 2008, спецвыпуск (6), ч. 2. — С.435–437.

89. Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н. и др. Влияние содержания кислорода в солевом расплаве на характеристики натриетермических танталовых порошков // Металлы. — 2009. — № 1. — С. 99–104.

90. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю. Натриетермические танталовые порошки, полученные при повышенном содержании кислорода в расплаве // Перспективные материалы. — 2011. — № 13. — С. 635–641.

91. Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н. Исследования по технологии высокоемких танталовых конденсаторных порошков // Цветные металлы. — 2011. — № 11. — С. 30–35.

92. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю., Орлов В.М. Получение порошков тантала восстановлением комплексных оксифторидных соединений натрием // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2015. — № 3. — С. 11–17. DOI: doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-11-17.

93. Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. Получение порошков тантала натриетермическим восстановлением термообработанного на воздухе гептафтортанталата калия // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51. — № 2. — С. 157–162. DOI: 10.7868/S0002337X15010078.

94. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю. Получение натриетермических танталовых порошков с удельным зарядом до 100000 мкКл/г // Металлы. — 2011. — № 4. — С. 67–70.

95. Пат. 2348717 РФ, МПК С22В 34/24 (2006.01), С22В 5/04 (2006.01), В22F 9/18 (2006.01). Способ получения порошка тантала / Никитин А.Е., Медведев И.А., Воробьева М.В., Иванов В.В.; ФГУП «ГИРЕДМЕТ». — № 2007137078/02. Заявл. 09.10.2007. Оpubл. 10.03.2009, бюл. № 7.

96. Пат. 7442227 США МКИ В22F 1/00 (20060101) Tightly agglomerated non-oxide particles and method for producing the same / Rosen L.J., Axelbaum R.L., Sun Z., DuFaux D.P.; Washington University (St. Louis, MO). — № 09/973,624. Заявл. 09.10.2001. Оpubл. 28.10.2008.

97. Barr J.L., Axelbaum R.L., Macia M.E. Processing salt-encapsulated tantalum nanoparticles for high purity, ultra high surface area applications // J Nanopart Res 8, 11 (2006). <https://doi.org/10.1007/s11051-005-8336-2>.

98. Mann L.A., Rai A., Koenitzer J., Axelbaum R.L. Production of high surface area oxygen sensitive powders by Na flame synthesis // NSTI-Nanotech 2011, www.nsti.org, ISBN 978-1-4398-7142-3. — V. 1, 2011. — P. 221–224.

ЧАСТЬ II

**МАТЕРИАЛООБРАЗУЮЩИЕ
ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ:
СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ**

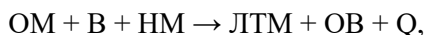
ГЛАВА 4

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

В.И. Юхвид, В.А. Горшков, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев

ВВЕДЕНИЕ

Первые результаты по СВС-металлургии были запатентованы во второй половине 70-х годов XX в. [1, 2]. В СВС-металлургии для синтеза литых тугоплавких неорганических материалов используют высокоэкзотермические смеси оксидов металлов с активными восстановителями и неметаллами (смеси термитного типа), а синтез проводят под воздействием давления газа или центробежным воздействием (под перегрузкой). Схему химического превращения при горении можно записать в виде:



где OM — оксиды металлов (NiO, CoO, MoO₃, Nb₂O₅ и др.), B — восстановители (Al, Ca, Mg и др.), HM — неметаллы (C, B, Si и др.), LTM — литые тугоплавкие материалы, OB — оксиды восстановителей (Al₂O₃, CaO, MgO и др.), Q — тепловой эффект химического превращения. Такие смеси способны гореть. Продуктами горения смесей являются карбиды, бориды, силициды, оксиды металлов и композиционные материалы на их основе. Температура горения смесей может превышать температуру плавления конечных продуктов, что позволяет получать их в литом виде. Превращение исходной смеси в конечные продукты представляет собой сочетание реакций, протекающих во внепечной металлургии (металлотермии) и элементном СВС, поэтому этот вариант синтеза получил название СВС-металлургия.

СВС-металлургии основана на результатах фундаментальных исследований материалообразующих процессов горения: металлотермии [3–5] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [6–7]. Основным направлением промышленного использования металлотермии является производство ферросплавов и лигатур. Кроме того, до настоящего времени металлотермию используют для сварки рельсов при строительстве метро и железнодорожных магистралей. Как правило, металлотермию осуществляют в атмосферных условиях, что накладывает ограничения на температуру горения термитных смесей и не позволяет получать тугоплавкие материалы и сплавы в литом виде.

Одним из научных направлений СВС является СВС-металлургия литых тугоплавких неорганических материалов [8–11]. Перспективы промышленного освоения СВС-металлургии связаны с разработкой новых методов получения литых тугоплавких неорганических материалов, изделий из них и защитных покрытий.

В 4-й главе монографии представлены основные результаты экспериментальных исследований закономерностей и механизмов СВС-металлур-

гии, полученных авторами, предложены физические модели процессов, протекающих на основных стадиях СВС-металлургии, и их качественное описание [8–106].

4.1. ТЕРМОДИНАМИКА СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

Смеси оксидов металлов с алюминием широко используются в металлургии и СВС-металлургии. Многие из таких систем при атмосферном давлении горят с сильным разбросом вещества. Исследования показали, что разброс вещества устраняется повышенным давлением газа. Для понимания этого влияния методами термодинамики было изучено влияние давления на состав и температуру продуктов горения.

Решение задачи сводится к определению равновесного состава и температуры из условия равенства энтальпии смеси продуктов реакции энтальпии исходных веществ. Математическая формулировка сводится к задаче минимизации термодинамического потенциала системы:

$$F = \sum_{i=1}^m n_i \left(\ln \frac{p_i n_i}{N} + G_i \right) + \sum_{ik=1}^{m_k} n_{ik} \cdot G_{ik},$$

где $N = \sum_{i=1}^m n_i$ — число молей газообразных веществ, n_{ik} — число молей конденсированных веществ, G_i , G_{ik} — функции T , при ограничениях на неизвестные n_i , n_{ik} , вытекающих из закона сохранения вещества и требования их неотрицательности.

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} n_i + \sum_{ik=1}^{m_k} a_{ikj} n_{ik} = b_j, j=1, \dots, l.$$

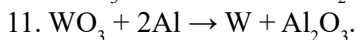
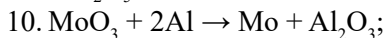
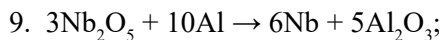
$$n_i \geq 0; n_{ik} \geq 0,$$

где a_{ij} и a_{ikj} — число атомов j -го сорта в i -м газообразном и ik -м конденсированном веществе, b_j — количество грамм-атомов j -го элемента в исходной смеси.

В расчетах не учитывалось образование растворов. Ошибка, допустимая при этом, будет оценена в дальнейшем, при проведении подобных расчетов с учетом образующихся идеальных (и неидеальных) растворов металлов и неметаллов, а также растворов оксидов. Расчеты проводили при начальной температуре $T_0 = 298,15$ К при изменении давления от 1 до 100 атм. Состав исходной смеси рассчитывался из условия стехиометричности (т. е. полного восстановления исходных оксидов алюминием).

Для расчетов были выбраны следующие системы:

1. $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3;$
2. $3\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \rightarrow 6\text{V} + 5\text{Al}_2\text{O}_3;$
3. $\text{CrO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3;$
4. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3;$
5. $3\text{FeO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3;$
6. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3;$
7. $3\text{CoO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Co} + \text{Al}_2\text{O}_3;$
8. $3\text{NiO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3;$



Далее на рисунках в указанном выше порядке представлены результаты проведенных термодинамических расчетов. На всех рисунках слева изображены зависимости температуры горения и образующихся равновесных газообразных продуктов реакции (помечены метками), а также суммы образовавшихся газов (кривая без метки) от давления. Справа изображены зависимости конденсированных продуктов и их суммарная концентрация от давления.

Смесь TiO_2/Al (0,69/0,31) (рис. 1)

При расчете учитывалась возможность образования следующих продуктов: O (г), Al (г), Ti (г), Al_2 (г), AlO (г), AlO_2 (г), Al_2O (г), Al_2O_2 (г), Al_2O_3 (г), O_2 (г), TiO (г), TiO_2 (г), O_3 (г), Al , Al_2O_3 , Ti , TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 .

В рассмотренном диапазоне давлений (0,1–10 МПа) температура горения постоянна $T_r = 1548$ К. Газообразных продуктов в равновесном составе нет. Диоксид титана восстанавливается только до оксида TiO , который находится в твердом состоянии. 50 % Al остается непрореагировавшим.

Смесь $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$ (0,67/0,33) (рис. 2)

При расчете учитывалась возможность образования следующих продуктов: O (г), Al (г), V (г), Al_2 (г), AlO (г), Al_2O (г), AlO_2 (г), Al_2O_2 (г), Al_2O_3 (г), O_2 (г), VO (г), VO_2 (г), V_4O_{10} (г), O_3 (г), Al , Al_2O_3 , V , VO , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 .

Температура горения меняется от 3056 К при $P = 1$ атм до 3552 К при $P \geq 25$ атм. При $P = 1$ атм в равновесный состав входит незначительное количество газообразной закиси алюминия (Al_2O_3), V_2O_5 — восстанавливается до VO и чистого ванадия V . При $P \geq 25$ атм Al образуются Al_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 2320$ К) и V ($T_{\text{пл}} = 2220$ К). Оба продукта находятся в жидком состоянии.

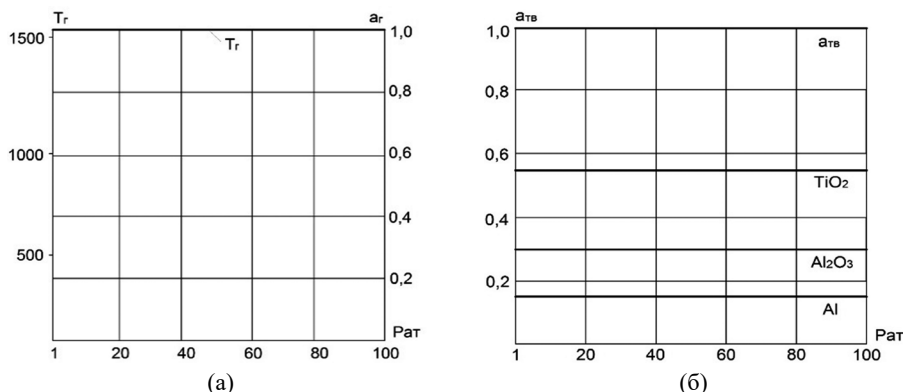
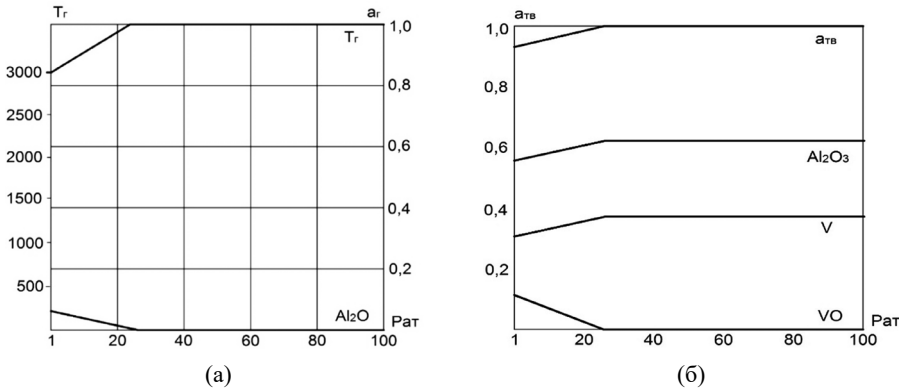
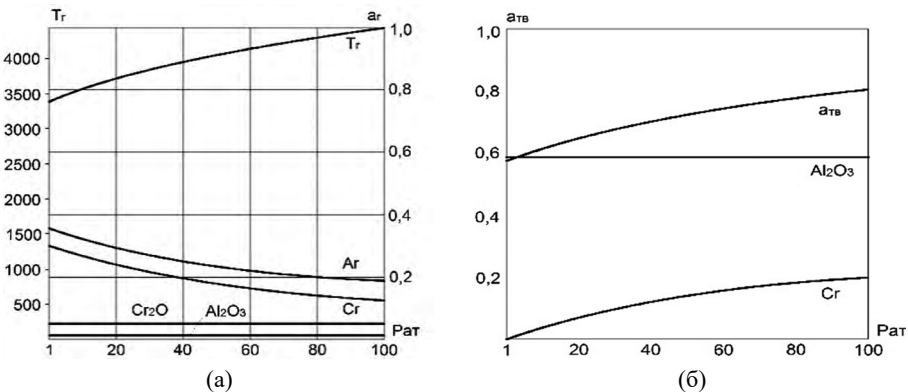


Рис. 1. Влияние P на T_r и a_r . Исходная смесь TiO_2/Al (1)

Рис. 2. Влияние P на T_g и a_r . Исходная смесь V_2O_5/Al (2)

Смесь CrO_3/Al (0,649/0,35) (рис. 3)

При расчете учитывалась возможность образования следующих продуктов: O (г), Al (г), Cr (г), Al_2 (г), AlO (г), AlO_2 (г), Al_2O_2 (г), Al_2O_3 (г), O_2 (г), CrO (г), CrO_2 (г), CrO_3 (г), O_3 (г), Al , Al_2O_3 , Cr , Cr_2O_3 . При повышении давления от 0,1 МПа до 10 МПа растет температура горения от 3360 К до 4343 К, уменьшается количество газообразных продуктов (Cr , CrO и Al_2O). Образовавшийся Al_2O_3 и восстановленный Cr ($T_{пл} = 2180$ К) находятся в жидком состоянии.

Рис. 3. Влияние P на T_g и a_r . Исходная смесь CrO_3/Al (3)

Смесь Cr_2O_3/Al (0,74/0,26) (рис. 4)

При расчете учитывалась возможность образования следующих продуктов: O (г), Al (г), Cr (г), Al_2 (г), AlO (г), AlO_2 (г), Al_2O (г), Al_2O_2 (г), Al_2O_3 (г), O_2 (г), CrO (г), CrO_2 (г), CrO_3 (г), Cr_2O_3 (г), Cr_2 (г), Cr_2O (г), Cr_2O_2 (г), O_3 (г), Al , Al_2O_3 , Cr , Cr_2O_3 .

В рассматриваемом диапазоне давлений ($0,1 < P < 10$ МПа) адиабатическая температура горения $T_g = 2327$ К и равновесный состав продуктов (Cr и Al_2O_3) остаются неизменными. Оксид и восстановленный металл находятся в жидком состоянии.

Смесь FeO/Al (0,8/0,2) (рис. 5)

При расчете учитывалась возможность образования следующих продуктов: O (г), Al (г), Fe (г), Al₂(г), AlO (г), AlO₂ (г), Al₂O (г), Al₂O₂ (г), Al₂O₃ (г), O₂ (г), FeO (г), FeO₂ (г), O₃ (г), Al, Al₂O₃, Fe, FeO, FeO₃, Fe₃O₄.

Температура горения ($T_r = 3076 \text{ K}$) и равновесный состав продуктов (Fe, Al₂O₃ не зависят от давления. Равновесные продукты находятся в жидком состоянии ($T_{пл \text{ Fe}} = 1809 \text{ K}$).

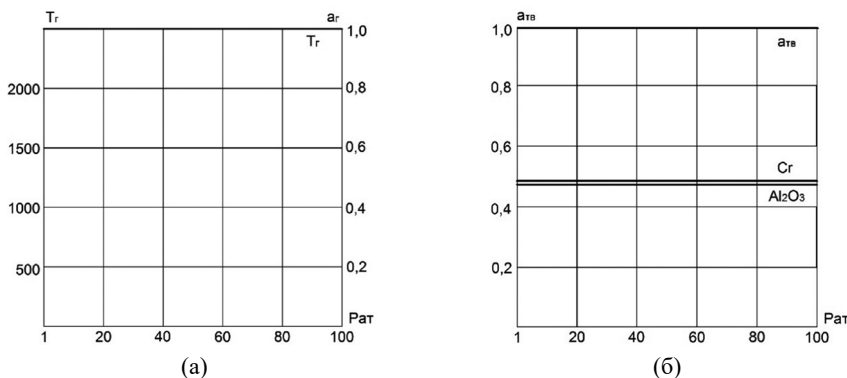


Рис. 4. Влияние P на T_r и a_i . Исходная смесь Cr₂O₃/Al (4)

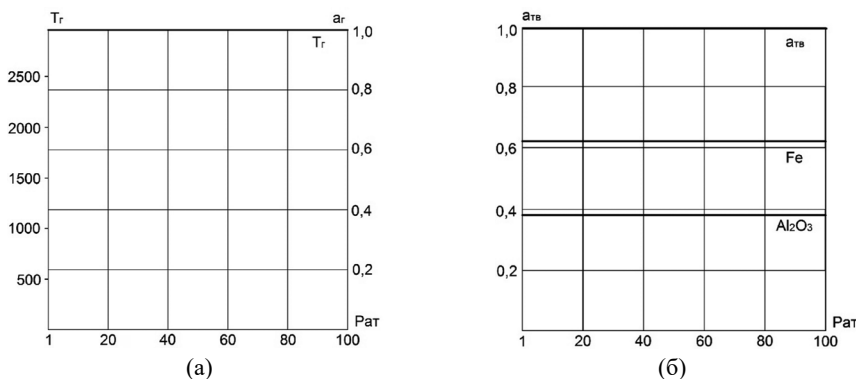


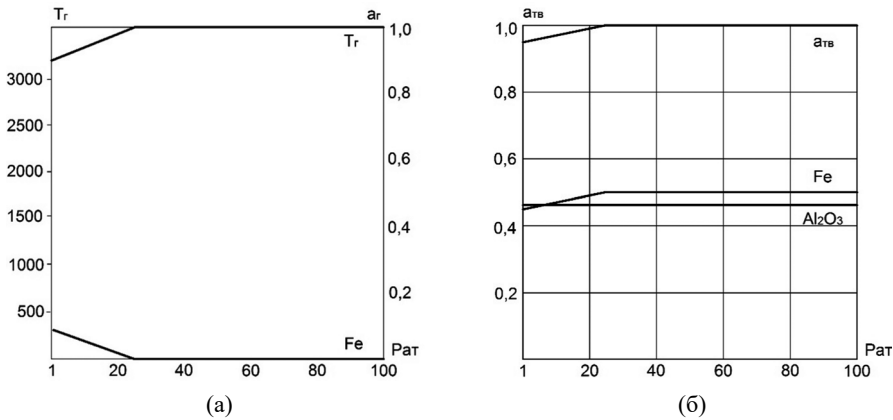
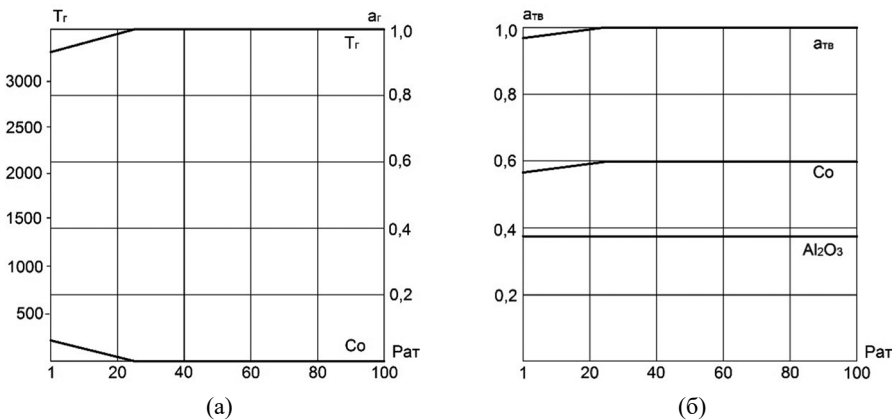
Рис. 5. Влияние P на T_r и a_i . Исходная смесь FeO/Al (5)

Смесь Fe₂O₃/Al (0,748/0,252) (рис. 6)

При расчете учитывалась возможность образования продуктов, перечисленных для предыдущей смеси. При $P = 0,1 \text{ МПа}$ температура горения $T_r = 3130 \text{ K}$, а для $P \geq 2,5 \text{ МПа}$ $T_r = 3467,5 \text{ K}$. При $P \geq 2,5 \text{ МПа}$ продукты состоят из оксида Al₂O₃ и восстановленного металла Fe, находящихся в жидком состоянии.

Смесь CoO/Al (0,806/0,194) (рис. 7)

При расчете учитывалась возможность образования следующих продуктов: O (г), Al (г), Co (г), Al₂(г), AlO (г), AlO₂ (г), Al₂O (г), Al₂O₂ (г), Al₂O₃ (г), O₂ (г), CoO (г), O₃ (г), Al, Al₂O₃, Co, CoO, Co₃O₄.

Рис. 6. Влияние P на T_r и a_i . Исходная смесь Fe_2O_3/Al (6)Рис. 7. Влияние P на T_r и a_i . Исходная смесь CoO/Al (7)

Зависимость T_r и равновесного состава продуктов от давления аналогичны смеси Fe_2O_3-Al . При $P = 1$ атм температура горения несколько ниже ($T_r = 3183$ К). В равновесный состав входят Al_2O_3 , расплав Co и Co газообразный. При $P \geq 2,5$ МПа $T_r = 3437$ К и отсутствуют газообразные продукты, а конденсированные продукты Al_2O_3 и Co жидкие ($T_{пл Co} = 1768$ К).

Смесь NiO/Al (0,80/0,20) (рис. 8)

При расчете учитывалась возможность образования O (г), Al (г), Ni (г), Al_2 (г), AlO (г), AlO_2 (г), Al_2O (г), Al_2O_2 (г), Al_2O_3 (г), O_2 (г), NiO (г), O_3 (г), Al , Al_2O_3 , Ni , NiO .

Характер зависимости T_r и равновесного состава от давления аналогичен описанным для смесей $CoO-Al$ и Fe_2O_3-Al . При $P = 1$ атм $T_r = 3158,6$ К, равновесный состав содержит конденсированные продукты и Al_2O_3 в жидком состоянии ($T_{пл Ni} = 1728$ К), а также пары никеля ~ 5 %. При $P \geq 25$ атм пары никеля отсутствуют. Температура горения $T_r = 3478,5$ К.

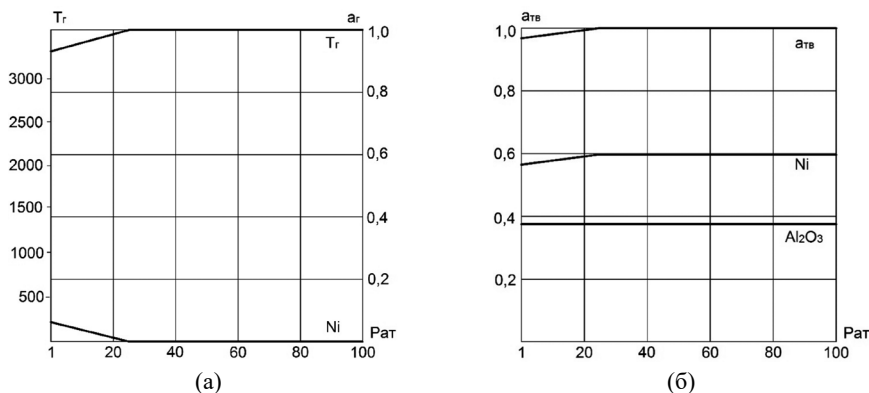


Рис. 8. Влияние P на T_r и a_r . Исходная смесь NiO/Al (8)

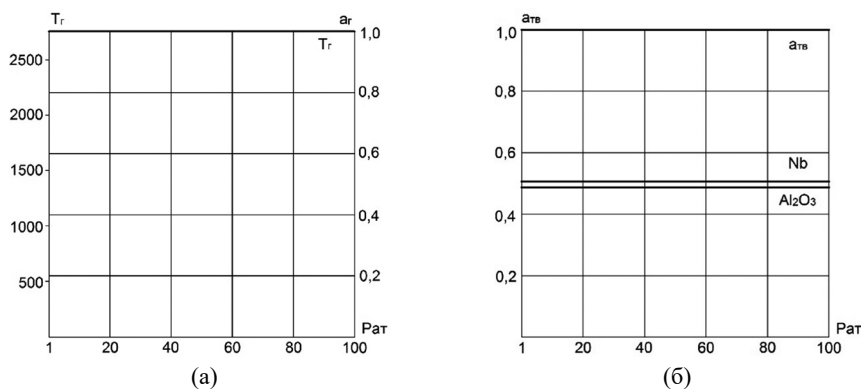


Рис. 9. Влияние P на T_r и a_r . Исходная смесь Nb_2O_5/Al (9)

Смесь Nb_2O_5/Al (0,75/0,25) (рис. 9)

При расчете учитывалась возможность образования следующих продуктов: O (г), Al (г), Nb (г), Al_2 (г), AlO (г), AlO_2 (г), Al_2O (г), Al_2O_2 (г), Al_2O_3 (г), O_2 (г), NbO (г), NbO_2 (г), O_3 (г), Al, Al_2O_3 , Nb, NbO, NbO_2 , Nb_2O_5 .

Термодинамический расчет показал, что при $0,1 \text{ МПа} < P < 10 \text{ МПа}$ температура горения и равновесный состав продуктов не меняются ($T_r = 2750 \text{ К}$). Al_2O_3 находится в жидком состоянии, а Nb частично твердый, частично жидкий (весовая доля жидкой фазы ~ 20 %). $T_{пл Nb} = 2750 \text{ К}$.

Смесь MoO_3/Al (0,73/0,27) (рис. 10)

При расчете учитывалась возможность образования следующих продуктов: O (г), Al (г), Mo (г), Al_2 (г), AlO (г), AlO_2 (г), Al_2O (г), Al_2O_2 (г), Al_2O_3 (г), O_2 (г), MoO (г), MoO_2 (г), MoO_3 (г), Mo_2O_6 (г), Mo_3O_9 (г), Mo_4O_{12} (г), Mo_5O_{15} (г), O_3 (г), Al, Al_2O_3 , Mo, MoO_2 , MoO_3 .

При давлении $P \geq 2,5 \text{ МПа}$ температура горения и равновесный состав продуктов не зависят от давления $T_r = 4578 \text{ К}$. Продукты представляют собой оксид Al_2O_3 и восстановленный металл Mo в жидком состоянии ($T_{пл Mo} = 2896 \text{ К}$). При $P = 1 \text{ атм}$ температура горения ниже ($T_r = 3808,3 \text{ К}$).

В равновесный состав помимо Al_2O_3 и Mo входят газообразные продукты — оксиды MoO_2 , MoO , Al_2O .

Смесь WO_3/Al (0,81/0,19) (рис. 11)

При расчете учитывалась возможность образования следующих продуктов: O (г), Al (г), W (г), Al_2 (г), AlO (г), AlO_2 (г), Al_2O_2 (г), Al_2O_3 (г), O_2 (г), WO (г), W_2O (г), WO_3 (г), W_2O_6 (г), W_3O_9 (г), W_4O_{12} (г), W_5O_{15} (г), O_3 (г), Al , Al_2O_3 , W , W_2O , WO_3 .

При давлении $P \geq 2,5$ МПа температура горения и равновесный состав продуктов в основном остаются неизменными, а $T_r = 4065$ К. Равновесный состав содержит Al_2O_3 и W в жидком состоянии ($T_{пл W} = 3695$ К), а также в незначительном количестве пары W_3O_9 , W_2O_6 . При $P = 1$ атм $T_r = 3880$ К.

Таким образом, результаты расчетов показали, что для практически всех рассмотренных выше смесей оксидов металлов с алюминием за исключением CrO_3/Al при давлении больше 2,5 МПа не образуется газообразных продуктов, и поэтому температура горения и равновесный состав остаются постоянными при повышении давления. В основном температура горения превышает температуру плавления образовавшихся продуктов (исключение составляет смесь TiO_2-Al и частично Nb_2O_5-Al), поэтому продукты находятся в жидком состоянии, образуя двухфазный расплав.

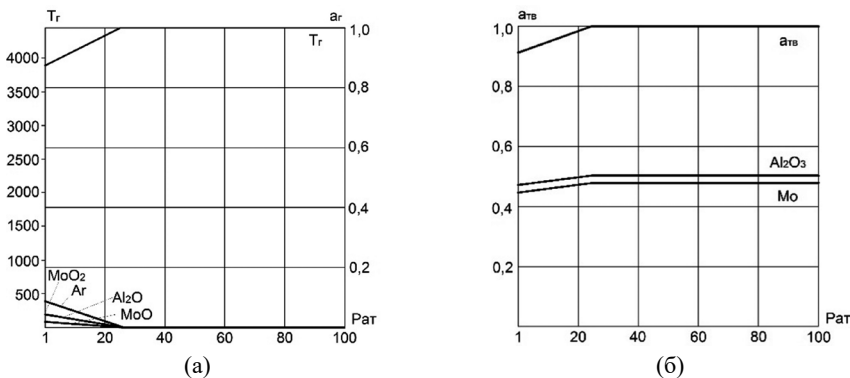


Рис. 10. Влияние P на T_r и a_r . Исходная смесь MoO_3/Al (10)

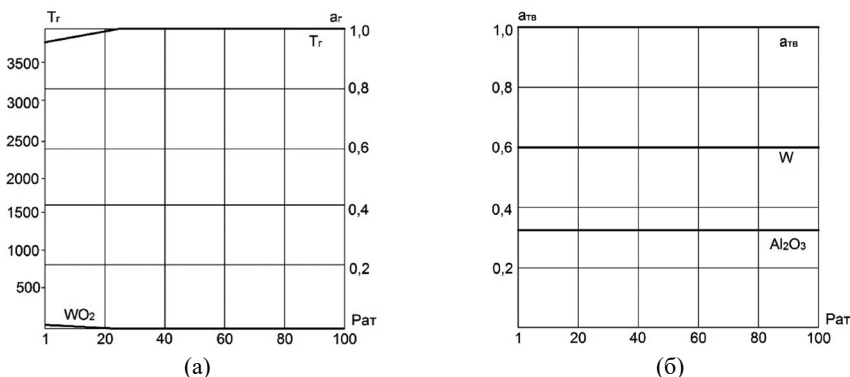


Рис. 11. Влияние P на T_r и a_r . Исходная смесь WO_3/Al (11)

4.2. ОБОРУДОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ В СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

4.2.1. Оборудование

Горение высококалорийных смесей оксидов металлов с восстановителями и неметаллами при атмосферном давлении сопровождается сильным разбросом продуктов горения и протекает во взрывоподобном режиме. Причиной разброса является образование и удаление газообразных продуктов из расплава. Повышенное давление газа (аргона, азота, воздуха) и перегрузка (центробежное воздействие) существенно уменьшают разброс, поэтому СВС-металлургию осуществляют в реакторах и центрифугах. Все установки оригинальные, разработаны и изготовлены в ИСМАН при участии авторов монографии.

Установки для сжигания смеси в СВС-металлургии можно разделить на два типа — стационарные и центробежные. В свою очередь, каждый тип можно разделить на лабораторные и опытно-технологические установки. Лабораторные установки предназначены для сжигания малых масс шихты (20–50 г) с целью исследования закономерностей и механизма СВС-процесса, а также получения небольших образцов для анализа химического и фазового составов, определения физических и механических характеристик. Опытно-технологические установки предназначены для сжигания больших масс шихты (0,5–10 кг) с целью разработки технологий, наработки опытных партий материалов и изделий для промышленных испытаний и промышленного использования.

4.2.2. Стационарные установки

Установка для открытого сжигания представляет собой стальной сварной короб, оборудованный вытяжным зонтом и системой воспламенения, в который помещают реакционную форму со смесью. Лабораторный реактор (рис. 12) представляет собой 5-литровый стальной стакан, оборудованный прозрачными окнами из оргстекла, герметизирующей крышкой на резьбе, системами набора и сброса газа, иницирования горения. Прозрачные окна позволяют наблюдать за процессом горения, производить видеосъемку и регистрацию скорости горения. Сжигание производят в атмосфере газа — аргона или азота. Начальное и конечное давление в реакторе определяют с помощью манометра. Крышка реактора оборудована дополнительными вводами, что позволяет производить измерение температуры с помощью термопар и динамики давления в бомбе с помощью тензодатчиков. Предельное допустимое давление в бомбе в режиме закрытого сжигания составляет 12 МПа, что позволяет сжигать до 50 г смеси. Сжигание смеси осуществляется в прозрачных кварцевых стаканчиках с целью предотвращения растекания жидких продуктов горения и проведения видеосъемки.

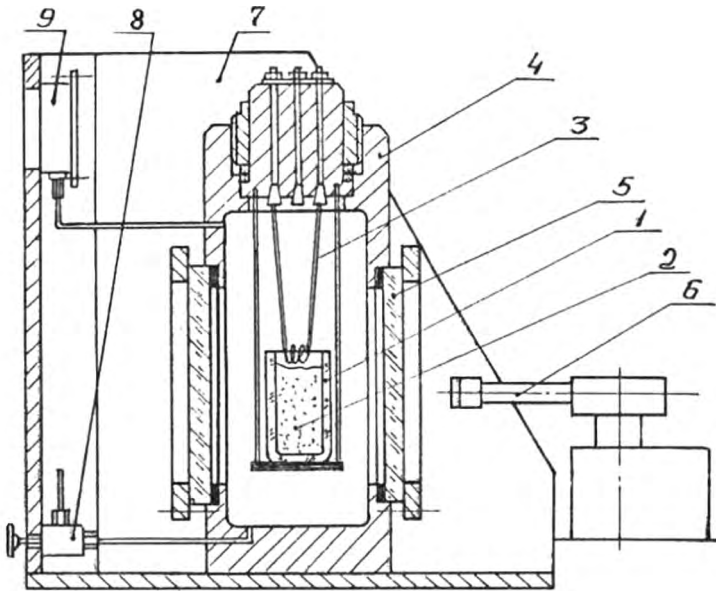


Рис. 12. Лабораторный реактор: 1 — кварцевый стакан с реакционной смесью (2); 3 — инициирующее устройство; 4 — корпус с герметизирующей крышкой; 5 — окна из оргстекла; 6 — видеокамера; 7 — защита; 8 — система набора и сброса газа; 9 — манометр

Универсальная лабораторная установка отличается от лабораторного реактора объемом (8 л) и отсутствием окон. Предельно допустимое давление в ней $P^* = 16$ МПа. Установка позволяет сжигать до 0,5 кг шихты в атмосфере аргона, азота и воздуха без отвода газа. В качестве форм для сжигания используют графитовые, керамические и стальные оболочки. Установка может работать как в режиме закрытого сжигания, так и в режиме сжигания с дозированным отводом газа. Скорость отвода газа регулируется вентилем с пульта управления. Установка используется для получения слитков и изделий, литых покрытий.

Универсальный реактор СВС-20 (рис. 13) — опытно-технологическая установка представляет собой 20-литровый стакан с двумя резьбовыми затворами, системами воспламенения, оптьорации ввода и вывода газа, охлаждения проточной водой. С внутренней стороны реактор защищен графитовой футеровкой и двумя крышками. Камера опирается на мощную станину и может поворачиваться в вертикальное или горизонтальное положение с помощью шарнирного узла. Положение реактора фиксируется винтом. Графитовая футеровка позволяет снизить температуру на внутренней стенке реактора, а также предотвращает попадание твердых частиц в газовую магистраль при сбросе газа после синтеза. Синтез производится в атмосфере аргона, азота или воздуха в режимах закрытого сжигания или дозированного отвода газа. Предельное конечное давление в реакторе составляет 250×10^5 Па, что позволяет синтезировать в режиме закрытого сжигания литые тугоплавкие материалы, изделия или защитные покрытия весом до 8 кг.

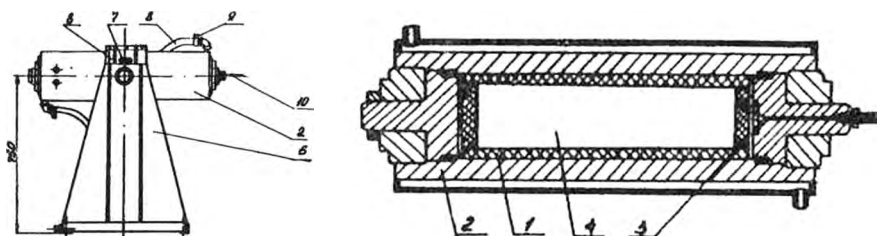


Рис. 13. Универсальный реактор SVC-20. 1 — графитовая футеровка; 2 — корпус с двумя резьбовыми затворами (3); 4 — рабочий объем; 5 — станина; 6 — шарнирный узел; 7 — фиксирующий узел; 8, 9 — система водоохлаждения; 10 — система ввода и вывода газа

Наплавочный реактор SVC(H)-30 — опытно-технологическая установка представляет собой горизонтально-ориентированный стальной стакан с двумя резьбовыми затворами и системами зажигания шихты, охлаждения проточной водой, набора и сброса газа. Реактор опирается на две опоры, имеющие систему регулировки уровня. Внутренняя стенка реактора защищена графитовым чехлом с двумя крышками. Реактор может работать как в режиме закрытого сжигания, так и в режиме дозированного отвода газа. Он предназначен в основном для наплавки защитных покрытий на плоские поверхности изделий. Предельное давление в реакторе $P^* = 20$ МПа, что позволяет без отвода газа сжигать до 5 кг шихты.

Универсальный пресс-реактор (рис. 14) — опытно-технологическая установка представляет собой реакционную камеру, смонтированную на гидравлическом прессе. Камера состоит из двух взаимно перпендикулярных цилиндров, что позволяет размещать в ней реакционные формы с различной геометрией, в том числе длинномерные.

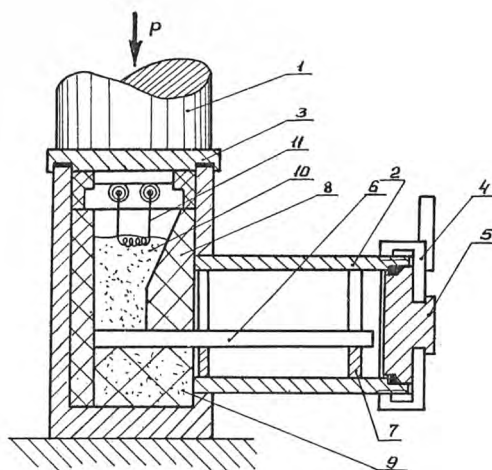


Рис. 14. Универсальный пресс-реактор: 1 — шток пресса; 2 — корпус; 3 — крышка вертикальной камеры; 4 — затвор лепестковый; 5 — грибок горизонтальный; 6 — наплавляемая деталь с реакционной шихтой (10); 7 — опоры; 8 — графитовая футеровка; 9 — теплоизоляция; 11 — инициирующее устройство

Крышка вертикальной камеры соединена со штоком пресса, а запорный узел горизонтальной камеры выполнен в виде лепесткового затвора. Камера защищена графитовой футеровкой и снабжена системами воспламенения, набора и вывода газа, ориентировки детали и реакционной формы. Объем камеры 3 л. Синтез производится в атмосфере аргона, азота и воздуха в режимах закрытого сжигания и дозированного отвода газа. Предельное допустимое давление $P^* = 16$ МПа, что позволяет сжигать до 200 г смеси без отвода газа из камеры. Камера может работать в режиме автоматического размыкания и замыкания вертикального цилиндра, а также ручного размыкания и замыкания горизонтального цилиндра.

4.2.3. Центробежные установки

Эти установки позволяют проводить СВС литых материалов под действием центробежной силы. Они представляют собой вращающиеся реакторы открытого, закрытого типов и с дозированным отводом газа. По способу центробежного воздействия их можно разделить на два типа: радиальные и осевые.

В радиальных центрифугах ось вращения и ось симметрии реакционной формы взаимно перпендикулярны, а в осевой совпадают. Наиболее часто радиальные центрифуги используются для получения монолитных изделий, а осевые для трубчатых.

По назначению центробежные машины можно разделить на лабораторные и опытно-технологические. Лабораторные центрифуги предназначены для изучения закономерностей и механизма влияния центробежной силы на процессы горения и формирования химического и фазового составов, на структуру и свойства кристаллических материалов, опытно-промышленные используются для решения конкретных практических задач.

Лабораторная радиальная установка (рис. 15) представляет собой вращающийся реактор (ротор) с двумя реакционными камерами, оси симметрии которых перпендикулярны оси вращения. Ротор имеет две герметичные крышки, системы набора и сброса газа, зажигания и оборудован прозрачными окнами, позволяющими производить фоторегистрацию процесса горения. Во вращение ротор приводится с помощью электродвигателя постоянного тока. Скорость вращения ротора регистрируется тахометром и определяется подаваемым напряжением; предельная скорость вращения 3000 об/мин. Полая центральная часть ротора объемом 5 л является балластным объемом, компенсирующим нарастание давления в процессе горения. Предельное допустимое давление в установке $\sim 160 \times 10^3$ Па, что позволяет сжигать до 50 г смеси без отвода газа. Смеси сжигают в кварцевых оболочках.

На базе вышеописанного ротора разработан новый, который позволяет сжигать до 200 г смеси без отвода газа. В новой конструкции отсутствуют окна, увеличена прочность крышек, а смеси сжигают в графитовых формах.

Радиальная технологическая центробежная установка аналогична предыдущей и отличается от нее в основном размерами: объем каждой реакционной камеры 1 л, объем балластной камеры 50 л. Предельная скорость

вращения 2000 об/мин, предельное допустимое давление 100×10^5 Па, что позволяет сжигать до 1 кг смеси.

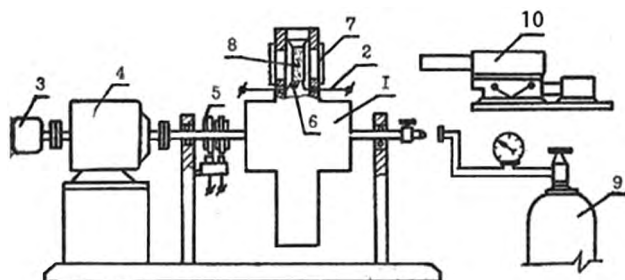


Рис. 15. Лабораторная радиальная центробежная установка: 1 — ротор; 2 — токовводы; 3 — тахометр; 4 — электродвигатель; 5 — токосъемник; 6 — электроспираль; 7 — прозрачные окна из оргстекла; 8 — стаканчик со смесью; 9 — устройство набора и сброса газа; 10 — видеокамера

Радиальная опытно-технологическая центробежная машина «Бабочка» (рис. 16), в отличие от вышерассмотренных центрифуг, имеет вертикальную ось вращения и разводящиеся при вращении камеры. Снабжена системой воспламенения, а система набора и сброса газа отсутствует. Установка может работать в режимах открытого сжигания и дозированного отвода газа. Центрифуга приводится в движение с помощью электромотора переменного тока. Скорость вращения регулируется с помощью шкивов. Объем каждой реакционной камеры 0,5 л, предельная загрузка шихты 200–300 г, предельная скорость вращения 1500 об/мин.

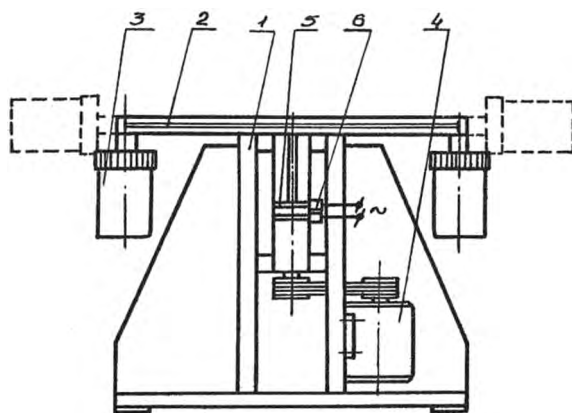


Рис. 16. Радиальная опытно-технологическая установка «Бабочка»: 1 — станина; 2 — рама; 3 — электродвигатель; 4 — электродвигатель; 5, 6 — устройство воспламенения.

Осевая опытно-технологическая центробежная машина (рис. 17) представляет собой вращающийся реактор (ротор), ось симметрии которого совпадает с осью вращения. На ротор центрифуги установлены два подшипника, жестко соединенные с опорами. Ротор имеет системы воспламенения,

набора и сброса газа и приводится во вращение электродвигателем постоянного тока. В ротор вводится реакционная форма из графита, которая центрируется с помощью цилиндрических опор. Центробежная машина может работать в режимах закрытого сжигания, дозированного отвода и открытого сжигания. Существуют различные варианты роторов, различающиеся главным образом размерами: диаметр от 100 до 300 мм, длина от 100 до 1000 мм. Осевая центрифуга используется главным образом для получения труб.

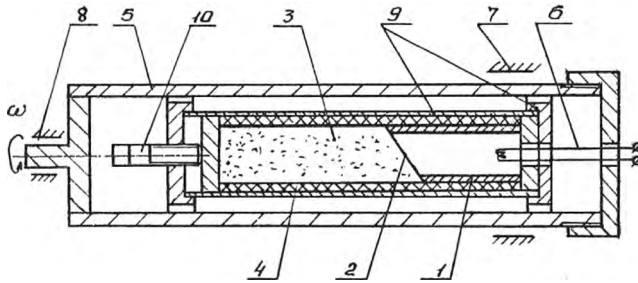


Рис. 17. Схема получения труб в осевой опытно-технологической центробежной машине: 1 — труба; 2 — фронт горения; 3 — реакционная шихта; 4 — графитовая форма; 5 — корпус; 6 — устройство воспламенения; 7 — опоры с подшипниковым узлом (8); 9 — технологическая оснастка; 10 — инициирующее устройство

4.2.4. Методы проведения экспериментов и анализа продуктов СВС-металлургии

В экспериментах определяли линейную скорость горения (u), относительную потерю массы при горении (η_1), относительную массу ЛКМ (η_2) и полную выхода целевых элементов в слиток (η_3). Характеристики рассчитывали по формулам: $u = h / t_r$, $\eta_1 = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \%$, $\eta_2 = (m / m_1) \times 100 \%$, $\eta_3 = (m / m_p) \times 100 \%$, где h — высота слоя исходной смеси, t_r — время горения слоя, m_1 и m_2 — массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_p — экспериментальная и расчетная массы слитка.

Для определения химического состава и структуры продуктов синтеза использовали методы аналитической химии и сканирующей электронной микроскопии автоэмиссионный (электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55). Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, в качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Содержание легких элементов, бора и углерода, определяли методами аналитической химии:

- бора — методом потенциометрического титрования маннитборной кислотой;
- углерода — на анализаторе IR-112 фирмы LECO, методом, основанным на сжигании навески анализируемого образца в токе кислорода в индукционной печи при температуре до $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии соответствующего плавня и измерении изменения степени поглощения ИК-излучения газовой смеси после сжигания по сравнению с чистым кислородом.

4.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА

4.3.1. Стадийность СВС-металлургии

На основе визуальных наблюдений и изучения продуктов СВС-металлургии можно выделить 3 основные последовательные стадии, рис. 18. На I-й стадии (рис. 18 а) происходит горение смесей термитного типа, основными продуктами которых являются целевой продукт (тугоплавкие неорганические соединения и композиционные материалы) и оксид металла-восстановителя. Для высокоэкзотермических смесей, температура горения которых превышает температуру плавления продуктов горения, формируется двухфазный расплав. В двухфазном расплаве капли металлической фазы распределены в оксидной среде. На II-й стадии (рис. 18 б) вследствие разницы в удельных весах под действием поля тяжести осуществляется гравитационная сепарация (фазоразделение) металлической и оксидной фаз. На III-й стадии (рис. 18 в) продукты горения остывают и кристаллизуются.

Наблюдения и видеосъемка процесса в прозрачных кварцевых формах показали, что характер горения определяется размером частиц исходных реагентов, качеством перемешивания и плотностью исходной смеси. Горение хорошо перемешанных и уплотненных смесей с высокодисперсными частицами исходных реагентов протекает устойчиво с практически плоским фронтом, который перемещается по смеси с постоянной скоростью. В волне горения происходит химическое превращение исходной смеси в продукты горения. В составе продуктов горения обнаружены 4 фазы: целевой (металлический продукт); оксидный (шлаковый продукт); продукты диспергирования и газовый продукт (рис. 19).

4.3.2. Феноменология СВС-металлургии

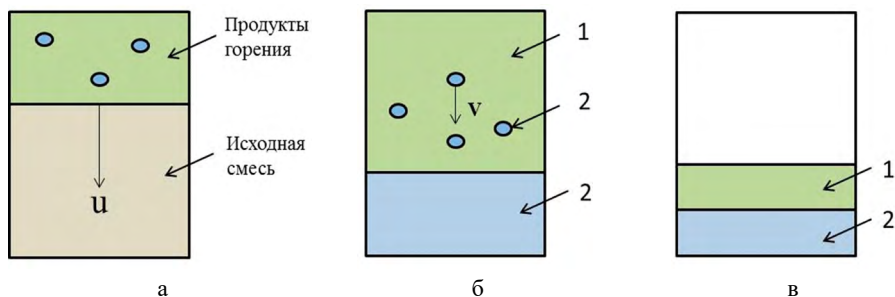


Рис. 18. Базовые стадии СВС-металлургии

После сгорания смеси, гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз, последующего охлаждения и кристаллизации продукты горения имеют вид двухслойного литого цилиндра, с четким разделением металлического и оксидного слоев (рис. 20).

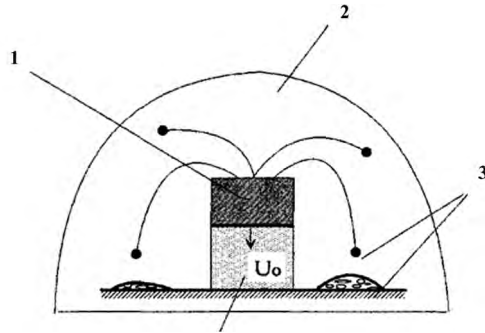


Рис. 19. Формирование продуктов при горении смесей термитного типа: 1 — жидкофазные продукты горения, 2 — газы (CO , CO_2 , пары, субоксиды), 3 — диспергат

Далее будут рассмотрены количественные зависимости для процессов горения, фазоразделения, формирования химического, фазового составов и конечной структуры образцов.



Рис. 20. Вид литых продуктов горения. Исходная смесь: $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$. $P_0 = 5$ МПа, газ — аргон

4.3.3. Закономерности горения

Рассмотрим влияние различных факторов, таких как начальное давление аргона, состав исходных смесей, дисперсность реагентов, диаметр реакционного объема и плотность исходной смеси на характеристики горения: величину потери вещества при горении, пределы, режим и скорость горения для составов, в которых в качестве восстановителя используется алюминий (табл. 1).

Экспериментальные исследования показали, что для большинства изученных смесей горение при атмосферном давлении сопровождается интенсивным разбросом вещества (диспергированием). Повышение давления газа (азота, аргона) подавляет или уменьшает разброс смесей (рис. 21 и 22). Давление выше 5 МПа, как правило, подавляет разброс для большинства составов. Очевидно, что причиной разброса вещества при горении является образование и выделение газа из расплава. Из термодинамических расчетов следует, что такими газами являются пары металлов и неметаллов, субоксиды и для случая углеродсодержащих смесей CO . Например, для смеси

$\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{B}_2\text{O}_3$ это Al_2O_3 , B_2O_3 , а для смеси $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{C}$ — это Cr , CrO , Al_2O_3 , CO . Анализ и рассев частиц диспергата показал, что он состоит большей частью из оксидной (шлаковой) фазы. Рассев выявил целый спектр размеров от ~ 10 до $500\text{--}600$ мкм.

Таблица 1. Составы смесей для экспериментальных исследований

Составы смесей
1. $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C} = 05/0,05/0,08/0,31/0,06$
2. $\text{CrO}_3/\text{Al} = 0,65/0,35$
3. $\text{MoO}_3/\text{Al} = 0,73/0,27$
4. $\text{NiO}/\text{Al} = 0,77/0,23$
5. $\text{WO}_3/\text{Al} = 0,81/0,13$
6. $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{C} = 0,7/0,27/0,03$
7. $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C} = 0,78/0,18/0,04$
8. $\text{WO}_3/\text{CoO}/\text{Al}/\text{C} = 0,67/0,12/0,18/0,03$
9. $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C} = 0,5/0,05/0,08/0,31/0,06$
10. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al} = 0,35/0,27/0,38$
11. $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C} = 0,51/0,38/0,11$
12. $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{B} = 0,57/0,31/0,12$
13. $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C} = 0,37/0,27/0,27/0,09$
14. $\text{CrO}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al} = 0,36/0,25/0,39$
15. $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{C} = 0,62/0,33/0,05$
16. $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al} = 0,34/0,33/0,33$

В условиях, когда разброс подавлен, горение плавящихся систем может протекать как в стационарном, так и нестационарном режимах (рис. 23). Так, при увеличении массовой доли Al в смесях $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C} + \alpha\text{Al}$ и $\text{NiO} + \alpha\text{Al}$ наблюдалась следующая динамика режимов горения: автоколебательный \rightarrow нестационарный с меняющейся формой фронта \rightarrow стационарный \rightarrow автоколебательный \rightarrow спиновый. На рисунке непрерывной линией изображен стационарный режим, пунктирной — нестационарный, а кружочками с крестиками — пределы горения.

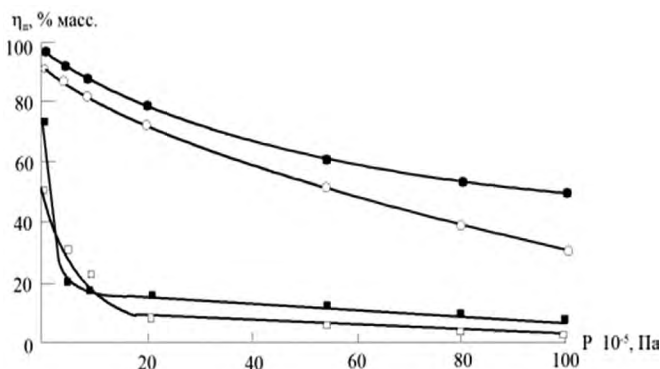


Рис. 21. Влияние давления на относительную потерю массы продукта (η_p) при горении двухкомпонентных смесей. Исходные смеси: 1 — CrO_3/Al , 2 — MoO_3/Al , 3 — NiO/Al , 4 — WO_3/Al (см. табл. 1)

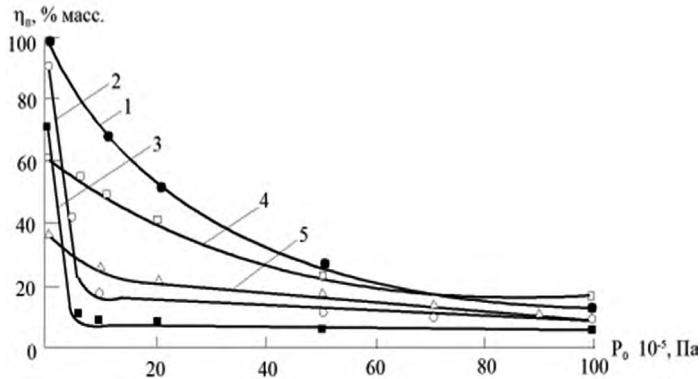


Рис. 22. Влияние давления на относительную потерю массы (η_1) продукта при горении многокомпонентных смесей. 1 — $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{C}$, 2 — $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}$, 3 — $\text{WO}_3/\text{CoO}/\text{Al}/\text{C}$, 4 — $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$, 5 — $\text{V}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (см. табл. 1)

С ростом массовой доли восстановителя от недостатка к избытку скорость горения двухкомпонентных систем проходит через максимум. Максимум скорости смещен в сторону избытка (по сравнению со стехиометрическим) содержания восстановителя. Визуальный анализ продуктов горения показал, что в областях автоколебательного и спинового режимов продукты горения имеют неплавленый вид (вид спёков). Слева и справа от максимума скорости горения в широкой области αAl продукты горения имеют литой вид.

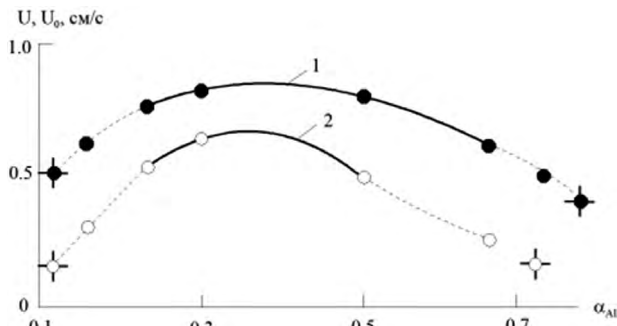


Рис. 23. Влияние массовой доли Al на режимы и скорость горения смесей. 1 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C} + \alpha\text{Al}$, $P = 5$ МПа, 2 — $\text{NiO} + \alpha\text{Al}$, $P = 2,5$ МПа

Скорости стационарного горения изученных смесей находятся в интервале от 0,2 до 15 см/с и заметно изменяются при вариации параметров: давления (P_0), дисперсности алюминия (d_{Al}) и неметаллов (d_{C} , d_{B}), плотности исходной смеси (ρ) и диаметра реакционной формы ($d_{\text{ф}}$), соотношения «горячих» и «холодных» составляющих смеси (α) и т. д. С ростом P_0 скорость горения для всех изученных составов возрастает (рис. 24), а кривые зависимости спрямляются в координатах $\lg u_0$ и $\lg P_0$. Зависимость u_0 от P_0 описывается степенным законом:

$$u_0 = AP_0^v,$$

где $v = 0,2-0,35$.

Как правило, с увеличением диаметра частиц восстановителя скорость горения падает (рис. 25), а неметалла — возрастает (рис. 26). Исключение составляет состав $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{B}$, у которого с ростом d_{Al} скорость горения проходит через минимум, что, по-видимому, связано с активизацией участия мелкодисперсного аморфного бора в восстановительных реакциях.

Увеличение диаметра реакционного объема и плотности исходной смеси и вариация соотношения «горячих» и «холодных» составов позволяют изменить скорость горения от $\sim 0,1$ до ~ 10 см/с.

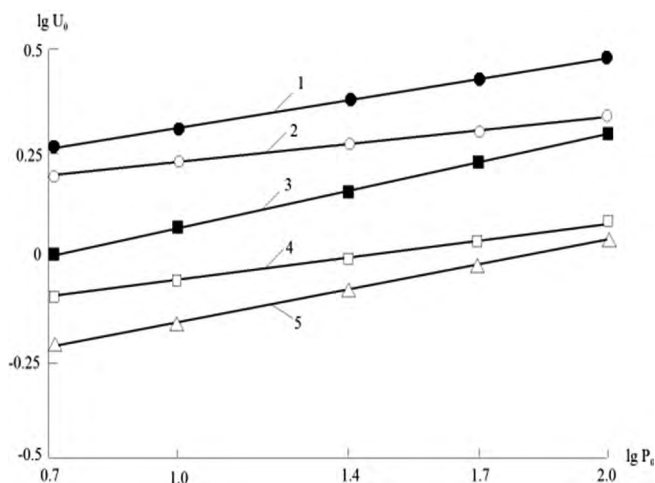


Рис. 24. Влияние давления аргона на скорость стационарного горения. Смесей: 1 — $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}$, $T_0 = 673$ К; 2 — $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{B}$; 3 — $\text{WO}_3/\text{CoO}/\text{Al}/\text{C}$; 4 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$; 5 — $\text{V}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$

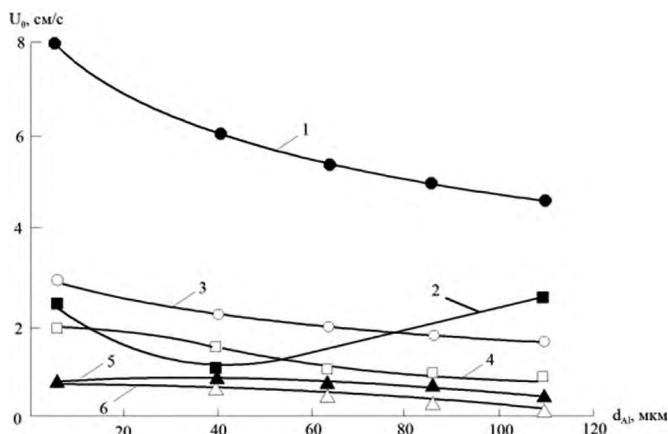


Рис. 25. Влияние дисперсности алюминия (d_{Al}) на скорость горения (u_0). Смесей: 1 — CrO_3/Al , 2 — $\text{CrO}_3/\text{A}/\text{B}$, 3 — $\text{CrO}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$, 4 — $\text{WO}_3/\text{CoO}/\text{Al}/\text{C}$, 5 — $\text{V}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$. $P = 5$ МПа

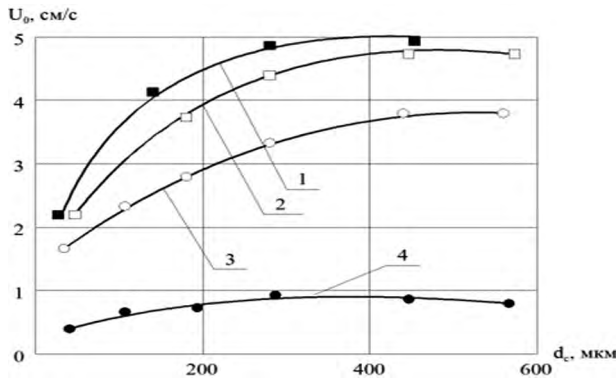


Рис. 26. Влияние дисперсности графита (d_c) на скорость горения (u_0). 1 — $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{B}$, 2 — $\text{WO}_3/\text{CoO}/\text{Al}/\text{C}$, 3 — $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C}$, 4 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$, $P = 5$ МПа

4.3.4. Закономерности выхода металлической фазы в слиток

В экспериментах изучено влияние диаметра (массы) реакционного объема, начальной температуры, плотности и состава исходной смеси, дисперсности реагентов и разбавления холодными добавками на полноту выхода металлической фазы в слиток (η_2) для составов, содержащих в качестве восстановителя Al, Ca, комбинации Al с Ca или Mg.

На полноту выхода металлической фазы в слиток заметно влияют диаметр реакционного объема (D) и массовая доля инертной добавки (α) (рис. 27 и 28). Варьируя D и α , а также начальную температуру исходной смеси, можно изменять полноту выхода «металлической» фазы в слиток от нуля до максимального (расчетного) значения (табл. 2). Следует отметить, что часто зависимости от перечисленных выше параметров носят резкий, критический характер.

Таблица 2. Расчетный выход металлической фазы для стехиометрических смесей (η_{2p})

№	Состав исходной смеси	η_{2p}
1	$\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{C} = 0,7/0,27/0,03$	0,5
2	$\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{C} = 0,62/0,33/0,05$	0,37
3	$\text{WO}_3/\text{Al}/\text{C} = 0,78/0,18/0,04$	0,66
4	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{C} = 0,62/0,30/0,08$	0,43
5	$\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C} = 0,63/0,28/0,03$	0,47
6	$\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{B}_2\text{O}_3 = 0,36/0,39/0,25$	0,28
7	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{B}_2\text{O}_3 = 0,35/0,38/0,27$	0,28
8	$\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{SiO}_2 = 0,29/0,36/0,36$	0,31
9	$\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2 = 0,26/0,36/0,39$	0,34

Влияние давления газа на полноту выхода продукта η_2 для алюминосодержащих смесей связано с потерей целевых элементов в процессе диспергирования (рис. 29). Поэтому уменьшение потери массы с ростом давления приводит к увеличению η_2 . Кроме этой очевидной причины могут быть и другие.

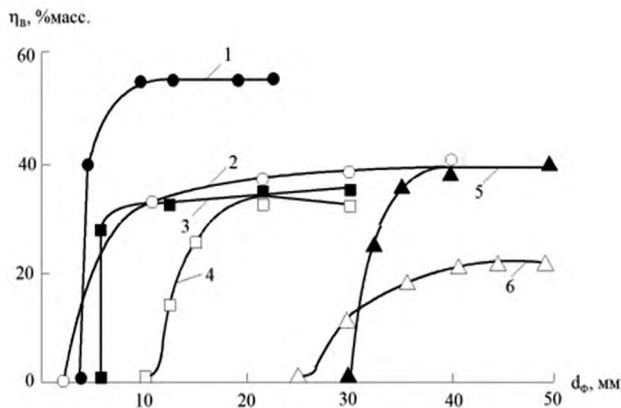


Рис. 27. Влияние диаметра реакционного объема (D) на полноту выхода целевого продукта в слиток (η_2). Исходные смеси: 1 — $\text{WO}_3/\text{CoO}/\text{Al}/\text{C}$, 2 — $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{B}$, 3 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$, 4 — $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{B}$, 5 — $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{C}$, 6 — $\text{V}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $P = 5 \text{ МПа}$

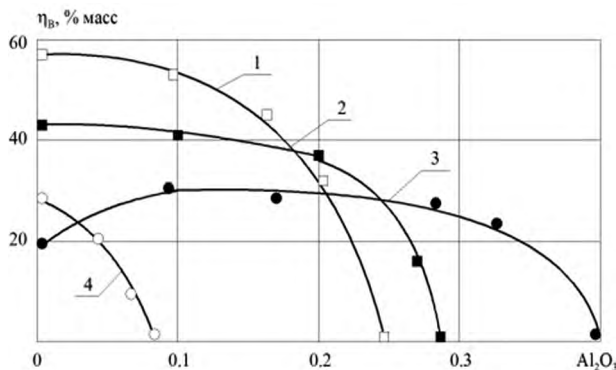


Рис. 28. Влияние массовой доли корунда $\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$ на полноту выхода целевого продукта в слиток (η_2). Исходные смеси: 1 — $\text{WO}_3/\text{CoO}/\text{Al}/\text{C} + \alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$, 2 — $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{C} + \alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$, 3 — $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{C} + \alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$, 4 — $\text{V}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al} + \alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $P = 5 \text{ МПа}$

С увеличением содержания неметалла в исходной смеси для ряда составов η_2 монотонно падает, у других сначала растет от некоторого значения, затем проходит через максимум и имеет нижний и верхний пределы (рис. 30). Появление восходящей ветви η_2 для 1-го и 2-го составов (рис. 30), по-видимому, связано с тем, что введение углерода в исходную смесь приводит к образованию жидкой металлической фазы.

Полезным для увеличения полноты выхода продукта является сочетание «горячих» и «холодных» составов, замена части Al на Mg, введение в составы с тугоплавкими продуктами смесей CoO/Al, NiO/Al и FeO/Al. Таким образом, проведенное исследование показывает, что, варьируя параметры эксперимента, можно изменять полноту разделения оксидной и металлической фазы в широких пределах и получать различные композиции:

- однослойные (керметные), в которых металлическая фаза распределена в оксидной фазе;

- двухслойные, в которых часть металла выходит в слой, а часть остается в оксидной фазе;
- двухслойные, в которых металлическая фаза практически полностью переходит в отдельный слой, слои имеют четкую границу и не сцеплены друг с другом.

Для увеличения полноты выхода продукта сочетают «горячие» и «холодные» составы, заменяют часть Al на Mg, вводят в составы смеси экзотермические добавки.

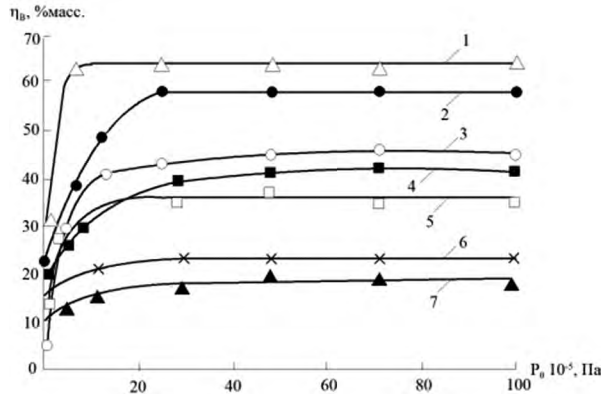


Рис. 29. Влияние давления аргона (P) на полноту выхода целевого продукта в слиток (η_2). Исходные смеси: 1 — $WO_3/CoO/Al/C$, 2 — NiO/Al , 3 — $CrO_3/Cr_2O_3/Al/C$, 4 — $CrO_3/Al/B$, 5 — $V_2O_5/Al/C$, 6 — $CrO_3/TiO_2/Al/C$, 7 — $V_2O_5/B_2O_3/Al$

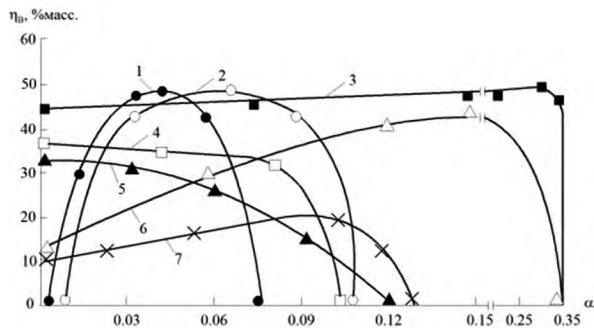


Рис. 30. Влияние массовой доли неметалла на полноту выхода целевого продукта в слиток (η_2). Исходные смеси: 1 — $WO_3/Al + \alpha C$, 2 — $MoO_3/Al + \alpha C$, 3 — $CrO_3/TiO_2/Al + \alpha Si$, 4 — $V_2O_5/Al + \alpha C$, 5 — $CrO_3/TiO_2/Al + \alpha C$, 6 — $CrO_3/Al + \alpha B$, 7 — $CrO_3/Al + \alpha C$

Из сопоставления максимальных значений η_2 , полученных в экспериментах с расчетными (см. табл. 2) значениями, следует, что всегда $(\eta_2 / \eta_{2p}) < 1$. Следовательно, часть целевых элементов из шихты не попадает в слиток. Можно предположить 3 источника потерь:

- 1) потери при диспергировании;
- 2) потери при фазоразделении;
- 3) потери за счет неполного восстановления оксидов.

В пользу первого и третьего источников потерь свидетельствует цветная окраска сублимата и оксидной фазы (зеленая, голубая, розовая и т. д.). Следует отметить, что Al_2O_3 имеет белый цвет. При разломе оксидного слоя и особенно на шлифах видны достаточно крупные частицы металла, что подтверждает второй пункт предположений о потерях.

4.3.5. Формирование химического состава продуктов синтеза

При горении многокомпонентных высокоэкзотермических смесей оксидов с восстановителем и неметаллом и последующим охлаждением образуется три фазы: слиток, диспергат и газ. Для смеси $CrO_3/Cr_2O_3/Al/C = 0,37/0,27/0,27/0,09$ во всем изученном интервале масс при горении образуется двухслойный слиток и диспергат. Слиток четко разделен на два слоя: металлический и оксидный. На рис. 31 представлено влияние массы указанной смеси (M_0) на массовые доли продуктов горения, где $\eta_m = M_m / M_0$, $\eta_{ш} = M_{ш} / M_0$ и $\eta_d = M_d / M_0$, M_m — масса металлического продукта, $M_{ш}$ — масса шлакового продукта и M_d — масса диспергата. Сумма всех массовых долей:

$$\Sigma = \eta_m + \eta_{ш} + \eta_d < 1.$$

Небольшие потери массы можно объяснить не учетом газовой фазы, а главным образом выносом части диспергата из установки при сбросе газа. Химический состав фаз, формирующийся при горении смеси оксидов хрома, титана и никеля с алюминием и углеродом, представлен на рис. 32. Каждая из фаз содержит весь набор исходных элементов, но массовые доли их различны. Металлическая фаза содержит главным образом хром, титан, никель и углерод, а в качестве основной примеси — Al. Оксидный слой и диспергат имеют схожий состав и состоят в основном из Al_2O_3 . Хромотографический анализ показал, что газовая фаза продуктов горения в атмосфере аргона содержит после охлаждения CO. Газообразные субоксиды, образующиеся в волне горения согласно термодинамическому расчету, при охлаждении конденсируются с разложением на холодной стенке реактора.

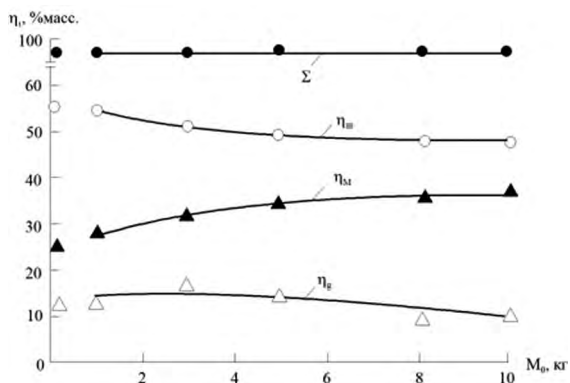


Рис. 31. Влияние массы смеси (M_0) на распределение массовых долей продуктов горения между металлическим слоем (η_m), шлаковым слоем ($\eta_{ш}$) и диспергатом (η_d). Исходная смесь: $CrO_3/Cr_2O_3/Al/C = 0,37/0,27/0,27/0,09$, $P = 5$ МПа, $d_c = 90-630$ мкм

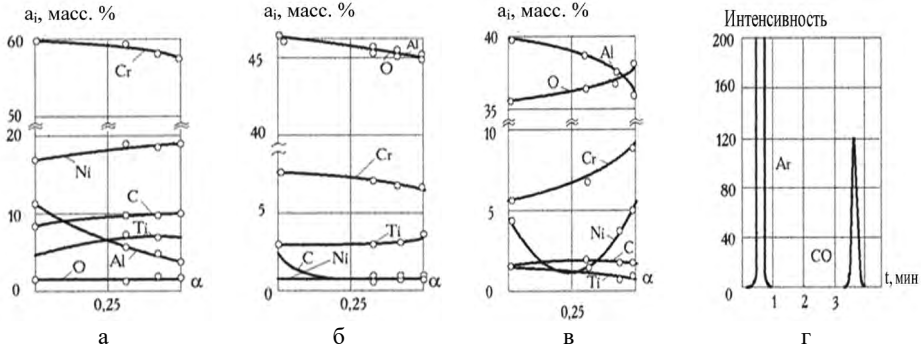


Рис. 32. Влияние содержания Cr_2O_3 в смеси $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C} + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ на химический состав конечных продуктов горения: а) металлический слой; б) оксидный слой; в) «диспергат»; г) газовая фаза. $P = 5 \text{ МПа}$, аргон

4.3.6. Формирование микроструктуры и фазового состава литых материалов

Одним из главных факторов, определяющим макроструктуру литого материала, полученного из термитной смеси, является степень гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз. Выше было показано, что, регулируя степень гравитационной сепарации, можно получать три типа макроструктуры: 1 — двухслойную структуру с четким разделением металлического и оксидного слоев, 2 — керметную структуру, в которой металлическая фаза распределена в виде частиц в оксидной матрице, 3 — градиентную структуру, в которой часть металлической фазы выделилась в слой, а часть распределена в оксидной матрице.

Микроструктура каждого из трех материалов определяется химическим составом продуктов горения и условиями кристаллизации. В данном разделе основное внимание уделено формированию микроструктуры металлического слоя при полной сепарации металлической и оксидной фаз.

Наиболее сложную микроструктуру имеют многокомпонентные композиционные материалы. Так, например, из расплава Ti-Cr-C-Ni-Al формируется матрица из Ni-Al , в которой распределены «крупные» пластины карбида хрома и «мелкие зерна» Ti-C (рис. 33 и 34).

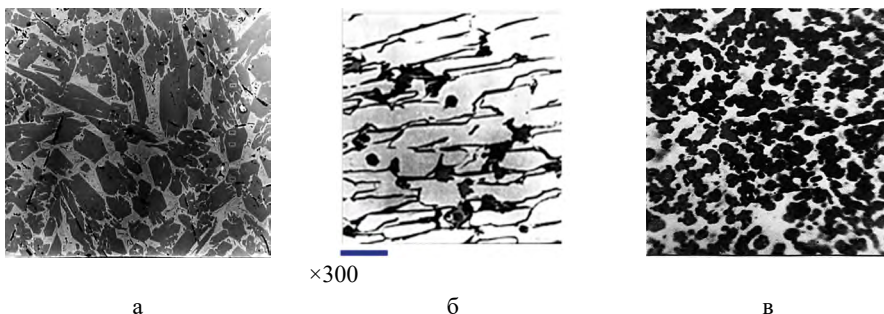


Рис. 33. Микроструктура КМ: (а) — $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}$, (б) — $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{TiC}/\text{Ni}$, (в) — $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{Mo}$

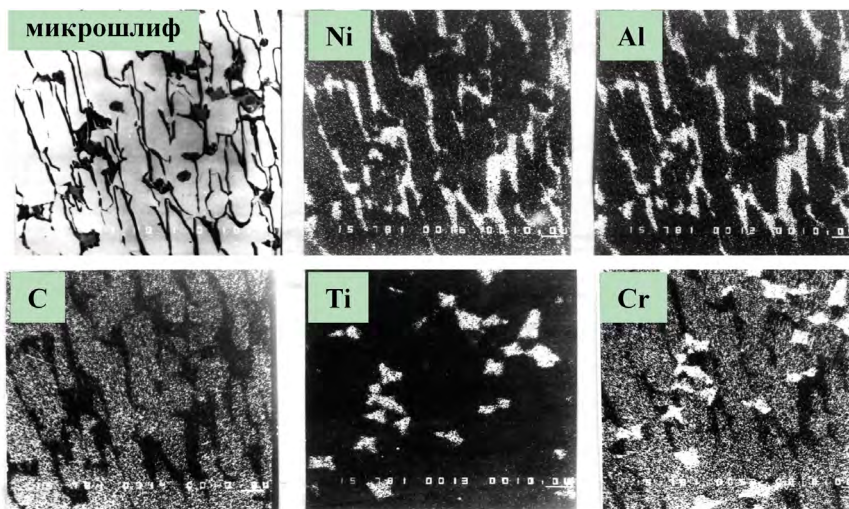


Рис. 34. Микроструктура и состав композиционного материала Ti-Cr-Ni-Al-C

При введении в систему молибдена он растворяется преимущественно в зернах карбида титана, которые принимают сферическую форму.

4.3.7. СВС литых оксидных материалов с неполным восстановлением исходных оксидов

Термодинамический анализ двойных систем, высший оксид хрома (CrO_3) — активный металл (Al, Ti, La и т. д.), показал, что при частичном восстановлении, до Cr_2O_3 , развиваются высокие температуры (рис. 35), а конденсированными продуктами синтеза являются только оксидные фазы, металлическая фаза же отсутствует (рис. 36). Следует отметить, что для таких систем из многостадийного процесса СВС исключается стадия фазоразделения. Наиболее простым составом в этом классе смесей является CrO_3/Cr , который состоит всего из двух элементов — Cr и O.

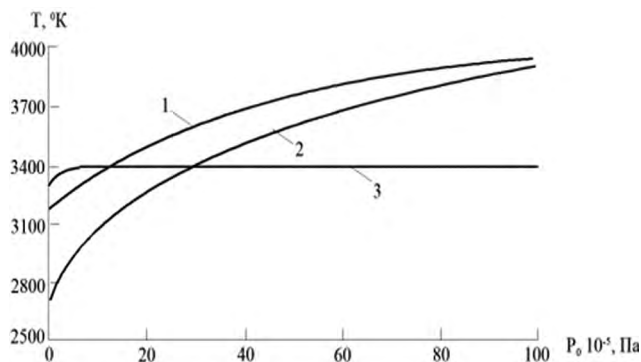


Рис. 35. Влияние давления газа (P) на расчетную адиабатическую температуру горения (T_r) смесей: 1 — $\text{CrO}_3/\text{Ti} = 0,68/0,32$; 2 — $\text{CrO}_3/\text{La} = 0,42/0,58$; 3 — $\text{CrO}_3/\text{Cr} = 0,66/0,34$

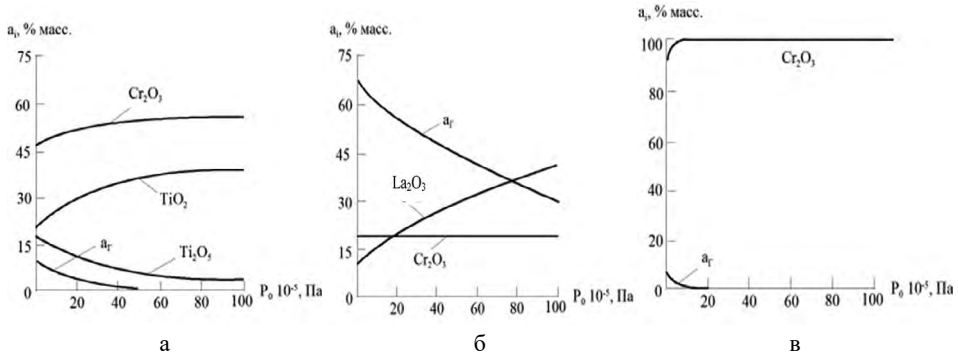
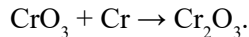


Рис. 36. Влияние давления газа (P) на расчетный состав продуктов горения смесей: 1 — $\text{CrO}_3/\text{Ti} = 0,68/0,32$; 2 — $\text{CrO}_3/\text{La} = 0,42/0,58$; 3 — $\text{CrO}_3/\text{Cr} = 0,66/0,34$

Ниже приведены результаты экспериментального исследования процессов горения и формирования химического состава конечных продуктов для простейшей модельной системы $\text{CrO}_3\text{—Cr}$. В экспериментах варьировали давление аргона $P_0 = 1\text{--}12$ МПа, соотношение реагентов ($\alpha_{\text{Cr}} = 0,14\text{--}0,85$) и размер частиц ($d_{\text{Cr}} = 30\text{--}3300$ мкм). При изменении α_{Cr} плотность смеси менялась от 2,2 до 2,5 г/см³, для стехиометрического состава составляет от 2,3–2,4 г/см³. В интервале $\alpha_{\text{Cr}} < 0,34$ смеси содержат избыток CrO_3 , при $\alpha_{\text{Cr}} > 0,34$ — избыток Cr, а для $\alpha_{\text{Cr}} = 0,34$ смесь является стехиометрической. Для нее химическое превращение протекает по схеме:



Визуальные наблюдения и продуктов горения, а также анализ видеосъемки показали следующее:

- стехиометрическая система $\text{CrO}_3\text{—Cr}$ способна гореть во всем изученном интервале давлений, причем потери вещества при горении не превышают 10 %;
- имеются пределы горения по соотношению реагентов ($\alpha_{\text{Cr}} = 0,14$ и $\alpha_{\text{Cr}} = 0,83$) и дисперсности Cr ($d_{\text{Cr}} = 3300$ мкм);
- в интервале давлений $P = 0,1\text{--}13$ МПа и $0,16 < \alpha_{\text{Cr}} < 0,72$ фронт горения плоский, а режим горения близок к стационарному;
- для $0,72 < \alpha_{\text{Cr}} < 0,83$ горение сопровождается слабым свечением, затухающим за фронтом («глюющее горение»);
- для $0,14 < \alpha_{\text{Cr}} < 0,16$ горение протекает в спиновом режиме;
- в интервале $0,3 < \alpha_{\text{Cr}} < 0,56$ продукты горения имеют литой вид с отдельными крупными порами в объеме; вблизи пределов горения размеры исходных и конечных образцов — одинаковы, а прочность их достаточно высокая.

Влияние давления на потери вещества и скорость горения стехиометрического и нестехиометрического составов представлено на рис. 37. Из рисунка видно, что рост начального давления P_0 приводит к существенному увеличению скорости горения u_0 (рис. 20 а) и уменьшению потери вещества η_n (рис. 20 б) для всех изученных составов.

На зависимости u_0 от d_{Cr} (рис. 38) имеется два участка. На первом, $30 < d_{Cr} < 460$ мкм, u_0 меняется слабо, а на втором — падает от 8,5 до 3 мм, при изменении d_{Cr} от 460 до 1620, достигая предела горения.

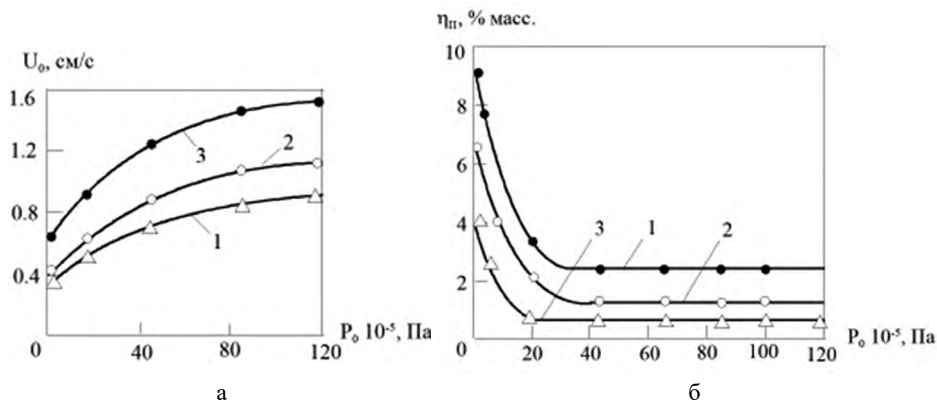


Рис. 37. Влияние давления аргона на скорость горения (а) и потери массы при горении (б). Исходная смесь — $Cr_2O_3 + \alpha Cr$: 1 — $\alpha = 0,32$; 2 — $\alpha = 0,34$; 3 — $\alpha = 0,51$

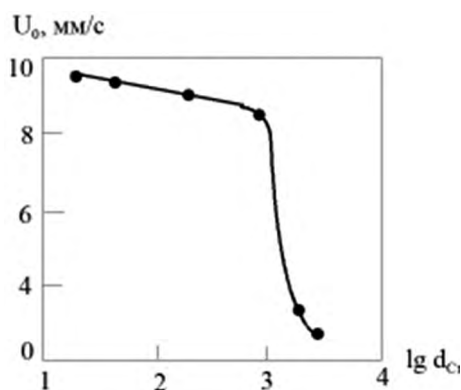


Рис. 38. Влияние размера частиц хрома (d_{Cr}) на скорость горения смеси (u)

С ростом α_{Cr} скорость горения проходит через максимум (рис. 39 а), причем максимум скорости сдвинут от стехиометрического значения в сторону избытка Cr. Химический анализ продуктов горения показал (рис. 39 б), что для $0,15 < \alpha_{Cr} < 0,34$ содержание Cr и O в образце постоянно. Согласно рентгенофазовому анализу продукт горения является однофазным Cr_2O_3 . Весь избыточный кислород удаляется из системы в процессе горения и участвует в диспергировании вещества. Для $0,34 < \alpha_{Cr} < 0,8$ химический состав образца меняется, что обусловлено увеличением массовой доли избыточного хрома в продуктах горения. Следует отметить хорошее совпадение экспериментального и расчетного составов в этой области, что говорит о практически полном усвоении кислорода хромом в зоне горения.

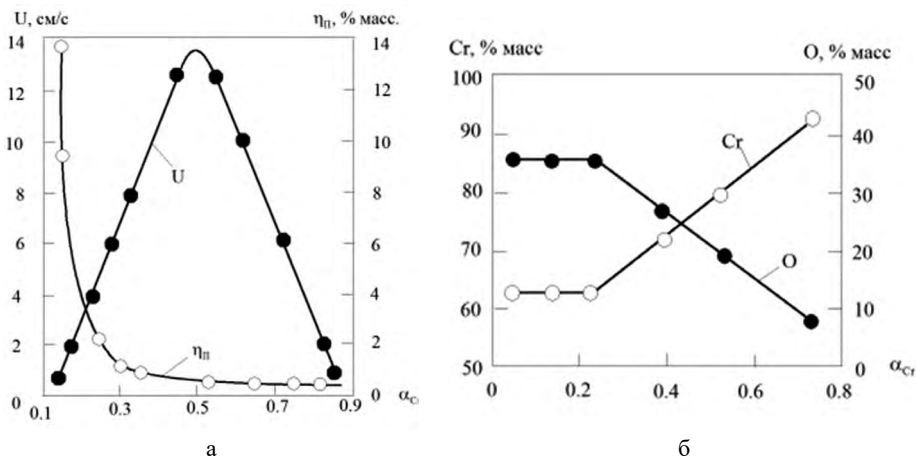


Рис. 39. Влияние массовой доли Cr (α_{Cr}) в исходной смеси на скорость горения u (а) и химический состав продуктов горения (б). $P = 5$ МПа, $d_{Cr} \leq 120$ мкм

4.4. СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

В данном разделе представлены результаты исследований по влиянию центробежного воздействия (перегрузки) на закономерности горения смесей термитного типа, сепарации двухфазного расплава продуктов горения под воздействием перегрузки, формирование состава и структуры продуктов горения.

4.4.1. Горение высокотемпературных плавящихся гетерогенных систем

Здесь представлены результаты исследования влияния перегрузки (а/г) на величину потери массы (η_1) и скорость горения (u) в условиях свободного выхода газообразных продуктов горения из камеры центробежной машины через газоотводный канал при начальном давлении $P_0 = 0,1$ МПа, а также в условиях горения смеси в герметичной рабочей камере (роторе) центробежной установки при начальном избыточном давлении 2,5–5,0 МПа.

Экспериментальные исследования показали, что для большинства изученных смесей центробежное воздействие подавляет или уменьшает разброс вещества при горении (рис. 40). Исключение составляет высококалорийная смесь CrO_3/Al (рис. 40, зависимость 1), где разброс подавить не удалось. Разбавление этой смеси и ряда других «холодными» добавками существенно понижает разброс (рис. 40, зависимость 2). Введение углерода в исходную смесь заметно увеличивает потери при горении. С ростом дисперсности углерода разброс понижается (рис. 41).

Эксперименты показали, что величина η_1 при горении на открытом воздухе и в камере центрифуги может заметно отличаться (табл. 3).

Таблица 3. Влияние условий сжигания на η_1 и η_2

Параметры синтеза	Условия сжигания		
	На воздухе	В ц/б машине с открытым каналом	В ц/б машине с закрытым каналом
η_1 , масс. %	45	20	16
η_2 , масс. %	12	20	32

Изучение динамики давления в камере центрифуги при сжигании в условиях свободного отвода газа через газоотводный канал и в герметичных условиях показало, что при этом режиме в камере создается избыточное давление (рис. 42). Это избыточное давление и приводит к отличию величины η_1 и η_2 в различных условиях сжигания.

Исследования, проведенные на широком круге смесей в интервале перегрузок $a/g = 1-1800$, показали, что тенденция влияния перегрузок на процесс горения может быть различна. Так, слабокалорийные смеси, которые при отсутствии перегрузки не способны к горению, приобретают эту способность и характеризуются монотонным изменением профиля скорости горения. Для составов со средней калорийностью скорость горения с ростом перегрузки проходит через максимум, и при достижении некоторого ее значения горение может стать невозможным. Скорость горения высококалорийных составов в изученных интервалах возрастает и может выходить на насыщение.

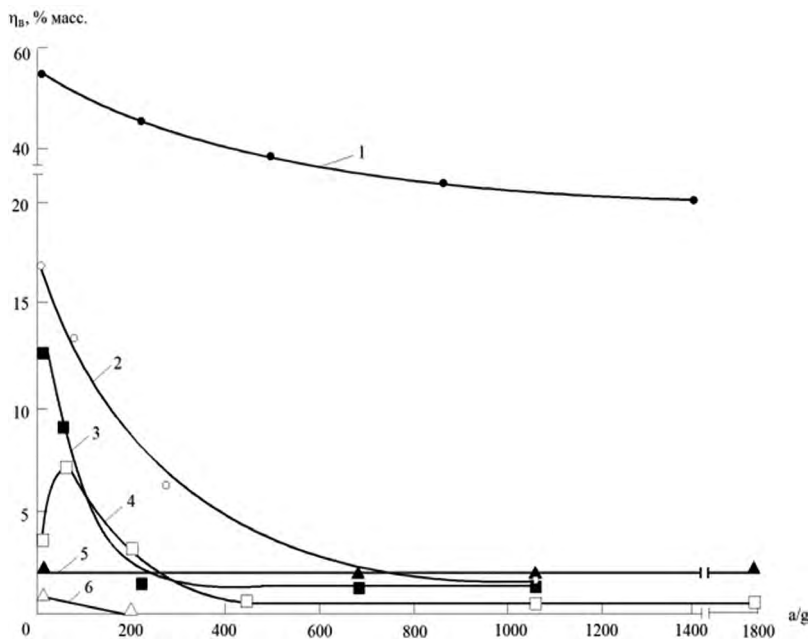


Рис. 40. Влияние перегрузки (a/g) на η_1 . Исходные смеси: 1 — $\text{CrO}_3/\text{Al} = 0,65/0,35$; 2 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al} = 0,33/0,37/0,3$; 3 — $\text{WO}_3/\text{Al} = 0,81/0,19$; 4 — $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zr} = 0,44/0,56$; 5 — $\text{FeO}/\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C} = 0,47/0,2/0,07/0,23/0,07$; 6 — $\text{FeO}/\text{Al} = 0,8/0,2$. $P = 0,1$ МПа, $M_0 = 20$ г

Следует отметить, что действие перегрузки на скорость горения одинаковых в химическом отношении систем, отличающихся лишь видом углеродных частиц, оказалось принципиально различным (рис. 43). Для систем с сажей ($d_c < 0,1$ мкм) скорость горения монотонно возрастает в 1,5–2 раза, а для систем с графитом имеет место сильно возрастающая зависимость с последующим насыщением.

Из результатов экспериментов следует, что перегрузка в высококалорийных плавящихся системах может изменять скорость горения от долей сантиметра до нескольких метров и является одним из самых мощных инструментов для управления скоростью горения.

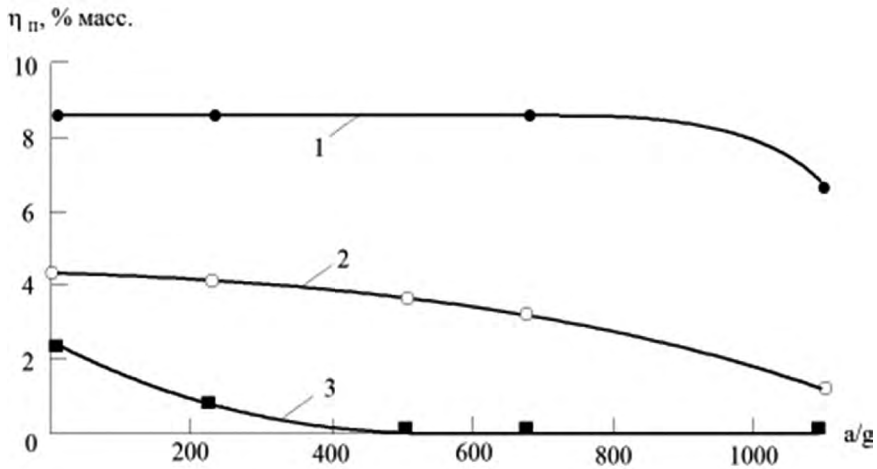


Рис. 41. Влияние перегрузки и дисперсности углерода на η_1 . Исходная смесь: NiO/TiO₂/Al/C = 0,46/0,25/0,23/0,06. 1 — С — сажа, 2 — $d_c = 90-180$ мкм, 3 — $d_c = 450-600$ мкм

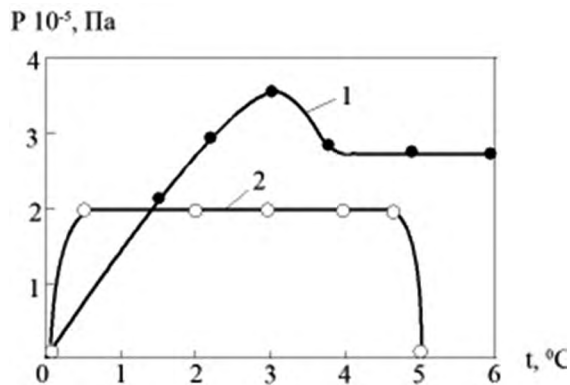


Рис. 42. Динамика давления газа в камере центрифуги. 1 — горение в герметичной камере; 2 — горение с дозированным отводом газа из камеры центрифуги. Исходная смесь: CrO₃/TiO₂/NiO/Al/C = 0,49/0,07/0,08/0,31/0,05. $d_c = 90-180$ мкм, $d_\phi = 40$ мм, $a/g = 1$

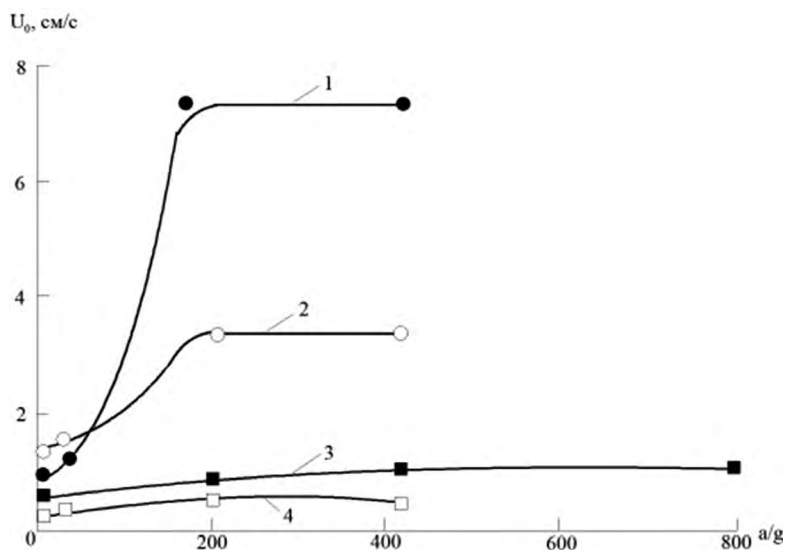


Рис. 43. Влияния перегрузки и дисперсности углерода на скорость горения. Исходные смеси: 1 и 3 — $\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C} = 0,31/0,34/0,29/0,06$; 2 и 4 — $\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C} = 0,33/0,24/0,09/0,27/0,08$. 1, 2 — C — сажа; 3, 4 — $d_c = 200\text{--}250$ мкм

4.4.2. Влияние перегрузки на фазоразделение жидких продуктов горения

После завершения горения жидкие нерастворимые друг в друге продукты химического превращения образуют две фазы, причем оксид металла-восстановителя формируется в виде сплошной среды, в которой распределены капли металлической фазы. Вследствие отличия в удельных весах оксидной и металлической фаз происходит их фазоразделение.

Очевидно, что центробежная сила интенсифицирует процесс фазоразделения. Результаты этого влияния для широкого круга смесей представлены на рис. 44. Для ряда систем, у которых при отсутствии перегрузки фазоразделение отсутствует либо неполное, с ростом перегрузки удается достигнуть полного фазоразделения. Имеются системы, для которых влияние перегрузки отсутствует. В одних случаях это связано с тем, что уже при отсутствии перегрузки выход металлической фазы полный, а в других случаях — недостаточно высокой температурой исходного расплава. Введение «холодных» добавок в исходную смесь, инертных и активных, заметно изменяет характер зависимости полноты выхода металлической фазы в слиток от перегрузки (a/g). Наиболее «тонким» параметром, позволяющим при незначительном изменении сильно изменять полноту выхода металлической фазы и характер зависимости η_2 от a/g , является содержание углерода в исходной смеси и его дисперсность (рис. 45).

При повышении давления газа характер зависимости тенденции влияния углерода и его дисперсности сохраняются. Увеличение диаметра реакционного объема и начального давления газа в большинстве случаев приводит

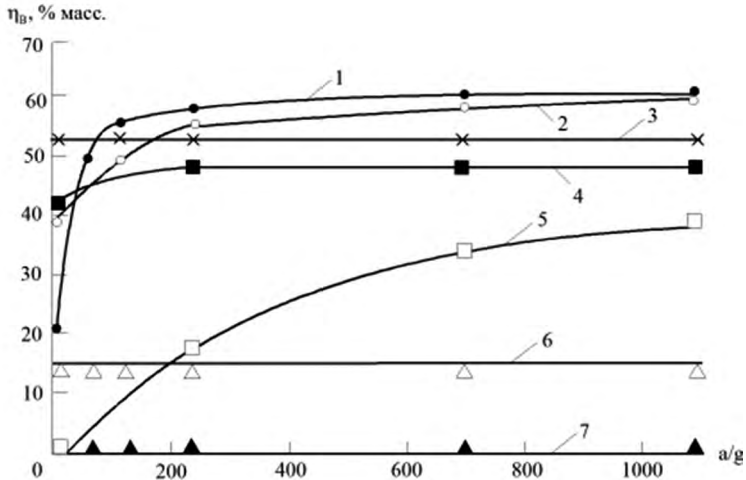


Рис. 44. Влияние перегрузки на относительную массу слитка ($\eta_{в}$). Смеси: 1 — $WO_3/CoO/Al/Mg/C = 0,63/0,13/0,11/0,1/0,03$; 2 — $NiO/Al = 0,73/0,27$; 3 — $FeO/Al = 0,81/0,19$; 4 — $NiO/TiO_2/Al = 0,40/0,35/0,25$; 5 — $NiO/TiO_2/Al/C = 0,47/0,26/0,23/0,04$; 6 — $V_2O_5/Zr = 0,44/0,56$; 7 — $WO_3/Al = 0,81/0,19$. P = 1,0 МПа. 1 — C — сажа, 5 — $d_c = 90-180$ мкм

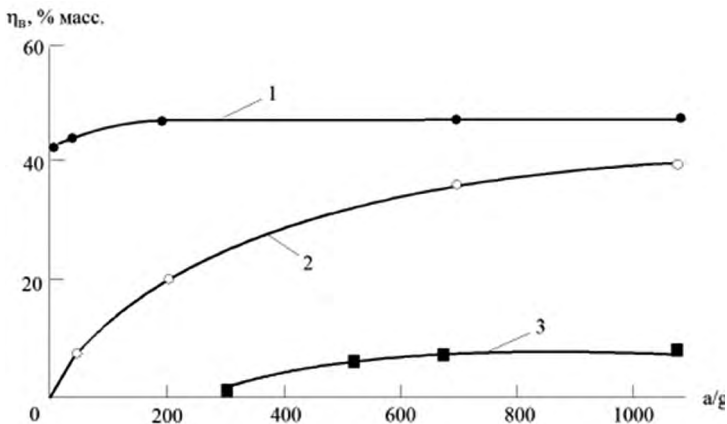


Рис. 45. Влияние перегрузки и дисперсности углерода на относительную массу слитка ($\eta_{в}$). $NiO/TiO_2/Al = 0,40/0,35/0,25$; 2 — $NiO/TiO_2/Al/C = 0,47/0,26/0,23/0,04$, d_c — 90-180 мкм; 3 — $NiO/TiO_2/Al/C = 0,47/0,26/0,23/0,04$, C — сажа. P = 0,1 МПа

к повышению полноты выхода металлической фазы в слиток. Следует отметить результат, полученный при исследовании системы CrO_3-Al . Введение в эту систему избытка алюминия позволило осуществить инверсию фазоразделения: получить металлическую фазу в верхнем слое, а оксидную — в нижнем (рис. 46).

В общем случае, практически для любой высококалорийной смеси, добавляя ее холодными добавками и варьируя центробежное ускорение, удастся изменить полноту гравитационной сепарации от полного разделения до полного неразделения.

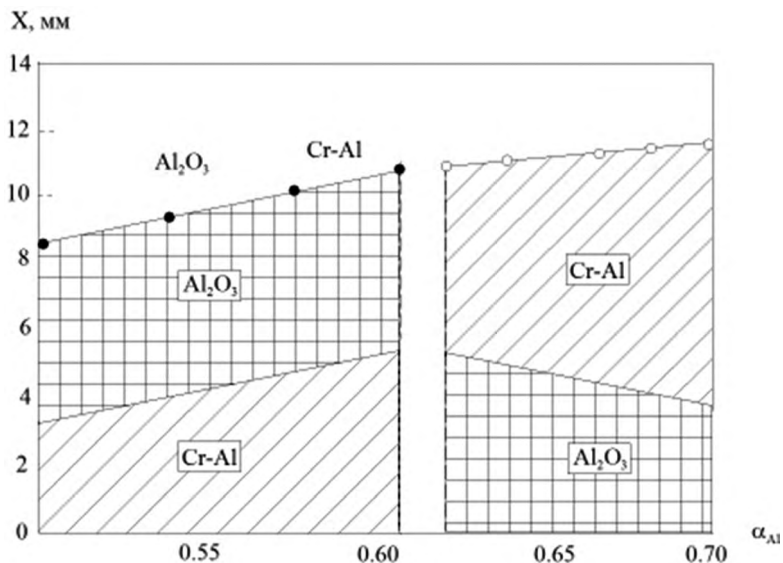


Рис. 46. Влияние массовой доли алюминия (α_{Al}) на толщину металлического и оксидного слоев и их взаимную ориентацию. Исходная смесь: $CrO_3 + \alpha Al$. $a/g = 1000$, $P = 0,1$ МПа

4.4.3. Влияние центробежного воздействия на формирование химического состава продуктов горения

В этом разделе рассмотрено влияние перегрузки на химический состав литых сплавов на основе W–C–Co и Cr–C–Ni (рис. 47–48). Для составов с крупнодисперсным углеродом с ростом перегрузки содержание его в слитке сильно уменьшается, а с мелкодисперсным углеродом — возрастает или практически не меняется. Влияние перегрузки на содержание примесного Al в литых карбидах — слабое.

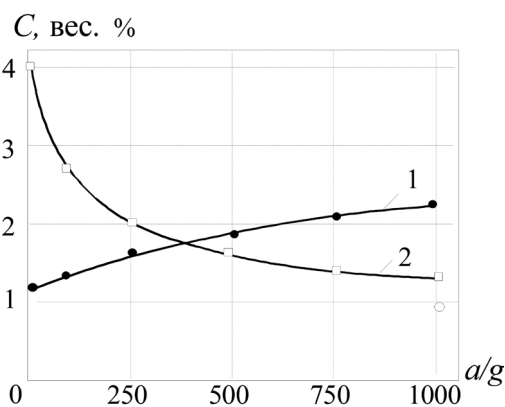


Рис. 47. Влияние перегрузки и дисперсности углерода на содержание углерода в композиционном материале W–C–Ni: (1) — C — сажа, (2) C — графит

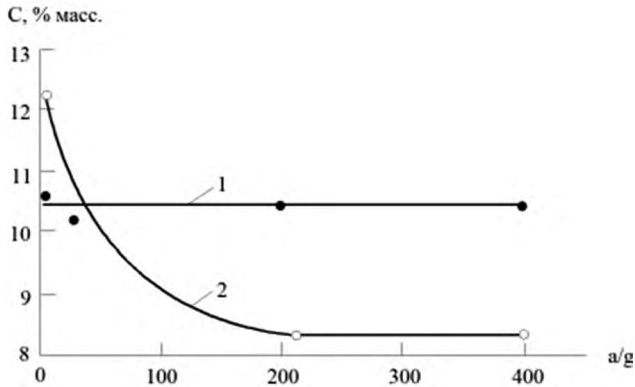


Рис.48. Влияние перегрузки и дисперсности углерода на его содержание в литом сплаве Cr-Ni-C. Исходная смесь: $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C} = 0,33/0,24/0,09/0,27/0,8$. 1 — С — сажа, 2 — $d_c = 200\text{--}250$ мкм. $M_0 = 15$ г. $P = 5,0$ МПа

4.4.4. Влияние перегрузки на формирование микроструктуры литых материалов

Главным фактором, определяющим структуру литого материала, полученного в поле центробежных сил, так же как и образцов, синтезированных в стационарных условиях, является полнота фазоразделения. Регулируя ее с помощью изменения величины перегрузки, можно получать разделенные материалы: слоевые, градиентные и керметные. Внешний вид и микроструктура градиентных и слоевых материалов мало отличаются от аналогичных материалов, полученных при отсутствии перегрузки ($a/g = 1$). Наибольшие отличия обнаружены в структурах разделенных материалов, в металлической фазе. Так, для сплава Cr-Ti-C-Ni-Mo при неизменном составе изменяются в 4–5 раз карбидные зерна (рис. 49).

Таким образом, исследование выявило влияние центробежного воздействия на все стадии синтеза: горение, фазоразделение, формирование химического, фазового составов и микроструктуры.

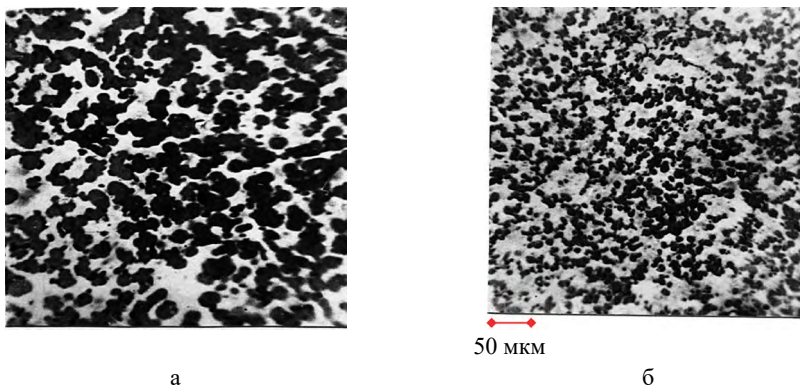


Рис. 49. Влияние перегрузки на микроструктуру композиционного материала Cr-Ti-C-Ni-Mo, (а) — 1 g, (б) — 1000 g

4.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ОСНОВАМИ (СВС-НАПЛАВКА)

В этой части работы изложены результаты по взаимодействию высокотемпературного расплава продуктов горения со стальной основой и влияние на это взаимодействие повышенного давления газа и центробежного воздействия. Наибольшее внимание уделялось ситуации, когда в условиях полного выхода металлической фазы в слой осуществлялось его наплавление на стальную основу. Наплавку осуществляли по двум схемам (рис. 50).

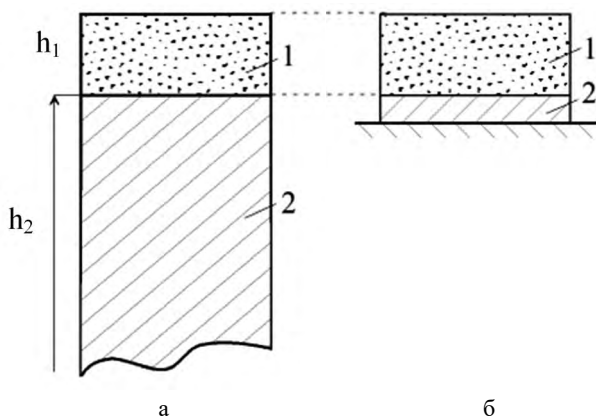


Рис. 50. Схемы СВС-наплавки. а — наплавка на полубесконечный блок стали ($h_1 \ll h_2$), б — наплавка на стальную пластину ($h_1 \sim h_2$). h_1 — толщина наплавленного слоя, h_2 — толщина стальной основы

4.5.1. СВС-наплавка на стальные основы под давлением газа

В данной серии экспериментов использовали высокоэкзотермические составы, целевыми продуктами которых являются карбиды и бориды хрома и титана, а также твердые сплавы на их основе: $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{C}$, $\text{CrO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$, $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$, $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$. Горение таких составов при атмосферном давлении сопровождается интенсивным разбросом, поэтому, чтобы сохранить расплав продуктов горения в форме, сжигание осуществляли под давлением газа.

4.5.2. Феноменология СВС-наплавки

После сгорания слоя исходной смеси двухфазный (металл — оксид) высокотемпературный расплав продуктов горения приходит в соприкосновение с холодной стальной основой. Визуальный анализ образцов после их охлаждения показал, что в зависимости от состава исходной смеси и условий эксперимента реализуются следующие ситуации:

- слой продуктов горения четко разделен на два слоя, металлический и оксидный; металлический слой прочно приплавлен к основе; оксидный слой не имеет сцепления с наплавленным слоем и легко отделяется;
- фазоразделение полное, разделение слоев четкое, но приплавление металлической фазы к стальной основе отсутствует;
- фазоразделение неполное, но металлический слой прочно приплавлен к стальной основе;
- фазоразделение отсутствует, сцепление керметного слоя со стальной основой либо точечное, либо отсутствует;
- между металлической основой и металлическим слоем, четко отделенным от оксидного слоя, находится слой литого керметного материала.

Внешний вид наплавленных материалов, строение наплавленного и шлакового слоев сильно зависят от размеров, геометрии стальной основы и толщины наплавленного слоя. В случае использования цилиндрических образцов небольшого размера покрытие принимает покатую форму (рис. 51). На призматических образцах и цилиндрических, с большим диаметром, покрытие более равномерное (рис. 52). При наплавке «тонких» (2–5 мм) покрытий шлаковый слой не имеет усадочных раковин. Напротив, при наплавке «толстых» (1 см) покрытий в верхней части шлакового слоя формируется сквозная полость.



Рис. 51. Вид наплавленного образца по схеме (рис. 50 б). Смесь — $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{C}$. Давление аргона 5 МПа, основа — цилиндр из Ст-3 диаметром 40 мм. $h_1 = 4$ мм, $h_2 = 10$ мм

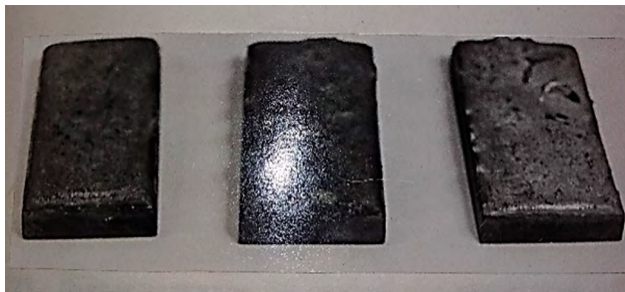


Рис. 52. Вид наплавленных стальных пластин, схема (рис. 50 б). Пластины 250×100 мм. Смесь — $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{C}$. $h_1 = 5$ мм, $h_2 = 20$ мм. Давление аргона 5 МПа

На обработанных азотной кислотой шлифах визуально наблюдается четкая граница литого покрытия с основой. Измерения показали, что после наплавки толщина подложки заметно уменьшается, то есть покрытие формируется не только за счет металлической фазы продуктов горения, но и за счет поверхностного слоя стальной основы. Общая толщина покрытия (l_n) складывается из двух частей:

$$l_n = l_1 + l_2,$$

где l_1 — часть покрытия, формируемого за счет фазоразделения, l_2 — вторая часть, формируемая за счет наплавления стальной основы. Следует отметить, что в ряде случаев наблюдалось проплавление стальной основы (чаще всего в центре), а также сплавление ее с целевым металлом в единый слиток.

Ниже рассматриваются количественные зависимости СВС-наплавки. Большая часть экспериментов проведена по схеме (рис. 50 а).

4.5.3. Влияние исходных параметров и состава исходной смеси на характеристики СВС-наплавки

В табл. 4 и на рис. 53–55 представлены влияние давления газа в реакторе, типа газа, массы исходной смеси, толщины стальной основы (h) на выход металлической фазы из расплава на поверхность основы (η_m) и оксидной фазы в шлаковый слой ($\eta_{ш}$), потерю массы при горении в результате диспергирования (η_d) и толщину проплавленного слоя стальной основы (l_2).

Таблица 4. Влияние вида газовой среды на η_m , $\eta_{ш}$ и η_d . Схема наплавки (рис. 50 б). Исходная смесь: $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$. Стальная основа: $d = 40$ мм, $h = 10$ мм, $P_0 = 5$ МПа. $M_0 = 50$ г

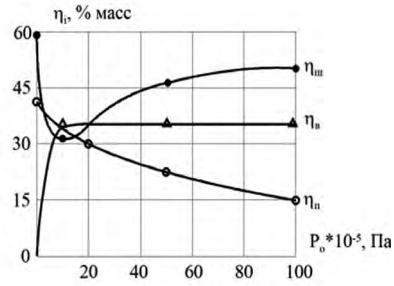
Газовая среда	η_m , масс. %	$\eta_{ш}$, масс. %	η_d , масс. %
Аргон	37,4	42,0	20,6
Азот	34,2	44,6	21,2
Воздух	36,6	44,0	19,4

Из результатов следует, что существуют границы наплавления по величине давления газа и массе исходной смеси, ниже которых наплавление и формирование сплошного покрытия невозможно (рис. 53 и 54). Выше этих значений с ростом давления и массы исходной смеси выход целевого продукта в покрытие возрастает. Влияние вида газа на η_m , $\eta_{ш}$ и η_d невелико (табл. 4).

Вариация толщины стальной основы выявила два важных результата. 1) Была установлена возможность наплавления на полубесконечный блок. Исходя из этих результатов, можно сделать вывод о том, что при формировании литого покрытия на длинномерном стальном образце в теплообмене принимает участие лишь ограниченная часть образца. 2) При толщине меньше предельной стальная основа полностью расплавляется и объединяется с металлической фазой продуктов горения в единый слиток. При заданной массе исходной смеси с ростом толщины основы глубина проплавления вначале уменьшается, а затем выходит на насыщение (рис. 55).



(a)



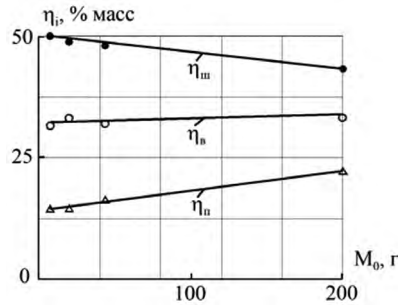
(б)

Рис. 53. Влияние давления газа (P) на формирование литого покрытия на поверхности цилиндрического образца. Смесь — $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{C}$, $M_0 = 50$ г. Основа — цилиндр из Ст-3 диаметром 40 мм, $h = 10$ мм

На полноту выхода металлической фазы в слиток и равномерность распределения металлической фазы по поверхности стального образца сильное влияние оказывают состав исходной смеси и, в первую очередь, введение «холодных» составов и добавок. Наиболее узкий интервал изменения допускает содержание углерода в исходной смеси.



(a)



(б)

Рис. 54. Влияние массы исходной смеси на формирование литого покрытия на поверхности цилиндрического образца. Смесь — $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{C}$. $P = 5$ МПа. Основа — цилиндр из Ст-3 диаметром 40 мм, $h = 10$ мм

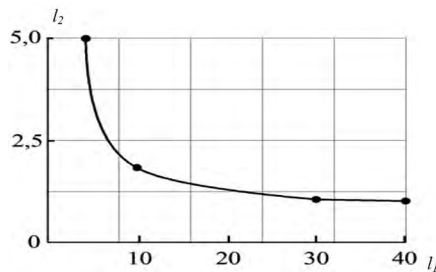


Рис. 55. Влияние толщины металлической основы (l_1) на глубину проплавления стальной основы (l_2). Смесь — $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{C}$, $P = 5$ МПа. $M_0 = 50$ г. Основа — цилиндр из Ст-3 диаметром 40 мм

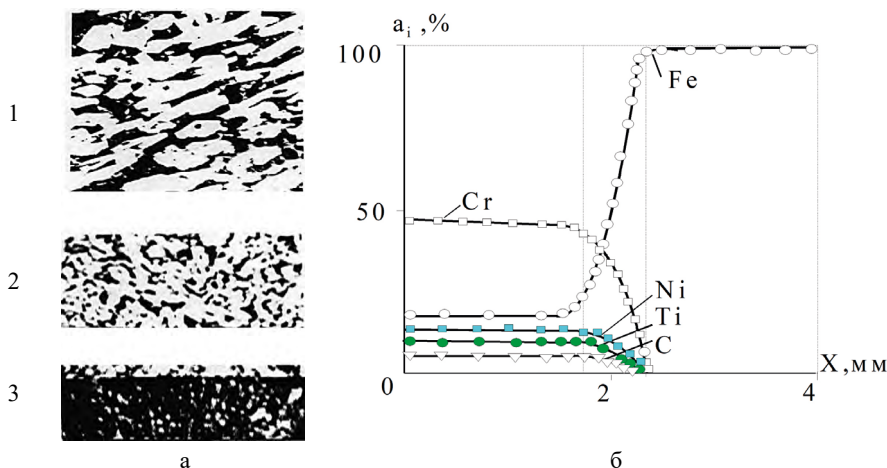


Рис. 56. Структура (а) и состав (б) наплавленного слоя. Смесь — $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$, $P = 5 \text{ МПа}$. $M_0 = 50 \text{ г}$. Основа — цилиндр из Ст-3 диаметром 40 мм

4.5.4. Формирование состава и структуры литых СВС-покрытий

Ниже приведен пример, где для наплавки использовали смесь $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$. На рис. 56 показаны структура и состав наплавленного покрытия. Металлографическое исследование наплавленного покрытия выявило 3 зоны: 1 — собственно покрытие, 2 — переходная зона и 3 — стальная основа (рис. 56 а).

По данным локального рентгеноспектрального анализа, в покрытии выявлено кроме целевых элементов (Cr, Ti, Ni и C) заметное количество Fe (рис. 56 б). В зоне 1 толщиной $\sim 2 \text{ мм}$ содержание всех элементов практически постоянно. В зоне 2 толщиной $\sim 0,5 \text{ мм}$ содержание целевых элементов падает до 0, а содержание Fe возрастает до 100 %. Покрытие имеет композиционную структуру. В темной матрице распределены светлые пластины и зерна, имеющие высокую микротвердость, от 12000 до 25000 МПа.

По данным рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов покрытия был выявлен следующий состав структурных составляющих:

- пластины и зерна — это карбидные фазы — TiC (раствор), Cr_3C_2 , $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$.
- матрица — раствор Fe, Cr, Ti в Ni.

Очевидно, что Fe попадает в покрытие из основы. Его содержание в покрытии составляет от 10 до 30 масс. %.

4.5.5. Центробежная СВС-наплавка на титановые основы

В настоящем разделе показаны возможности получения градиентных материалов титан — керамика методами центробежной СВС-наплавки, рассмотрены закономерности горения и химического превращения исходных смесей, динамика и механизм формирования слоевых материалов.

4.5.5.1. Методика центробежной СВС-наплавки

Схема СВС-наплавки представлена на рис. 57. Для реализации СВС-наплавки карбидной и боридной керамики на титановую основу на ее поверхности размещается слой высокоэкзотермической смеси термитного типа. В экспериментах использовали две смеси: 1 — $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$ и 2 — $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{B}$. Состав смесей приведен в табл. 5.

Таблица 5. Состав смесей и их расчетная температура горения (T_p)

№ п/п	Состав смесей	T_p , К
1	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C} = 35,3/40,3/22,9/1,5$	2920
2	$\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{B} = 48,1/25,4/22,1/4,4$	2912

Из расчета, произведенного в программе THERMO следует, что температура горения смесей (1) и (2) существенно превышает температуру плавления титановой основы ($T_{\text{осн.}} = 1941$ К).

В качестве исходных компонентов использовали полидисперсные порошки оксидов металлов — MoO_3 и NiO марки «ч»; алюминий АСД-1 и Па-4; графит искусственный измельченный марки «А» с массовой долей углерода не менее 99 % и дисперсностью 40–100 мкм; бор аморфный марки Б-99В с содержанием основного компонента не менее 99,00 % и дисперсностью менее 5 мкм. Массу смеси варьировали от 40 до 100 г. Для наплавки использовали цилиндрические образцы из титана диаметром 39 мм и высотой 10 мм.

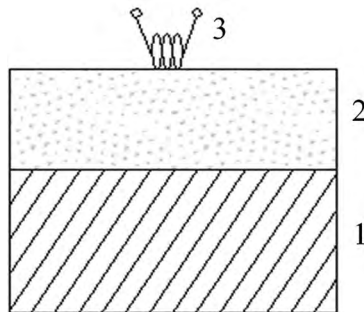


Рис. 57. Схема СВС-наплавки. 1 — металлическая основа, 2 — исходная смесь, 3 — электроспираль

Эксперименты проводили в графитовых стаканчиках в интервале перегрузок $a = 1\text{--}300$ г. Эксперименты в центробежной установке в оптимальных условиях показали, что после воспламенения и сгорания смеси на поверхности титановой основы формируется литой двухслойный продукт горения: верхний оксидный (шлаковый) слой и нижний слой — керамический (карбидный или боридный). Керамический слой прочно соединен с титановой основой (рис. 58), а оксидный слой легко отделяется от керамического слоя.



Рис. 58. Наплавленные образцы: (а) — Mo/C/Ni/Al-титан и (б) — Mo/B/Ni/Al-титан. $M_0 = 60$ г, $a/g = 100$

На протравленных шлифах образцов можно выделить темную зону (покрытие) толщиной 4–5 мм и светлую зону толщиной 8–9 мм (титановая основа). В экспериментах определяли среднюю линейную скорость горения (u), относительную массу металлического продукта (η_1), относительную потерю массы при горении (η_2) и относительную массу оксидного продукта (η_3). Параметры рассчитывали по формулам: $u = h / t_{\text{comb}}$, $\eta_1 = (m / m_0) \times 100 \%$, $\eta_2 = (\Delta m / m_0) \times 100 \%$, где h — высота слоя исходной смеси в стаканчике, t_{comb} — время горения смеси, m — масса металлического продукта, m_0 — масса исходной смеси, Δm — потеря массы при горении. t_{comb} определяли по результатам видеонаблюдения и видеосъемки камерой Canon Legria HF M36 с частотой 50 кадров в секунду и разрешением 1920×1080. Интегральный химический состав металлического и оксидного слоев, микроструктуру и состав структурных составляющих определяли на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultra Plus.

4.5.5.2. Влияние перегрузки на горение исходных смесей

Эксперименты показали, что горение при атмосферном давлении без воздействия перегрузки сопровождается интенсивным разбросом смеси (диспергированием). Потери массы составляют до 5–60 масс. %. Воздействие перегрузки подавляет разброс смеси и при $a \geq 100$ г позволяет довести относительную массу слитка до практически расчетного значения (рис. 59).

С увеличением перегрузки скорость горения смесей MoO₃/NiO/Al/C и MoO₃/NiO/Al/B и относительная масса металлического продукта возрастают, а разброс смеси уменьшается (рис. 59).

4.5.5.3. Закономерности формирования химического состава и структуры наплавленного слоя

При наплавке на титан карбидной (Mo–Ni–Al–C) и боридной (Mo–Ni–Al–B) керамик формируется трехслойная композиция: 1 — собственно покрытие, 2 — переходная зона и 3 — титановая основа, прочно соединенная с керамическим покрытием (рис. 60).

Содержание всех элементов, входящих в состав покрытия, практически постоянно по высоте покрытия. В состав покрытия входит значительное количество титана, источником которого является титановая основа (рис. 61). Титан проникает в покрытие на всю его высоту. В переходной зоне содержание Mo, Ni, C, B и примесного Al уменьшается до 0, а содержание Ti

возрастает до максимального значения (99,2 масс. %). Толщина переходной зоны составляет ~ 1 мм.

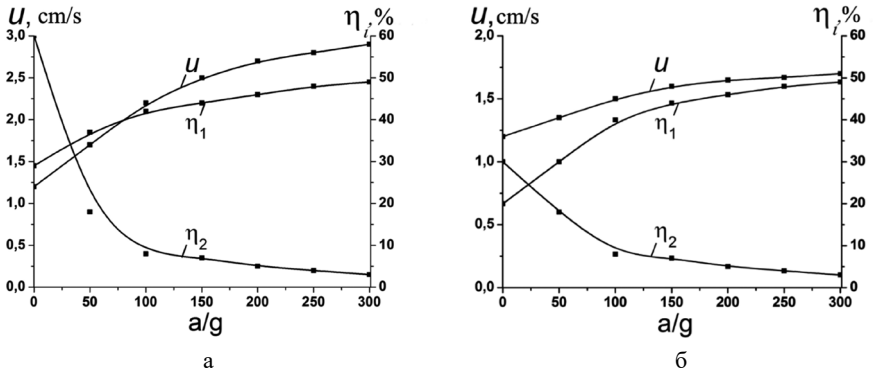


Рис. 59. Влияние перегрузки на скорость горения (u), относительную массу металлического продукта (η_1) и относительную потерю массы при горении (η_2). Исходные смеси: (а) — $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$, (б) — $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{B}$

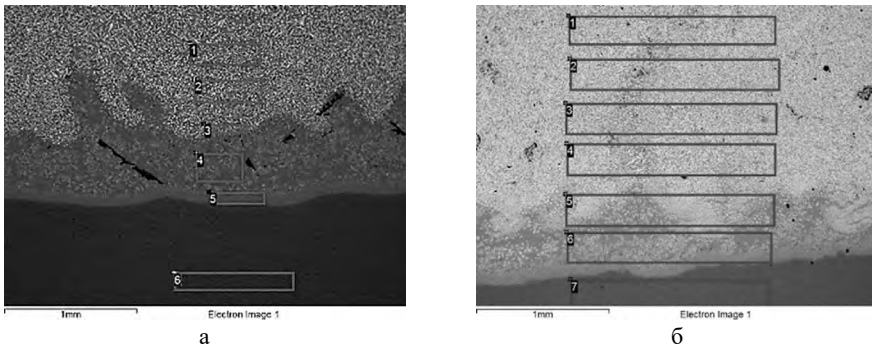


Рис. 60. Макроструктура наплавленных образцов по высоте. Наплавка на титан. Исходная смесь: (а) — $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$ и (б) — $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{B}$. $m_0 = 60 \text{ г}$, $a/g = 100$

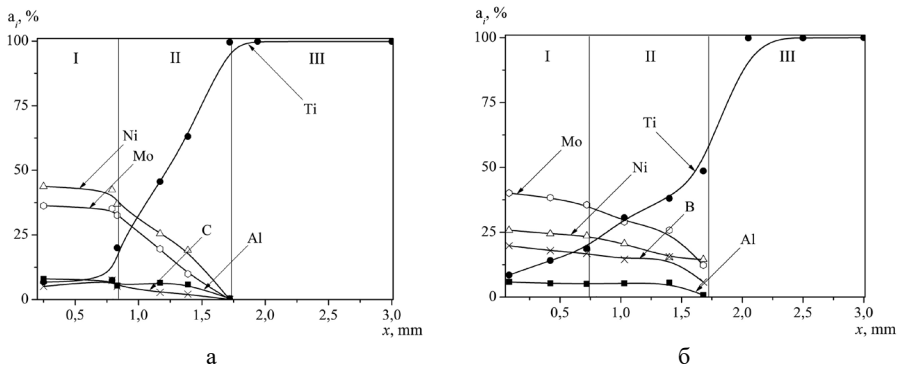
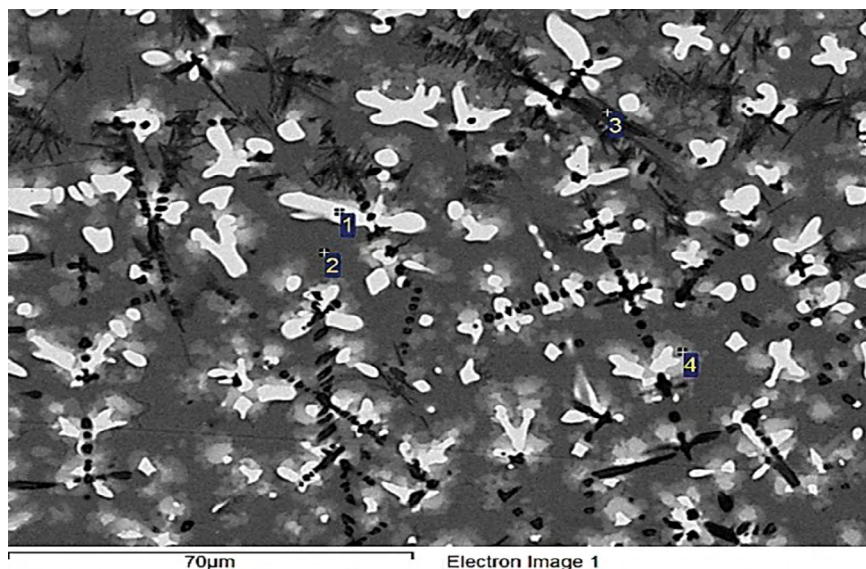


Рис. 61. Состав и распределение элементов по высоте покрытия: I — покрытие, II — переходная зона, III — основа. Исходные смеси: (а) — $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$ и (б) — $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{B}$. $m_0 = 60 \text{ г}$, $a/g = 100$

Материал основы — Ti, который является активным элементом, он вступает в химические реакции с бором и углеродом. Из результатов микроанализа следует (рис. 62), что при кристаллизации расплава в покрытии формируется композиционная микроструктура, в которой Ti–Mo–Ni–Al образует матрицу, а зёрна Ti–Mo–C, Ti–Ni–C и Ti–Mo–B распределены в ней.



а

№	Содержание элементов в структурных составляющих, масс. %					Фазовый состав структурных составляющих
	Ni	Al	Mo	C	Ti	
1	1,4	1,2	79,6	10,6	5,3	Mo–C (Ti, Ni, Al)
2	36,8	6,3	0,5	2,5	53,5	Ni–Ti (Al, Mo, C)
3	20,5	8,3	4,4	10,0	56,8	Ti–Ni–C (Al, Mo)
4	11,4	7,6	32,0	7,3	41,7	Ti–Mo–Ni (C, Al)

б

Рис. 62. Микроструктура (а) и состав структурных составляющих (б). Исходная смесь: MoO₃/NiO/Al/C, m₀ = 60 г, a/g = 100

4.5.5.4. Динамика процесса центробежной СВС-наплавки

Наблюдение, видеосъемка, осмотр и анализ продуктов горения показали, что СВС-наплавка керамики на титановую основу протекает стадийно и включает следующие процессы:

1. движение фронта горения по смеси с постоянной скоростью; во фронте горения протекает химическое превращение исходной смеси; за фронтом формируется высокотемпературный двухфазный расплав продуктов горения, в котором оксидная фаза (Al₂O₃) образует сплошную среду, а капли Mo–Ni–Al–C, Ni–Mo–Al–B распределены в ней;

2. гравитационная сепарация фаз, которая приводит к расслоению расплава и накоплению металлического продукта на поверхности основы;

3. теплообмен высокотемпературного двухслойного расплава продуктов горения с металлической основой, который приводит к охлаждению расплава и разогреву металлической основы; результатом разогрева основы является формирование фронта плавления и расплавление поверхностного слоя основы;

4. активный массообмен и химическое взаимодействие целевого продукта горения (керамического расплава) с материалом основы;

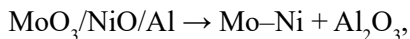
5. охлаждение, кристаллизация расплава, формирование состава и структуры покрытия.

Конечным результатом является формирование слоя литого композиционного материала, прочно соединенного с титановой основой. Таким образом, в предлагаемом методе слой высокоэнтальпийной смеси является не только источником получения керамики, но и источником разогрева и плавления поверхностного слоя основы, необходимых для соединения керамики с металлической основой.

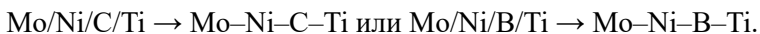
4.5.5.5. Химические превращения при СВС-наплавке

Экспериментальные исследования показали, что для реализации СВС-наплавки и получения слоевых композиционных материалов необходимо, чтобы исходные смеси термитного типа имели способность к горению, температура их горения была выше температуры плавления керамического и шлакового продуктов, а также температуры плавления металлической основы. В отличие от СВС-наплавки на стальные основы при СВС-наплавке на титан высокоэнтальпийные химические реакции протекают не только в волне горения, но и на поверхности титановой основы, между продуктами горения и материалом основы (титаном).

В волне горения последовательно протекают восстановление исходных оксидов и их взаимодействие с неметаллом:



На поверхности титановых образцов происходит химическое взаимодействие расплавов Mo-Ni-C или Mo-Ni-B с расплавом титана, сопровождающееся выделением тепла:



При последующем охлаждении расплавов происходит кристаллизация, сопровождающаяся образованием карбидных и боридных фаз, Ti-Mo-C, Ti-Ni-C и Ti-Mo-B, и формированием матрицы из Ti-Mo-Ni-Al.

4.6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

Эксперименты показали, что широкий круг смесей оксидов металлов с восстановителем и неметаллом способен гореть. Высокая температура горения смесей (до 3000–4000 °С) приводит к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Повышенное давление и центробежное воздействие позволяют подавить разброс. В процессе горения происходит химическое превращение исходной смеси в продукты горения: соединения металлов с неметаллами и оксид металла-восстановителя. В зависимости от состава исходной смеси и условий эксперимента продукты могут быть литые или неплавленые.

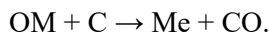
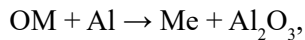
Анализируя результаты экспериментальных исследований плавящихся систем, можно представить следующую динамику процессов при синтезе. После воспламенения исходной смеси формируется фронт горения, который распространяется по исходной смеси. В зависимости от условий горения и состава смеси фронт может быть плоским и неровным. Движение его может быть стационарным и нестационарным. Горение смеси сопровождается диспергированием вещества. За фронтом горения формируется расплав из продуктов горения, в котором оксид металла-восстановителя образует сплошную среду, а капли металлической фазы и пузырьки газа распределены в ней. Вследствие разницы в удельных весах фаз происходит их взаимное движение. Движение фаз и градиенты температуры за фронтом горения могут вызвать интенсивное конвективное движение многофазного расплава. Конвективное движение может привести к агломерации мелких и дроблению крупных металлических капель, влиять на их химический состав и процесс фазоразделения. Следует отметить, что в ситуациях, когда продуктом горения является только оксидная фаза, а металлическая отсутствует (например, при неполном восстановлении пероксидов металлов), стадия фазоразделения исключается.

Одновременно с процессом фазоразделения протекает охлаждение расплава. В зависимости от соотношения скоростей охлаждения и фазоразделения расслоение металлической и оксидной фаз может быть полным и частичным, при высокой скорости охлаждения расслоение отсутствует. На заключительной стадии процесса происходит остывание кристаллической массы и фазовые переходы. В зависимости от соотношения скоростей охлаждения и фазовых переходов конечные продукты могут быть стабильными и метастабильными.

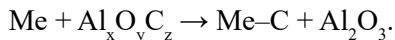
Таким образом, в процессе СВС-металлургии можно выделить три основные стадии: 1 — горение и формирование химического состава, 2 — фазоразделение в остывающем расплаве, 3 — охлаждение продуктов синтеза (кристаллизация, фазовые переходы, формирование конечной микроструктуры) (рис. 18). В последующем анализе основное внимание будет уделено трехкомпонентным исходным системам: оксид металла (ОМ) — алюминий (Al) — углерод (С), а также первым двум из перечисленных выше стадий.

4.6.1. СВС-металлургия при атмосферном и повышенном давлении газа

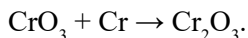
В зависимости от стабильности исходных оксидов при температурах выше их температуры плавления можно рассмотреть две схемы химического превращения: жидкофазную и газовую. В схеме с жидкофазным превращением процессу химического превращения предшествует последовательное плавление компонент. К началу химического взаимодействия формируется жидкая сплошная среда из ОМ, в которой распределены капли Al, заключенные в твердую оболочку из Al_2O_3 , и частицы С. Вариант, в котором происходит растекание Al после его плавления в порошковой среде из ОМ, не рассматривается. Исходные частицы углерода не имеют защитной пленки, поэтому в зоне прогрева при контакте с жидким ОМ на их поверхности может образоваться карбидный слой. Интенсивные химические реакции ОМ с Al и С начинаются после плавления оксидной и карбидной пленок и вначале протекают параллельно и независимо:



Продукты первой реакции и исходные реагенты попарно растворимы: Me в Al, а Al_2O_3 в ОМ. Me, образующийся по реакции $OM + C$, насыщается углеродом и увеличивает толщину карбидного слоя. CO формируется в виде пузырьков и покидает расплав. Затем, после формирования «мостика» из Al_2O_3 , становится возможной карбидизация Me. Механизм его карбидизации состоит в растворении С в Al_2O_3 с образованием $Al_xO_yC_z$, последующей его диффузии и растворении в каплях металла:



В схеме с газофазным превращением в зоне прогрева происходит разложение нестабильного исходного оксида на низший оксид и свободный кислород. Такой простейшей системой является смесь CrO_3/Cr , которая способна гореть по схеме неполного восстановления:

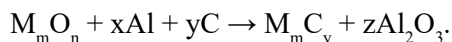


Аналогично горят смеси, в которые вместо Cr вводят Al. В таких системах после разложения MeO_x на MeO и O_2 происходит фильтрация O_2 во фронт горения, где происходит сгорание восстановителя. Сгоранию восстановителя, не имеющего плотной защитной пленки, может предшествовать его капиллярное растекание и последующее испарение.

Для более сложного случая совмещаются обе схемы химического превращения. Используя рассмотренные схемы, можно построить качественные модели процессов горения и диспергирования.

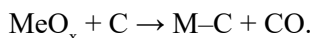
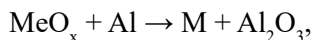
4.6.2. Моделирование процессов горения в плавящихся гетерогенных системах с жидкофазной схемой химического превращения

При моделировании горения основное внимание было уделено трехкомпонентным системам, содержащим стабильный оксид металла, алюминий и углерод. Схема химического превращения для этого случая имеет вид:

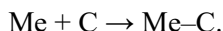


Во многих случаях максимальная температура в волне горения (T_r) составляет 3000–3500 °С и существенно превышает температуру плавления исходного оксида $T_{пл}$ ($M_m O_n$) и всех конечных продуктов горения.

Рассмотрим модель, в которой после плавления исходного оксида (MeO_x) образуется сплошная среда (расплав), в которой распределены капли Al и частицы C. Капли Al заключены в оболочки из оксида алюминия. Оболочка является барьером для химического взаимодействия. Активное химическое взаимодействие алюминия и исходного оксида (MeO_x) начинается после плавления оболочки на поверхности частиц Al. В начале химического превращения капли Al и частицы углерода взаимодействуют с исходным оксидом независимо:



Затем, после растворения углерода и его диффузии в расплаве Al_2O_3 , происходит карбидизация Me, образующегося при восстановлении MeO_x :



Таким образом, в рамках рассмотренной схемы образуются два конденсированных продукта Me-C и Al_2O_3 , а также газ — CO. На основе этой химической схемы рассмотрим динамику процессов, протекающих в реагирующем расплаве.

4.6.3. Диспергирование смеси

Газ (CO), образующийся при реакции, выделяется из расплава при горении и приводит к его разбросу. Характер разброса зависит от соотношения удельных объемов газа (V_r) и конденсированной фазы (V_k) в расплаве над фронтом горения.

Исходя из материального баланса, соотношение объемов для газовой фазы, образующейся в ходе реакций и покидающей расплав под действием гравитации, связано с параметрами процесса следующим образом:

$$V_r / V_k = k (\varepsilon T_r / P) [u / (u + v_n)],$$

где k — константа, ε — массовая доля газа в продуктах горения, u и T_r — линейная скорость и температура горения, $v_n = \rho \times d_n^2 a / 18 \eta$ — скорость движения пузырьков, d_n — диаметр пузырьков, ρ и η — плотность и динамическая вязкость оксидного расплава, a — величина центробежного ускорения (в обычных условиях, $a = 1g$, где g — ускорение свободного падения). Из формулы следует, что V_r / V_k возрастает с увеличением доли газа в продуктах горения и температуры горения и уменьшается с ростом давления и скорости движения пузырьков газа.

Для случая, когда удельный объем газа существенно превышает удельный объем конденсированной фазы [$(V_r / V_k) \gg 1$], происходит вспенивание расплава и его удаление в виде пены из реакционной формы («эффект шампанского»). Этот режим диспергирования наблюдается в экспериментах при атмосферном давлении

Для случая, когда удельный объем газа мал [$(V_r / V_k) \ll 1$], газ выходит из расплава в виде отдельных пузырьков, слабо разбрасывая (диспергируя) поверхность расплава. Этот режим диспергирования наблюдается при горении под давлением газа и под воздействием перегрузки. Уменьшение относительного объема газа с ростом давления и перегрузки связано в первом случае с уменьшением объема каждого пузырька, а во втором случае с увеличением скорости удаления пузырьков из расплава.

4.6.4. Распространение волны горения в двухкомпонентной смеси

В рамках предложенной схемы химического превращения рассмотрим вначале горение двухкомпонентной смеси «оксид–алюминий», а затем трехкомпонентной смеси «оксид–алюминий–углерод». В системе координат, связанной с фронтом горения, система уравнений (1) и (2) с граничными условиями (3) и (4), описывающая стационарное распространение одномерной волны горения для двухкомпонентной смеси, имеет вид:

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - u_0 \frac{dT}{dx} + \frac{Q_2}{\rho c} \frac{\mu_2 v_2}{\mu_1 v_1} N_2 S_2 W_1 = 0, \quad (1)$$

$$m_{2,0} u_0 \frac{d\eta_2}{dx} = \frac{\mu_2 v_2}{\mu_1 v_1} S_2 W_1, \quad (2)$$

$$x \rightarrow -\infty, T = T_0, \eta_2 = 0, \quad (3)$$

$$x \rightarrow \infty, T = T_c, \eta_2 = 1, \quad (4)$$

где a — коэффициент температуропроводности, ρ — плотность расплава, c — теплоемкость расплава, T — температура расплава, Q_2 — тепловой эффект химической реакции, $m_{2,0}$ и m_2 — начальная и текущая масса капли Al, $\eta_2 = (m_{2,0} - m_2) / m_{2,0}$ — глубина превращения Al.

При записи выражения для химического источника полагали, что гетерогенная реакция начинается после плавления защитной пленки, протекает на поверхности капле алюминия, распределенных в расплаве исходного оксида, и сопровождается образованием оксида алюминия и восстановленного металла. Оксид алюминия неограниченно растворяется в исходном оксиде, а восстановленный металл в капле алюминия. В зависимости от соотношения констант реакции и массообмена химическая реакция может протекать в кинетическом или диффузионном режиме.

Из совместного решения уравнений можно получить связь линейной стационарной скорости горения с параметрами горения:

$$u_0^2 = \frac{6\mu_2\nu_2}{\mu_1\nu_1} \frac{k_0\chi RT_C^2}{\rho_2 d_2 (T_C - T_0') E} e^{-E_c/RT_C}. \quad (5)$$

В формуле (5) квадрат линейной скорости горения обратно пропорционален диаметру частиц алюминия. Это хорошо соответствует экспериментальным результатам.

4.6.5. Распространение волны горения в трехкомпонентной смеси

Для большинства реальных систем реакция восстановления исходного оксида алюминием высокоэкзотермична, углеродом — высокоэндотермична, а карбидизация восстановленного металла — слабоэкзотермична. В этом случае ведущей стадией, кинетика которой определяет скорость горения, может быть только первая, и, следовательно, для трехкомпонентной системы связь скорости горения с d_{Al} и T_c такая же, как и для двухкомпонентной системы:

$$u_0 \sim 1/d_{Al} \exp(E/2RT_c). \quad (6)$$

Влияние двух других стадий на u_0 может осуществляться главным образом через T_c . Меняя дисперсность углерода, можно пространственно разделить химические стадии в волне горения (режимы управления и отрыва), совмещать стадии, пространственно совмещать и разделять зоны химического превращения алюминия и углерода. При малом размере частиц ($d < d^*$) углерод оказывает конкуренцию алюминию и интенсивно участвует в эндотермической восстановительной реакции, которая сильно понижает температуру горения.

$$T_c = T_0 + \alpha_{Al} (Q_2/c) \eta_{Al} - \alpha_c \times Q_c / c, \quad d < d^*.$$

При большом размере частиц ($d > d^*$) углерод участвует лишь в теплообмене, слабо снижая температуру горения.

$$T_c = T_0 + \alpha_{Al} (Q_2/c) \eta_c, \quad d > d^*.$$

В общем случае связь линейной стационарной скорости горения с размером частиц алюминия и температурой горения имеет вид (рис. 63), где температура горения функция от размера частиц.

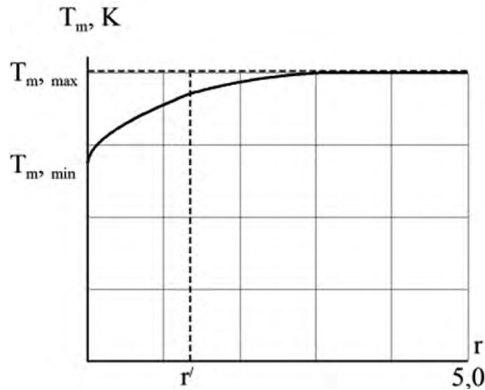


Рис. 63. Качественная зависимость температуры горения (T_m) от радиуса частиц углерода ($r = 5,0$). r — граница зоны химического взаимодействия и инертного прогрева частиц углерода

4.6.6. Моделирование фазоразделения в жидкофазных продуктах горения

После прохождения фронта горения формируется двухфазный расплав, в котором оксид металла-восстановителя образует сплошную среду, а капли «металлической» фазы распределены в ней. Вследствие разницы в плотностях под действием поля тяжести Земли или центробежного воздействия происходит взаимное движение фаз. Движение происходит в остывающем расплаве в условиях переменной вязкости оксидного расплава. Прекращение фазоразделения наступает либо в момент полного выхода из расплава «металлических» капель в слиток, либо в момент кристаллизации оксидной фазы (неполное фазоразделение). Процесс накопления металлической фазы в слитке можно получить из системы уравнений с граничными условиями:

$$M = mNSL \frac{\rho_1}{\rho_1 - mN}, \quad (7)$$

$$m \frac{dv}{dt} = P_1 - P_2 - F, \quad (8)$$

$$-\rho c \frac{dT}{dt} = \frac{S}{V} \alpha(T - T_0), \quad (9)$$

$$t = 0, v = 0, T = T_m, \quad (10)$$

где (7) — уравнение накопления металлической фазы в слитке, в котором $L = \int_0^t v dt$, (8) — уравнение движения металлической капли в оксидном расплаве, (9) — уравнение охлаждения двухфазного расплава, (10) — начальные условия, L — расстояние, которое проходит металлическая капля массой (m) в оксидном расплаве за время t ; v — скорость движения капли,

N — концентрация металлических капель в расплаве, T_m — начальная температура расплава (температура горения), t — текущее время; m и v — масса и скорость движения капли; N — концентрация капель в объеме расплава; $S = 2\pi r^2 + 2\pi rL_0$ и $V = \pi r^2L_0$ — суммарная поверхность и объем расплава; P_1 — вес капли; P_2 — сила Архимеда; F — сила сопротивления движению капли; ρ и c — плотность и теплоемкость двухфазного расплава; T , T_0 — температура расплава и стенки формы; α — коэффициент теплоотдачи; ρ_1 — плотность целевого продукта.

Из решения системы уравнений можно получить связь полноты фазоразделения с параметрами процесса:

$$\eta_\phi = \frac{\rho_1 v_m}{L_0(\rho_1 - \rho_3)} \left\{ 2t_{v,m} + t_T \frac{RT_m^2}{E(T_m - T_0)} [1 - \exp(\frac{-E(T_m - T_*)}{RT_m^2})] \right\}, \quad (11)$$

где $\eta_\phi = M_k / M_{Me}$, M_k — масса целевого продукта в момент остановки фазоразделения ($t = t_k$); M_{Me} — масса металлических капель в продуктах горения.

Из (11) следует, что наиболее сильным параметром, позволяющим регулировать полноту фазоразделения, является температура горения T_m . Из числа других параметров, которые можно легко варьировать в экспериментах, являются центробежное ускорение, коэффициент теплоотдачи и размеры системы (r и L_0), а также предэкспоненциальный коэффициент вязкости (за счет флюсов). Из численных оценок следует, что в условиях интенсивного остывания для полного фазоразделения необходим существенный перегрев расплава выше температуры плавления оксида на 300–400 °С.

4.6.7. Стационарное горение систем с нестабильным оксидом

Рассмотрим процесс стационарного горения в системе с нестабильным оксидом на примере простейшей модельной системы CrO_3/Cr . В исходном состоянии оба реагента этой смеси твердые, а конечный продукт горения — жидкий оксид хрома Cr_2O_3 . Исходя из температурных данных и физических соображений, последовательность превращения исходной смеси в волне горения можно представить в виде двух стадий:



где Cr_2O_3' и Cr_2O_3'' — оксид хрома, образующийся при разложении CrO_3 и сгорании Cr соответственно.

Разложение CrO_3 [33] начинается при достижении температуры его плавления $T_{CrO_3}^v = 460$ К. Образовавшийся O_2 фильтруется между частицами Cr_2O_3 в зону химического превращения и обеспечивает горение Cr [34]. Конечная равновесная температура после завершения горения составляет $T_p = 3400$ К. Из сопоставления T_p с температурой плавления Cr_2O_3 ($T_1 = 2700$ К) можно

сделать вывод, что в условиях тепловой гомогенности по сечению образца в волне горения он теряет свою фильтрационную способность задолго до конца химического превращения. В этой ситуации O_2 поступает в жидкофазную зону химического превращения в виде пузырьков, которые не имеют контакта с Cr. В зависимости от агрегатного состояния Cr может находиться в расплаве оксида в виде капель или пузырьков. При потере контакта реагентов полнота химического превращения, отмеченная в эксперименте, становится невозможной.

Возможное противоречие можно устранить, если предположить, что в условиях эксперимента тепловая гомогенность по сечению образца в зоне химического превращения отсутствует, причем температура частиц Cr_2O_3' в момент завершения химического превращения не превышает T_1' :

$$T(Cr_2O_3') \leq T_1', \quad (14)$$

а температура Cr_2O_3'' (T_m) существенно выше. Тогда после завершения горения осуществляется стадия тепловой гомогенизации продуктов горения:

$$cm_1 T_{(Cr_2O_3')} + cm_2 T_{(Cr_2O_3'')} \rightarrow c(m_1 + m_2) T_p(Cr_2O_3). \quad (15)$$

Причиной тепловой гетерогенности является тепловая инерционность частиц Cr_2O_3 , т. е.

$$t_T = \frac{\rho_1 d_1^2}{\rho_g a_g} \gg t_n = \frac{a_g}{u_0^2}, \quad (16)$$

где t_T — характерное время прогрева частиц Cr_2O_3 , t_n — время пребывания их в волне горения (с узкой реакционной зоной), ρ_1 , ρ_g — плотности Cr_2O_3 и газа, d_1 — диаметр частиц Cr_2O_3 , a_g — температуропроводность газа, u_0 — линейная скорость горения.

Более детально рассмотрим ситуацию, когда к началу химического превращения происходит газификация за счет испарения частиц хрома и перемешивание паров Cr с кислородом, т. е. горение газовой смеси в инертной среде из Cr_2O_3 . Это возможно для случая малых размеров частиц хрома: $d_{Cr} < d_{Cr_2O_3}$. Для этого случая качественно структуру волны горения можно изобразить в виде двухтемпературного распределения (рис. 64), где нижняя кривая — профиль температуры конденсированного Cr_2O_3 , образовавшегося по реакции (33), а верхняя кривая — профиль температуры в продуктах горения, образовавшегося по реакции (34). В волне горения можно выделить 4 зоны. В зоне I происходит прогрев исходной смеси, разложение CrO_3 , фильтрация O_2 , плавление и растекание Cr. На границе зон I и II при $T = T_3''$ происходит газификация Cr. В зоне II осуществляется перемешивание газообразного Cr с O_2 и фильтрация перемешанного газа в зону химического превращения (III). В зоне III происходит сгорание Cr. В зоне IV протекает тепловая гомогенизация, сопровождающаяся конденсацией паров Cr_2O_3 и расплавлением Cr_2O_3 . Для случая, когда гомогенизация газовой смеси, паров хрома и кислорода завершается в зоне прогрева, записывая выражение для скорости химической реакции в виде $W = k_0 a_2^{n_2} a_3^{n_3} p^n e^{-E/RT}$, при $E/RT_m \gg 1$ имеем:

Предложенная модель позволила объяснить независимость скорости горения от размера частиц хрома в области $d_{Cr} = 30\text{--}400$ мкм испарением их в зоне прогрева. При больших размерах, по-видимому, частицы Cr не успевают газифицироваться в зоне прогрева и сгорают по механизму летучей капли.

4.6.8. СВС-металлургия под воздействием центробежных сил

Экспериментальные исследования показали, что центробежное воздействие является мощным инструментом, позволяющим управлять всеми стадиями синтеза литых тугоплавких материалов: горением, фазоразделением, формированием химического, фазового составов и микроструктурой конечных продуктов. На стадии горения центробежное воздействие подавляет разброс реагирующего расплава. Из анализа формулы для соотношения объемов газа и конденсированной фазы над фронтом горения

$$V_r / V_k = k (\varepsilon T_r / P) [u / (u + v_n)]$$

следует, что подавление разброса связано с ускорением вывода газовой фазы и уменьшением ее объемной доли в расплаве продуктов горения

$$v_s \rightarrow v_0 \frac{u_0}{V_n}, \quad (22)$$

где v_0 — объем газа при $a = 0$, $V_n \gg u_0$, $V_n = \rho \times d_n^2 a / 18\eta$. Кроме того, перегрузка препятствует разрушению (диспергированию) поверхностного слоя расплава. Линейная скорость горения при вариации перегрузки может меняться на два порядка, от нескольких сантиметров до нескольких метров в секунду. Увеличение скорости горения составов с жидкофазными продуктами можно объяснить принудительным проникновением высокотемпературного расплава в поры вещества. При высокой скорости такого процесса кондуктивный механизм передачи тепла может смениться на конвективный. Критерий перехода одного режима в другой можно записать в виде $K = \chi' / \chi''$, где χ' и χ'' — кондуктивный и конвективный коэффициенты теплопроводности. Из соображения размерности запишем: $\chi'' \sim Vl$, где V и l — скорость и глубина проникновения расплава в поры. Значение скорости можно получить из закона Дарси, усредняя градиент давления:

$$V = \frac{k(\varepsilon) dP}{\mu dx} \approx \frac{k(\varepsilon) P}{\mu l},$$

где $P = PmLa$; dP / dx — перепад давления; $k(\varepsilon)$ — коэффициент проницаемости; μ — динамический коэффициент вязкости, L — высота столба жидкого расплава; ρ — плотность жидкого расплава. Подставляя χ'' , можно записать $K = \frac{\chi'}{k(\varepsilon)La} \sim 1$, где v — кинематический коэффициент вязкости. При выводе критерия полагали, что радиус вращения центрифуги больше высоты таблетки. Как видно, в K входит величина центробежной силы и размер пор. Отсюда следует, что для составов с мелкодисперсной сажой, которая находится в порах исходного вещества, принудительное проникновение расплава слабо выражено. Скорость горения с увеличением центробежной

силы повышается в рамках кондуктивного механизма передачи тепла, что связано лишь с некоторым увеличением коэффициента теплопроводности за счет частичного заполнения пор расплавом конечных продуктов.

Напротив, для составов с крупнодисперсным графитом, поры которых велики, скачкообразный рост скорости горения с увеличением перегрузки связан со сменой механизма передачи тепла от кондуктивного к конвективному. Следует отметить, что центробежная сила приводит не только к принудительной фильтрации жидких продуктов горения в поры исходного вещества, но и конвективному движению расплава над фронтом горения. Последний фактор приводит к охлаждению расплава, понижению температуры и скорости горения. Конкуренция двух процессов, оказывающих прямо противоположное влияние на скорость горения, реализуется в различных типах зависимости скорости горения от перегрузки и возникновения пределов горения. Изменение центробежной силы позволяет изменять полностью расслоения жидких нерастворимых друг в друге конечных продуктов, оксидного и металлического, за счет ускорения движения металлических капель в оксидном расплаве.

Регулируя скорости фазоразделения и охлаждения двухфазного расплава, можно получать различные типы конечной структуры: керметы, градиентные и слоевые (разделенные) материалы, т. е. центробежная сила позволяет управлять структурой литых материалов. Следует отметить, что для ряда систем центробежная сила не только полностью выделяет металлическую фазу в слиток, но и измельчает карбидную фазу в ней более чем в 3–5 раз, за счет интенсификации конвективного охлаждения и процесса зародышеобразования у «холодных» стенок формы.

И, наконец, центробежная сила позволяет управлять химическим и (через него) фазовым составом литых материалов. Наиболее сильное влияние проявляется на углеродсодержащих системах, причем тенденция влияния на химический состав зависит от дисперсности углерода. Механизм влияния центробежного ускорения на полноту перехода углерода в металлическую фазу связан с изменением времени пребывания углерода в зоне восстановительных реакций и времени контакта капель восстановленного металла с углеродсодержащим оксидным расплавом.

4.6.9. Моделирование СВС-наплавки

Экспериментальные исследования показали, что при сжигании высокотемпературных смесей оксидов с алюминием и неметаллами под давлением газа на поверхности металлического образца формируется литое композиционное покрытие, равномерно распределенное и прочно сцепленное с металлической основой. На равномерность растекания расплава целевого продукта на поверхности основы оказывают влияние масса исходной смеси, температура ее горения, давление газа, величина перегрузки и т. д.

На основе результатов исследований сложились следующие представления о механизме СВС-наплавки. После завершения горения в системе «расплавы продуктов горения — основа» осуществляются три согласованных процесса:

1. движение металлических капель в оксидной среде под действием гравитации и переход капель из расплава на поверхность основы;
2. растекание металлических капель по поверхности основы и формирование однородного по толщине слоя;
3. теплообмен «горячего» двухфазного расплава с «холодной» металлической основой, в процессе которого происходит плавление поверхностного слоя основы и формирование переходной зоны, прочно соединяющей литое покрытие с основой.

4.6.9.1. Аналитическая (качественная) модель СВС-наплавки

Рассмотрим качественную модель процесса, в которой в начальный момент слой продуктов горения с толщиной h (l_0) и температурой, равной температуре горения ($T = T_r$), вступает в контакт с металлической основой толщиной H (l_1) и температурой $T' = T_0$, где штрихом отмечены параметры металлической основы. Продукты горения содержат три фазы: оксид металла-восстановителя, капли восстановленного металла и пузырьки газа, распределенные в оксидной среде. Газовую фазу образуют пары металлов, субоксиды, а при наличии углерода в шихте, кроме того, и СО. После возникновения контакта осуществляются два взаимосогласованных процесса:

1) движение фаз с различной плотностью под действием архимедовой силы (фазоразделение и барботаж);

2) теплообмен «горячего» расплава с «холодной» металлической основой, в процессе которого расплав остывает, а основа разогревается. Газ воспроизводится в объеме расплава до температуры, близкой к температуре кристаллизации оксида. Движение фаз прекращается при температуре кристаллизации оксидной фазы ($T = T_k$, $T = T_2$), а теплообмен — при установлении теплового равновесия.

В данной работе процесс рассматривается до момента достижения расплавом температуры $T = T_k$. Для простоты анализа полагается, что система «расплав — металлическая основа» закрыта в тепловом отношении и при наплавке происходит только теплообмен расплава продуктов горения и металлической основы.

4.6.9.2. Температура на контакте расплава с металлической основой

Очевидно, что после возникновения контакта температура (T_s) на поверхности металлической основы ($x = H$) ($x = l_1$) сначала возрастает, а затем падает, достигая в конечном итоге температуры теплового равновесия. В общем случае T_s в точке максимума может как превышать температуру плавления металлической основы ($T' = T'_{пл}$), так и быть ниже ее. При идеальном контакте связь T_s с характеристиками расплава и металлической основы имеет вид [45, 46]:

$$T_s = T_0 + (T_r - T_0) \varepsilon / (1 + \varepsilon), \quad (23)$$

где $\varepsilon = \sqrt{\lambda_{ср} / \lambda_1 c_1 \rho_1}$, λ и λ_1 — коэффициенты теплопроводности, c и c_1 — коэффициенты теплоемкости, ρ и ρ_1 — плотности расплава и металлической

основы. Из уравнения (64) ε получаем $T_r = T_r^*$, при котором достигается $T_s = T'_{пл}$:

$$T_r^* = T'_0 + (T'_{пл} - T'_0) \varepsilon / (1 + \varepsilon). \quad (24)$$

Таким образом, для $T_r > T_r^*$ теплообмен сопровождается плавлением металлической основы, а для $T_r < T_r^*$ плавление металлической основы не происходит. Следует отметить, что наличие конвективного движения в расплаве может существенно повысить λ и тем самым понизить величину T_r^* . В предельном случае, при $\lambda \gg \lambda_1$, из выражения имеем $T_r^* \approx T'_{пл}$.

4.6.9.3. Оценка толщины наплавленного слоя

Конечная величина металлического слоя (Δ) складывается из двух величин:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2, \quad (25)$$

где первое слагаемое отражает вклад фазоразделения, а второе — плавление металлической основы. Для ситуации полного выхода целевого продукта в слиток Δ_1 можно рассчитать по формуле

$$\Delta_1 = M_0 \eta_p / \rho_n S, \quad (26)$$

где M_0 — масса исходной смеси, η_p — расчетная весовая доля целевых элементов в смеси, ρ_n — плотность наплавленного слоя, S — площадь поверхности наплавленного образца.

Из теплового баланса, полагая, что все избыточное тепло без теплопотерь затрачено на плавление поверхностного слоя основы, можно получить:

$$\Delta_2 = h (\rho / \rho_1) (c / c_1) [(T_r - T_{пл}) / (T_{пл} - T_0 - L/c)]. \quad (27)$$

4.6.9.4. Исследование динамики процессов плавления, кристаллизации и гравитационного движения при СВС-наплавке методами численного эксперимента

В более общем подходе численными методами рассмотрена динамика процессов, протекающих при СВС-наплавке. Предлагаемая математическая модель учитывает гравитационное разделение компонент в условиях неизотермичности процесса при наличии процессов плавления и кристаллизации, зависимость коэффициента теплопроводности от состава и вязкости от температуры. Задача включает совместное численное решение уравнения движения частиц металла (считая каплю твердым шариком) с уравнения теплопроводности. В задаче предполагается локальная тепловая гомогенность, здесь не учтена конвекция и реальная сложная гидродинамика взаимного движения и т. д.

Для расчетов использовали следующие типичные величины параметров [46, 86]. На рис. 65 представлена динамика температуры в системе «горя-

чий» расплав — «холодная», а на рис. 66 — динамика фазоразделения и динамика фронтов плавления основы и последующей ее кристаллизации.

Из графиков следует, что времена протекания процессов фазоразделения, плавления основы и кристаллизации оксидной фазы соизмеримы (рис. 66), где X , $X_{\text{Б-1}}$, $X_{\text{Г2}}$ — координаты верхней границы металлического слоя, фронтов плавления и последующей кристаллизации металлического слоя, кристаллизации оксидного слоя; $X_{\text{1к}}$, t_1 , $X_{\text{Б-}}$, $t_{\text{Б-}}$, $X_{\text{Б+}}$, $t_{\text{Б+}}$, $X_{\text{Б-1+}}$, $t_{\text{Б-1+}}$, $X_{\text{Г2+}}$, $t_{\text{Г2+}}$ — координаты и времена окончания процессов фазоразделения, плавления металлической основы, кристаллизации металлической основы, кристаллизации металлического слоя (жидкий металлический слой образован расплавленным металлом подложки и слоем металла, осевшего на ней в процессе фазоразделения), кристаллизации оксидного слоя. В оксидном слое образуются два фронта кристаллизации, которые движутся навстречу друг другу (сверху и снизу). На распределении $T(x)$ (рис. 65) образуется максимум. В этом случае часть металлических капель не успевает покинуть оксидную фазу к моменту $t = t_{\text{Г2+}}$ и «замораживается» в ней. За процессом плавления металлической основы следует процесс кристаллизации суммарного металлического слоя.

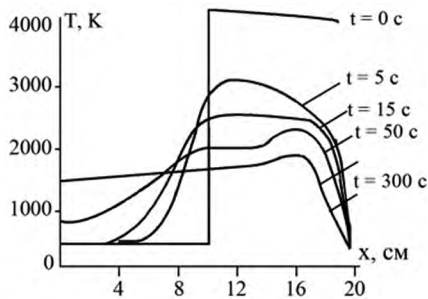


Рис. 65. Динамика температуры при СВС-наплавке

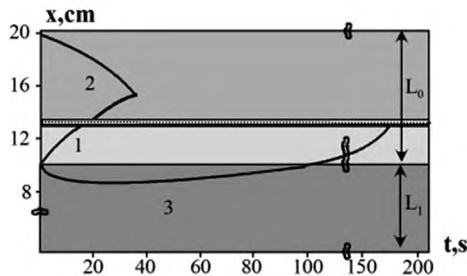


Рис. 66. Динамика фазоразделения, плавления и кристаллизации

Анализ результатов, полученных во 2-й части монографии, показал, что жидкофазное состояние продуктов синтеза после прохождения волны горения позволяет решать три класса практических задач: 1 — получение слитков тугоплавких неорганических соединений (карбидов, боридов, силицидов и оксидов металлов), твердых и жаростойких сплавов, композиционных

и градиентных материалов и порошков (после дробления и измельчения слитков); 2 — получение литых изделий, в том числе труб, из перечисленных выше материалов; 3 — получение износостойких защитных покрытий на деталях машин и механизмов, а также осуществление переработки промышленных отходов, легирование стали и сплавов цветных металлов, восстановление изношенных деталей металлургического оборудования и т. д. Основные результаты, имеющие перспективу практической реализации, были запатентованы в России, Европе, США, Японии и др. [105–107].

Сегодня методами СВС-металлургии синтезировано более 100 литых материалов. Получены трубчатые изделия с керметной, слоевой и градиентной структурой, а также — защитные покрытия из твердых сплавов на основе карбидов и боридов титана и хрома толщиной от 1 до 30 мм на поверхности стальных изделий. В промышленности апробирован широкий круг СВС-сплавов для напыления и наплавки защитных покрытий, СВС-оксидных порошков для изготовления абразивных инструментов, СВС-литых защитных покрытий (металлургия, тракторное и сельскохозяйственное машиностроение, дорожно-строительная техника), СВС-керметных труб (разливка расплавов из цветных металлов). Основные, перспективные для практики результаты запатентованы в России, Европе, США, Китае, Японии и др. [1, 2, 106].

Перспективы развития прикладных исследований в СВС-металлургии связаны с созданием новых, развитием известных технологических вариантов и применением их для решения сегодняшних и завтрашних задач промышленности, расширением номенклатуры продуктов синтеза и поисков партнеров в новых прорывных направлениях промышленного развития. Одним из перспективных технологических направлений является создание метода фильтрационной СВС-пропитки, сочетающего горение смесей термитного типа и селективную пропитку металлическими расплавами продуктов горения элементных систем. Этот метод позволит создавать изделия, в том числе и трубчатые, из твердых сплавов и композиционных материалов с уникальной структурой и свойствами.

Большие возможности для создания изделий из высокотемпературных полупроводниковых материалов, материалов с каталитическими свойствами и электродных материалов имеет развитие центробежного варианта СВС-металлургии. Наиболее перспективными продолжениями исследований являются развитие СВС-технологий нанесения износостойких покрытий на детали машин и механизмов, подвергающихся интенсивному износу, переработка промышленных отходов, в том числе и радиоактивных, восстановление дефектных и изношенных деталей и др., а также создание космических технологий и проведение ремонтно-восстановительных работ в условиях открытого космоса. Перспективы создания новых материалов и изделий для промышленности связаны с созданием новых авиационных материалов для двигателей новых поколений, преобразователей тепловой энергии в электрическую и высокотемпературных трубчатых нагревателей, износостойких, коррозионностойких, жаростойких материалов и покрытий для металлургии, химической, горнодобывающей, газо- и нефтедобывающей, металлообрабатывающей и других отраслей промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мерджанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Дубовицкий Ф.И. Способ получения тугоплавких неорганических материалов. А.С. 617485. З. 2145103 от 26.06.75. Бюлл. изобр. № 28, 1978. Патент Англии № 1497025, 1978. Патент Франции № 2317253, 1978. Патент Канады № 1058841, 1979. Патент ФРГ № 2628578, 1980. Патент Италии № 1063627, № 1063627, 1985. Патент Австрии № 374160, 1984. Патент Японии № 1294928, 1986.
2. Мерджанов А.Г., Юхвид В.И., Качин А.Р., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А. Способ получения литых двухслойных труб. А.С. 725326. З. 2511747 от 29.08.77. Патент США № 4217948, 1980. Патент ФРГ № 2837688, 1978. Патент Франции № 2401771, 1978. Патент Италии № 1104078, 1985.
3. Бекетов Н.Н. Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими : диссертация. — Харьков, 1865.
4. Goldschmidt H., Vautin C. Aluminum as a heating and reducing agent // J. Soc. Chem. Ind. — 1898. — V. 6. — № 17. — P. 543–545.
5. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Ланно С.И. Аллюминотермия. — М.: Металлургия, 1978.
6. Мерджанов А.Г., Боровинская И.П. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4, 905–908.
7. Мерджанов А.Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка, Издательство ИСМАН. — С. 238.
8. Мерджанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Докл. АН СССР, 1980, 255, 1, 120-1.
9. Юхвид В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических материалов и изделий : диссертация д. т. н. — Черноголовка, ИСМАН, 1990. — С. 403.
10. Санин В.Н. Влияние массовых сил на автоволновые процессы и создание центробежных СВС-технологий : диссертация д. т. н. — 2007. — С. 306.
11. Горшков В.А. Получение литой керамики и композиционных материалов методами СВС-металлургии под давлением газа : диссертация д. т. н. — 2010. — С. 293.
12. Гордолова И.С., Ширяев А.А., Юхвид В.И. Влияние давления на состав конденсированных и газообразных продуктов горения в системах оксид металла — алюминий. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1989. — С. 18.
13. Юхвид В.И. СВС-металлургия: литье и наплавка // В сборнике «Технология. Серия: оборудование, материалы, процессы». — М.: ВИНТИ, 1988. — С. 37–64.
14. Мерджанов А.Г., Юхвид В.И. СВС-процессы получения высокотемпературных расплавов и литых материалов. Аналитический обзор. — М.: ГКНТ СССР, 1989. — С. 1–102.
15. Юхвид В.И., Ратников В.И. Технологические варианты и оборудование в СВС-металлургии. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1989. — 23 с.
16. Юхвид В.И., Баграмян А.Р., Мерджанов, А.Г., Боровинская И.П. Закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза литого карбида хрома. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1979. — 23 с.
17. Юхвид В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // Изв. АН СССР, «Металлы». — 1980. — № 6. — С. 61–64.
18. Юхвид В.И., Баграмян А.Р., Боровинская И.П. Закономерности синтеза литых боридов хрома в режиме горения. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1980. — 24 с.
19. Юхвид В.И., Баграмян А.Р., Мамян С.С., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г. Исследование возможностей образования бинарных карбидов в системе титан — хром — углерод. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1980. — 16 с.

20. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Юхвид В.И., Ратников В.И. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении // В сб.: «Научные основы материаловедения». — М.: Наука, 1981. — С. 193–206.

21. Качин А.Р., Юхвид В.И., Вишнякова Г.А. Закономерности формирования состава и микроструктуры литого твердого сплава на основе сложного титано-хромового карбида в СВС-процессах // В сб.: «Проблемы технологического горения». — Черноголовка, 1981. — Т. 2. — С. 22–25.

22. Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // ФГВ. — 1983. — № 3. — С. 30–32.

23. Юхвид В.И., Постников В.Ю., Вишнякова Г.А., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. СВС литых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1984. — 52 с.

24. Юхвид В.И., Бежитадзе Д.Т., Кикин А.Д., Мамян С.С., Тавадзе Г.Ф., Мержанов А.Г., Тавадзе Ф.Н. СВС литых силицидов ванадия при атмосферном давлении. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1984. — 47 с.

25. Юхвид В.И., Булаев А.М., Гальченко Ю.А., Вишнякова Г.А., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Микроструктура и распределение элементов в литых СВС-покрытиях на основе титано-хромового карбида. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1984. — 10 с.

26. Юхвид В.И. Получение градиентных материалов методами СВС-металлургии. II-я международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения». Сборник докладов. 20–24 апреля, 2015 г. Тбилиси, Грузия. — С. 47–59.

27. Каратасков С.А., Юхвид В.И., Мержанов А.Г. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил // ФГВ. — 1985. — № 6. — С. 41–43.

28. Юхвид В.И., Булаев А.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Химический анализ литых СВС-покрытий и некоторые особенности его формирования. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1985. — 14 с.

29. Юхвид В.И., Бежитадзе Д.Т., Вишнякова Г.А., Беликова А.Ф., Тавадзе Г.Ф., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Тавадзе Ф.Н. Исследование влияния быстрой закалки продуктов горения на фазовые превращения в системе ванадий — алюминий. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1985. — 16 с.

30. Юхвид В.И., Тимохин Н.Н., Яшин В.А. Закономерности и механизм горения модельной системы CrO_3 –Cr. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1985. — 19 с.

31. Юхвид В.И., Бежитадзе Д.Т., Кикин А.Д., Тавадзе Г.Ф., Мамян С.С., Ширяев А.А., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Тавадзе Ф.Н. Закономерности синтеза литых алюминидов ниобия в режиме горения. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР № 8/85, 1985. — 24 с.

32. Булаев А.М., Гальченко Ю.А., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Исследование литых покрытий на основе титано-хромового карбида // Изв. АН СССР, «Металлы». — 1986. — № 5. — С. 172–182.

33. Бежитадзе Д.Т., Юхвид В.И., Тавадзе Г.Ф., Мамян С.С., Мержанов А.Г. Влияние инертной добавки на закономерности горения в системах V_2O_5 — Al– SiO_2 и V_2O_5 –Al–Si // Сообщения Академии Наук Грузинской ССР. — 1986. — Т. 123. — № 2. — С. 349–352.

34. Юхвид В.И., Сачкова Н.В., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Кислов В.Г., Муров Г.Ф. Динамическое взаимодействие высокотемпературного расплава с металлической основой. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1986. — 18 с.

35. Юхвид В.И., Силяков С.Л., Беликова А.Ф., Песоцкая Н.П., Смирнова Н.В., Ларкина А.Н., Вишнякова Г.А., Кустова Л.В. Исследование химического состава, микроструктуры и прочности зерна литых диборида хрома и легированного корунда. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1986. — 16 с.

36. Юхвид В.И., Силяков С.Л., Беликова А.Ф., Вишнякова Г.А., Кустова Л.В., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. СВС-наплавка защитных покрытий при атмосферном давлении, их состав, микроструктура и свойства. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1986. — 16 с.

37. Юхвид В.И., Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Качин А.Р., Левашов Е.А., Мальцев В.М., Писковский С.В., Хавский Н.Н., Швындина Н.В. Влияние ультразвукового поля на закономерности СВС-наплавки на основе титано-хромового карбида. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1986. — 80 с.

38. Юхвид В.И., Силяков С.Л. Закономерности синтеза литого диборида хрома при атмосферном давлении в воздухе. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1986. — 17 с.

39. Юхвид В.И., Захаров Г.В., Качин А.Р., Беликова А.Ф., Ониаишвили Г.Ш., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых композиционных материалов Ti–Al₂O₃. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР № 154/86, 1986. — 13 с.

40. Бежитадзе Д.Т., Юхвид В.И., Твадзе Г.Ф., Мамян С.С., Мержанов А.Г., Твадзе Ф.Н. Закономерности горения системы Nb₂O₅–Al при атмосферном давлении // Сообщения Грузинской Академии Наук ССР. — 1987. — Т. 125. — № 1. — С. 97–100.

41. Юхвид В.И., Захаров Г.В., Качин А.Р., Кустова Л.В., Ониаишвили Г.Ш., Боровинская И.П. Влияние центробежной силы на формирование литого покрытия при СВС-наплавке. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1987. — 19 с.

42. Юхвид В.И., Тимохин Н.Н., Ляшенко Л.П., Мамян С.С., Пересада А.Г., Рогачев А.С., Булаев А.М., Щербакова Л.Г., Боровинская И.П. СВС литых полупроводниковых материалов и исследование их свойств. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1987. — 18 с.

43. Юхвид В.И., Силяков С.Л., Ширяев А.А., Мамян С.С. О химическом превращении в системе CrO₃–Cr₂O₃–Al. — Черноголовка, препринт ОИХФ АН СССР, 1987. — 13 с.

44. Юхвид В.И. Динамическое взаимодействие высокотемпературного многофазного расплава с металлической основой // Изв. АН СССР, «Металлы». — 1988. — № 6.

45. Юхвид В.И., Ивлева Т.П., Шкадинский К.Г. Гравитационное фазоразделение и теплообмен в системе высокотемпературный расплав — металлическая основа. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1988. — 31 с.

46. Юхвид В.И., Качин А.Р., Синев С.П., Кустова Л.В., Боровинская И.П. Закономерности и механизм СВС-наплавки твердых сплавов. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1988. — 40 с.

47. Юхвид В.И., Захаров Г.В., Качин А.Р., Ониаишвили Г.Ш., Вишнякова Г.А., Беликова А.Ф. Влияние центробежной силы на микроструктуру и твердость литых покрытий на основе титано-хромового карбида. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1988. — 30 с.

48. Юхвид В.И., Кислицын В.И., Веселовская Т.Г., Розенбанд В.И., Черненко Е.В., Боровинская И.П. Разработка синтетических окислов на основе CrO₃, исследование их свойств и возможностей использования в процессах СВС-литья. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1988. — 20 с.

49. Юхвид В.И., Горшков В.А., Кустова Л.В., Боровинская И.П. Влияние массы смеси на закономерности СВС-литого карбида хрома, его свойства и технологические характеристики. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1988. — 14 с.

50. Юхвид В.И., Баринов Ю.Н., Трубников И.Б., Яшин В.А., Григорович С.Л., Махонин Н.С., Попов Л.С. Особенности анализа газовой фазы при получении сложного титано-хромового карбида методом СВС. —Черноголовка, препринт ИСМАН, 1988. — 13 с.

51. Юхвид В.И., Гедеванишвили Ш.В., Гориков В.А., Ониашвили Г.Ш., Кустова Л.В., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литого карбида молибдена из рудного сырья. — Черногловка, препринт ИСМАН, 1988. — 22 с.

52. Юхвид В.И., Мержанов А.Г. Процессы горения и фазоразделения в СВС-металлургии. — Черногловка, препринт ИСМАН, 1989. — 22 с.

53. Юхвид В.И., Мержанов А.Г. Структурная динамика систем окисел металла — углерод — алюминий в процессах горения и химического превращения. — Черногловка, препринт ИСМАН, 1989. — 24 с.

54. Мержанов А.Г., Юхвид В.И. СВС-процессы получения высокотемпературных расплавов и литых материалов. Аналитический обзор. — М.: ГКНТ СССР, 1989. — С. 1–102.

55. Юхвид В.И., Гордополова И.С., Излева Т.П., Шкадинский К.Г. Влияние теплопроводности фаз на процесс взаимодействия высокотемпературного расплава с металлической основой. Черногловка, препринт ИСМАН, 1989. — 28 с.

56. Юхвид В.И., Гориков В.А., Кустова Л.В., Вишнякова Г.А., Сачкова Н.В. СВС литого композиционного материала карбид хрома — никель, исследование его состава и свойств. — Черногловка, препринт ИСМАН, 1989. — 20 с.

57. Юхвид В.И., Гедеванишвили Ш.В., Гориков В.А., Кустова Л.В., Мержанов А.Г., Асламазашвили З.Г., Ониашвили Г.Ш., Тавадзе Ф.Н. Особенности марганца и его сплавов, полученных СВС-процессом из рудных концентратов под давлением. — Черногловка, препринт ИСМАН, 1989. — 26 с.

58. Merzhanov A.G. and Yukhvid V.I. The self-propogating high temperature synthesis in the field of centrifugal forces. Proc. First US-Japanese Workshop on combustion Synthesis, Tokyo, Japan, 1990. — P. 1–22

59. Yukhvid V.I. Combustion processes forming high-temperature melts. Joint meetings of the combustion Institute, Tacchi-Editore, Pisa, Italy, 1990. — P. 431–434.

60. Юхвид В.И. Структурная динамика систем окисел металл–алюминий–углерод в процессах горения и химического превращения // В сб. «Проблемы структурной макрокинетики», АН СССР. — Черногловка, ИСМАН, 1991. — С. 108–123.

61. Kachin A.R. and Yukhvid V.I. SHS of cast composite materials and pipes in the field of centrifugal forces // Int. J. SHS. — 1992. — V. 1. — № 1. — P. 168–171.

62. Yukhvid V.I. Modification of SHS-processes // Pure and Appl. Chem. — 1992. — V. 64. — № 7. — P. 977–988.

63. Зогуля В.Д., Качин А.Р., Юхвид В.И. Трибохимические свойства наплавочных покрытий, полученных методом самораспространяющегося синтеза // Трение и износ. — 1992. — № 3. — С. 528–532.

64. Юхвид В.И., Санин В.Н., Силяков С.Л. Горение модельных высококалорийных составов в режиме «бегущей волны». — Черногловка, Препринт ИСМАН, 1992. — 21 с.

65. Trofimov A.I. and Yukhvid V.I. SHS surfacing in electromagnatic field // Int. J. SHS. — 1993. — V. 2. — № 4. — P. 343–348.

66. Шкадинский К.Г., Чернецова В.В., Юхвид В.И. Математическое моделирование горения трехкомпонентных СВС-систем // Инж.-физ. ж. — 1993. — Т. 65. — № 4. — С. 455–460.

67. Trofimov A.I. and Yukhvid V.I. SHS surfacing in an elektromagnetic field // Int. J. SHS. — 1993. — V. 2. — № 4. — P. 343–348.

68. Гедеванишвили Ш.В., Юхвид В.И., Ониашвили Г.Ш. Особенности химического превращения высокоэкзотермической смеси на основе рудных компонентов в волне горения // Инж.-физ. ж. — 1993. — Т. 65. — № 5. — С. 613–616.
69. Трофимов А.И., Юхвид В.И. Влияние электромагнитного поля на горение системы Ti–C // ФГВ. — 1993. — № 1. — Т. 29. — С. 71–77.
70. Yukhvid V.I., Kachin A.R. and Zakharov G.V. Centrifugal SHS surfacing of the Refractory Inorganic Materials // Int. J. SHS. — 1994. — V. 3. — № 4. — P. 321–332.
71. Silyakov S.L., Pesotskaya N.S. and Yukhvid V.I. Corundum based abrasive composites: synthesis and properties // Int. J. SHS. — 1994. — V. 3. — № 4. — P. 99–107.
72. Закиев С.Е., Трофимов А.И., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г., Юхвид В.И. Зажигание в электромагнитном поле системы высокоэкзотермический состав — стальная основа // ФГВ. — 1994. — Т. 30. — № 1. — С. 3–8.
73. Силяков С.Л., Песоцкая Н.С., Юхвид В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и свойства абразивного композиционного материала на основе корунда // Неорганические материалы. — 1995. — Т. 31. — № 3. — С. 351–357.
74. Zhirkov P.V., Maklakov S.V., Dovzhenko A.Yu., Yukhvid V.I. and Gorshkov V.A. Microstructure Formation during Nonstationary Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) with Melting Products // Journal of Materials Synthesis and Processing. — 1995. — V. 3. — № 3. — P. 181–190.
75. Yukhvid V.I., Vishnyakova G.A., Silyakov S.L., Sanin V.N. and A.R. Kachin. Structural Macrokinetics of Alumothermic SHS Processes // Int. J. SHS. — 1996. — V. 1. — № 1. — P. 93–105.
76. Беликова А.Ф., Горишков В.А., Кобяков В.П., Комратов Г.Н., Пономарёв В.И., Юхвид В.И. Синтез и исследование жаростойких композиционных материалов в системе Mo–Si–C // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32. — № 4. — С. 429–435.
77. Yukhvid V.I., Maklakov S.L., Zhirkov P.V., Gorshkov V.A., Timokhin N.N., Dovzhenko A.Y. Combustion synthesis and structure formation in model Cr–CrO₃ self-propagating high-temperature synthesis system // Journal of material science. — 1997. — V. 32. — P. 1915–1924.
78. Yukhvid V.I. Solution of ecological problems by SHS-metallurgy method. In. proc. of 1st Russian-Japanese Workshop on SHS, Karlovy Vary, Czech Republic, 1998. — P. 5–56.
79. Yukhvid V.I. The effect of gravity on the Self-Propagating High Temperature Synthesis. In. proc. of 1st Russian-Japanese Workshop on SHS, Karlovy Vary, Czech Republic, 1998. — P. 70–73.
80. Стельмах Л.С., Юхвид А.В., Столин А.М., Юхвид В.И. Растекание расплава по поверхности основы в процессах СВС-наплавки. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1998. — 39 с.
81. Yukhvid V.I., Sanin V.N. and Merzhanov A.G. SHS a gradient materials in the metal-oxide systems. In. proc. of 5th International symposium on functionally graded materials, Dresden, Germany, 1999. — P. 128–133.
82. Левашов А.Е., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: ЗАО «Издательство БИНОМ», 1999. — С. 1–173.
83. Кобяков В.П., Пономарёв В.И., Хоменко Н.Ю., Юхвид В.И. Фазовый состав жаростойких композитов системы Mo–Si–Al // Кристаллография. — 1999. — Т. 44. — № 3. — С. 444–447.
84. Simonyan A.V., Ponomarev V.I. and Yukhvid V.I. Processes of Combustion and Phase Formation in the Composition of the Iron Group Metal Oxides and Aluminum // Int. J. SHS. — 1999. — V. 8. — № 1. — P. 81–93.

85. *Gordopolova I.S., Ivleva T.P., Shkadimskii K.G. and Yukhvid V.I.* Formation of composition structure under gravity-induced phase separation and heat transfer in the system of high-temperature melt-metal substrate. Part 1 // *Int. J. of Self-propagating high-temperature synthesis*. — 1999. — V. 8. — № 2. — P. 137–151.

86. *Yukhvid V.I.* Phase separation in multiphase cermet melt at high temperature in centrifugal machines. Proc. Int. Conference «Mass and charge transport in inorganic materials: fundamentals to devices» (Venice — Jesolo Lido), Edited by P. Vincenzini and V. Buscaglia. Italy, TECHNIA, FAENZA, 2000. — P. 783–794.

87. *Yukhvid A.V., Stolin A.M., Yukhvid V.I., Stelmakh L.S.* The melt spreading along the substrate surface of in the course of SHS-surfacing // *Int. J. of Applied mechanics and engineering*. — 2001. — V. 6. — № 1. — P. 107–116.

88. *Gordopolova I.S., Ivleva T.P., Shkadimskii K.G. and Yukhvid V.I.* Formation of composition structure under gravity-induced phase separation and heat transfer in the system of high-temperature melt-metal substrate. Part II. The influence of phase thermal conductivity on structure formation // *Int. J. of Self-propagating high-temperature synthesis*. — 2001. — V. 10. — № 2. — P. 177–191.

89. *Юхвид В.И.* Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы // В сб. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика». — Черноголовка, Территория, 2001. — С. 252–275.

90. *Yukhvid V.I.* Technology of SHS casting. Proc. «SHS of materials». — New-York, Taylor and Francis Inc., 2002. — P. 238–253.

91. *Чернецова В.В., Шкадинский К.Г., Юхвид В.И.* Макрокинетика взаимодействия и структура фронта высокотемпературного синтеза силицида ванадия. В трудах Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». 24–27 июня, 2002. — М.: редакционно-издательский отдел ИСМАН, Черноголовка. — С. 538–542.

92. *Чернецова В.В., Шкадинский К.Г., Юхвид В.И.* Макрокинетика взаимодействия реагентов и структура фронта высокотемпературного синтеза силицида ванадия // *Химическая физика*. — 2003. — № 5. — С. 85–92.

93. *Чернецова В.В., Шкадинский К.Г., Юхвид В.И.* Математическое моделирование процессов высокотемпературного синтеза боридов и силицидов // *Техника машиностроения*. — 2003. — № 1 (41). — С. 120–126.

94. *Ignat'ev A.N., Shiriaeva M.Y., Kovalev D.Y., Ponomarev V.I., Sanin V.N. and V.I. Yukhvid.* Dynamics of Phase and Chemical Transformation in the Combustion Wave of the Thermit Composition NiO/Ni/Al // *Int. J. SHS*. — 2005. — V. 14. — № 1. — P. 41–53.

95. *Юхвид В.И.* Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. — 2006. — № 5. — С. 62–78.

96. *Юхвид В.И.* Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы // *Наука производству*. — 2006. — № 2. — С. 45–51.

97. *Юхвид В.И.* Влияние конвективного движения в волнах горения гетерогенных систем на структуру пламени в условиях естественной и искусственной гравитации // *ФГВ*. — 2009. — № 4. — С. 86–92.

98. *Леваишов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Издательский Дом МИСиС, 2011. — С. 1–378.

99. *Сяляков С.Л., Санин В.Н., Юхвид В.И.* Влияние размерного фактора на горение смесей на основе оксида хрома и гравитационную сепарацию продуктов их горения // *Физика горения и взрыва*. — Т. 47. — № 5. — 2011.

100. *Silyakov S.L., Sanin V.N. and Yukhvid V.I.* Aluminothermic SHS Reactions: Effect of Scaling // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. — 2011. — V. 20. — № 3. — P. 174–178.

101. *Silyakov S.L. and Yukhvid V.I.* Combustion of Metallothermic Mixtures FeO–Cr₂O₃–Al–C: Influence of Carbon Granularity and Localization // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2011. — V. 20. — № 3. — P. 209–211.

102. *Yukhvid V.I., Silyakov S.L.* Hard Facing of Exploclad Steel Bimetals by Metallothermic SHS // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2018. — V. 27. — № 3. — P. 186–188.

103. *Шкадинский К.Г., Озерковская Н.И., Юхвид В.И.* Математическое моделирование горения алюмотермических смесей в условиях искусственной гравитации // Горение и взрыв, вып. 7, под ред. С.М. Фролова. Материалы ежегодной конференции отдела горения и взрыва ИХФ РАН. — М.: Торус Пресс, 2014. — С. 322–326.

104. *Андреев Д.Е., Икорников Д.М., Юхвид В.И., Санин В.Н.* Исследование процессов, протекающих при горении высококалорийной термитной смеси на поверхности титановой основы // ФГВ. — 2017. — Т. 53. — № 5. — С. 93–98.

105. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Юхвид В.И., Силяков С.Л.* Способ получения многослойных изделий. А. С. № 1226742, 3. 3760607 от 20.06.84.

ГЛАВА 5

КОНВЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СВС-МЕТАЛЛУРГИИ И ГРАВИТАЦИОННОЕ ВЛИЯНИЕ: ОТ НЕВЕСОМОСТИ ДО ВЫСОКИХ ПЕРЕГРУЗОК

В.Н. Санин, В.И. Юхвид

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук,
142432 г. Черноголовка, М.О., ул. Академика Осипьяна д.8
e-mail: svn@ism.ac.ru

ВВЕДЕНИЕ

В 4-й главе монографии были рассмотрены процессы СВС-металлургии в часто реализуемой ситуации, когда горение термитной смеси, последующая гравитационная сепарация и кристаллизация продуктов горения осуществляются в цилиндрической камере при коаксиальной ориентации векторов скорости горения и гравитации (или перегрузки). В этой ситуации горение протекает во фронтальном режиме, когда фронт горения разделяет слой продуктов горения и слой исходной смеси. При решении научных и практических задач авторам приходилось рассматривать и другие ситуации, которые отличались от рассмотренной выше, такие как горение в длинномерном канале с открытой поверхностью, горение с фильтрацией металлического расплава во фронте горения СВС-смесей и горение в условиях микрогравитации (в космосе). Результаты этих исследований приведены в публикациях [1–29].

5.1. ВЛИЯНИЕ МАССОВЫХ СИЛ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОКАЛОРИЙНЫХ СВС-СИСТЕМ В ДЛИННОМЕРНЫХ КАНАЛАХ

Как правило, необходимость сжигания высококалорийных СВС-систем в длинномерных каналах связана с задачей получения защитных покрытий на рабочей части длинномерных изделий (труб, пластин) [1–4].

Сам процесс синтеза можно разбить на три основных стадии: горение, фазоразделение и кристаллизация с последующим остыванием. Следует отметить, что каждая из составных стадий процесса имеет существенное значение при формировании конечных продуктов. Однако главной технологической стадией является процесс сгорания смеси. Знание общих закономерностей горения и влияния основных параметров на характер распространения фронта позволит оптимизировать процесс синтеза, организовать

безопасное производство и составить технологические схемы синтеза с учетом особенностей горения высококалорийных составов в длинномерных вращающихся каналах. В данной главе впервые описываются закономерности распространения фронта химического взаимодействия при горении систем термитного типа в длинномерных каналах, когда его длина более чем в 20 раз превышает его поперечные размеры.

Горение составов в трубчатых формах протекает в условиях осевой симметрии (рис. 1). Важным условием при горении таких каналов является наличие большой открытой поверхности засыпки экзотермической смеси — полого канала, формируемого под действием гравитационных сил. Надо отметить, что исследование таких объектов накладывает определенные аппаратные ограничения. Однако экспериментальную схему на первом этапе можно упростить, если рассмотреть горение смеси в плоском длинномерном канале (как сегмент трубчатого канала) (рис. 2). Целесообразным представляется изучить процесс горения в плоском длинномерном канале в условиях действия нормальной гравитации и перенести полученные представления о механизме горения на последующие исследования в трубчатых каналах. Эксперименты по горению высокотемпературных составов в плоских каналах можно проводить с привлечением всех доступных методов регистрации макрокинетических параметров и таким образом изучить процесс горения более детально. Общая схема проведения экспериментов в плоских длинномерных каналах с открытой верхней поверхностью представлена на рис. 2.

5.1.1. Закономерности горения в плоском длинномерном канале при воздействии нормальной гравитации

Прежде всего необходимо отметить, что, как правило, при реализации СВС в трубчатых вращающихся формах горение протекает по смеси с полым внутренним каналом, формируемым в результате воздействия гравитации (уплотнения) на порошковые исходные смеси. Главным отличием при горении таких составов является наличие большой открытой поверхности и воздействие гравитации, перпендикулярное вектору распространения фронта горения.

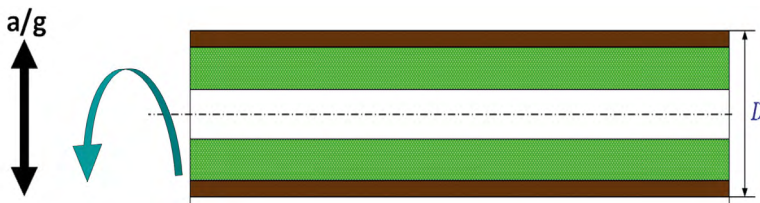


Рис. 1. Схема формирования трубчатого канала при воздействии гравитационных сил

При горении высококалорийных систем наличие большой открытой поверхности может оказывать существенное влияние на характер распространения фронта горения. Особую важность это приобретает при горении крупногабаритных заготовок (с диаметром более 100 мм).

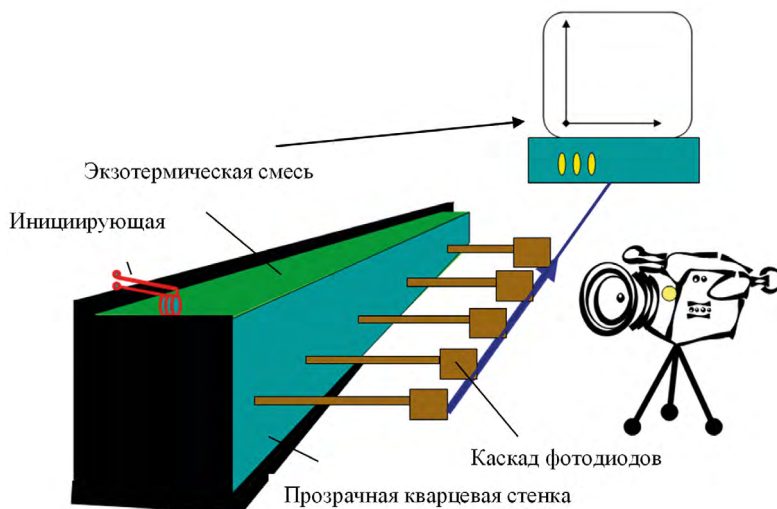


Рис. 2. Схема проведения исследований в плоском канале

В данном параграфе главы были рассмотрены процессы горения в длинномерном канале с открытой верхней поверхностью на модельных системах $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{C}$ при атмосферном давлении в условиях земной гравитации. Такой упрощенный вариант открывает возможность для детального исследования процесса распространения фронта, поскольку практически неограничена возможность использования аппаратных средств для его регистрации.

В экспериментах были получены два типа зависимости скорости горения (U): скорость горения падала с увеличением степени разбавления инертным продуктом (Al_2O_3) (рис. 3) и изменением содержания углерода (C) (рис. 4) и возрастала с увеличением ширины канала (L) (рис. 5) и размера частиц углерода (d_c) (рис. 4), выходя на участок насыщения. Изменение скорости горения находится в широком интервале значений от 0,14 до 10 см/сек.

При исследовании процесса горения были выявлены два предела распространения фронта горения (рис. 3–6). Первый ($\lim_{\text{распр}}$) связан с прекращением перемещения фронта горения вдоль канала (перпендикулярно направлению действия гравитации), второй ($\lim_{\text{гор}}$) — с прекращением распространения в вертикальном направлении (по направлению действия гравитации). Видеорегистрация процесса распространения фронта горения и последующая обработка полученного изображения позволили обнаружить зависимость угла наклона фронта горения (α) от теплового эффекта экзотермической смеси. В экспериментах угол наклона фронта менялся в интервале от 9 до 150 градусов. Наиболее общие результаты зависимости характера распространения фронта горения в продольном направлении по каналу формы получены при исследовании зависимости (U) от степени разбавления конечным продуктом Al_2O_3 . В зависимости от калорийности состава в экспериментах реализуются четыре основные схемы распространения фронта горения в длинномерном канале (рис. 7).

Первая схема (рис. 7 а) характерна для высококалорийных составов. В этом случае формируется стационарный фронт горения, угол наклона которого к направлению распространения составляет менее 90° (рис. 8 а). Перед и над фронтом горения формируется конвективный двухфазный поток, состоящий из горячих газов и диспергируемых частиц.

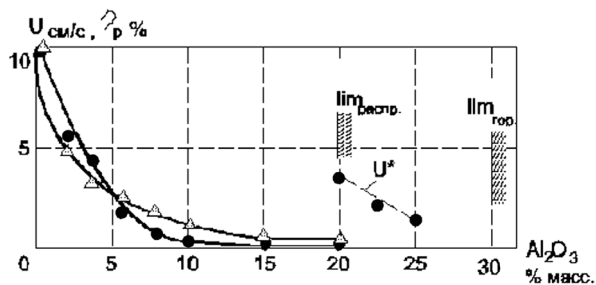


Рис. 3. Зависимость скорости горения (U) и глубины разброса (η_p) от степени разбавления инертным продуктом Al_2O_3

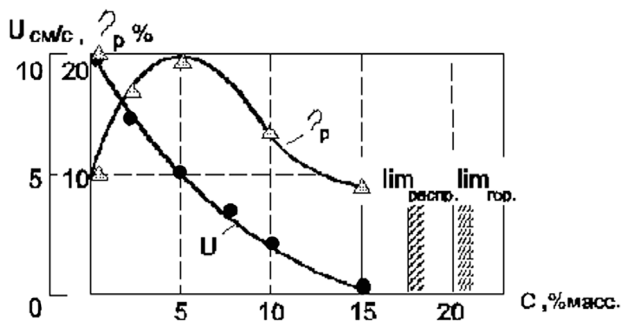


Рис. 4. Зависимость скорости горения (U) и глубины разброса (η_p) от содержания углерода в исходной смеси

В отдельных случаях крупные капли расплава выбрасываются из фронта, переносятся газовым потоком на значительные расстояния от фронта и вызывают воспламенение смеси. В этом случае формируется встречный фронт горения.

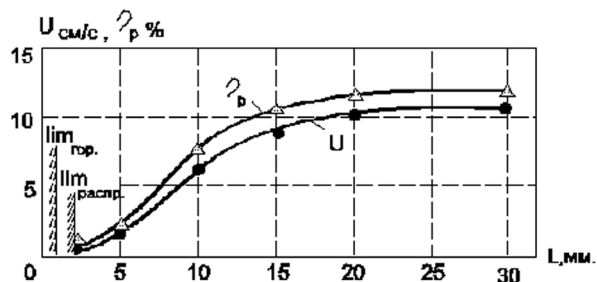


Рис. 5. Влияние ширины канала на скорость горения (U) и глубину разброса (η_p)

**Материалообразующие высокотемпературные процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

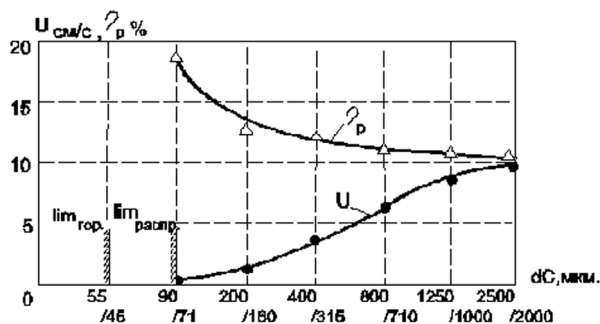


Рис. 6. Влияние размера частиц углерода на скорость горения (U) и глубину разброса (η_p)

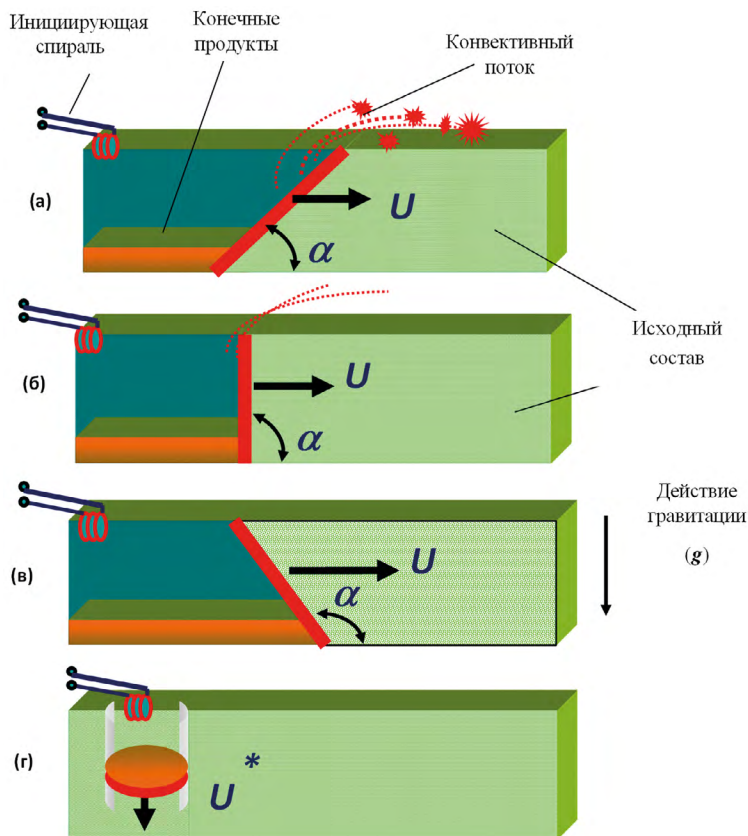


Рис. 7. Основные схемы распространения фронта горения по экзотермической смеси в длинномерном канале. α — угол наклона фронта горения ($10^\circ < \alpha < 150^\circ$)

Вторая схема (рис. 7 б) характерна для составов со средней калорийностью, разбавленных оксидом алюминия до 10 %. В этом случае наклон фронта горения приближается к 90° (рис. 8 б). Фронт горения перемещается со стационарной скоростью при незначительной интенсивности двухфазного потока.

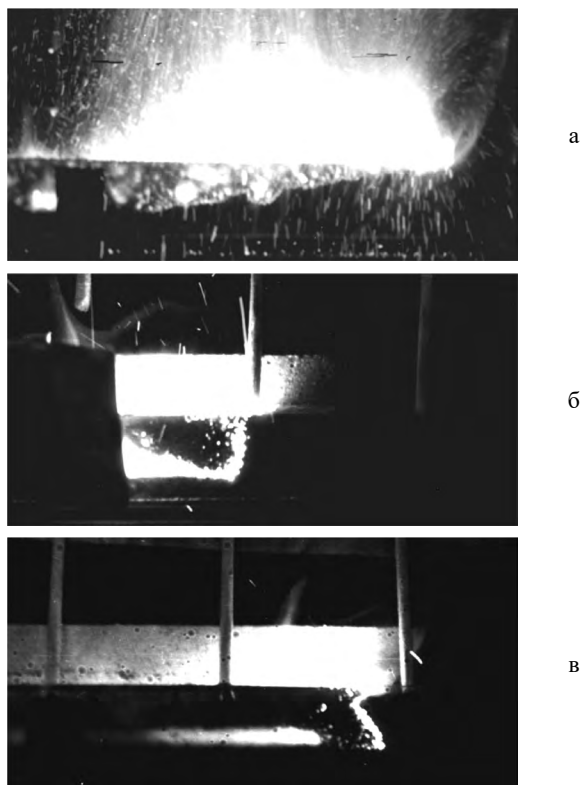


Рис. 8. Характерный вид распространения фронта горения в длинном канале: а — для высококалорийной смеси, б — для смеси со средней калорийностью, в — для низкокалорийной смеси

Третья схема (рис. 7 в) характерна для слабокалорийных составов. Наклон фронта горения к направлению распространения в этом случае составляет более 90° (рис. 8 в). Конвективный двухфазный поток из горячих продуктов практически отсутствует, форма фронта меняется из-за разрушения образующегося нависающего «козырька» из исходной смеси.

Разбавление исходной смеси на 20 % Al_2O_3 приводит к невозможности перемещения фронта горения по длине канала (рис. 7 г). В этом случае после воспламенения состава происходит перемещение фронта горения только от открытой части формы к донной (по направлению действия гравитации) со скоростью U^* (рис. 3), а затем горение прекращается. В экспериментах по экранированию открытой поверхности высококалорийных составов инертным веществом (порошком Al_2O_3) положение фронта горения меняется (рис. 9). Вместо наклонного формируется вертикальный фронт, который перемещается со стационарной скоростью по длине канала. Наличие преграды на пути распространения фронта горения для слабокалорийных составов приводит к прекращению горения (рис. 10). Для высококалорийных составов после прохождения преграды форма фронта и скорость его перемещения восстанавливаются (рис. 11).

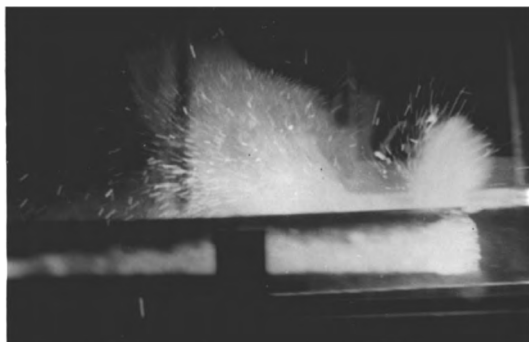


Рис. 9. Вид распространения фронта горения в длинном канале для высококалорийной смеси при плакировании верхней открытой поверхности Al_2O_3

Наличие наклонного фронта горения и изменение угла наклона можно объяснить двумя видами теплопередачи в исходную смесь. Это передача тепла за счет теплопроводности и передача тепла с помощью конвективного двухфазного потока, который инициирует и ускоряет скорость горения верхнего открытого слоя смеси.

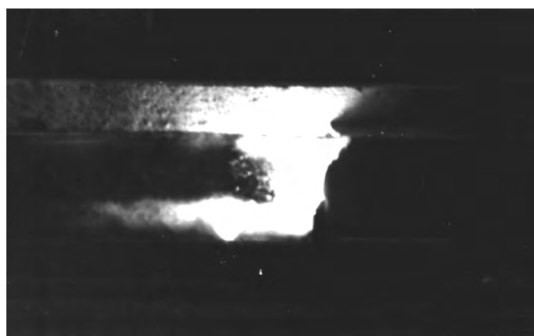


Рис. 10. Вид остановки фронта горения при наличии преграды в нижней части формы, препятствующей растеканию жидких конечных продуктов горения (для низкокалорийной смеси)



Рис. 11. Вид распространения фронта горения высококалорийной смеси после прохождения преграды, отсекающей конвективный двухфазный поток

Распространение фронта горения по схеме (рис. 7 а) характеризуется значительными U и η_p . Это приводит к образованию конвективного двухфазного потока, состоящего из горячих газов и диспергируемых частиц. Диспергируемые частицы переносятся газовым потоком и под воздействием гравитационных сил они, описывая параболическую траекторию, попадают на верхний открытый слой смеси, приводя к его инициированию. В результате такого влияния фронт горения распространялся с острыми углами наклона (рис. 6, 8 а). Если открытую поверхность закрыть порошком, то происходит переход быстрого горения в медленное и переход горения с острым углом наклона к прямому (рис. 11). Распространение фронта горения по схеме (рис. 6, 7 в) характеризуется малыми U и η_p . Для такого режима наиболее характерными углами наклона фронта горения являются ($90^\circ < \alpha < 150^\circ$). Эксперименты на пределе горения показали, что на острие фронта горения всегда формируется капля металлической фазы (рис. 12). Эти результаты позволяют понять механизм процесса формирования тупого угла наклона. Такая форма фронта горения обусловлена образованием металлической капли с высокой температурой в донной части формы, под действием гравитации происходит ее растекание, это обеспечивает теплопроводность в продольном направлении канала. Подтверждением предложенного механизма горения являются эксперименты, когда на пути распространения жидких конечных продуктов горения устанавливалась преграда высотой, превышающей высоту образующегося столба жидких конечных продуктов горения. В этом случае при достижении фронта горения преграды он останавливался, и процесс горения экзотермической смеси прекращался. Распространение фронта горения по схеме рис. 7 б реализуется в узкой области значений Al_2O_3 , характеризуется углом наклона фронта горения, близким к прямому ($\alpha \sim 90^\circ$), и является промежуточным между схемой рис. 7 а и в. Распространение фронта горения по схеме рис. 7 г характеризуется отсутствием продольного распространения фронта горения.

Надо отметить, что разбавление исходной смеси Al_2O_3 и С, а также изменение размера его частиц приводят к понижению теплопроводности смеси. При значительных степенях разбавления Al_2O_3 теплопроводность через слой продукта затруднена, фронт горения не способен распространяться по смеси без тепловой подпитки от конечных продуктов. Поскольку действие гравитационных сил вызывает движение литых продуктов горения в вертикальном направлении, то и фронт горения распространяется только в вертикальном направлении.



Рис. 12. Вид конечных продуктов горения после остановки фронта горения для смеси с низким тепловым эффектом. 1 — оксидная фаза (Al_2O_3), 2 — металлический слиток

5.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ДЛИННОМЕРНОМ КАНАЛЕ ПРИ ОРТОГОНАЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ВЕКТОРОВ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ И ПЕРЕГРУЗКИ

5.2.1. Влияние гравитации на макроструктуру исходной смеси

Из результатов исследований, изложенных в предыдущем параграфе, следует, что наличие открытой поверхности при горении длинномерных образцов может существенно ускорять скорость распространения фронта горения. Такое влияние может быть многократно усилено при проведении процесса синтеза в трубчатых каналах на центробежных установках. Воздействие центробежных сил может приводить к изменению плотности, и, как следствие, к образованию полого внутреннего канала. Поэтому первоначально представляло интерес исследовать условия образования полого канала.

Эксперименты проводили для двух систем: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO} + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ на центробежной установке (рис. 13).

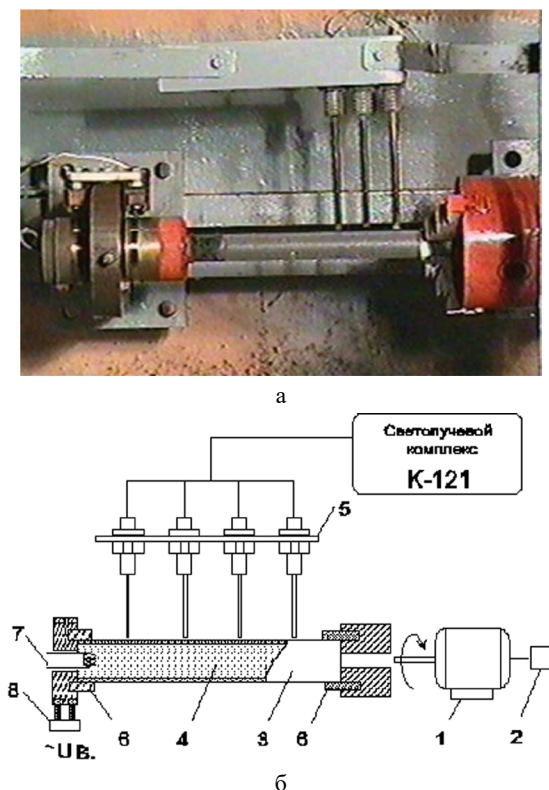


Рис. 13. Общий вид (а) и схема (б) осевой центробежной установки. 1 — электродвигатель, 2 — тахометр, 3 — кварцевая форма, 4 — экзотермическая смесь, 5 — каскад фотодиодов, 6 — крепежные элементы, 7 — электрическая спираль, 8 — коллектор

Измерения образующегося канала и последующие вычисления показали, что под действием центробежной силы в интервале перегрузок от 1 до 100 g происходит существенное изменение плотности. Смеси уплотнялись от исходной насыпной ($\sim 1 \text{ г/см}^3$) до значений $1,6 \text{ г/см}^3$, что приводило к образованию полого сквозного канала в центральной части цилиндрической засыпки. Диаметр канала при максимальном уплотнении ($1,6\text{--}1,7 \text{ г/см}^3$) составлял 5 мм при диаметре формы 22 мм, и 14 мм при диаметре 40 мм. Дальнейшее увеличение создаваемой перегрузки не вызывало заметного изменения плотности исходных составов (рис. 14).

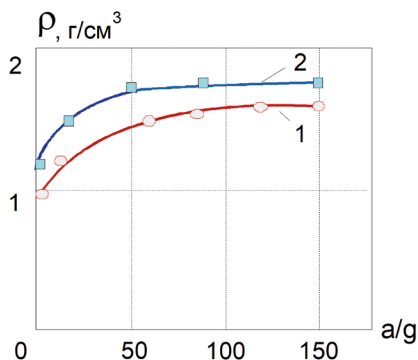


Рис. 14. Влияние центробежной силы на плотность исходной смеси

Данные результаты указывают на то, что воздействие гравитации на исходную плотность засыпки имеет ограниченное влияние, и если смесь предварительно подвергнуть 25 %-ному уплотнению, то можно исключить возможность образования полого канала. Для подтверждения данного предположения часть образцов подвергли предварительному уплотнению смеси. Формы помещали на фиксированное время на вибростол (Thur-2). Динамика изменения плотности смеси показала, что после выдержки более 20 сек. плотность смеси выходит на значения $1,7\text{--}1,8 \text{ г/см}^3$ (рис. 14), т. е. на значения несколько выше, чем при воздействии гравитации, следовательно, такая недолгая предварительная обработка исходных составов может исключить последующее образование полости. Эксперименты по вращению составов, подвергнутых предварительному вибрационному уплотнению, показали, что в этом случае смесь при вращении на центробежной установке не уплотняется в интервале перегрузок от 1 до 150 g и канал в средней части трубки не формируется.

5.2.2. Влияние гравитации, наличия полого канала и места инициирования на характер распространения фронта горения

Исходя из результатов, представленных в предыдущем параграфе, эксперименты по горению составов в трубчатых каналах проводили по трем экспериментальным схемам (рис. 15): со сквозным каналом, противоположным (а) и спутным (б) движением фронта горения и газообразных

продуктов горения; без канала с противоположным направлением U и V (v), где V — скорость оттока газов. Видеорегистрация и последующая обработка сигнала, а также измерения на базовых отрезках с помощью каскада фотодиодов (рис. 13) выявили, что при организации процесса горения по всем трем схемам после воспламенения формируется практически плоский фронт горения (свечения), который перемещается по смеси с постоянной скоростью. Горение сопровождается оттоком раскаленных газообразных продуктов горения через открытый конец кварцевой формы.

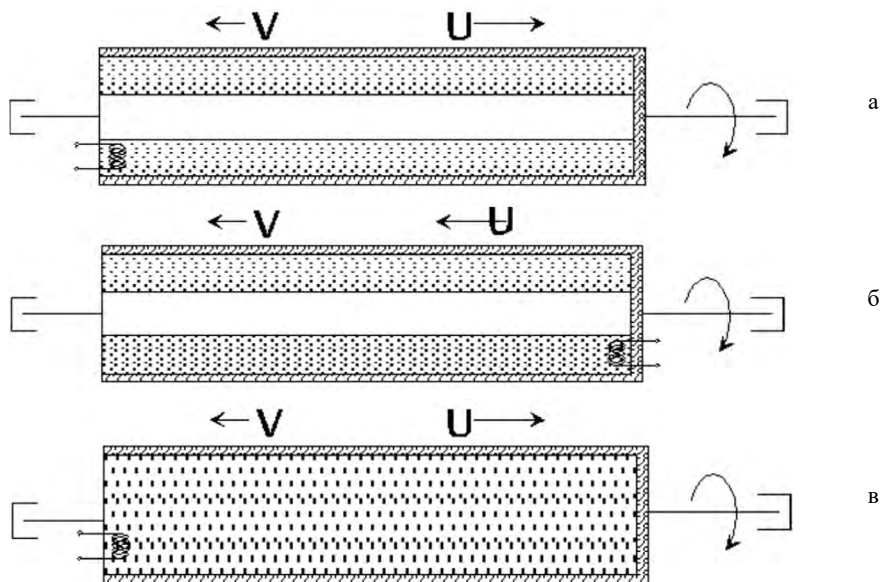


Рис. 15. Схема проведения эксперимента. а — инициирование с открытого конца формы, б — инициирование с закрытого конца формы, в — при отсутствии полого пространства

Влияние перегрузки на скорость горения (U) и глубину разброса (η_p) приведено на рис. 16 и 17. Видно, что влияние создаваемой перегрузки (a/g) на скорость горения качественно и количественно отличается для различных схем экспериментов. В случае оттока газа через трубчатый слой продуктов горения и при взаимно противоположном направлении векторов U и V с ростом перегрузки скорость горения возрастает (рис. 16 а, 17). При этом наличие исходной полости в смеси приводит к более высоким скоростям горения (рис. 16 а). Напротив, при оттоке газа через канал в исходной смеси и спутном движении фронта горения и газа с ростом перегрузки скорость горения уменьшается (рис. 16 б). Во всех вариантах горения с ростом перегрузки потери вещества при горении снижаются (рис. 16, 17). Для объяснения полученных результатов необходимо найти качественную связь процесса распространения волны горения с течением «горячих» газообразных продуктов горения и диспергированием вещества при горении.

При исследовании горения системы термитного типа в длиномерном канале в условиях естественной гравитации было показано, что при от-

крытой поверхности лимитирующим скорость горения процессом является движение конвективного двухфазного потока, газ — конденсированная фаза, вдоль поверхности исходной смеси (движение «огненного» вала). При закрытой поверхности, когда формирование «огненного» вала невозможно, горение осуществляется за счет теплопередачи в донной части канала, где собирается слой расплава продуктов горения. В первом случае фронт горения имеет наклон в сторону движения фронта, во втором — наклон обратный. Если перенести эти представления на горение в поле центробежных сил, то движение фронтов можно изобразить в виде трех схем (рис. 18). По схеме (рис. 18 б) скорость горения определяется скоростью перемещения двухфазного потока по каналу в исходной смеси и концентрацией конденсированной фазы в нем. Поскольку η_p и, следовательно, концентрация горячих частиц с ростом перегрузки уменьшаются, то зажигание поверхностного слоя затрудняется, а скорость горения (U) снижается (рис. 16 б).

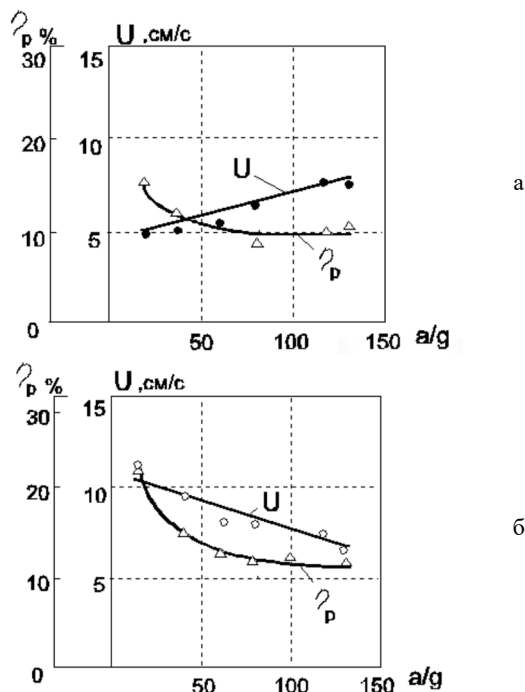


Рис. 16. Влияние центробежной силы на скорость горения (U) и глубину разброса (η_p). а — инициирование с открытого конца формы, б — инициирование с закрытого конца формы

В схеме (рис. 18 в) процессом, лимитирующим скорость горения, является теплопередача в пристеночном слое от жидких продуктов горения к исходной смеси. В этом случае с ростом перегрузки возрастает гидростатическое давление на расплав, растет скорость его принудительной фильтрации в поры исходного вещества [28, 34], что приводит в конечном итоге к возрастанию скорости горения (рис. 17). В схеме (рис. 18 а) накладываются оба механизма влияния, и результатом этого взаимодействия

является рост скорости горения при более высоком значении абсолютных значений скорости (рис. 16 а), чем в схеме (рис. 16 в). В целом схема (а) близка к схеме (в), поскольку явно выраженный проток газа в этих условиях невозможен.

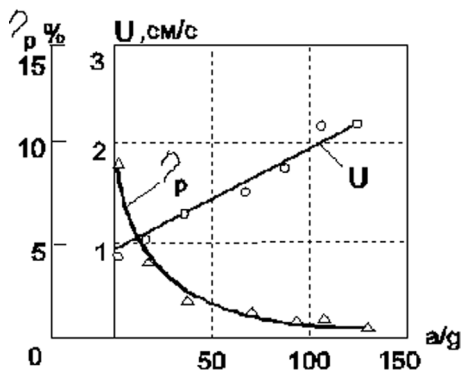


Рис. 17. Влияние центробежной силы на скорость горения (U) и глубину разброса (η_p) при горении в отсутствии полого канала в исходной смеси

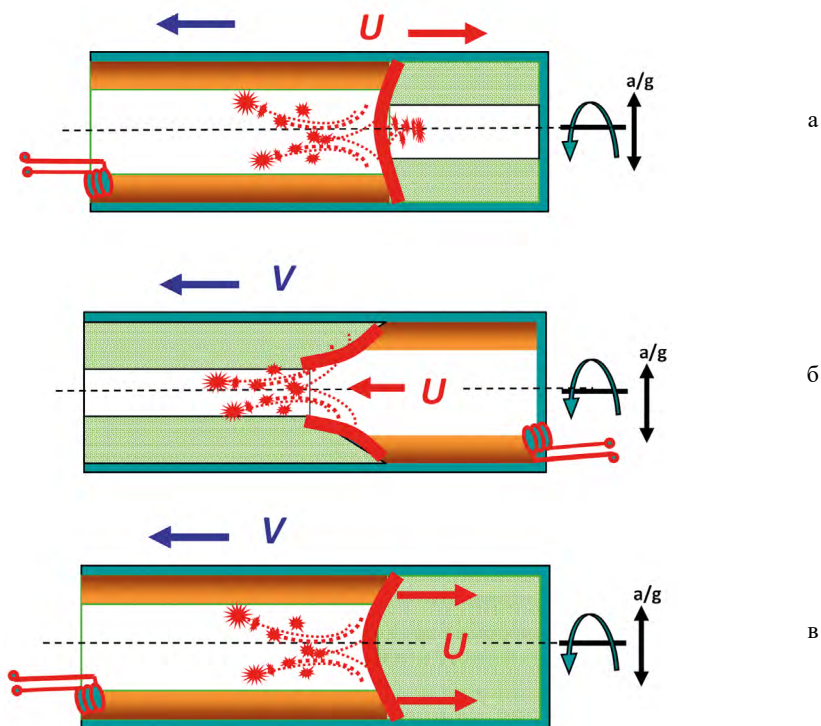


Рис. 18. Схема распространения фронта горения по смеси. а — с полостью, инициирование с открытого конца формы; б — с полостью, инициирование с закрытого конца формы; в — без полости

5.3. КОНВЕКТИВНЫЕ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СВС-МЕТАЛЛУРГИИ. ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-ПРОПИТКА

ВВЕДЕНИЕ

Пропитка пористых керамических каркасов расплавами пластичных металлов является одним из вариантов получения композиционных материалов [30]. Обычно пропитку осуществляют в печах при температуре выше температуры плавления пластичного металла (Ni, Co и др.). Возможность получения пористых керамических каркасов методом СВС из элементных смесей при вакуумном давлении и последующая их пропитка в печах была показана в работе В.Н. Блошенко с авторами [31].

В данном разделе изучены возможности центробежной СВС-металлургии для совмещения процессов синтеза пористых керамических каркасов и их пропитки металлическими расплавами. Схема проведения экспериментов представлена на рис. 19. В экспериментах в качестве основы термитных смесей использовали NiO/Al и Cu₂O/Al, а в качестве элементных систем Ti/C, Ti/V и Ti/Cr/V.

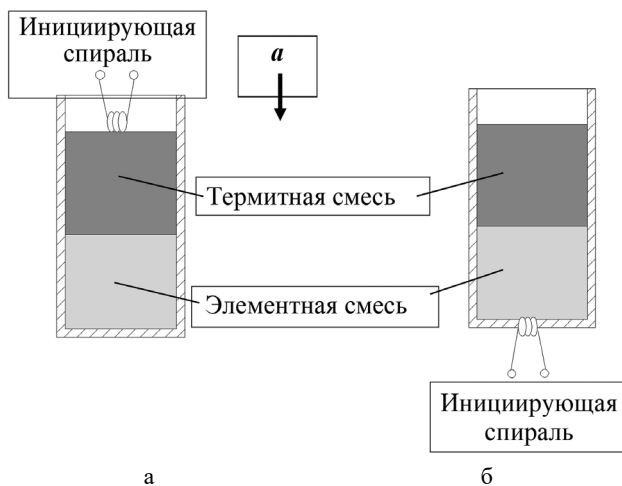


Рис. 19. Схема проведения экспериментов для элементных смесей: а — зажигание сверху, б — зажигание снизу

Работа включает 3 части: 1 — исследование горения термитных систем под воздействием перегрузки и определение оптимальных составов для получения расплавов на основе Ni и Cu; 2 — исследование горения элементных систем под воздействием перегрузки и определение оптимальных условий для получения пористых керамических каркасов на основе TiC, TiV₂ и (Ti, Cr) V₂; 3 — исследование горения двухслойных составов по схемам 1а и 1б и определение оптимальных условий пропитки керамических каркасов на основе TiC, TiV₂ и (Ti, Cr) V₂ расплавами на основе Ni и Cu.

5.3.1. Влияние перегрузки на горение элементных систем, состав и структуру продуктов горения

В случае горения элементных составов было показано, что горение цилиндрических образцов $Ti + C$ и $Ti + B$ в обычных условиях ($a = 1 \text{ g}$) сопровождается значительным удлинением образцов [4]. Причиной удлинения является выделение газа, растворенного в титане или образующегося при взаимодействии углерода с оксидной пленкой на поверхности титановых частиц.

На рис. 20 представлено влияние соотношения составов $Ti + 2B$ и $Cr + 2B$ в смеси на скорость горения и удлинение образцов. Был выявлен предел горения при содержании $Cr + 2B$ в смеси 85 %.

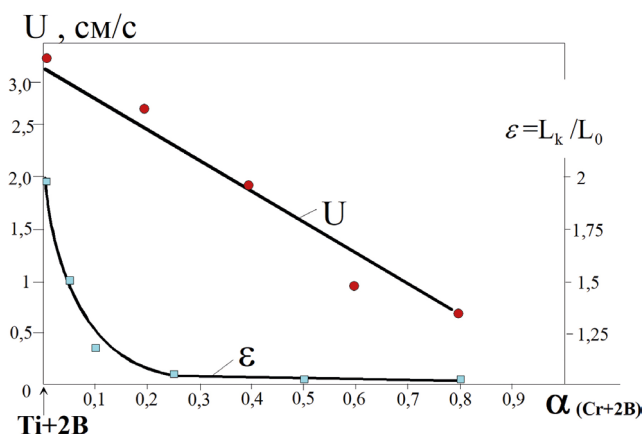


Рис. 20. Влияния содержания $Cr + 2B$ в смеси $Ti + 2B$ на скорость горения (U) и относительную деформацию при горении (ϵ). $a = 1 \text{ g}$

Под воздействием перегрузки от 1 до 1000 g скорость горения может возрастать в 2–3 раза (рис. 21).

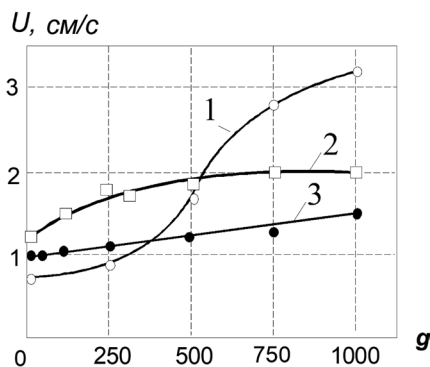


Рис. 21. Влияние перегрузки на скорость горения элементных систем. Исходные смеси: (1) — $Ti + C$, (2) — $Ti + Cr + B$, (3) — $Ni + Al$

5.3.2. Формирование пористой структуры продуктов горения

На рис. 22 показано влияние перегрузки на структуру продуктов горения смеси Ti + C. В интервале перегрузок от 1 до 250 g наблюдается заметное удлинение образца в процессе горения, т. е. перегрузка свыше 250 g приводит к смене деформации от расширения к уплотнению. При смене вида деформации наблюдается и смена морфологии в образовании порового пространства.

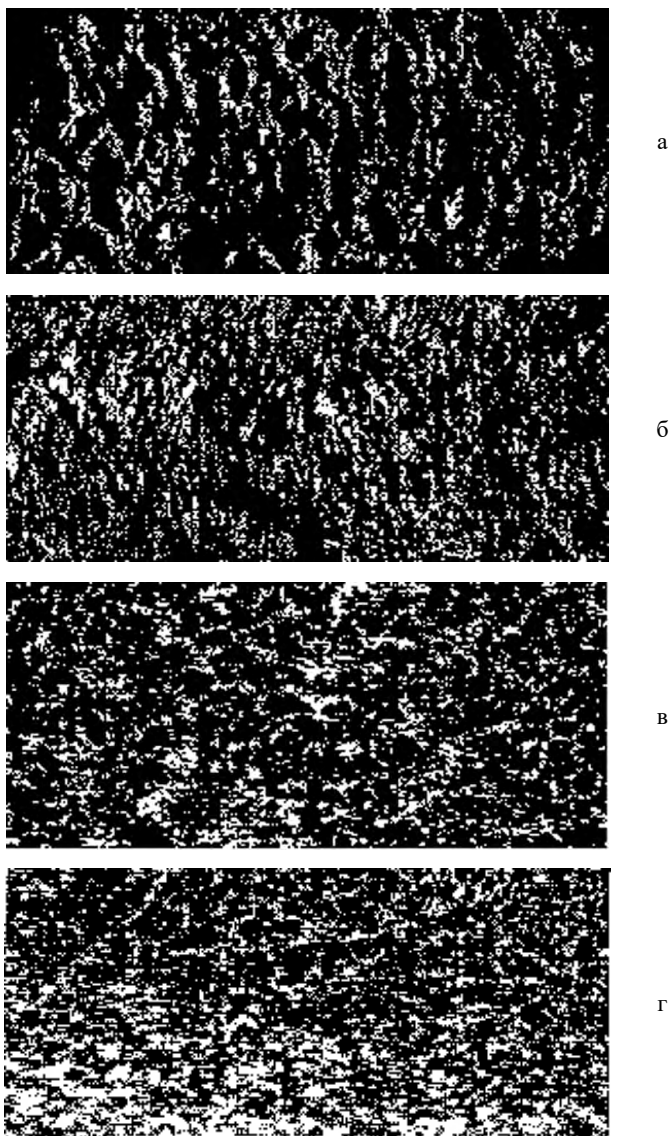


Рис. 22. Влияние перегрузки на формирование макроструктуры (увеличение — 10 ×) конечных продуктов в системе Ti + 0,8C. а — 1 g, б — 15 g, в — 250 g, г — 500 g

5.3.3. Влияние перегрузки на горение термитных систем, состав и структуру продуктов горения

Горение термитных систем в большинстве случаев сопровождается большим разбросом вещества [85]. Эффективным методом для снижения величины потери вещества при горении высокоэкзотермичных термитных систем является введение «холодной» добавки (инертный разбавитель, элементная смесь). Эксперименты, проведенные в установке открытого сжигания при $a = 1$ г, выявили интервал соотношений реагентов, при котором плавящиеся системы $\text{NiO} + \text{Ni} + \text{Al}$ и $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu} + \text{Al}$ горят с небольшим разбросом (рис. 23), а продукты их горения находятся в жидкофазном состоянии. Эти составы можно использовать в экспериментах по СВС-пропитке (табл. 1).

Табл. 1. Характеристики оптимальных термитных систем

№ п/п	Химическая схема	Оптимальные смеси	
		α , масс. %	Температура горения, К
1	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al} + \alpha(\text{Cu}/\text{Al}) \rightarrow \text{CuAl} + \text{Al}_2\text{O}_3$	20	2350
2	$\text{NiO}/\text{Al} + \alpha(\text{Ni}/\text{Al}) \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$	40	3000

Под влиянием перегрузки скорость горения термитных смесей $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{Al}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{Al}$, $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\text{CoO}/\text{Al}/15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ сильно возрастает (рис. 24).

5.3.4. СВС-пропитка

Схема проведения экспериментов на двухслойных системах представлена на рис. 1 (глава 5). Применение двух схем инициирования позволило совмещать (СГФ) или разделять (РГФ) горение элементной смеси и ее фильтрационную пропитку во времени. При верхнем инициировании (режим СГВ) металлический расплав фильтровался в горящую элементную смесь. При нижнем инициировании (РГФ) расплав фильтровался в сгоревший слой (продукт горения термитной смеси).

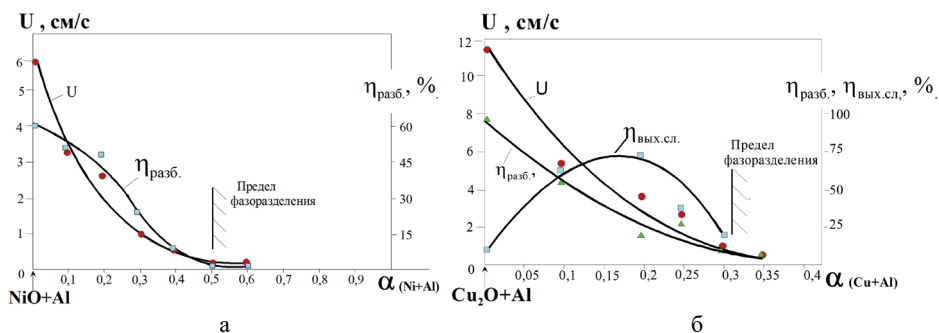


Рис. 23. Влияния разбавителя Ni + Al (а) и Cu + Al (б) на скорость горения смесей (U), глубину разброса (η_р) и полноту выхода металлической фазы (η_М). $a = 1$ г

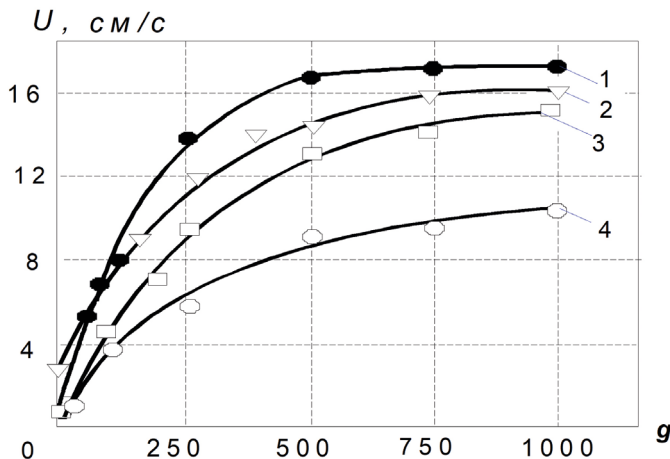


Рис. 24. Влияние перегрузки на скорость горения термитных смесей. Исходные смеси: (1) — NiO/Ni/Al, (2) — $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{Al}$, (3) — NiO/Cr₂O₃/Al, (4) — CoO/Al/15 % Al₂O₃

В экспериментах использовали следующие смеси:

1 — для формирования нижнего слоя — Ti + C, Ti + 2B, Cr + 2B и комбинации Ti + 2B и Cr + 2B; продуктами горения этих смесей является пористая карбидная и боридная керамика;

2 — для формирования верхнего слоя, комбинации $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Al}$ и Cu + Al, $3\text{NiO} + 2\text{Al}$ и Ni + Al, продуктами горения которых являются расплавы Cu–Al и Ni–Al, а также оксид алюминия.

В экспериментах основным объектом исследования является нижний слой (элементный) и протекающие в нем процессы. Анализ сгоревших образцов показал, что, независимо от методики организации процесса, во всех случаях при переходе горения из одного слоя в другой на поверхности их раздела происходила селекция металлической и оксидной фаз продуктов горения термитной смеси с последующей фильтрацией металлического расплава под воздействием перегрузки.

Таким образом, на всех выбранных системах в процесс заполнения порового пространства вовлекалась только металлическая фаза. Оксидная фаза, вследствие высокой вязкости и несмачиваемости продуктов горения элементарных систем, всегда оставалась на поверхности раздела и формировалась в виде отдельного слоя в верхней части образца. Большая часть экспериментов проведена по схеме (рис. 1 а) в режиме СГФ.

5.3.5. Горение слоевых систем

Исследования в центробежной установке показали сильное влияние принудительной гравитационной инфильтрации металлического расплава на пределы и скорость горения элементарных СВС-систем (рис. 25). С ростом перегрузки смесь Cr + 2B приобретает способность к горению. Для смесей 1, 2, 3 и 4 с увеличением перегрузки (a/g) скорость горения возрастает.

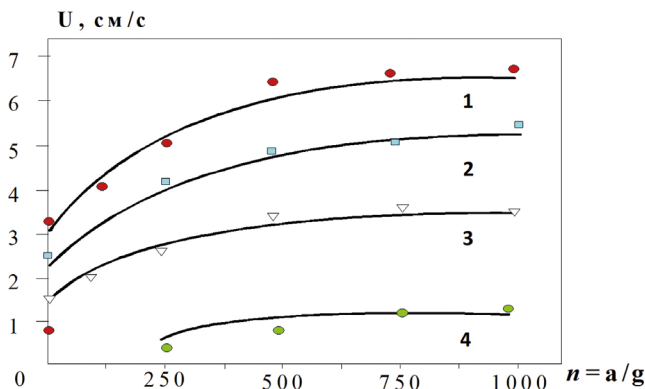


Рис. 25. Увеличение скорости горения элементного слоя под воздействием перегрузки. Исходные смеси: (1) — Ti : В / Cu₂O : Cu : Al, (2) — Ti : С / NiO : Ni : Al, (3) — Ti : Cr : В / Cu₂O : Cu : Al, (4) — Cr : В / Cu₂O : Cu : Al

5.3.6. Формирование структуры продуктов СВС-пропитки

Из результатов экспериментов следует, что с ростом величины перегрузки заметно уменьшается высота продуктов горения нижнего слоя (рис. 26). Деформация нижнего слоя также сильно зависит от калорийности смеси. Наиболее сильно деформируются образцы из Ti + В и Ti + С. Напротив, на более «холодных» системах Ti + Cr + В и Cr + В деформирование образцов незначительное (рис. 26 б). Микроструктура продукта горения двухслойной смеси Ti : В / Cu₂O : Cu : Al, представленная на рис. 27, имеет беспористую композиционную структуру.

Из зависимостей, представленных на рис. 28, видно, что при отсутствии центробежного воздействия глубина ($g = l_{\text{п}} / l_0$) фильтрационной пропитки мала ($l_{\text{п}} / l_0 \ll 1$), глубиной фильтрационной пропитки можно управлять, варьируя: скоростью фильтрационной пропитки за счет изменения величины центробежного ускорения; калорийностью безгазовых составов, соотношением Ti / В и Cr / В в смеси; взаимным соотношением масс Ti / С, Ti / В, Cr / В, Ti / Cr / В.

Анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод, что при малых (до 150 g) перегрузках для пропитки пористого каркаса наиболее предпочтительно использовать смеси с высокой калорийностью и пористостью, т. к. при этих условиях создаваемое давление расплава невелико и деформация незначительна. Напротив, при высокой гравитации (150–1000 g) «горячие» образцы сильно деформируются в процессе горения и возникают два конкурирующих процесса: рост давления расплава и уменьшение размера пор. Следствие таких процессов можно наблюдать на рис. 28. Видно, что образцы, сгоревшие при 500 g и 1000 g, имеют небольшие отличия по глубине пропитки. Очевидно, процесс деформации становится доминирующим.

На первый взгляд неожиданные результаты были получены при исследовании влияния места инициирования горения в исходном образце на глубину пропитанного слоя. При прочих равных условиях глубина проникновения расплава для методики РГФ (рис. 19 б) является более высокой, чем

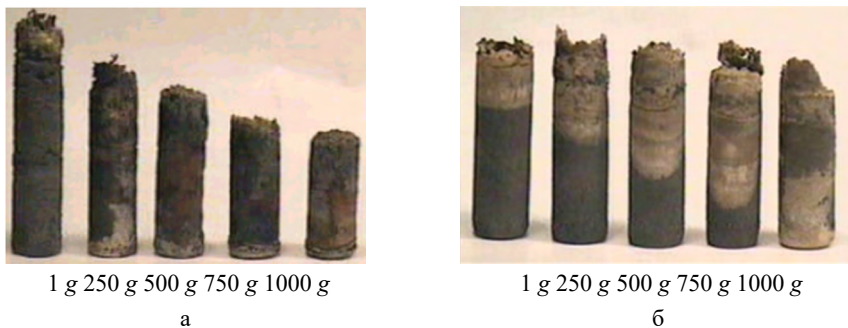


Рис. 26. Вид продуктов горения двухслойных смесей: (а) — продукты горения двухслойной насыпки $Ti : V / Cu_2O : Cu : Al$; (б) — продукты горения двухслойной насыпки $Ti : Cr : V / Cu_2O : Cu : Al$

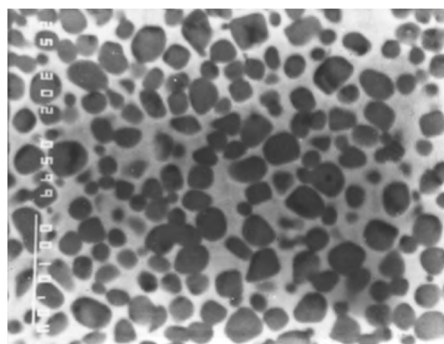


Рис. 27. Микроструктура продукта горения двухслойной смеси $Ti : V / Cu_2O : Cu : Al$

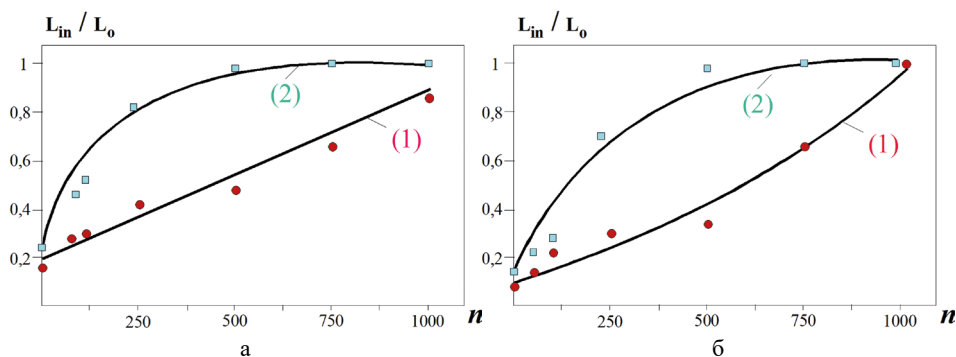


Рис. 28. Влияния перегрузки и взаимного соотношения масс слоев на глубину пропитанного слоя. 1 — $m_1 / m_2 = 1,5$; 2 — $m_1 / m_2 = 3,0$, а — исходная двухслойная насыпка $Ti : V / Cu_2O : Cu : Al$, б — исходная двухслойная насыпка $Ti : Cr : V / Cu_2O : Cu : Al$

для методики СГФ (рис. 19 а), а сформированный фазовый состав близок к расчетному значению. Такой результат можно объяснить исходя из следующих предположений. При инициировании сверху фронт горения распространяется сверху вниз. К моменту, когда фронт горения доходит до нижнего слоя, над фронтом горения образуется столб расплава. В этих условиях

процесс инфильтрации протекает непосредственно вблизи фронта горения. Такие условия являются более благоприятными для пропитки, поскольку вблизи фронта горения температура всегда выше, это уменьшает вязкость расплава. Однако при горении даже в выбранных элементных системах могут образовываться газы (вследствие примесей, окисления и т. д.). Образовавшиеся газы создают повышенное давление вблизи фронта горения. Это давление противодействует создаваемому гидростатическому давлению расплава и таким образом замедляет скорость фильтрации. Степень противодействия процессу фильтрации определяется создаваемым давлением газа и временем его релаксации за счет выхода газа на боковые стенки через поровое пространство. В случае инициирования реакции с донной части формы фронт горения распространяется снизу вверх. К моменту выхода фронта горения на слой термитной смеси давление в поровом пространстве продуктов горения нижней смеси успевает релаксироваться, поэтому в этом случае на образцах мы наблюдали более глубокое проникновение расплава. Таким образом, для обеспечения полноты инфильтрации расплава важно, чтобы газовыделение (и удаление газа из порового пространства элементной смеси) проходило раньше, чем сгорала термитная смесь.

5.3.7. Влияние инфильтрации на формирование макро-, микроструктуры и фазовый состав продуктов горения

На основе полученных данных рентгенофазового, металлографического и локального рентгеноспектрального анализа конечных продуктов синтеза исследуемых систем можно выделить пять зон, отличающихся по макро- и микроструктуре (при частичной пропитке), и двухслойную структуру при полной пропитке (рис. 29): 1 — верхний, оксидный слой. По данным металлографического и рентгенофазового анализов представляет собой литой оксид алюминия (Al_2O_3) с отдельными включениями металлических частиц. 2 — литой слой металлической фазы, не успевшей пропитать керамический каркас. 3 — пропитанный слой представляет собой практически безпористый композит Ti–Cr–B / Cu–Al. По данным металлографического и рентгенофазового анализов, пропитанный слой всегда имеет композитную структуру. 4 — переходная зона между непропитанным и пропитанным участками. 5 — непропитанная зона, высокопористый керамический материал.

Следует отметить, что нижняя высокопористая часть образца имела низкую прочность. Поэтому для проведения микроструктурных исследований высокопористого участка образца донную часть подвергали пропитке полимерным составом с целью придания соответствующей прочности при приготовлении шлифов. Например, целевой фазой на фотографиях шлифов являются лишь «частицы» светло-серого цвета (рис. 30). На шлифах под увеличением более $1000 \times$ заметно различие в микроструктуре пропитанных образцов при высокой и низкой гравитации. Важным результатом является то, что действие перегрузки приводит к существенному измельчению карбидного зерна (рис. 31). Аналогичное строение имеют и боридные композиты из Ti–B–Cr. Исследования микроструктуры выявили, что при высоких значениях гравитации (500–1000g) формируется интерметаллидная мат-

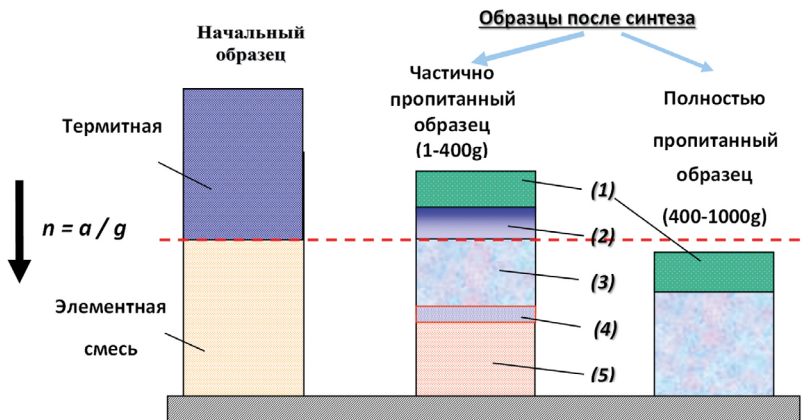


Рис. 29. Схема слоевой макроструктуры пропитанных образцов. 1 — оксидная фаза, 2 — непропитанная металлическая фаза, 3 — пропитанный слой, 4 — переходная зона, 5 — непропитанный слой

рица, в которой распределены отдельно стоящие карбидные зерна TiC , что свидетельствует о разрушении керамического каркаса (рис. 13). Напротив, в образцах, полученных при средних значениях перегрузки (300–500 g), матричная структура TiC_x и TiB_2-CrB_2 сохраняется (рис. 13). Детальный анализ микроструктуры зоны фильтрации на многих образцах позволяет сделать вывод о том, что в зависимости от соотношения скорости горения элементной системы (скорости формирования прочного каркаса из $Ti-C$, $Ti-B$ или $Ti-Cr-B$) и скорости фильтрации (величины центробежного ускорения) реализуется один из двух режимов формирования конечной структуры:

1) режим фильтрационной пропитки (медленная фильтрация), в котором химическое превращение и формирование пористой структуры продуктов горения элементной смеси предшествуют фильтрационному заполнению металлическим расплавом порового объема; в этом режиме сохраняется прочная скелетная структура из $Ti-C$, $Ti-B$ или $Ti-Cr-B$;

2) деформационный режим (быстрая фильтрация), в котором химическое превращение в элементной смеси совмещено с зоной деформации исходной реагирующей среды под действием фильтрации металлического расплава (разрушение исходной структуры шихты, имеющей невысокую прочность), идет перемешивание фрагментов элементной смеси с металлическим расплавом с последующим химическим превращением и уплотнением двухфазной среды под действием центробежной силы. Это приводит к формированию композиционной структуры (металлическая матрица / карбид или борид). Проведенные впервые экспериментальные исследования по влиянию принудительной инфильтрации металлического расплава в условиях повышенной гравитации на закономерности горения и формирование макро- и микроструктуры конечных продуктов горения элементных СВС-систем свидетельствуют о перспективности использования слоевых СВС-систем с различным агрегатным состоянием для получения металлокерамических материалов с заданной структурой, управляя экспериментальными параметрами в процессе синтеза.

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

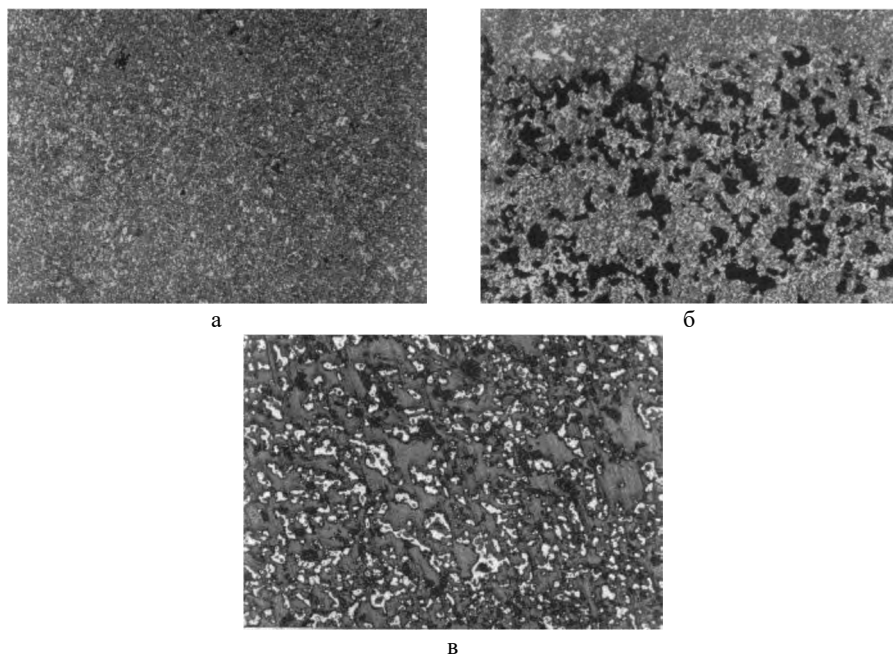


Рис. 30. Микроструктура (увеличение 600 ×) фронта фильтрации системы Ti–Cr–B / Cu–Al. Исходная двухслойная смесь — Cu₂O : Cu : Al / Ti : Cr : B. а — пропитанный слой, б — пограничный слой, в — непропитанный слой

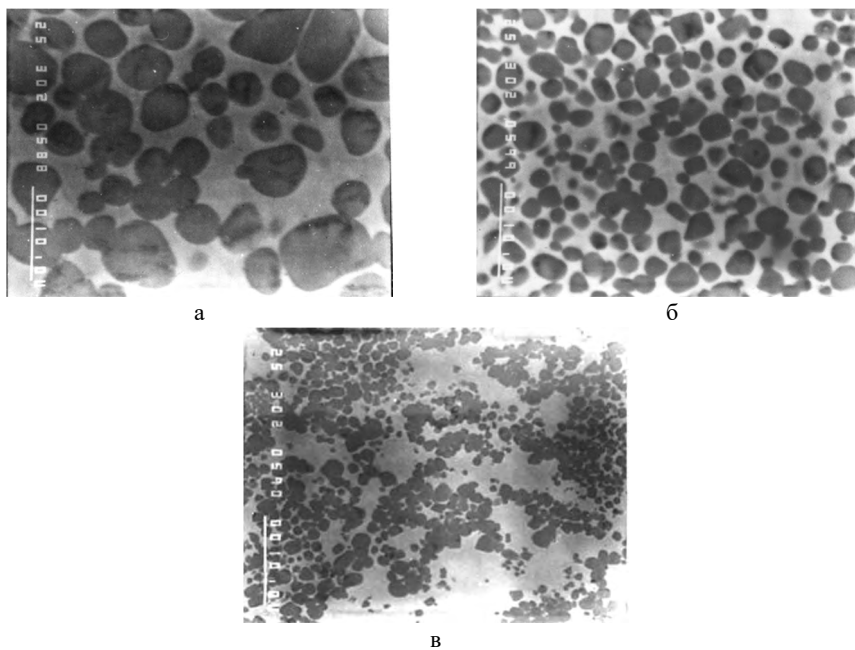


Рис. 31. Влияние перегрузки на микроструктуру (увеличение 3000 ×) пропитанного слоя композиционного материала Ti–C / Ni–Al. а — 100 g, б — 500 g, в — 1000 g

5.4. СВС-ПРОЦЕССЫ В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ И В КОСМОСЕ. ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ДИАГНОСТИКА ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

Академиком А.Г. Мержановым впервые была высказана идея о том, что для фронтальных процессов можно создавать не только положительное (сжимающие), но и отрицательное (растягивающие) действие создаваемой перегрузки. Такой подход позволяет свести экстраполяционную задачу (на условия невесомости) к интерполяционной. Для этого необходимо получить две экспериментальные зависимости характеристик процесса от величины создаваемой гравитации ($n = a / g$) в условиях положительного и отрицательного воздействия, а затем полученные экспериментальные данные проинтерполировать на условия $g \rightarrow 0$. Это, несомненно, является более точной процедурой по сравнению с экстраполяционной.

5.4.1. Оборудование и методики проведения экспериментов

Для решения интерполяционной задачи была разработана и создана новая центробежная установка (рис. 32). Оригинальная конструкция установки позволила реализовать возможность инвертируемого воздействия (растягивающего и сжимающего) создаваемого гравитационного поля в интервале перегрузок « -15 » $< a / g <$ « $+15$ ».

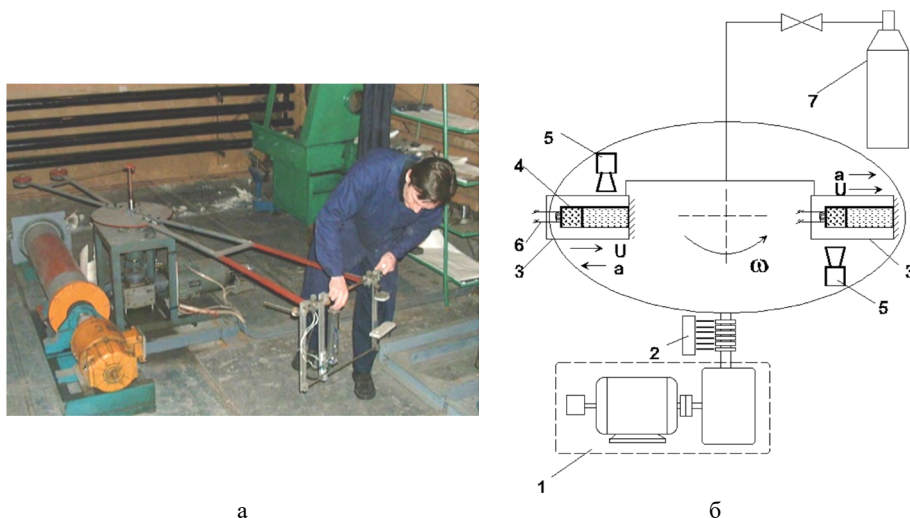


Рис. 32. (а) — общий вид центробежной установки для исследования микрогравитационных эффектов; (б) — схема. 1 — кинематический блок с регулируемой частотой вращения, 2 — коллекторный блок, 3 — камера для сжигания, 4 — образец, 5 — видеокамера, 6 — электрическая спираль, 7 — газовый баллон

Установка имеет две характерные особенности:

1 — исследовательский блок прикреплен к плечу центрифуги на шарнире и при вращении принимает наклонное положение, соответствующее вектору суммарного ускорения (горизонтальное центробежное ускорение — a и гравитационное ускорение Земли — g). Это повышает точность эксперимента в условиях реализации малых гравитационных полей. Угол наклона дает дополнительную информацию о величине создаваемой перегрузки;

2 — видеокамера вращается вместе с исследовательским блоком, что позволяет фиксировать все детали СВС-процесса. При осуществлении различных вариантов установки образца и зоны воспламенения в эксперименте реализуются условия горения с растягивающим воздействием зоны и продуктов горения («отрицательная перегрузка») или со сжимающим воздействием («положительная перегрузка»).

Предварительные эксперименты, проведенные в нормальных гравитационных условиях, позволили выбрать несколько СВС-систем, имеющих различную калорийность исходных составов и, соответственно, доли жидкой фазы, образующейся в процессе горения. Некоторые характеристики исследуемых образцов приведены в табл. 2. Для исследования систем с частичным плавлением реагентов в процессе горения в качестве базовой была выбрана система $Ti + 0,8C$ [15, 16]. Для интенсификации деформационных процессов в исходную смесь вводили металлические добавки (табл. 3).

Таблица 2. Характеристики исходных образцов и состав продуктов синтеза

№	Исследуемые системы	Начальная плотность таблеток, г/см ³	Начальная пористость таблеток, %	Фазовый состав продуктов горения
1	$Ti + 0,8C$	1,88	53	TiC_x
2	$[Ti + 0,8C] + Ni$	2,58	51	TiC_x, Ni_3Ti
3	$[Ti + 0,8C] + Ni + Al$	2,48	48	$TiC_x, Ni_2Al_3, TiAl$
4	$[Ti + 0,8C] + Al$	2,44	44	$TiC_x, Al, TiAl$
5	$Ni + Al$	3,6	56	$NiAl$
6	$NiO + Ni + Al$	3,1	45	$NiAl, Al_2O_3$

Как показали предварительные эксперименты, при горении в обычных условиях (без перегрузки) выбранные системы (№ 1–4, табл. 3) горят стационарно, с малыми изменениями объема образцов, и являются удобной моделью для исследований. Горение систем № 5 и 6 (табл. 3) позволяло получать более легкоплавкие продукты горения. При этом горение системы 5 сопровождалось частичным плавлением, а в системе 6 происходило полное плавление исходных компонентов и продуктов реакции.

В системе $Ti + C$ в определенных условиях после прохождения волны горения может увеличиваться длина образцов и, соответственно, увеличиваться их пористость, что является важной характеристикой при получении высокопористых материалов (композитов). Для усиления гравитационной

чувствительности процессов формирования структуры в данной работе проводились предварительные сравнительные эксперименты по введению различных газифицирующих добавок в исходную смесь ($Ti + 0,8C$) (рис. 33). Максимальное удлинение образцов в ходе синтеза было получено при введении 2 масс. % буры или родонита аммония, при этом скорость горения менялась незначительно. Оптимальными для проведения гравитационных экспериментов были выбраны условия: масса таблетки 3 грамма и газифицирующая добавка — бура (2 масс. %).

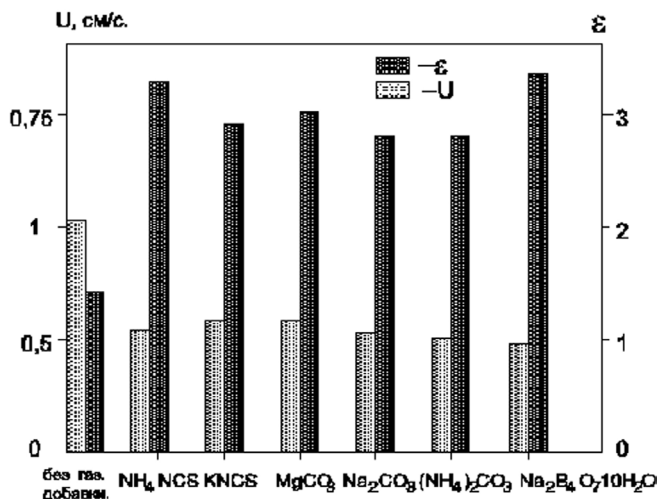


Рис. 33. Влияние различных газифицирующих добавок на относительное удлинение образцов (ϵ) и скорость горения (U)

5.4.2. Влияние сжимающих и растягивающих нагрузок на характеристики горения

Непрерывная видеосъемка процесса горения для каждой из исследуемых систем в интервале перегрузок от -5 g до $+6\text{ g}$ выявила, что не все исследуемые системы способны гореть при растягивающих («отрицательных») перегрузках. При горении систем № 5 и № 6 (табл. 1), с долей жидких продуктов более 60 %, действие растягивающей перегрузки приводило к отрыву слоя горячих продуктов синтеза, и горение прекращалось. Поэтому на системе $NiO + Ni + Al$ (система № 6) с полным плавлением компонентов в процессе горения приложение даже небольшого отрывного усилия в -1 g (перевернутый образец) приводит к отрыву горячей зоны фронта от исходных продуктов и остановке фронта. На системе $Ni + Al$ это явление наблюдается при -2 g . Горение прессованных таблеток из смесей № 1–4 (табл. 3), в составе продуктов горения которых содержание жидкой фазы невелико, протекало во всей исследуемой области перегрузок с небольшим понижением скорости по мере увеличения растягивающих нагрузок (рис. 34).

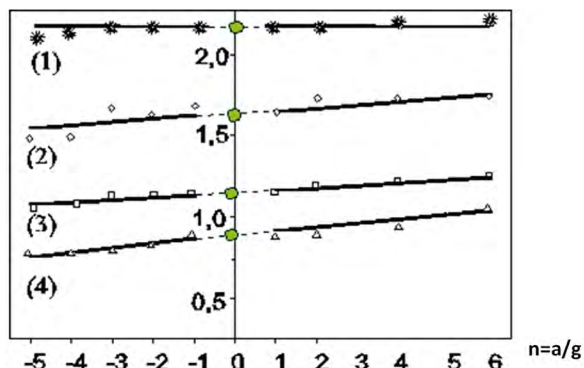


Рис. 34. Влияние величины и направления перегрузки на скорость горения. Исходные составы: 1 — $\text{Ti} + \text{C} (\text{TiC}_{0,8})$; 2 — $\text{Ti} + \text{C} (\text{TiC}_{0,8}) + 15\% (\text{Ni} + \text{Al}) + 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Ti} + \text{C} (\text{TiC}_{0,8}) + 15\% \text{Ni} + 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{Ti} + \text{C} (\text{TiC}_{0,8}) + 15\% \text{Al} + 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ● — интерполяционные данные, e — относительное удлинение

5.4.3. Интерполяционная диагностика

Центробежные эксперименты, выполненные на системе $\text{Ti} + 0,8\text{C}$ с металлическими добавками Ni , Al и $\text{Ni} + \text{Al}$ (табл. 1), показали (рис. 35–36), что при переходе от «отрицательного» (растягивающего) воздействия перегрузки к «положительному» воздействию (сжимающему) относительное удлинение и, соответственно, пористость конечного продукта увеличиваются. Образцы, подверженные растягивающему воздействию гравитационных сил, после сжигания представляли собой высокопористый материал преимущественно с открытой пористостью (более 97 %). Следует отметить, что кроме удлинения образцов в ходе синтеза наблюдалось и увеличение диаметра таблетки. Поскольку это увеличение не превышало 5 %, его можно считать незначительным.

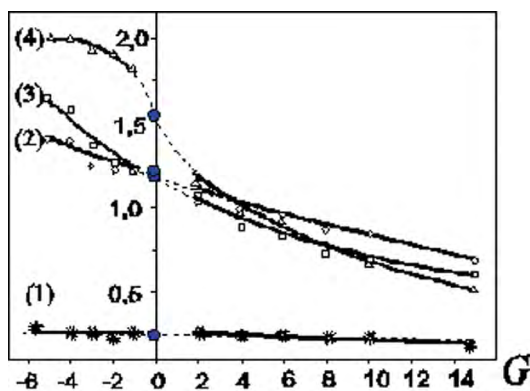


Рис. 35. Влияние величины и направления действия перегрузки относительно вектора распространения фронта горения на относительное удлинение для систем: 1 — $\text{Ti} + \text{C} (\text{TiC}_{0,8})$; 2 — $\text{Ti} + \text{C} (\text{TiC}_{0,8}) + 15\% (\text{Ni} + \text{Al}) + 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Ti} + \text{C} (\text{TiC}_{0,8}) + 15\% \text{Ni} + 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{Ti} + \text{C} (\text{TiC}_{0,8}) + 15\% \text{Al} + 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. ● — интерполяционные данные

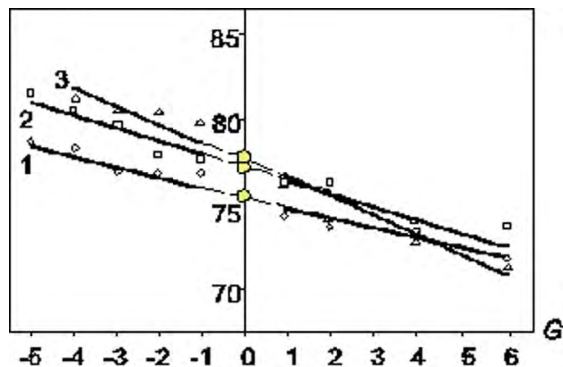


Рис. 36. Влияние величины и направления действия перегрузки относительно вектора распространения фронта горения на пористость конечного продукта для систем: 1 — Ti + C(TiC_{0,8}) + 15 % (Ni + Al) + 2 % Na₂B₄O₇·10H₂O; 2 — Ti + C(TiC_{0,8}) + 15 % Ni + 2 % Na₂B₄O₇·10H₂O; 3 — Ti + C(TiC_{0,8}) + 15 % Al + 2 % Na₂B₄O₇·10H₂O. ● — интерполяционные данные

Анализ полученных закономерностей свидетельствует, что, в отличие от процесса горения, гравитационная чувствительность процессов формообразования существенно выше. В области перехода от положительного к отрицательному воздействию перегрузки наблюдается значительное изменение линейных размеров образца. При этом гравитационная чувствительность сильно зависит от вводимой металлической добавки. Проводимая непрерывная видеосъемка за образцом в процессе горения позволила выявить некоторые особенности формирования продуктов горения за фронтом горения. В области «отрицательных» (растягивающих) перегрузок, превышающих прочность образцов, наблюдался поочередный отрыв фрагментов образца по мере продвижения фронта горения. Количество фрагментов зависит от величины перегрузки и вида добавки (табл. 3).

Увеличение растягивающих напряжений под влиянием гравитации приводит к непрерывному снижению массы (m_{ϕ}) оторванных фрагментов (рис. 37). При этом во всех случаях отрыв «горячих» фрагментов происходил за фронтом горения и не приводил к изменению характера и скорости горения. Также было выявлено, что при величинах «отрицательной» перегрузки более 10 g оторвавшиеся фрагменты образца после их движения к противоположному краю камеры сжигания последовательно «склеиваются» в единое целое.

Таблица 3. Данные по количеству оторванных фрагментов образцов

«-»(a/g)	Число фрагментов для образцов с добавкой		
	Ni	Al	Ni + Al
1	0	2	4
2	0	2	4
3	3	2	5
4	4	-	7
5	5	-	8
6	-	-	-
7	-	-	-
8	7	5	-
9	-	-	-
10	10	6	-

Анализ экспериментальных данных по горению всех пяти исследуемых систем (табл. 4) показал, что метод интерполирования данных, полученных при «положительном» и «отрицательном» воздействии перегрузки, не может быть применен ко всем СВС-системам. Это обусловлено неспособностью осуществления процесса горения в условиях растягивающего действия перегрузки для систем с легкоплавкими продуктами горения и образованием высокой доли (превышающей 60 %) жидкофазных продуктов вблизи фронта горения. Поэтому только первые три системы (1–3, табл. 3), способные гореть во всей исследуемой области гравитационного воздействия, были подвергнуты дальнейшему анализу. Для получения интерполяционных значений (на условия невесомости) две экспериментальные зависимости от величины гравитации (в области «положительных» и «отрицательных» перегрузок) соединяли между собой, используя сглаживания по методу наименьших квадратов. Полученные значения отмечены на рис. 34–36.

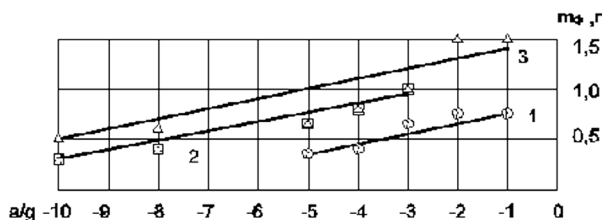


Рис. 37. Зависимость массы оторванных фрагментов от величины создаваемой гравитации. 1 — $\text{Ti} + \text{C}(\text{TiC}_{0,8}) + 15\% (\text{Ni} + \text{Al}) + 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Ti} + \text{C}(\text{TiC}_{0,8}) + 15\% \text{Ni} + 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Ti} + \text{C}(\text{TiC}_{0,8}) + 15\% \text{Al} + 2\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Точность данного метода для предсказываемых параметров была проверена путем сравнения результатов интерполяции и данных, полученных при проведении микрогравитационных экспериментов на борту космической станции «Мир». Эти результаты представлены ниже.

5.5. ЭКСПЕРИМЕНТЫ НА БОРТУ КОСМИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ «МИР»

5.5.1. Разработка высокоэкзотермических составов

В предварительных исследованиях на Земле был проведен поиск исходной системы для реализации «жидкого» пламени в условиях микрогравитации. Главным критерием поиска был подбор состава, горение которого сопровождается минимальным разбросом при пониженном давлении (аппаратные требования к космическому эксперименту) и полным плавлением продуктов синтеза.

Из результатов термодинамического анализа (рис. 38) видно, что при горении чистого термитного состава температура горения может достигать очень высоких значений — до 3000 °С. Известно, что реализация высоких

температур в процессе горения приводит к интенсивному разбросу продуктов синтеза, и поэтому горение высокоэнергетических систем в условиях нормальной гравитации проводят при повышенных давлениях [18]. Для космического эксперимента эти условия являются недопустимыми, исходя из требований безопасности для экипажа. Поэтому было необходимо снизить температуру синтеза исходной термитной системы путем введения малоэнергетической добавки.

На рис. 39 представлены результаты серии по подбору исходного состава для космического эксперимента. Путем изменения соотношения термитной и элементной составляющей смесей (NiO + Al/Ni + Al) удалось подобрать оптимальные характеристики для проведения исследований в условиях невесомости. Из анализа полученных значений в качестве модельной была выбрана система, состоящая из 60 % термитной системы $3\text{NiO} + 5\text{Al}$ и из 40 % элементной смеси Ni + Al. Брутто-схема химического превращения этой смеси имеет вид:



Модельная смесь удовлетворяет основным требованиям космического «жидкопламенного» эксперимента:

- при горении достигается высокая температура (2650 К), при которой все конденсированные вещества (исходные, промежуточные и конечные) находятся в жидкофазном состоянии, а концентрация газообразных продуктов (паров и субоксидов) мала;
- горение смеси происходит в стационарном режиме с невысокой скоростью ($\sim 0,5$ см/с), потери вещества за счет диспергирования расплава не превышают 1 %, а продукты горения (оксид алюминия и алюминид никеля) имеют литой вид с четким разделением слоев.

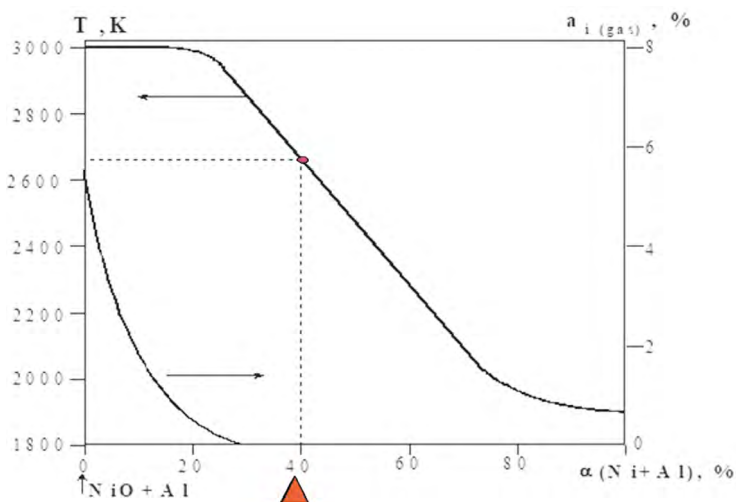


Рис. 38. Расчетные значения температуры и доли газообразных продуктов при изменении соотношения термитной и элементной составляющей смесей (NiO + Al / Ni + Al)

Предварительные эксперименты на Земле. Оборудование и методики для проведения космических экспериментов

Основная серия экспериментов по реализации «жидкопламенного» горения в условиях микрогравитации на станции «Мир» и сопоставительные земные эксперименты проведены на установке «Оптизон», разработанной в НИИ «Научный Центр» (г. Зеленоград). К моменту проведения экспериментов «Оптизон» (установка зонного плавления) находилась на борту станции «Мир». Возможности установки позволяли реализовать воспламенение СВС-систем, выбранных для экспериментов. На рис. 40 представлен общий вид и схема установки. Воспламенение образца осуществляется локально, лучистым потоком от трех галогенных ламп, сфокусированном на верхней кольцевой области шириной 1,5–2,0 мм. Исследуемые образцы, таблетки массой 4,5 г, диаметром 8,5 мм и высотой 20 мм, помещали в кварцевые стаканчики диаметром 13 мм и высотой 80 мм.

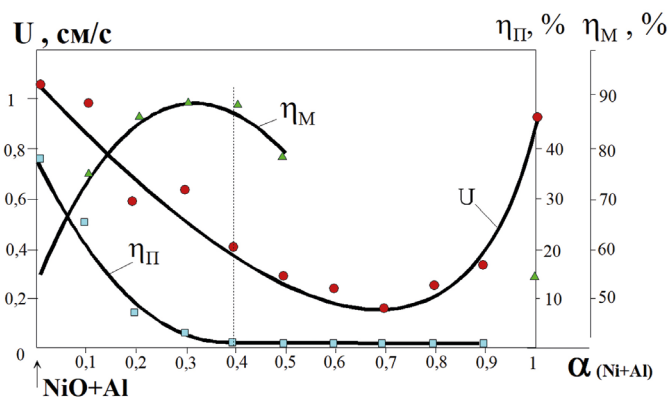


Рис. 39. Экспериментальные зависимости скорости горения (U), глубины выхода металлической фазы в слиток (η_M) и потерь вещества при горении (η_P) от соотношения термитной и элементной составляющей смеси ($NiO + Al/Ni + Al$)

Наземные эксперименты по отработке составов и режимов иницирования проводили на установке «Оптизон» аналогичной конструкции (наземный экземпляр) при давлении воздуха 0,4 атм. Пониженное давление для проведения экспериментов является следствием соблюдения требований к космической аппаратуре, согласно которым все высокотемпературные процессы должны проводиться при пониженном давлении. Отработка режима нагрева позволила правильно составить бортовую инструкцию для космонавтов.

Результаты, полученные на установке «Оптизон» при $a = 1$ г

Полученные в земных условиях на установке «Оптизон» продукты горения имели вид двух плотных цилиндрических слоев с четким разделением их на металл и оксид (рис. 41). Общая высота слоев в 4 раза меньше высоты исходного образца, а диаметр слоев равен диаметру кварцевого стаканчика. Исходные и конечные характеристики образцов и продуктов горения приведены в табл. 4 (при $a = 1$ г).

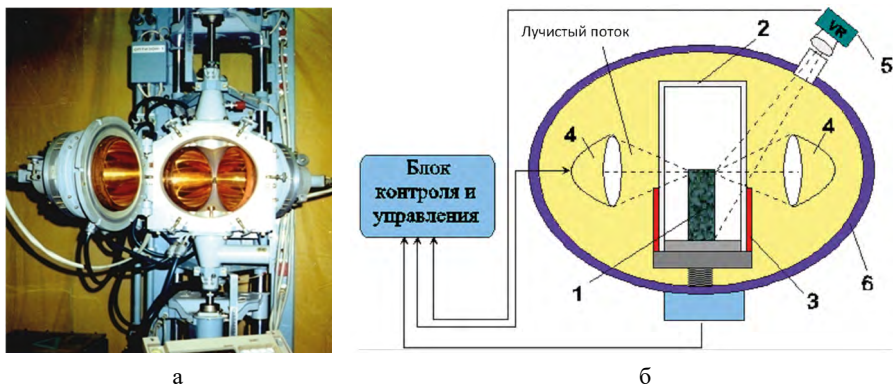


Рис. 40. (а) — общий вид установки ОПТИЗОН-1 для исследования СВС в условиях микрогравитации (КС «Мир»); (б) — схема. 1 — СВС-образец, 2 — кварцевая ампула, 3 — защитный экран, 4 — система поджига (3 галогеновых лампы под углом 120°), 5 — видеокамера, 6 — герметичный сферический корпус

5.5.2. Результаты космических экспериментов при $a = 10^{-2} g$

Доставленные на Землю образцы были подвергнуты визуальному осмотру и последующему детальному анализу. В условиях космоса (станции «Мир») оксидная фаза формируется в виде тонкостенной оболочки (вытянутого эллипсоида), на полюсах которого располагаются металлические частицы сферической формы примерно равного веса ($m \sim 1,5$ г, рис. 42). Общая высота конструкции примерно равна высоте исходной таблетки.

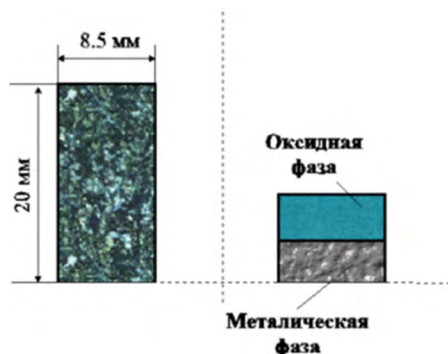


Рис. 41. Схема формообразования плавящихся продуктов горения в процессе СВС в системе NiO + Ni + Al после сжигания в земных условиях

Анализ продуктов горения выявил, что исследуемые системы полностью прореагировали в условиях микрогравитации, при этом как в условиях микрогравитации, так и в земных условиях произошло разделение металлической и оксидной фаз. В обоих случаях продукты горения имеют литой вид. Из сопоставления характеристик горения и продуктов горения в космических и земных условиях следует, что они мало отличаются (табл. 5). Рентгенофазовый анализ также показал идентичность продуктов горения,

полученных в микрогравитации и в земных условиях. В обоих случаях металлическая фаза представляет собой алюминид никеля (NiAl) с ОЦК решеткой, а оксидная фаза является оксидом алюминия с решеткой корунда. Таким образом, можно сделать вывод, что гравитация слабо влияет на процессы диспергирования, формирования химического и фазового составов продуктов горения, а также полноту фазоразделения металлической и оксидной фаз.

Таблица 4. Влияние микрогравитации на потери вещества при горении и массу металлического продукта

Параметры	a = 1 g	a = 10 ⁻² g	Расчетные значения
Начальная масса таблетки, г	4,5	4,5	4,5
Конечная масса продуктов, г	3,9	4,0	4,5
Конечная масса металлической фазы, г	3,30	3,43	3,73
Конечная масса оксидной фазы, г	0,60	0,57	0,77
Глубина диспергирования, масс. %	13	11	-
Полнота выхода металла, масс. %	88	92	100
Полнота выхода оксида, масс. %	78	74	100

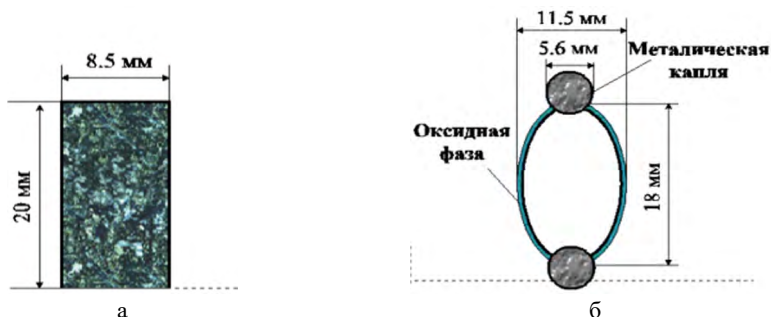


Рис. 42. (а) — схема исходного образца; (б) — схема формообразования плавящихся продуктов горения в процессе СВС в системе NiO + Ni + Al после сжигания в условиях микрогравитации

В отличие от этого, макроструктура литых продуктов горения, полученных в космических и земных условиях, сильно отличается. В условиях космоса (станции «Мир») оксидная фаза формируется в виде тонкостенной оболочки (вытянутого эллипсоида), на полюсах которого располагаются металлические частицы сферической формы примерно равного веса ($m \sim 1,5$ г, рис. 42). Общая высота конструкции примерно равна высоте исходной таблетки. Полученные в земных условиях продукты горения имели вид двух плотных цилиндрических слоев с четким разделением металла и оксида (рис. 41). Общая высота слоев в 4 раза меньше высоты исходного образца, а диаметр слоев равен диаметру кварцевого стаканчика. Микроанализ образцов выявил идентичность микроструктуры металлической фазы и сильное отличие микроструктуры оксидной фазы, полученных в космических и земных условиях. Кроме того, было выявлено заметное отличие микроструктуры внешней (а) и внутренней (б, в) поверхностей оксидной фазы

продуктов горения (оболочки) в условиях микрогравитации (рис. 43). Исследование внутренней поверхности выявило наличие крупных каналов округлого сечения (рис. 43 б), выходящих во внутреннюю полость сферы.

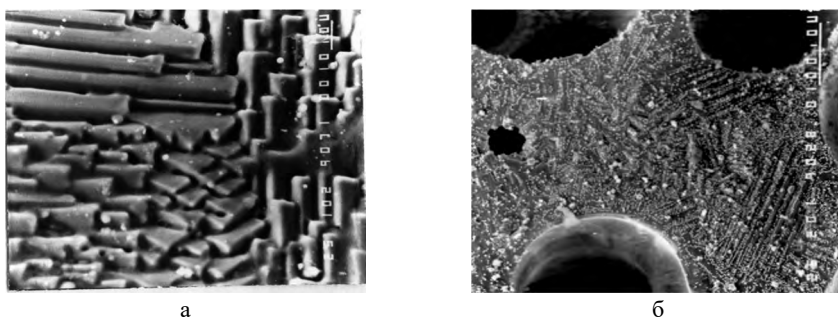


Рис. 43. (а) — микрофотографии внешней и (б) — внутренней поверхностей плоского оксидного эллипсоида, сформированного в условиях микрогравитации (увеличение $\times 100$)

Особо следует выделить обнаруженное чередование металлических и оксидных полос (рис. 44 а), причем металлические полосы имеют дискретное строение. Металлические частицы, из которых формируются ряды, имеют грибовидную форму, содержат Ni и Al (рис. 44 б) и по данным рентгеновского анализа являются интерметалидами NiAl. На внешней поверхности металлические «ряды» отсутствуют.

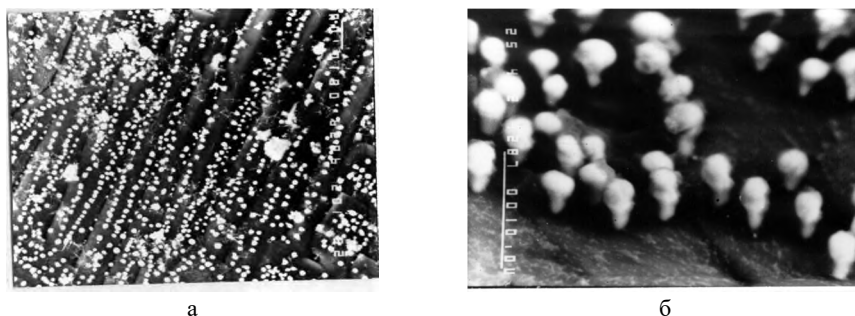


Рис. 44. Микрофотографии металлических капель с внутренней поверхности сформированного в условиях микрогравитации плоского оксидного эллипсоида. а — увеличение $\times 500$, б — увеличение $\times 5000$

5.5.3. Проведение экспериментов по жидкопламенному горению в условиях микрогравитации на МКС

Первые эксперименты по СВС в условиях пилотируемой космической станции были выполнены на установке зонного плавления, которая находилась на борту станции «Мир». Возможность установки позволяла реализовать кратковременный мощный тепловой импульс путем концентрации светового потока на поверхность образца. Таким образом осуществляли инициализацию СВС-реакции. Данная установка была адаптирована для

проведения СВС-экспериментов на станции «Мир» и имела ряд недостатков, среди которых можно выделить высокое энергопотребление, длительность в подготовке и проведении экспериментов, требующую отдельно установку образца, вакуумирование сборки, введение настроек программируемых режимов нагрева и т. д. Все это требовало больших затрат времени работы космонавта. Поэтому при планировании проведения СВС-экспериментов на МКС на первом этапе поставленных исследований основное внимание было уделено созданию унифицированного экспериментального блока для выполнения СВС-экспериментов. Сотрудничество специалистов ИСМАН, ФГУП ЦНИИМАШ и ОАО «РКК Энергия» им. С.П. Королёва позволило создать экспериментальный СВС-блок, отвечающий всем техническим требованиям по коммутации и размещению в условиях МКС [28]. Оригинальная конструкция реакционного блока позволила минимизировать участие космонавта в подготовке экспериментов, существенно упростить их проведение на МКС и обеспечила максимальную компактность блока, что способствовало упрощению доставки оборудования на орбитальную станцию и ее возвращению после выполненных экспериментов.

Установка включает в себя три основных блока: (1) — реакционный блок, (2) — блок коммутации и управления и (3) — космический комплекс (Telescience) для регистрации видеосигнала (рис. 45). Конструкция реакционного блока позволила минимизировать участие космонавта в подготовке экспериментов и существенно упростить их проведение на МКС.

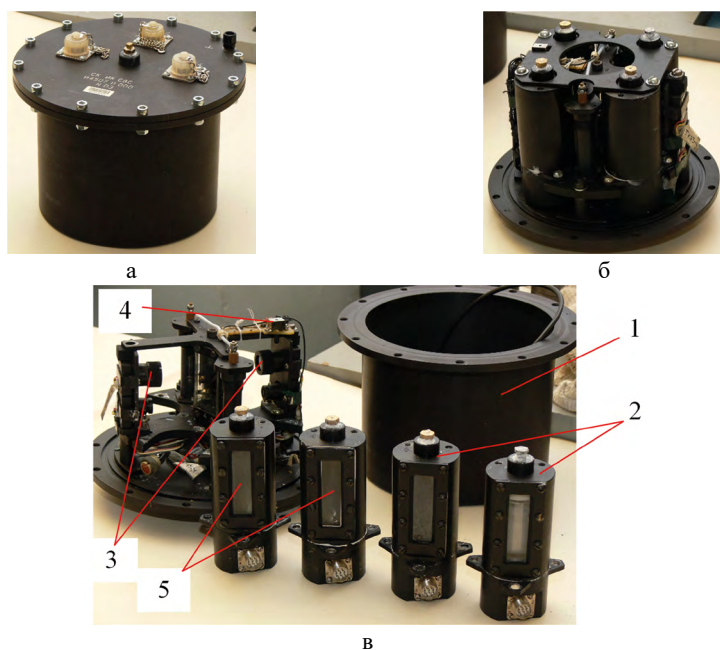


Рис. 45. (а) — внешний вид вакуумированного экспериментального блока в сборе; (б) — после демонтажа защитного корпуса; (в) — после снятия экспериментальных СВС-блока; 1 — защитный внешний корпус экспериментального СВС-блока; 2 — сменные экспериментальные ампулы, 3 — микровидеокамеры; 4 — датчик регистрации давления; 5 — прозрачные кварцевые окна

Реакционный блок состоит из внешнего защитного корпуса (1), внутри которого расположены четыре независимые экспериментальные ампулы (2), две микровидеокамеры (3) и зеркальные панели, позволяющие проводить одной камерой запись видеоизображения сразу двух экспериментальных ампул с прозрачными кварцевыми окнами (5). Конструктивные особенности СВС-установки позволяли проводить эксперименты для различного класса систем (термитные, элементные, гибридные, слоевые, газовзвеси и т. д.). В данной работе представлены результаты экспериментов для СВС-системы на основе $\text{NiO} + \text{Ni} + \text{Al}$ с введением тугоплавкого порошкового наполнителя (WC).

5.5.4. Результаты экспериментальных исследований.

Наземные эксперименты

Для выбора и отработки состава был использован опыт, полученный при разработке состава для вышеописанных экспериментов на станции «Мир». За основу был взят модельный состав 40 % $[\text{3NiO} + 5\text{Al}] + 60\%$ $[\text{Ni} + \text{Al}]$. Согласно общим требованиям безопасности на МКС, все высокотемпературные эксперименты должны выполняться в условиях вакуума, а предыдущий состав был отработан для условий 0,4 МПа. В связи с этим при выборе состава для космических экспериментов необходимо было подобрать оптимальный экзотермический состав, способный гореть в условиях вакуума в стационарном режиме. Очевидно, что понижение давления будет способствовать интенсификации газовой выделений вследствие смещения термодинамического равновесия состояния газ — твердое. Исходя из условий экспериментов, единственным инструментом для управления режимом горения является тщательный подбор состава путем комбинации состава, состоящего из «высокотемпературного» компонента ($\text{NiO} + \text{Al}$), «низкотемпературного» компонента ($\text{Ni} + \text{Al}$) и тугоплавкого наполнителя. В качестве наполнителя был выбран порошок монокарбида вольфрама (WC) со средним размером частиц 2 мкм, полученного методом СВС. Такой прием позволил не только воздействовать на температуру горения, но и на вязкость формируемого расплава и формирование микроструктуры. После оптимизации состава был выбран состав для проведения экспериментов в условиях космоса. Основные характеристики выбранного исследуемого состава представлены в табл. 5. Эксперименты по сжиганию данного состава в СВС-установке пониженного давления показали, что в интервале давлений от 0,7 МПа до 0,05 МПа выбранная смесь горела в стационарном режиме, при этом наблюдалось увеличение величины разброса по мере снижения давления в реакционной камере.

Вибрационные испытания, проведенные на ФГУП ЦНИИМАШ, показали, что подготовленные образцы способны выдерживать механические перегрузки, возникающие в процессе подъема ракетносителя. После механических испытаний ампулы с испытуемым составом подвергли сжиганию с целью отработки режимов системы инициирования. Во всех случаях конечные продукты образцов, сгоревших в земных условиях, имели монолитный вид (рис. 46) и полное фазоразделение металлической и оксидной фаз.

Материалообразующие высокоэкзотермические процессы: металлотермия и горение систем термитного типа

Таблица 5. Характеристики исходного состава для микрогравитационного эксперимента

Массовая доля составляющих смеси	Масса прессованного образца	Диаметр, мм	Высота, мм	Плотность, г/см ³	Масса компонентов, г
56 масс. % (NiO + Al) 37 масс. % (Ni + Al) 7 масс. % WC	4,6 (4,5 ± 0,1) смесь + фольга	12,2	14,5	2,65	NiO — 1,85 Ni — 1,34 Al — 1,46 WC — 0,35



а



б

Рис. 46. Внешний вид образцов до и после экспериментов: а — вид исходного образца до сжигания; б — вид образца после сжигания в земных условиях

5.5.5. Космические эксперименты на МКС

Экспериментальная ампула в составе других образцов была доставлена на МКС на борту 13-й Международной космической экспедиции. Кадры видеозаписи, сделанные в момент проведения экспериментов, приведены на рис. 47, 48.

Макроструктура продуктов СВС, сформированных в условиях микрогравитации

Доставленный с орбитальной станции космический образец был подвергнут всестороннему анализу. Внешний осмотр образца после вскрытия экспериментальной ампулы показал, что после инициирования произошло полное сгорание исходного состава. На рис. 49 а видно, что продукты горения смеси в условиях микрогравитации не имеют общей целостности и состоят из отдельных фрагментов округлой формы. Более подробный визуальный анализ (рис. 49 б) полученных фрагментов выявил, что продукты содержат один большой фрагмент овальной формы, 9 фрагментов различной массы по форме, близкой к сферической, и 4 фрагмента полусферической формы. Замеренные характеристики каждого из составов приведены в табл. 7.

Сравнительный анализ показывает, что макроструктура литых продуктов горения, полученных в космических и земных условиях, сильно отличается. Условия микрогравитации способствовали дефрагментации литых продуктов на отдельные сферические фрагменты, при этом надо отметить, что металлическая и оксидная фаза не были перемешаны, а находились в составе отдельных частиц, состоящих либо из металлической фазы, либо из оксидной с вкраплениями малоразмерных металлических капель (менее 1 микрона).

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

Это обстоятельство указывает на полное протекание процесса фазоразделения в исследуемой системе. Разрушение (распил) сферических фрагментов космического образца показало, что все они имеют полую структуру. Толщина стенки сферы составляет от 0,4 до 0,9 мм. Полая форма сферических частиц продуктов горения, сформированная в космических условиях, связана с небольшим газовыделением. В земных условиях сила тяжести быстро выталкивает пузырьки газа из расплава. В космических условиях газ раздувает жидкий продукт в пузырь, формируя полую структуру. Сравнительный рентгенофазовый анализ металлической фазы продуктов горения, полученных в условиях микрогравитации и в условиях Земли, представлен на рис. 50. Видно, что основной фазой, формируемой как в земных условиях, так и условиях микрогравитации, является алюминид никеля (NiAl) с ОЦК решеткой. Основные отличия выявлены в формировании карбидных фаз. Так, содержание пиков дифрактограммы продуктов синтеза, сформированных в условиях Земли, указывает на наличие только одной карбидной фазы W_2C . Продукты, сформированные в условиях невесомости, содержат в своем составе как монокарбид вольфрама (WC), так и фазу W_2C . При этом надо отметить, что согласно полученным дифрактограммам образование тройных карбидных соединений выявить не удалось.

Таблица 7. Вес и размеры фрагментов СВС-продуктов, полученных на МКС

№	Форма	Масса, г	Общая масса, г	Средние размер в диаметре, мм
1	Овальная	2,70	$\Sigma = 4,62$	-
2	Округлая	0,60		5,3
3	Округлая	0,55		5,1
4	Полусферическая	0,12		-
5	Округлая	0,22		3,7
6	Полусферическая	0,06		-
7	Округлая	0,12		2,8
8	Округлая	0,06		2,0
9	Полусферическая	0,03		-
10	Округлая	0,05		2,0
11	Округлая	0,03		1,8
12	Полусферическая	0,04		-
13	Округлая	0,02		1,2
14	Округлая	0,02		1,1
15	Пылевидные остатки	0,10		< 0,2

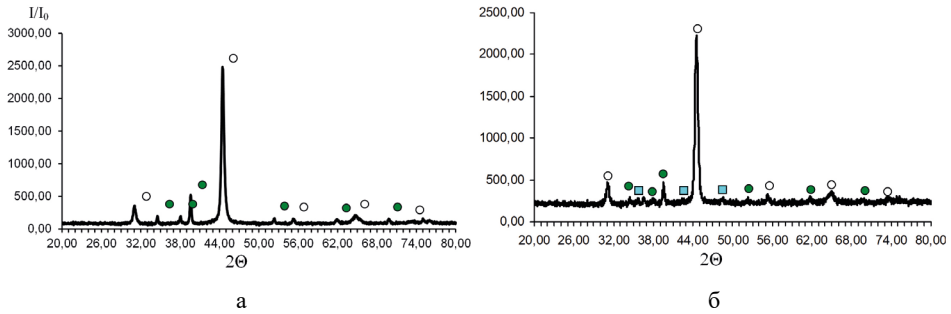


Рис. 50. (а) — типичные рентгенограммы, полученные при анализе металлических продуктов, полученных в земных условиях; (б) — в условиях микрогравитации на МКС. ○ — NiAl, ● — W_2C , ■ — WC

Микроструктура СВС-продуктов, сформированных в условиях микрогравитации

Исследования микроструктуры позволили выявить ряд необычных явлений формирования микроструктуры литых продуктов СВС в условиях микрогравитации. Первоначально отдельные фрагменты космического образца были подвергнуты неразрушаемому анализу поверхности сферических частиц на сканирующем электронном микроскопе. Поскольку все сферические частицы имели внутреннюю полость (пустоту), то были исследованы как внешняя поверхность, так и поверхность со стороны внутренней полости. Сравнительные исследования выявили существенные различия в формировании как рельефа поверхности, так и морфологии структурных компонентов (рис. 51).

Исследования внешней поверхности сферических фрагментов показали (рис. 51 а), что большая часть внешней поверхности была покрыта слоем частиц, имеющих прочное сцепление с литой матрицей, состоящей из алюминидов никеля. Согласно данным локального анализа (рис. 51 в), содержание элементов наиболее соответствует монокарбиду вольфрама (WC). Макроструктурные исследования внутренней стороны (рис. 51 б) сферических фрагментов показали, что рельеф поверхности формируется преимущественно из частиц округлой формы с диаметром от 1 до 10 мкм. Согласно данным локального анализа (рис. 51 г), большинство частиц имеет в своем составе Ni и Al (металлическая фаза). Также наблюдаются отдельные поверхностные вкрапления частиц карбида вольфрама треугольной формы. Как видно из микрофотографий поверхности, сформированные карбиды вольфрама имеют треугольные геометрические формы.

Следует отметить, что вводимый в исходный состав порошковый наполнитель, состоящий из монокарбида вольфрама, имел формы (рис. 52), отличные от наблюдаемых на поверхности частиц. Это указывает на то, что в процессе СВС в высокотемпературной области фронта горения происходит перекристаллизация карбидной фазы. Наблюдаемые правильные геометрические формы указывают на то, что вновь сформированные частицы имеют монокристаллическую структуру.

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

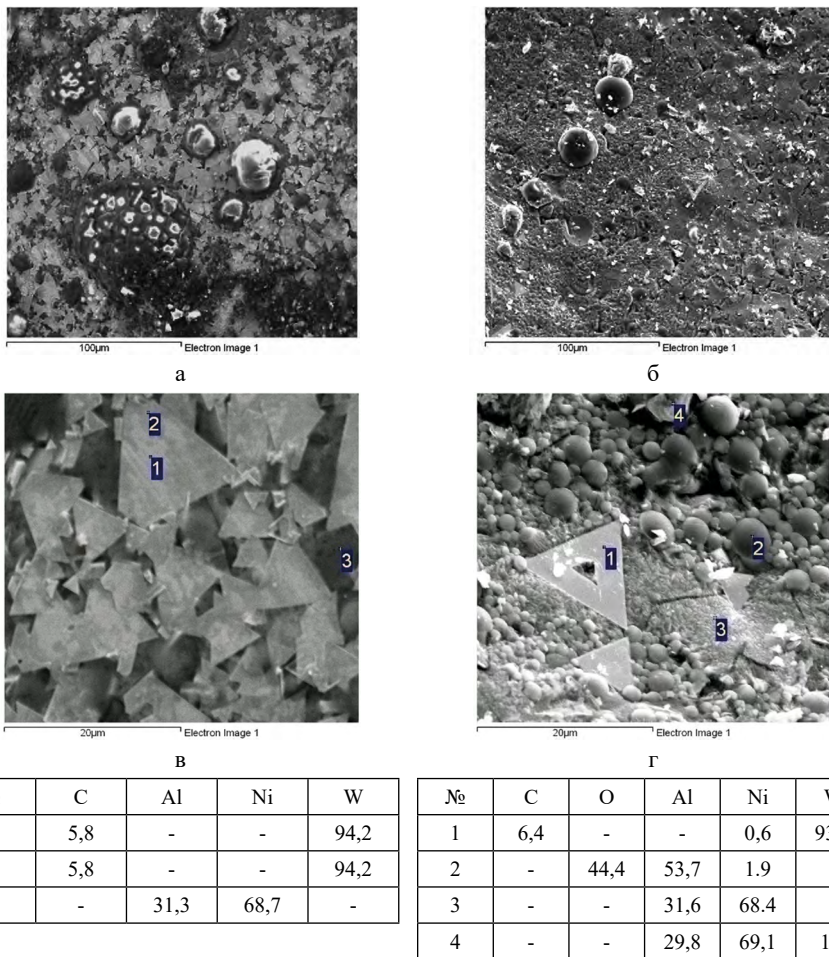


Рис. 51. а, в — морфология внешней; б, г — внутренней поверхности сферического фрагмента и результаты микроанализа

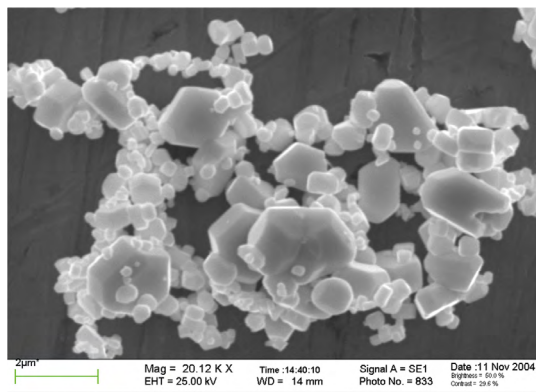


Рис. 52. Морфология частиц исходного карбида вольфрама

Анализ полученных на станции «Мир» данных в системе NiO + Ni + Al и представленных выше результатов позволяет утверждать, что комбинация высокотемпературной плавящейся СВС-системы и различных тугоплавких наполнителей является одним из наиболее перспективных путей как к исследованию закономерностей протекания СВС в условиях невесомости, так и для технических нужд, возникающих при эксплуатации оборудования и отдельных элементов космической станции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Качин А.Р., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А. Способ получения литых двухслойных труб. А.С. № 684849. З. № 2511747, 1977. Патент США № 4217948, 1980. Патент ФРГ № 2837688, 1978. Патент Франции № 2401771, 1978. Патент Италии № 1104078, 1985. 119–121.
2. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Юхвид В.И., Силяков С.Л. Способ получения многослойных изделий. А.С.1226742, З. 3760607 от 20.06.84.
3. Юхвид В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических материалов и изделий : диссертация д. т. н. — Черногловка, ИСМАН, 1990. — С. 403.
4. Санин В.Н. Влияние массовых сил на автоволновые процессы и создание центробежных СВС-технологий : диссертация д. т. н., 2007. — С. 306.
5. Санин В.Н., Силяков С.Л., Юхвид В.И. Распространение фронта горения по длинномерному каналу // ФГВ. — 1991. — № 6. — С. 29–33.
6. Sanin V.N., Silyakov S.L., Yukhvid V.I. Models of combustion of heterogeneous melting systems in a long channel // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 1992. — V. 1. — № 2. — P. 191–196.
7. Мержанов А.Г., Ратников В.И., Санин В.Н., Силяков С.Л., Юхвид В.И. Интерполяционная диагностика микрогравитационных эффектов при протекании процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях искусственной гравитации // ДАН. — 1997. — Т. 353. — № 2. — С. 180–182.
8. Юхвид В.И., Санин В.Н., Силяков С.Л. Горение модельных высококалорийных составов в режиме «бегущей волны». — Черногловка, Препринт ИСМАН, 1992. — 21 с.
9. Merzhanov A.G., Ratnikov V.I., Rogachev A.S., Sanin V.N., Shcherbakov V.A., Sytshev A.E., Yukhvid V.I., Antropov V.Yu., Markov E.V., Ivanov A.I., Savin S.F. Particular features of SHS under microgravity. In proc. of the joint 10th European and 6th Russian Symposium on physical sciences in microgravity. Moscow, 1997. — V. 1. — P. 389–392.
10. Yukhvid V.I., Silyakov S.L., Sanin V.N., Merzhanov A.G. The effect of gravity on SHS of foam materials. In proc. of the joint 10th European and 6th Russian Symposium on physical sciences in microgravity. Moscow, 1997. — V. 1. — P. 397–400.
11. Юхвид В.И., Санин В.Н., Силяков С.Л., Игнатьева Т.И. Влияние массовой силы на закономерности горения системы Ni–Al // ФГВ. — 1998. — Т. 34. — № 1. — С. 34–38.
12. Санин В.Н., Силяков С.Л., Юхвид В.И. Горение термитных систем при ортогональной ориентации векторов перегрузки и скорости горения // ФГВ. — 1998. — Т. 34. — № 1. — С. 57–60.
13. Sanin V.N. and Yukhvid V.I. Effect of artificial gravitation on SHS of foam materials based on Ti–C // J. of Materials Processing & Manufacturing Science. — 1998. — V. 7. — № 7. — P. 115–125.

14. Юхвид В.И., Санин В.Н. Гравитация и микрогравитация в СВС-процессах // Наука производству. — 1999. — № 3. — С. 55–60.

15. Юхвид В.И., Санин В.Н. СВС-процессы на земле и в космосе // Наука в России. — 1999. — № 6 (114). — С. 12–16.

16. Мержанов А.Г., Санин В.Н., Юхвид В.И. Об особенностях структурообразования в процессах горения высококалорийных металлотермических составов в невесомости // ДАН. — 2000. — Т. 371. — № 16. — С. 38–41.

17. Rogachev A.S., Sanin V.N., Sytchev A.E., Yukhvid V.I., Medda E., Orru R., Cao G. Studio dell'influenza della gravita' nei processi di sintesi autopropagante ad alta temperatura: il caso dei sistemi $\text{Cu}_2\text{O-Al}$ e $\text{Cu}_2\text{O-Cu-Al}$. In. Proc. 28 Convegno Nazionale Associazione Italiana di Metallurgia (AIM), Milano, 8–10 novembre 2000, Proceedings. — V. 2. — P. 729–737.

18. Rogachev A.S., Sanin V.N., Sytshev A.E., Yukhvid V.I., Zedda D., Orru R., Cao G. Influence of gravity on self-propagating high-temperature thermite reactions: the case of $\text{Cu}_2\text{O-Al}$ and $\text{Cu}_2\text{O-Cu-Al}$ systems. In. Proc 33rd COSPAR Scientific Assembly, Warsaw, Poland, July 16–23, 2000.

19. Юхвид В.И., Санин В.Н., Мержанов А.Г. Горение элементных и термитных систем в условиях микрогравитации // В сб. XII Симпозиума по горению и взрыву «Химическая физика процессов горения и взрыва», ч. 1. — Черноголовка, 2000. — С. 161–163.

20. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Руманов Э.Н., Санин В.Н., Сычев А.С., Щербаков В.А., Юхвид В.И. Влияние микрогравитации на самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Космические исследования. — 2001. — Т. 39. — № 2. — С. 226–240.

21. Merzhanov A.G., Rogachev A.S., Sanin V.N., Shcherbakov V.A., Sytshev A.E. and Yukhvid V.I. SHS under Microgravity. Progress in Self Propagating High-Temperature Synthesis, Proceeding of First Shino-Russian Workshop on SHS / Edited by Chang-Chung Ge and A.S. Rogachev. — Trans Tech Publications Ltd. — P. 55–62. — ISBN 0-87849-885-0.

22. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Санин В.Н., Сычев А.С., Щербаков В.А., Юхвид В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) тугоплавких неорганических соединений в условиях микрогравитации // Наука производству. — НТП «Выраж-Центр», 2001. — № 10. — С. 19–27.

23. Sanin V.N., Yukhvid V.I. and Merzhanov A.G. The influence of high-temperature melt infiltration under centrifugal forces on SHS processes in gasless systems // Int. J. SHS. — 2002. — V. 11. — № 1. — P. 31–43.

24. Юхвид В.И., Санин В.Н. Высокотемпературные гидродинамические явления в жидкофазных и гибридных СВС-процессах. В трудах Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов», Москва, 24–27 июня, 2002. — Черноголовка, редакционно-издательский отдел ИСМАН. — С. 532–537.

25. Санин В.Н., Юхвид В.И. Инфильтрация расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах // Неорганические материалы. — 2005. — Т. 41. — № 3. — С. 305–313.

26. Yukhvid V.I., Sanin V.N., Nersesyan M.D. and Luss D. Self-propagating high-temperature synthesis of oxide and composite materials under centrifugal forces // International Journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2002. — V. 11. — № 1. — P. 65–79.

27. Ignat'ev A.N., Shiriaeva M.Yu., Kovalev D.Yu., Pomamoren V.I., Sanin V.N. and Yukhvid V.I. Dynamics of Phase and Chemical Transformation in the Combustion Wave of the Thermit Composition NiO/Ni/Al // International Journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2005. — V. 14. — № 1. — P. 41–53.

28. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Вадченко С.Г., Санин В.Н., Рогачев А.С., Сычев А.Е., Романов В.В., Левтов В.Л., Савин С.Ф., Иванов А.И. Устройство для проведения СВС в космосе. Патент РФ № 2245222. Зарегистрирован 27.01.2005.

29. Yukhvid V.I. SHS-Metallurgy: Fundamental and Applied Research // Advanced Materials & Technologies. — 2016. — № 4. — P. 23–34.

30. Блошенко В.М., Бокий В.А., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Самоочистка СВС-карбида титана от примесного кислорода // Физ. горения и взрыва. — 1984Б. — № 6. — С. 90–94.

31. Блошенко В.Н., Бокий В.А., Ефимов О.Ю., Валиев Р.З., Боровинская И.П. Способ изготовления изделий из пористых композиционных материалов. А. С. 1610683, В 22 F 3/10, 1988.

ГЛАВА 6

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА. РЕШЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

В.А. Горшков, В.И. Юхвид, М.И. Алымов

ВВЕДЕНИЕ

В современной технике в процессе эксплуатации детали машин и механизмов подвергаются интенсивному износу в агрессивных средах при повышенных температурах. Поэтому актуальной является задача разработки и создания материалов, способных работать продолжительное время в экстремальных условиях: карбидов, боридов, силицидов, оксидов, оксинитридов металлов, твердых сплавов и композиционных материалов на их основе.

Карбиды, бориды и силициды хрома, титана и молибдена обладают высокими твердостью и стойкостью к агрессивным средам при повышенной температуре. Наиболее широко они используются для получения защитных износостойких и коррозионностойких покрытий, а также для изготовления деталей, работающих в экстремальных условиях.

Из известных фаз карбида хрома наиболее широко распространен высший карбид Cr_3C_2 . Среди карбидов металлов 4–6 групп периодической системы он является наиболее устойчивым к воздействию агрессивных сред. Стойкость к окислению карбидов в ряду убывает в такой последовательности: Cr_3C_2 — TiC — ZrC — VC — HfC — NbC — TaC — MoC — WC [1].

Как правило, высший карбид хрома используется в промышленности не в чистом виде, а в виде композиций с другими карбидами и металлическими связками. Широкое распространение получили материалы на основе Cr_3C_2 с никелевой и никель-алюминиевой связкой, которые характеризуются хорошей химической устойчивостью к окислению и высокой износостойкостью. Такие материалы применяются в условиях, характеризующихся одновременно износом, воздействием коррозии и высокой температурой.

Изучение микроструктуры известных сплавов Cr_3C_2 -Ni показало наличие никелевой связки, содержащей до 6 % Cr_3C_2 в твердом растворе, и довольно крупных карбидных зерен, имеющих большое отличие в размерах (5–100 мкм), что отрицательно влияет на эксплуатационные свойства сплавов карбида хрома с никелем [2–5]. Температуры образования и плавления карбидов хрома настолько высоки [6], что путем плавления карбида хрома можно получить лишь в дуговых и высокочастотных печах, угольных трубчатых печах сопротивления. При этом требуются температуры от 2500 до 4000 °С, часто выше температур разложения карбидов, когда расплав представляет собой смесь из карбида, металла и элементарного углерода.

Впервые литые карбиды получены Х. Муассаном, который смешивал их оксиды с порошком сахарного угля, прессовал смеси со скипидаром в брикеты и расплавлял в электрической дуге.

В печи Сименса угольный тигель служит одним из электродов, другим электродом является угольный стержень, поднимающийся по мере плавления карбида. В зависимости от температуры плавления требуется напряжение 70–100 В и сила тока 400–1000 А.

Для получения карбидов часто используют печи Коулеса и Ачесона, в которых смесь помещают между двумя угольными электродами и плавят после включения тока.

В промышленности карбид хрома получают из спрессованных брикетов, полученных из порошков Cr_2O_3 (74 %) и сажи (26 %), которые карбидизируют в угольной печи в атмосфере водорода при 1600 °С [7–11]. Процесс выплавки карбида хрома производят в рудотермических печах. При этом используют электродугу для расплавления и формирования слитков под слоем непрерывно загружаемой шихты. Конечный продукт загрязнен свободным углеродом и вредными примесями, для удаления которых применяют процесс отмывки.

В нашей стране производство карбида хрома в электродуговых печах было внедрено в 1984 г. в НПО «Тулачермет». За рубежом известны следующие фирмы, производящие карбид хрома: «Юнион карбайд» в США, «Аркос» в Бельгии, «Штарк» в ФРГ. Процесс промышленного получения композиционных материалов из карбида хрома с никелем состоит в следующем: производят мокрое смешение компонентов, затем сушку и сфероидизацию. Процесс сфероидизации заключается в пропускании шихты через горячую зону в трубчатой печи при температуре 1750 °С. Кроме того, известны методы химического плакирования. Все перечисленные методы требуют энергетических затрат и являются экологически грязными.

Из применяемых в промышленности боридов наиболее перспективным является двойной борид титана и хрома. Изделия из него способны работать в условиях трения при высоких контактных нагрузках в коррозионных средах при ударно-абразивном износе [12, 13].

Двойные бориды титана–хрома получают сплавлением при горячем прессовании в атмосфере гелия индивидуальных диборидов хрома и титана, предварительно синтезировав их из элементов [14].

Известен также способ спекания (с последующей гомогенизацией при температуре 2000 °С в течение 3–4 часов) индивидуальных диборидов, полученных из смесей оксидов хрома и титана с карбидом бора и сажей. Двойные бориды титана–хрома получают также синтезом из исходных элементов: хрома, титана и бора в печи ТВВ-2 в вакууме при температуре 200 °С в течение 2 часов с последующим нагревом при температуре 2000 °С в течение 0,5 часов [15, 16]. Наряду с карбидами и боридами в настоящее время широкое применение в качестве высокотемпературных материалов находят силициды хрома, молибдена, вольфрама и т. д. Силициды не обладают какой-либо значительной твердостью и высокой точкой плавления, однако они весьма окалиностойки на воздухе при высокой температуре [17, 18].

Анализ периодики по вопросу окисления компактных силицидов металлов 4–6 подгрупп в области температур 500–1600 °С показал, что высокое сопротивление окислению TiSi_2 , CrSi_2 и др. силицидов обусловлено

преимущественно протеканием реакций с образованием низших силицидов и кремнезема.

Образование SiO_2 значительно уменьшает скорость диффузии кислорода и определяет образование нестехиометрических оксидов. Более поздние стадии окисления характерны образованием многофазной окалины из оксидов соответствующих металлов низших силицидов, различных фаз кремнезема сложных соединений.

Стойкость против окисления силицидов убывает в ряду: CrSi_2 –, MoSi_2 –, VSi_2 –, TiSi_2 –, WSi_2 –, ZrSi_2 –, HfSi_2 –, NbSi_2 –, TaSi_2 –, при температуре 500–1200 °С; MoSi_2 –, TiSi_2 –, VSi_2 –, WSi_2 –, CrSi_2 –, ZrSi_2 –, HfSi_2 –, NbSi_2 –, TaSi_2 –, при температуре 1200–1600 °С [19, 20].

Индивидуальные силициды наиболее широко применяются в качестве материалов для нагревателей, работающих в воздушной среде при повышенных температурах (до 1700 °С).

Из оксидных материалов наиболее широко применяются в промышленности изделия из корунда. Внимание специалистов корунд привлек к себе благодаря своим уникальным свойствам. В нем сочетаются такие качества, как исключительная механическая прочность и твердость, высокая термодинамическая стабильность и химическая инертность. Все это позволяет использовать корунд для изготовления тиглей, трубок и других изделий при проведении химических лабораторных экспериментов в жестких условиях. Благодаря таким свойствам корунд широко используется для получения абразивных материалов, защитных покрытий, а также в авиационном двигателестроении. Существует несколько разновидностей корунда: электрокорунд нормальный, хром-титанистый электрокорунд, циркониевый электрокорунд и т. д. В промышленных масштабах искусственные корундовые материалы получают в результате плавления боксита в электропечах с восстановителем (железными опилками). Процесс требует энергии больше, чем способен выделить угольный кокс в обычных металлургических печах, поэтому плавка производится в электродуговых печах с использованием энергии электрической дуги. Эффект плавления может быть усилен магнитным полем в специализированных индукционных печах. Так как получение искусственного корунда связано с использованием электрической энергии, материал получил название «электрокорунд». Синтетический рубин, получаемый теми же способами, что и корунд (но с добавкой Cr_2O_3), применяется в ювелирной и часовой промышленности, в квантовой электронике в качестве активного элемента наиболее распространенного твердотельного лазера, дающего рекордные энергии и мощности, а также гигантские импульсы. Также имеет значение для технологии плавленного оксида алюминия, хромовых пигментов и производства хромсодержащих сплавов и синтеза рубиновых квантовых генераторов. Свойства искусственно синтезированного рубина очень сильно зависят от выбранного метода синтеза, температурного режима, атмосферы, в которой ведется синтез, и т. д. Особенно важны материалы с определенными физическими и химическими свойствами в прецизионной, оптической и ядерной технике, а также в авиастроении. В настоящее время в промышленности рубины получают искусственно, в основном методом порошковой металлургии в электрической печи [21–24].

Широкое применение в промышленности нашли материалы на основе оксида кремния (кварца). Кристаллический кварц и кварцевое стекло — различные формы оксида кремния (SiO_2). В кварцевом стекле оксид кремния находится в аморфной форме, и поэтому он не растрескивается при резком перепаде температур, как кристаллический кварц, имеет чрезвычайно низкий коэффициент температурного расширения и теплопроводности. Кварцевое стекло обладает чрезвычайно широким спектром пропускания, малым поглощением света, высокой оптической гомогенностью, стойкостью к ионизирующим излучениям и лазерному излучению высокой интенсивности, низким коэффициентом температурного расширения (примерно в 20 раз меньше по сравнению с обычным стеклом), высокой рабочей температурой (более $1200\text{ }^\circ\text{C}$, что в 4 раза больше, чем для обычного стекла) и т. д. Всё это обуславливает широкое применение кварца в полупроводниковой промышленности и оптике. Твердые растворы на основе плавленного кварца с аморфной структурой имеют хорошее сочетание физико-химических свойств, таких как высокая температура плавления, высокая химическая инертность к жаропрочным сплавам, поэтому используются в качестве материала (компонента) при изготовлении керамических стержней сложной конфигурации для получения отливок жаропрочных сплавов на основе никеля, преимущественно — лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ) [25].

В последние годы привлекают к себе внимание двойные оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности хромиты. Эти высокотемпературные материалы стойки к окислению и обладают высоким уровнем проводимости электронного типа и достаточно высокой химической устойчивостью, что делает их перспективными для применения в ряде отраслей техники. Хромит лантана является перспективным материалом для изготовления изделий функциональной керамики. Он сочетает ценные технические свойства, а именно: высокие температуру плавления (около $2500\text{ }^\circ\text{C}$) и химическую стойкость к агрессивным средам, малое электросопротивление при повышенных температурах.

Материалы на основе хромита лантана нашли применение при изготовлении топливных элементов с твердым электролитом, электродов магнито-гидродинамических генераторов. Хромит лантана, легированный кальцием, стронцием, магнием, используется для производства высокотемпературных печных нагревателей (рабочая температура около $1780\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода). С ростом температуры электросопротивление хромита лантана резко уменьшается. Коэффициент термического расширения хромита лантана очень низкий, и это предопределяет долговечность электронагревателей. Для производства хромита лантана и нагревателей из него используют высокотемпературные печи или химические методы. Все они связаны с затратами энергии и являются экологически вредными.

Следует отметить, что выпускаемые в настоящее время промышленностью карбиды, бориды, силициды, оксидные материалы из корунда, кварца, хромита лантана и композиционные материалы не отличаются высокой чистотой и однородностью по химическому составу. Существующие технологии их получения требуют сложного оборудования (печи электродуговые,

печи сопротивления, плазменно-химические установки и т. д.), характеризуются высокой энергоемкостью процесса и являются в основном экологически грязными [26–27].

В четвертой главе монографии изложены основные результаты исследований, направленных на получение новых полезных для практики материалов методами СВС-металлургии под давлением газа, разработку методов и оборудования для получения крупных слитков и определение влияния масштабного фактора на состав и структуру литых тугоплавких неорганических материалов, наработку опытных партий для исследования в практике [28–70].

6.1. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В табл. 1 приведены марки, химический состав и некоторые характеристики исходных веществ. Схема приготовления экзотермических шихт во всех случаях была традиционной для СВС: дозировка, смешивание, засыпка смеси в тугоплавкие реакционные формы и помещение в универсальную СВС-установку (БПД или реактор). В ряде случаев исходные компоненты перед синтезом подвергались сушке в электрических сушильных шкафах типа СНОЛ или паровых типа ПВ-4,5 при температуре 60–80 °С не менее 1 часа. При этом порошки располагали слоем высотой не более 15 мм. Смешивание компонентов шихты проводили в смесителе планетарного или барабанного типа на установке шаровых мельниц в течение 15–30 мин. Объем смесительной камеры выбирался исходя из массы навески и составлял от 0,5 до 10 л. После перемешивания смеси помещали в тугоплавкие формы.

Для исследовательских целей в рамках данной работы использовалась бомба постоянного давления (БПД). Ее объем составляет 3 л, а максимальное рабочее давление — 15 МПа. При проведении опытно-технологических исследований использовался универсальный реактор СВС-20, объемом 20 л и максимальным рабочим давлением до 20 МПа (рис. 1). В условиях герметичного реактора горение сопровождается нарастанием давления в реакторе. Причиной роста давления является разогрев исходного газа и образование газообразных продуктов при горении.

Максимальное рабочее давление в реакционном сосуде ограничивает предельную массу шихты (m_*), которую можно сжигать в реакторе. Ее определяют экспериментально, постепенно повышая высоту шихты. Так, например, максимальная масса, допустимая для сжигания в бомбе постоянного давления, составляет 200 г, а для универсального реактора СВС — 10 кг.

При проведении экспериментов в БПД использовали кварцевые, алундовые и графитовые стаканчики диаметром от 10 до 40 мм, высотой от 30 до 100 мм. При измерении скорости горения составов использовали кварцевые формы, обеспечивающие визуальную регистрацию (фото, видео) распространения фронта горения.

При проведении синтезов с большими массами смесей (более 1 кг) используют универсальные СВС-установки: реакторы СВС-20 и СВС-30. Однако вследствие специфики СВС-металлургии, связанной с высокими температурами и жидкофазными продуктами, это оборудование должно

Таблица 1. Характеристика исходных веществ и функциональных добавок

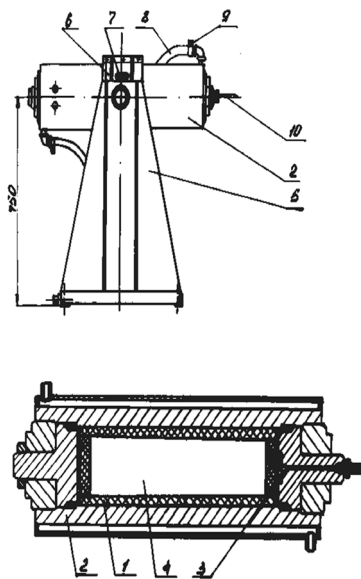
№	Вещество	Марка	ГОСТ / ТУ	Размер частиц, мкм	Химический состав, %
Основные исходные компоненты					
1	NiO	осч	ТУ 6-09-02439-87	< 40	99,0
2	Cr ₂ O ₃	ч	ТУ 6-09-4272-84	< 20	99,0
3	CrO ₃	чда	ГОСТ 3776-78	≤ 10	99,0
4	Al ₂ O ₃	осч	ТУ 3980-002-46274613-2003	≤ 100 мкм	99,0
5	TiO ₂	осч	ТУ 6-09-3811-79	< 100	99,97
6	Nb ₂ O ₅	ТС	ТУ 1763-017-00545484-97	< 50	99,96
7	MoO ₃	чда	ТУ 6-09-4471-77	-	-
8	WO ₃	ч	ТУ 6-09-3796-77	-	-
9	F ₂ O ₃	ч	ТУ 6-09-5346-87	< 50	99,0
10	Окалина (Fe ₂ O ₃)	-	-	< 200	Fe ₂ O ₃ — 64,0 FeO — 32,0
11	Al	АСД-1	ТУ 48-5-226-87	< 50	99,7
12	Al	АСД-4	ТУ 48-5-226-87	< 30	99,2
13	Si	КР-0	ГОСТ 2169-69	< 500 мкм	98,0
14	AlN	Техн.	Пр-во: ИСМАН	<40	97,8
15	Ti	ПТОМ	ГОСТ 9167-76	< 50	99,0
16	Cr	ПХМ	ГОСТ 13020.1-85	< 30	99,8
17	С (графит)	ГЗМ	ТУ 6-37-65	< 50	99,8
18	С (сажа)	Т-804	ТУ 44-8-76-67	< 50	99,9
Функциональные добавки и вспомогательные материалы					
19	CaO ₂	ч	ТУ 6-09-3850-75	< 40	98,6
20	CaF ₂	ч	ТУ 6-09-5335-98	< 50	98,3
21	Азот	тч	ГОСТ 9293-91	-	98,0
22	Аргон	ч	ГОСТ 10157-73	-	99,0

быть защищено от прямого воздействия расплавов. Для этого внутри реактора помещают графитовую футеровку с графитовым дном, а реакционную смесь (шихту) засыпают в тугоплавкую реакционную форму. Такие формы должны выдерживать прямое воздействие расплава при температуре выше 2000 °С и давлении газа выше 4 МПа. Этим требованиям в основном отвечает графит. Из графита были изготовлены формы в виде стакана с металлической обечайкой (рис. 2). В этих формах под давлением газа проводили синтез литых материалов с последующей кристаллизацией. Проведенные эксперименты показали, что, в основном, формы из графита обеспечивают высокую механическую прочность в процессе синтеза (под воздействием избыточного давления газа образуется высокое гидростатическое давление расплава на стенки формы) и высокую термостойкость (температура синтеза внутри формы может достигать 3000 °С). Формы были испытаны при синтезе масс шихты до 10 кг и давлении до 20 МПа. Однако при проведении

синтеза с большими массами шихты в процессе кристаллизации происходит поверхностное насыщение металлического слитка углеродом. В случае получения карбидных материалов необходимо учитывать, что из-за насыщения количество углерода в слитке может превышать заданное его количество. В случае получения карбидов или боридов присутствие углерода в целевом продукте нежелательно. Поэтому были разработаны два подхода, исключающих контакт поверхности формы с расплавом.



а



б

Рис. 1. (а) — внешний вид и (б) — схема универсального реактора СВС-20, СВС-30. 1 — графитовая футеровка; 2 — корпус с затворами (3); 4 — реакционный объем; 5 — станина; 6 — шарнирный узел; 7 — фиксирующий узел; 8 и 9 — система водоохлаждения; 10 — система набора и сброса газа

В первом подходе, чтобы уменьшить взаимодействие графитовых форм с расплавом, на внутреннюю поверхность формы наносили химически инертное жаростойкое покрытие, предотвращающее контакт графита с жидким расплавом. Такое покрытие должно прочно сцепляться с графитовой поверхностью, не давать трещин в процессе синтеза сплава, не осыпаться и т. д. Из всех жаростойких керамических материалов, обладающих химической инертностью к жаропрочным сплавам, в производстве широко используются следующие огнеупоры: оксид алюминия (Al_2O_3), оксид циркония (ZrO_2), циркон (ZrSO_4) и оксид иттрия (Y_2O_3). Помимо химической инертности огнеупора необходимо также учитывать доступность и стоимость материала. Оксид циркония, иттрия и циркон достаточно дефицитные и дорогостоящие материалы. Их применяют только для изготовления особо трудоемких и дорогостоящих изделий. Высокая доступность оксида алюминия предопределяет его широкое применение.



Рис. 2. Экспериментальная многоразовая форма с металлической обечайкой

Совместные исследования ИСМАН и ММПП «Салют» выявили, что одним из наиболее перспективных промышленных жаростойких керамических материалов для изготовления литейных форм являются материалы типа «Рубин» (твердые растворы оксидов алюминия и хрома), полученные методом СВС (рис. 3).

Для получения достаточно прочного сцепления плакирующего покрытия с поверхностью графита необходимо связующее, которое бы хорошо сцеплялось и с графитом, и с огнеупорным покрытием. Таким материалом являются кремнийорганические жидкости на основе SiO_2 . Оптимальным связующим как по качеству, так и по сырьевым и экономическим показателям является гидролизованый раствор ЭТС-40, широко применяющийся в промышленности.

Во втором подходе, для исключения взаимодействия графитовых форм с расплавом, между внутренней поверхностью и шихтой помещали «буферный» слой из порошка оксидного конечного продукта (рубин, ламтикаст, хромит лантана и т. д.), предотвращающий контакт графита с жидким расплавом (рис. 4). Размещаемый между шихтой и внутренней поверхностью формы теплоизоляционный «буферный» оксидный слой толщиной 3–7 мм исключает контакт расплава целевого продукта с материалом формы и снижает скорость охлаждения расплава. Это приводит к увеличению времени «жизни» расплава и уменьшению содержания вредных примесей в целевом продукте.

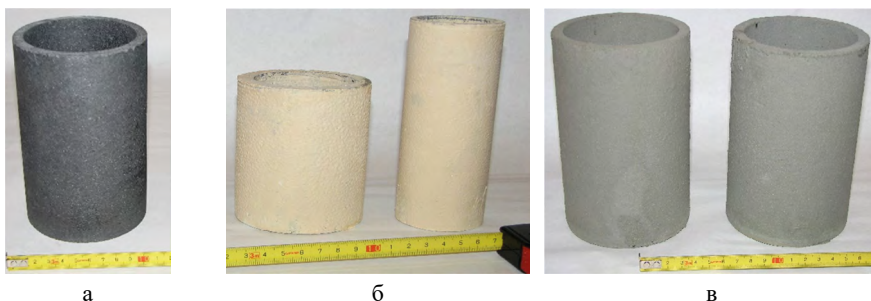


Рис. 3. (а) — внешний вид высокотемпературных графитовых форм без покрытия и (б, в) — с покрытием на основе материала типа «Рубин», б — связующее «Алюмокс», в — связующее ЭТС-40

Толщина слоя определяется экспериментально, исходя из условий: 1 — такой слой должен выдерживать (не растворяться полностью) определенное время, когда продукты находятся в жидкофазном состоянии; 2 — не занимать большого объема, т. к. при этом уменьшается рабочий объем, вследствие чего снижается производительность реакционной формы. Кроме того, что «буферный» слой предотвращает взаимодействие материала формы с расплавом целевого продукта, он облегчает выгрузку из формы слитков после их кристаллизации и остывания.

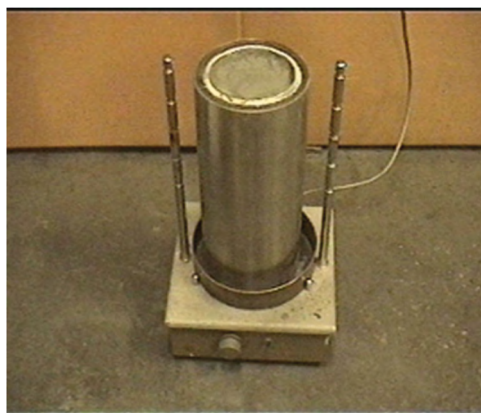
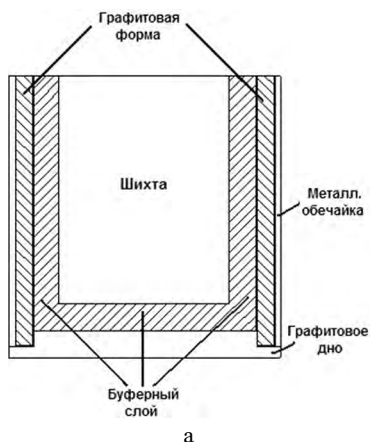


Рис. 4. (а) — схема и (б) — фото формы с «буферным» слоем для синтеза литых тугоплавких материалов

6.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Параметры СВС-металлургии

Одним из основных параметров процесса горения является скорость распространения фронта. С методической точки зрения удобно все экзотермические составы разделить на два типа в зависимости от значений линейной скорости горения — медленногорящие ($U_r < 1$ см/с.) и быстрогорящие ($U_r > 1$ см/с.) смеси. В процессе синтеза из экзотермических составов в закрытом объеме при избыточном давлении газа для медленногорящих смесей измерение скорости горения велось несколькими способами: 1 — по скорости нарастания давления в реакторе (в этом случае за расчетное время горения выбирался участок, на котором стрелка манометра поднималась от начального (избыточного) до максимального значения, а расстояние, которое прошел фронт горения за это время, принималось равное высоте смеси в форме); 2 — при использовании кварцевой формы визуально велось наблюдение за перемещением фронта и фиксировался с помощью секундомера отрезок времени, за которое он проходил расстояние, равное высоте смеси.

Для быстрогорящих смесей ($U_r > 1$ см/с.) скорость горения регистрировалась: 1 — по показаниям термопар, расположенных внутри экзотермической смеси на определенном расстоянии друг от друга (в этом случае

средняя скорость горения рассчитывалась исходя из участка времени, при котором термопары фиксировали максимальное значение температуры); 2 — при использовании кварцевой формы, с помощью кинокамеры марки PANASONIC NV-A3 с частотой кадров 25 кадров в секунду и последующей обработкой видеосигнала методом покадрового просмотра.

Средняя линейная скорость горения для всех смесей рассчитывалась по формуле:

$$U_r = L / \tau,$$

где: L — высота характеристического участка, а τ — время, за которое фронт проходит участок L .

Анализ вычисленных значений линейной скорости горения (U_r), по данным измерений указанными выше способами, выявил расхождение результатов на величину не более 5 %.

Количественная оценка потери массы вещества во время синтеза вследствие газообразования и разбрызгивания характеризовалась величиной диспергирования и рассчитывалась исходя из массы конденсированных продуктов реакции по формуле:

$$\eta_p = [(M_n - M_k) / M_{см}] \times 100 \%,$$

где M_n — начальная масса шихты, M_k — масса конечных продуктов синтеза, $M_{см}$ — масса исходной смеси.

В качестве технологической характеристики процесса фазоразделения рассматривалась полнота фазоразделения. Эта величина характеризует выход металлической или оксидной фазы в слиток. Для ее количественной оценки производилось взвешивание слитков оксидного или металлического продуктов реакции. Расчеты полноты фазоразделения велись по формуле:

$$\eta_\phi = M_{сл} / M_{см} \times 100 \%,$$

где $M_{см}$ — масса исходной смеси, $M_{сл}$ — масса оксидного или металлического продукта реакции. Полнота протекания окислительно-восстановительной реакции в ходе процесса характеризовалась относительной глубиной восстановления элементов (η_b). Эта величина характеризует отношение массы элемента в связанном состоянии до начала химической реакции к той части массы элемента, которая полностью восстановилась в ходе реакции и перешла в состав слитка. Расчет полноты восстановления элемента производился согласно формуле:

$$\eta_b = \frac{M_{i\text{восст.}}}{M_{i\text{общ.}} - M_{i\text{д.}}} \times 100 \%,$$

где i — индекс рассматриваемого элемента в смеси, $M_{i\text{восст.}}$ — масса элемента, восстановленного в ходе реакции, который рассчитывался исходя из данных химического и фазового анализа продуктов синтеза и массы слитков. При условии полного фазоразделения (отсутствие металлической фазы в оксидном слитке) полнота восстановления вычислялась произведением массового содержания элемента в металлическом слитке (данные хим. анализа) на массу металлического слитка. $M_{i\text{общ.}}$ — общая масса элемента до

начала реакции, $M_{ид}$ — потеря массы элемента в ходе реакции за счет диспергирования. Вычисляется по формуле:

$$M_{ид} = M_{см} \times \eta_d,$$

где $M_{см}$ — масса исходной смеси, а η_d — глубина диспергирования.

Методика термопарных измерений

С целью измерения температур и скорости горения в жидкофазных СВС-процессах применялись термопары ВР 5/20, т. к. они в течение достаточного для протекания процесса количества времени (до 15 с.) обладают высокой стабильностью вплоть до температур 2300–2500 °С, при этом термопары использовали как в чистом, так и в защищенном (в кварцевых колпачках, покрытые MgO, Al₂O₃, BN и т. д.) виде. Методика экспериментов состояла в следующем: в реакционной форме размещали одну или несколько термопар, далее форма помещалась в бомбу постоянного давления или в реактор и фиксировалось показание термопар.

Профили температуры при горении смеси записывались на основании показаний термопар, расположенных внутри реакционной смеси. Термопары ВР 5/20 из сплавов вольфрама с рением сваривали на установке МПУ-4 в атмосфере аргона. Для изготовления термопары использовалась проволока сечением 0,1–0,35 мм. Готовые термопары помещались в реакционную форму с исследуемой реакционной смесью, при этом спай размещался на высоте не менее 1/3 от дна стаканчика. В каждом опыте использовалось минимум 3 термопары, а значение температуры усреднялось. При больших различиях в показаниях опыт повторялся. Сигнал от термопар фиксировался с помощью АЦП-платы L-761 и обрабатывался на ПК.

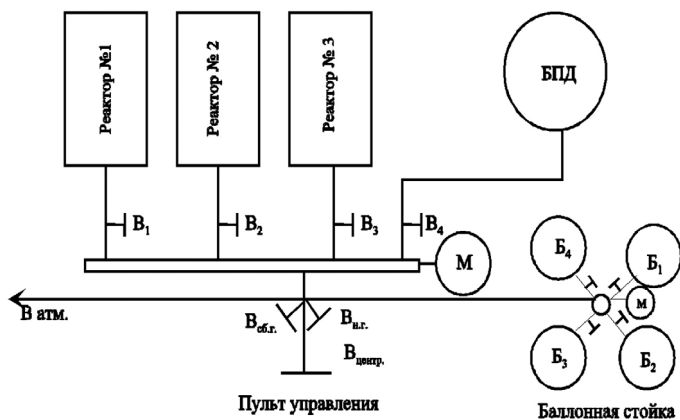
Для определения корректности измерений линейной скорости горения смеси с помощью термопарного комплекса был проведен ряд экспериментов по горению экзотермических составов на воздухе и при избыточном давлении газа в замкнутом реакционном объеме. В результате проведенной серии экспериментов было установлено, что с помощью термопарного комплекса можно корректно измерять скорость горения по температурным профилям термопар, при условии, что расстояние между термопарами должно быть не менее 20 мм, а спай нижней термопары располагается на расстоянии не менее 1/3 от дна реакционной формы.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что с помощью термопарного комплекса можно достаточно точно, в пределах погрешности измерения температуры материалом, из которого состоят термопары, измерять скорость горения. Общее расхождение результатов измерения линейной скорости горения, на основании данных двух методов регистрации, не превышало 5 %.

Комплекс универсального газораспределения

Горение используемых в работе шихт при атмосферном давлении сопровождается практически полным разбросом реакционной массы, поэтому эксперименты проводились в замкнутом объеме при избыточном давлении газа (аргон, азот, воздух). В связи с тем, что начальное давление газа

в экспериментах должно быть не менее 4 МПа, возник вопрос экономного и рационального использования газа. С этой целью была разработана методика универсального газораспределения, включающая в себя комплекс оборудования, работающего под избыточным давлением газа. Суть методики состоит в одновременном использовании нескольких газовых баллонов и реакторов через вентильный блок распределения газа. Комплекс состоит (рис. 5) из: баллонной стойки с «гребенкой» на 4 баллона, вентильного блока (V_{1-4} , $V_{н.г.}$, $V_{сб.г.}$, $V_{центр.}$) и универсальных СВС-установок (реактора СВС-20, СВС-30 и БПД) (рис. 6). За счет поочередного подключения баллонов можно использовать содержащийся в них газ до остаточного ($P_{ост.}$ не менее 0,3 МПа) давления. Синтез можно проводить сразу в нескольких установках. Процесс осуществляется следующим образом: в реакторы загружают формы с шихтой и герметизируют. В одном из них (например, в реакторе № 1) создают избыточное давление $P = 4$ МПа. После инициирования исходной смеси и начала горения открывают одновременно вентили V_1 и V_2 для стока нарастающего давления в реактор № 2. При этом реактор № 2 работает как «паразитная» дополнительная рабочая емкость, позволяющая увеличивать рабочий объем реактора № 1 и тем самым увеличивать массу сжигаемой шихты. В результате повышается производительность процесса и увеличивается его безопасность. Кроме того, за счет поочередного подключения нескольких СВС-установок можно перекачивать использованный газ после синтеза из одного реактора в следующий (и т. д.) и тем самым экономить расход газа. На данном технологическом комплексе были произведены наработки литого композиционного материала СВС-КХНЛ — 50 кг, «Рубина» — 150 кг, «Пламякаста» — 50 кг.



- Реактор №1–№3 — реакторы СВС-20 и СВС-30
 БПД — «бомба» постоянного давления
 V_{1-4} — вентили набора и сброса газа (P до 300 атм)
 $V_{центр.}$ — центральный вентиль (P до 500 атм)
 $V_{н.г.}$ — вентиль набора газа (до 150 атм)
 $V_{сб.г.}$ — вентиль сброса газа (до 150 атм)

Рис. 5. Схема технологического комплекса универсального газораспределения



Рис. 6. Пульт управления и реактора технологического комплекса универсального газораспределения

Методы анализа продуктов синтеза

Продукты горения исследовали с помощью химического, рентгенофазового, металлографического и локального рентгеноспектрального анализов. Для химического анализа, проводимого методами аналитической химии, и рентгенофазового анализа продукты синтеза измельчали в порошок с размером частиц < 60 мкм. Химический анализ проводили по традиционным методикам, разработанным в лаборатории химического анализа ИСМАН. Для определения азота в системе Al–O–N использовали два метода: 1 — метод Дюма (общее содержание) и 2 — метод Кьельдаля (содержание в AlN как составной части). Метод Дюма: разложение навески Al–O–N производилось щелочным плавлением в токе аргона при температуре 900 °С. Выделившийся в ходе реакции аммиак поглощался титрованным раствором серной кислоты. Избыток серной кислоты титровался раствором гидроксида калия в присутствии смешанного индикатора. В методе Кьельдаля: нитрид алюминия разлагают концентрированной щелочью и одновременно из щелочного раствора отгоняют паром образующийся аммиак, улавливая его раствором борной кислоты. Полученный в результате поглощения аммиака

борат аммония титруют серной кислотой в присутствии смешанного индикатора.

Рентгенофазовый анализ проведен с помощью дифрактометра «ДРОН-2». В большинстве случаев подлежащее исследованию вещество представляло собой поликристаллический материал и состояло из кристалликов различных фаз. Во время вращения вокруг не совпадающей с направлением первичного пучка оси узлы обратной решетки материала по очереди пересекали сферу отражения. При идентификации фаз предполагалось, что порошковая рентгенограмма характеризуется своим набором d_{hkl} и I_{hkl} , а рентгенограмма многофазного образца представляет собой наложение рентгенограмм отдельных фаз. Состав фазы определялся методом сравнения с эталонами из картотеки американского бюро стандартов (ASTM).

Для металлографического и локального рентгеноспектрального анализов готовили шлифы с использованием алмазных паст. Микроструктуру образцов выявляли химическим травлением с использованием различных травителей. Локальный рентгеноспектральный анализ выполнен со шлифов на рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе JCXA-733 «Superprobe». Измерялись величины К-фактора для каждого из рассматриваемых элементов соединения или твердого сплава. Металлографические исследования проведены на металлографическом комплексе «NEOFOT-30» и микроскопе отраженного света Axiovert 200 MAT методом цифровой металлографии. Микроструктуру материалов выявляли химическим травлением образца 2 %-ным раствором HNO_3 в этиловом спирте в течение 10–15 с. с последующим нагревом до 500 °С и охлаждением на металлической плите. Измерение микротвердости выполнено на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 50 г и 100 г, а макротвердость — на твердомере ТК-2М. Расчет равновесных состава и температуры горения осуществлялся с помощью программы «THERMO» [190].

6.3. СИНТЕЗ ЛИТЫХ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

В настоящей главе изложены результаты по изучению закономерностей синтеза литых материалов на основе карбидов переходных металлов (Cr, Cr–Ti, Mo и W) с целью выявления новых возможностей в управлении процессами формирования состава и структуры продуктов синтеза.

Карбиды хрома, титана, молибдена и вольфрама, обладающие высокими показателями твердости и стойкости к агрессивным средам при повышенной температуре, и материалы на их основе широко используются для получения защитных износо- и коррозионностойких покрытий, а также для изготовления деталей, работающих в экстремальных условиях. Основными отраслями их применения являются авиационная, химическая и металлургическая промышленность [1–7].

СВС-металлургия литых карбидов хрома

В данном исследовании для синтеза литых карбидов были использованы смеси оксидов металлов с алюминием и углеродом, температура горения которых составляет 3000–3500 °С и превышает температуру плавления продуктов химического превращения. В результате конечные продукты горения (карбиды, оксиды, композиционные материалы) получают в литом виде.

Ранее было показано, что избыточное давление газа является существенным параметром, определяющим закономерности и механизм СВС-металлургии [13, 21, 35, 37, 38, 40–44]. Было установлено, что горение высокоэкзотермических СВС-систем в атмосферных условиях сопровождается практически полным разбросом. Исследование влияния давления газа в реакторе на процесс и формирование литых карбидов было продолжено. Внимание уделили изучению взаимосвязи скорости синтеза и давления в реакторе при сжигании больших масс (более 1 кг). Динамика нарастания давления в реакторе при синтезе определяет предельно допустимую массу смеси, а масса смеси, в свою очередь, определяет состав и структуру конечных продуктов.

Исследование закономерностей синтеза литых тугоплавких материалов на больших массах шихты является важным как с технологической, так и с научной точки зрения, т. к. масса исходной смеси влияет и на процесс горения, и на формирование состава и структуру конечного продукта. В экспериментах массу исходной смеси варьировали в интервале от 10 г до 10 кг.

На практике, как правило, используют композиционные материалы на основе тугоплавких карбидов, поэтому большая часть исследований посвящена синтезу композиционных материалов.

Совместно с партнерами (предприятиями и НИИ) изучена возможность использования синтезированных материалов для получения защитных покрытий.

Закономерности горения и фазоразделения

Результаты экспериментальных данных (рис. 7–10) показывают, что начальное давление и масштабный фактор (масса исходной смеси) оказывают сильное влияние как на конечное давление, скорость горения, так и на полноту фазоразделения. При сжигании в реакторе быстро горящих смесей (U_r более 1 см/с.) давление в нем вначале резко возрастает от P_n до $P_{n'}$, затем резко падает до P_{max} и после этого медленно падает вплоть до начального значения. При этом фронт горения в большинстве случаев быстро выравнивается после воспламенения смеси инициирующей спиралью. При увеличении массы шихты площадь поверхности увеличивается по отношению к площади инициирующей спирали. Диаметр реакционной формы на больших массах смеси (более 1 кг) составляет более 100 мм, а длина спирали равна 10 мм. Для медленно горящих смесей в начале синтеза фронт горения неровный и становится плоским через некоторое время (до 5 с.). Эксперименты показали, что, если время формирования плоского фронта более 5–10 с., то это приводит к нарушению процесса фазоразделения. При сжигании в реакторе медленно горящих смесей (U_r до 1 см/с.) давление в нем медленно возрастает от P_n до P_{max} и после этого медленно падает до начального значения. Эффект возникновения пикового давления связан с тем, что для быстро

горящих смесей (U_r более 1 см/с.) к моменту сгорания всей шихты практически все выделившееся тепло идет на разогрев газа и приводит к резкому росту давления. Для медленно горящих смесей (U_r менее 1 см/с.) весь газ успевает прогреться на стадии горения шихты, и теплоотвод в стенки реактора происходит одновременно с горением. Таким образом, к моменту сгорания всей шихты часть тепла успевает уйти в стенки реактора и на разогрев газа не тратится, в результате чего давление в реакторе не достигает пикового значения, что является важным результатом с технологической точки зрения. Этот эффект позволяет сжигать в реакторе намного больше медленно горящей шихты по сравнению с быстрогорящей. Чем больше скорость горения шихты, тем больше пиковое и максимальное давление (рис. 7).

Исходя из вышесказанного и пренебрегая теплопотерями во время горения для быстрогорящих смесей, можно воспользоваться уравнением состояния газа для оценки максимально возможных (пиковых) температур разогрева газа:

$$T_{\text{пик}} \approx T_{\text{н}} \times P_{\text{пик}} / P_{\text{н}},$$

где $T_{\text{н}}$ — начальная температура, $P_{\text{н}}$ и $P_{\text{пик}}$ — начальное и пиковое давление.

На рис. 8 представлены результаты термодинамических расчетов зависимости температуры горения (T_r) и количества газообразных продуктов (a_r) от соотношения масс «горячей» (x) и «холодной» (y) смесей. Из графиков видно, что кривая зависимости (a_r) от x/y резко падает при x/y более 30/70, а кривая зависимости (T_r) от (x/y) падает при x/y более 35/65. Высокая концентрация газообразных продуктов приводит к диспергированию вещества из реакционной формы. Если расчетная температура горения ниже 3000 К, то из-за теплопотерь экспериментальная температура горения будет ниже температуры плавления конечных продуктов ($T_{\text{пл}} \text{Al}_2\text{O}_3 = 2300 \text{ К}$). Исходя из этих соображений, для синтеза литых карбидов хрома оптимальным является интервал соотношений x/y от 70/30 до 35/65.

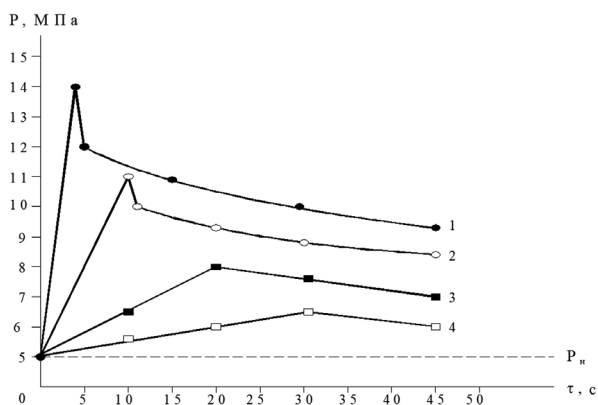


Рис. 7. Изменение давления в реакторе СВС-20 при синтезе литых карбидов. $M_{\text{см}} = 3 \text{ кг}$, $h_{\text{см}} = 200 \text{ мм}$. Исходные смеси: 1 — Cr_2O_3 (70/30) + Al + C, WO_3 (MO_3) + Al + C, $U_r = 4 \text{ см/с}$; 2 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (60/40) + Al + C, $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2$ (80/20) + Al + C, $U_r = 2 \text{ см/с}$; 3 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (50/50) + Al + C, $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2$ (70/30) + Al + C, $U_r = 1 \text{ см/с}$; 4 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (45/55) + Al + C, $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2$ (60/40) + Al + C, $U_r = 0,8 \text{ см/с}$.

Одним из важных параметров процесса горения является выброс вещества из реакционной формы. Эксперименты показали, что чем выше скорость горения смеси, тем больше диспергирование. С увеличением начального давления разброс уменьшается и, после некоторого значения, выходит на плато (рис. 9), при этом процесс горения переходит, как правило, в стационарный режим. Чем выше скорость горения, тем большее требуется значение начального давления для перевода горения в управляемый стационарный режим. Из рис. 8 и 9 видно, что полученные экспериментальные результаты хорошо коррелируют с расчетными данными.

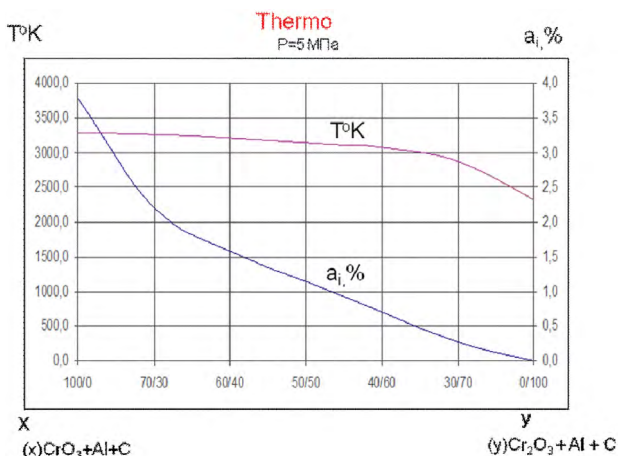


Рис. 8. Расчет температуры горения (T) и суммарной концентрации газообразных продуктов (a_i) при изменении исходной смеси от (x) до (y). (x) — $\text{CrO}_3 + \text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; (y) — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$

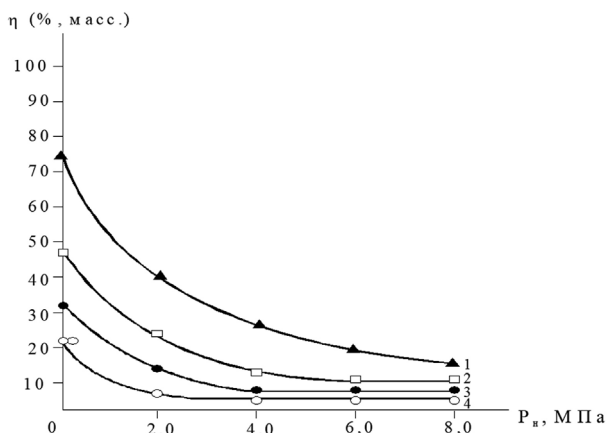


Рис. 9. Зависимость степени диспергирования (h) от начального давления (P_n). Исходная смесь: 1 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (70/30) + $\text{Al} + \text{C}$, WO_3 (MO_3) + $\text{Al} + \text{C}$, $U_r = 4$ см/с.; 2 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (60/40) + $\text{Al} + \text{C}$, $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2$ (80/20) + $\text{Al} + \text{C}$, $U_r = 2$ см/с.; 3 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (50/50) + $\text{Al} + \text{C}$, $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2$ (70/30) + $\text{Al} + \text{C}$, $U_r = 1$ см/с.; 4 — $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (45/55) + $\text{Al} + \text{C}$, $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2$ (60/40) + $\text{Al} + \text{C}$, $U_r = 0,8$ см/с.

Эксперименты выявили, что с ростом массы смеси (рис. 10) полнота выхода карбида хрома в слиток (h_b) увеличивается, а потери массы смеси за счет диспергирования (h_p) уменьшаются, что связано с ростом давления в реакторе, приводящим к снижению диспергирования.

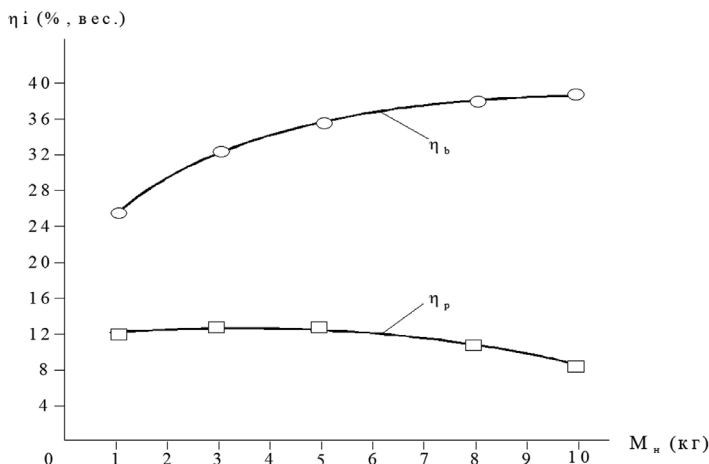


Рис. 10. Влияние массы смеси на фазоразделение (h_b) и диспергирование (h_p). Исходная смесь: $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (50/50) + Al + C \rightarrow Cr_3C_2 + Al_2O_3 , P = 4 МПа

6.3.1. Формирование состава литого карбида хрома

В данном разделе на примере карбида хрома изучено влияние масштабного фактора на формирование химического и фазового состава литого карбида хрома. Из рис. 11 видно, что увеличение M_n приводит к значительному росту содержания углерода в целевом продукте (от 12,4 до 14,5 %), содержание примесей при этом практически не изменяется. Следует отметить, что при массе более 3 кг целевой продукт представляет собой практически однофазный высший карбид хрома — Cr_3C_2 .

Содержание элементов в различных местах слитка представлено в табл. 2 (для $M_n = 4,0$ кг). Примесные алюминий и кислород сосредоточены в нижней и боковой поверхностях слитка. Теплоотвод в этих местах наиболее сильный, что затрудняет более полное фазоразделение и химическое превращение и приводит к наличию примесей.

Таблица 2. Распределение элементов по объему слитка карбида хрома. Параметры слитка: диаметр — 100 мм, высота — 30 мм, масса — 1,5 кг. Исходная смесь: $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (50/50) + Al + C \rightarrow Cr_3C_2 + Al_2O_3 ; масса смеси — 4 кг

Месторасположение пробы в слитке	$C_{\text{общ}}$, масс. %	$C_{\text{своб}}$, масс. %	Al, масс. %	O, масс. %
Верхняя поверхность (центр)	13,0	0,03	1,85	0,05
Центр слитка	12,9	0,01	1,90	0,07
Нижняя поверхность (центр)	13,2	0,07	2,40	0,80
Боковая поверхность (центр)	13,2	0,09	2,0	0,70

Анализ влияния массы шихты на химический состав целевого продукта показывает, что рост M_n приводит к сильному увеличению концентрации углерода в слитке. По-видимому, это связано с тем, что при увеличении массы смеси растет время жизни и высота реагирующего расплава, вследствие чего увеличивается время контакта металлических капель (Cr) с оксидной фазой (Al_2O_3), в которой растворен углерод. Эту связь можно представить в виде:

$$t_{\phi} \sim L / V_k,$$

где t_{ϕ} — время фазоразделения; L — высота реагирующего расплава; V_k — скорость движения металлических капель.

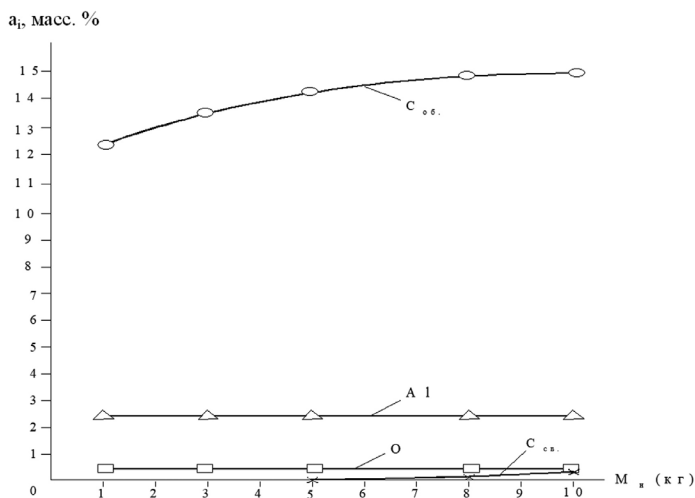


Рис. 11. Влияние массы смеси на химический состав слитка карбида хрома. Исходная смесь: CrO_3/Cr_2O_3 (50/50) + Al + C \rightarrow Cr_3C_2 + Al_2O_3 ; $P = 4$ МПа

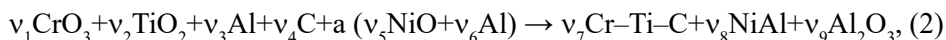
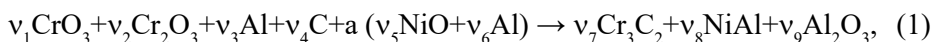
Появление свободного углерода в слитке при больших M_n (L) связано с тем, что в течение времени t_{ϕ} в капельках хрома успевает раствориться углерода более 13,3 %, излишек которого (область гомогенности для $Cr_3C_2 = 12,9-13,3$ %) выделяется при последующей кристаллизации в виде свободного углерода. Известно [1], что в жидком хrome при высоких температурах ($T > 2000$ °C) может раствориться до 16 % углерода. Исследование распределения элементов химического состава целевого продукта по объему слитка показало, что во внешних поверхностных слоях, контактирующих с графитовой формой, содержание углерода и кислорода больше, чем в центре слитка и на поверхности, контактирующей со шлаковой фазой. Очевидно, это связано с дополнительной карбидизацией продукта материалом графитовой формы и наличием тонкой оксикарбидной пленки, внедренной в поверхность слитка. Следует отметить, что верхняя часть слитка имеет четкую границу с оксидной фазой и на ее поверхности пленки нет.

Изменение давления в реакторе во время синтеза (рис. 7) для быстрогорящих смесей имеет остро выраженный максимум (P_n). Нарастание давления

происходит в течение 5–10 с., после чего идет медленное падение. Пик давления совпадает с окончанием процесса горения. Последующее плавное снижение давления связано с отводом тепла в стенки реактора. Для медленно горящих смесей ($\tau_r \geq 15$ с.) остро выраженного (P_n) максимума нет, т. к. отвод тепла в стенки реактора происходит на стадии горения образца. Как уже отмечалось выше, рост давления в реакторе обусловлен двумя причинами: разогревом газовой среды ($P_n = 5$ МПа) и газообразованием в процессе химического превращения. Масса газа, выделяемого при горении, незначительна по сравнению с массой газа, закачанного в реактор перед синтезом. Поэтому основными параметрами, влияющими на закономерности горения и синтеза, являются начальное давление в реакторе, масса и скорость горения смеси. С технологической точки зрения от них зависит производительность и безопасность процесса синтеза.

6.3.2. Закономерности синтеза литых композиционных материалов (ЛКМ) на основе карбидов переходных металлов

В данном разделе исследованы процессы синтеза литых композиционных материалов на основе карбидов хрома и хромо-титановых карбидов с интерметаллидной связкой, формирования их химического и фазового состава, а также макро- и микроструктуры. Эксперименты проводились в «бомбе» постоянного давления и СВС-реакторе в атмосфере азота при начальном давлении 4 МПа. Для синтеза использовали смеси порошков CrO_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , NiO марки «ч», Al марки АСД-1 и порошок графита. Смеси сжигали в кварцевых стаканчиках и графитовых формах. Масса смеси в первом случае составляла 30 г, а во втором варьировалась от 0,5 до 10 кг. В процессе горения происходит химическое превращение исходной смеси в конечные продукты по схемам:



где v_i — стехиометрические коэффициенты.

Термодинамические расчеты показали, что температура горения исследуемых систем выше 3000 К. В экспериментах определяли полноту извлечения «металлической» фазы из шихты (η_1 и η_2), потери вещества при горении (η_3 и η_4).

Химический и фазовый состав литых композиционных материалов и их структурных составляющих

η_1 и η_2 рассчитывали по формулам: $(\eta_1 \text{ и } \eta_2) = (m / M_0) \times 100 \%$ (η_3 и η_4) = $((M_0 - M_k) / M_0) \times 100 \%$, где M_0 — начальная масса смеси, M_k — масса продуктов горения, m — масса «металлического» слитка (целевого продукта) в эксперименте. Анализ продуктов синтеза показал, что во всем изученном интервале изменения a_i они имеют литой вид, причем металлическая и оксидная фаза продуктов горения формируется в виде слоев, которые имеют

четкую границу. Слои практически не имеют сцепления и легко отделяются друг от друга. Экспериментальные исследования показали, что при увеличении доли NiO + Al в исходной смеси потери вещества за счет диспергирования при горении уменьшаются, а полнота фазоразделения возрастает для обеих смесей (рис. 12). Это связано, по-видимому, с уменьшением температуры плавления целевого (металлического) продукта.

При увеличении массы исходной смеси полнота выхода металлической фазы в слиток существенно возрастает и достигает расчетной величины (рис. 13). Рентгеноспектральный анализ показал, что литые металлические продукты являются многофазными (табл. 3).

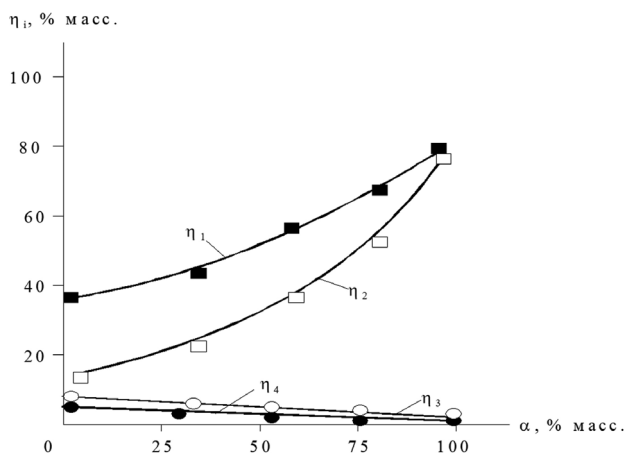


Рис. 12. Влияние массовой доли NiO + Al (α) на полноту фазоразделения (η_1 и η_2) и потери массы (η_3 и η_4) при горении смесей (1) и (2)

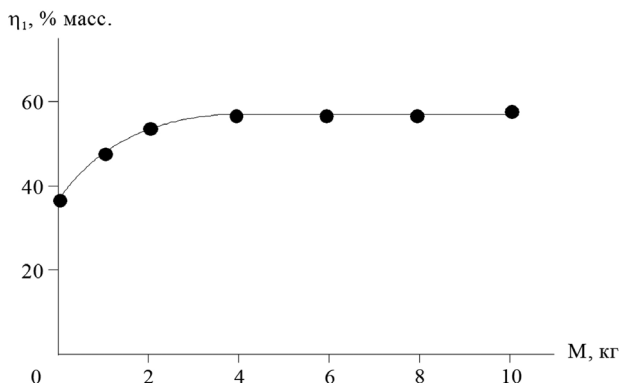


Рис. 13. Влияние массы исходной смеси на полноту фазоразделения (η)

При отсутствии NiO и TiO₂ в исходной смеси формируются две фазы: Cr₃C₂ и Cr₂AlC. Введение NiO в исходную смесь приводит к формированию композиционного материала, состоящего из карбида хрома (Cr₃C₂) и алюминида никеля (NiAl). Одновременное введение в состав исходной

смеси NiO и TiO₂ приводит к формированию трехфазного композиционного материала, содержащего TiC, Cr₇C₃ и NiAl. В титано-хромовом композите, так же как в карбидо-хромовом композиционном материале, при отсутствии NiO в исходной смеси формируется фаза Cr₂AlC. В первом случае микротвердость карбидной фазы находится в интервале 1350–1950 кг/мм², а связи — 350–400 кг/мм² и соответствует литературным данным. Во втором случае для карбидных структурных составляющих H_ц = 1790–2580 кг/мм² и также находится в соответствии с литературными данными, а микротвердость связи превышает табличные значения, что связано с растворением в алюминиде никеля титана. Доля (NiO + Al) в исходной смеси существенно влияет на химический состав металлических слитков (рис. 14 и 15). С ростом (α) содержание Ni и Al пропорционально возрастает, а содержание других элементов (Cr, Ti, C) уменьшается. Состав литых «металлических» слитков практически не зависит от массы исходной смеси.

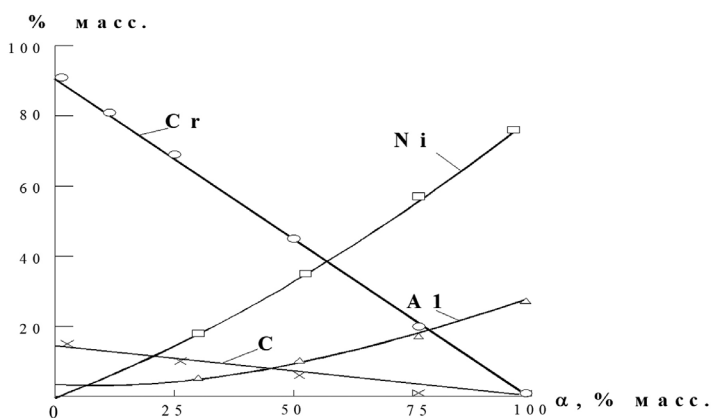


Рис. 14. Влияние массовой доли (α) NiO + Al на химический состав металлического слитка для реакции 1

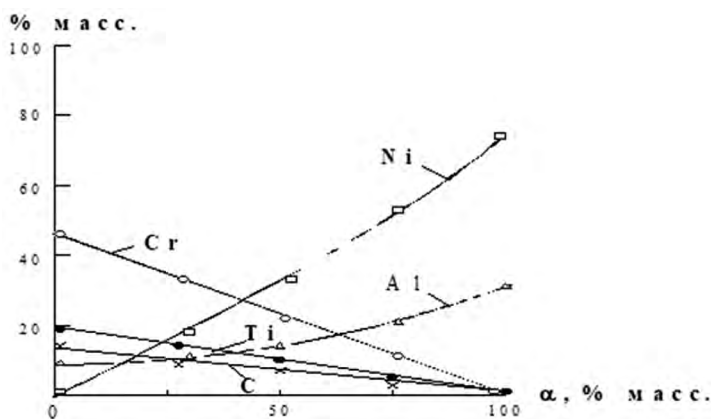


Рис. 15. Влияние массовой доли (α) NiO + Al на химический состав металлического слитка для реакции 2

Микроструктура литых композиционных материалов представлена на рис. 16–19. Видно, что в этих материалах интерметаллидная фаза образует матрицу, в которой распределены зерна карбидов хрома (Cr_3C_2 , Cr_7C_3) и карбида титана (TiC_x). Карбидные зерна равномерно распределены в NiAl матрице (рис. 16 а и б) и имеют вытянутую форму. Однородность распределения карбидной фазы объясняется перемешиванием элементов целевого продукта, получаемых в жидкофазном состоянии в волне горения, из-за больших градиентов температур.

Таблица 3. Влияние состава исходной смеси на фазовый состав и микротвердость структурных составляющих литых продуктов. 1 — $(\text{CrO}_3 + \text{Al} + \text{C}) + a(\text{NiO} + \text{Al})$, 2 — $(\text{CrO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{C}) + a(\text{NiO} + \text{Al})$

Смесь	a, масс. %	Фазовый состав	H_v , кг/мм ²	
			Карбидная фаза	Интерметаллидная фаза
1	0	Cr_3C_2 ; Cr_2AlC	1350; 1410; 1520; 1950	-
	30	Cr_3C_2 ; NiAl	1350; 1410; 1520; 1950	350; 380; 400
	50	Cr_3C_2 ; NiAl	1350; 1410; 1520; 1950	350; 380; 400
	70	NiAl; Cr_2C_2	1350; 1410; 1520; 1950	350; 380; 400
	100	NiAl	-	350; 380; 400
2	0	TiC; Cr_2AlC ; Cr_7C_3	1790; 2130; 2580; 2580	-
	30	NiAl; TiC; Cr_7C_3	1790; 2130; 2580; 2580	510; 580; 530
	50	NiAl; TiC; Cr_7C_3	1790; 2130; 2580; 2580	510; 580; 530
	70	NiAl; TiC; Cr_7C_3 ; C	1790; 2130; 2580; 2580	510; 580; 530
	100	NiAl	-	350; 380; 400

По данным рентгеновского и локального микроанализа, карбидные зерна в композиционном карбидо-хромовом материале представляют собой практически однофазный Cr_3C_2 : Cr — 85,6–86,2 %, Ni — 0,28–0,33 %, Al — 0,08–0,13 %, C — 13,3 %; матрица представляет собой практически однофазный NiAl_x: Ni — 72,2–73,4 %, Al — 21,6–22,4 %, Cr — 1,9–2,9 %, C < 0,1 %. В композиционном материале на основе титано-хромового карбида — Ti, Cr, C локализованы в карбидных зернах, а матрица представляет собой практически однофазный алюминид никеля (табл. 3, рис. 17 и 19).

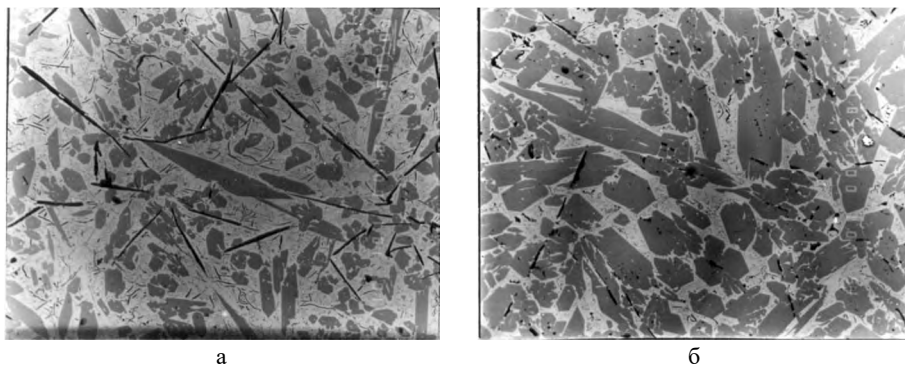


Рис. 16. Микроструктура ЛКМ (увеличение $\times 100$): $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{NiAl}$. а — NiAl = 90 %, б — NiAl = 30 %

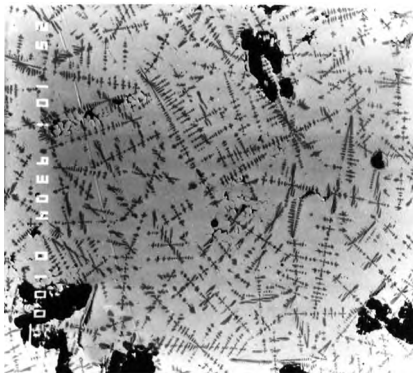


Рис. 17. Микроструктура ЛКМ (увеличение $\times 100$): Cr-Ti-C + 30 % NiAl

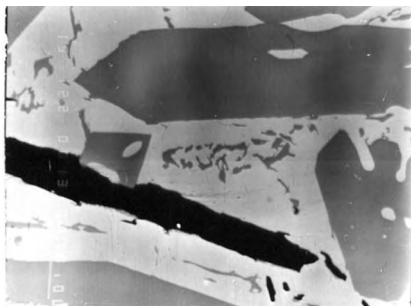


Рис. 18. Микроструктура ЛКМ: Cr₃C₂ + 30 % NiAl

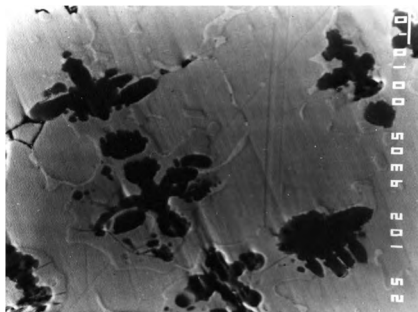


Рис. 19. Микроструктура ЛКМ: Cr-Ti-C + 30 % NiAl

6.3.3. Использование литых материалов на основе карбидов хрома для нанесения защитных покрытий. Разработка режимов измельчения ЛКМ

Композиционные материалы на основе карбидов переходных металлов обладают высокой износо- и коррозионной стойкостью при высокой температуре и поэтому широко используются для получения защитных покрытий. Как правило, для получения покрытий используют порошки

композиционных материалов с заданной дисперсностью. Для получения детонационных и газотермических покрытий наиболее эффективными являются порошки с размерами частиц $d < 63$ мкм или $63 < d < 100$ мкм. Для нанесения плазменных покрытий используют порошки дисперсностью от 40 до 300 мкм с рабочим диапазоном в 50–100 мкм [59]. С целью получения порошков слитки СВС-карбидов хрома с никелевой связкой весом 2,5–3 кг подвергались вначале дроблению на щековой дробилке марки ДЩ, а затем измельчались в шаровых мельницах с последующим рассевом на фракции на виброситах. При этом фракционный состав порошков зависел от зазора между «щеками» щековой дробилки, скорости вращения барабанов, соотношения масс целевого продукта и мелющих тел (твердосплавных шаров), а также времени измельчения (табл. 4).

Таблица 4. Результаты механического измельчения литого КМ $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiAl} = 85/15$. Диаметр барабана — 25 см, высота барабана — 40 см, высота засыпки материала — 25 см, скорость вращения — 40 об/мин., диаметр шаров — 3 см

Размер исходного продукта, мм	$M_{\text{пр.}}/M_{\text{шпр.}}$	Время измельчения, ч.	Выход фракций, %		
			+ 300 мкм	300/100 мкм	–100 мкм
–1 мм	2 : 1	5	30	45	25
–1 мм	1 : 1	5	0	35	65
–1 мм	1 : 3	5	0	15	85
–1 мм	1 : 3	10	0	0	100 (*)

(*) — распределение частиц порошка по фракциям имеет следующий вид: –10 мкм = 100 %, –63 мкм = 60 %, –10 мкм = 25 %

Первичное разрушение слитков производили на механическом прессе или вручную в металлической ступке до кусков размером менее 30×40 мм. Эксперименты по переделу слитков в порошки показали, что с увеличением содержания никель-алюминиевой связки композиционный материал становится пластичным и затрудняется процесс измельчения. Было обнаружено, что чем меньше алюминия в связке, тем быстрее наступает предел возможности измельчения слитка. Для Ni-связки предел наступает при 15 %, Ni_3Al — при 25 % и для NiAl — при 30 %. Зазор между «щеками» ДЩ оказывает влияние на размер измельченного продукта. Чем меньше зазор, тем мельче продукт и тем он легче подвергается дальнейшему переделу в шаровой мельнице. Крупные частицы (более 10 мм) практически не измельчаются и начинают работать как мелющие тела. При зазоре менее 3 мм происходит заклинивание измельчающих пластин («щек»). Экспериментально обнаруженным оптимальным интервалом зазора является расстояние от 3 до 5 мм. При этом основная фракция измельченного продукта составляет менее 1 мм.

С целью получения фракций порошков, необходимых для дальнейшего практического использования, полученную после щековой дробилки крупку загружали в барабаны шаровой мельницы с мелющими телами. По ТИ эксплуатации объем заполнения не превышал 2/3 объема барабана.

В зависимости от скорости вращения барабана существуют два режима измельчения в шаровых мельницах: 1 — режим истирания, когда скорость вращения барабана низкая и мелющие тела скатываются по его боковой поверхности; 2 — режим падения, характеризующийся высокой скоростью вращения барабана, при которой мелющие тела работают в режиме падения. Как показали исследования, наиболее эффективным является режим падения (№ 2), позволяющий измельчать продукт в широком интервале дисперсности. Все эксперименты по измельчению синтезированных литых материалов проводились в данном режиме. Соотношение масс целевого продукта и мелющих тел (твердосплавных шаров) в барабане шаровой мельницы оказывает сильное влияние на размер частиц порошка. Чем больше $M_{\text{ш}} / M_{\text{прод}}$, тем мельче порошок. От этого соотношения зависит также производительность процесса измельчения, т. к. при увеличении $M_{\text{ш}}$ уменьшается соответственно $M_{\text{прод}}$. В ходе проведенных исследований было обнаружено, что наиболее практичным является интервал соотношения $M_{\text{ш}} / M_{\text{прод}}$ от 3/1 до 1/2. При этом важным параметром является также время измельчения. Чем больше время измельчения, тем меньше размер частиц порошка (рис. 20).

Исходный материал загружали в барабан шаровой мельницы после размола в щековой дробилке с зазором между «щеками» 3 мм и отсева через сито с размером ячеек $d_r = 1$ мм. Из результатов экспериментов, приведенных в табл. 4 и на рис. 20, видно, что, подбирая соотношение $M_{\text{ш}} / M_{\text{прод}}$ и время измельчения, можно существенно влиять на выход определенных фракций порошка. Макроструктура частиц после механического передела показана на рис. 21. Видно, что частица порошка после измельчения слитка сохраняет композиционную структуру и представляет собой композит, в котором отдельные частицы карбида распределены в интерметаллидной матрице.

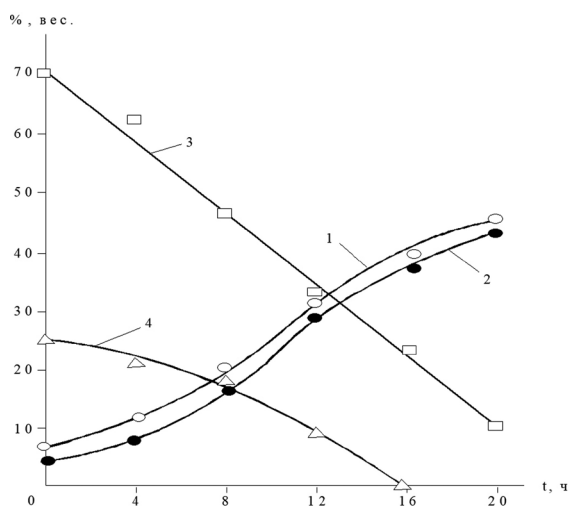


Рис. 20. Влияние времени измельчения на фракционный состав порошка при измельчении ЛКМ: $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiAl} = 85/15$. $M_{\text{ш}} / M_{\text{прод}} = 3/1$. 1 — $d_r = -63$ мкм, 2 — $d_r = 100/63$ мкм, 3 — $d_r = 300/100$ мкм, 4 — $d_r = +300$ мкм



Рис. 21. Макроструктура разлома частицы порошка композиционного материала (увеличение $\times 200$): $\text{Cr}_3\text{C}_2 + 30\% \text{NiAl}$

По разработанной выше методике измельчения ЛКМ были наработаны опытные партии порошков для проведения исследований по использованию их для лазерного, плазменного и газотермического нанесения покрытий.

6.3.4. Получение защитных покрытий на стальных основах

В процессе лазерной и плазменной наплавки порошковых композиций на поверхности стальных пластин формируется литое покрытие, прочно сцепленное с основой. В данном разделе исследования направлены на разработку наплавочных составов и режимов лазерной наплавки защитных покрытий для увеличения ресурса деталей оборудования, эксплуатация которого происходит в условиях интенсивного износа и воздействия агрессивных сред (кислотных и щелочных). Исследования проводили совместно с ООО «ДМД Технолоджи», г. Электросталь. При этом решали две поставленные задачи:

1 — разработать новые наплавочные смеси на базе твердого сплава $85\% \text{Cr}_3\text{C}_2 + 15\% \text{Ni(Al)}$, полученного методом СВС-металлургии, с добавками известных наплавочных порошков;

2 — провести лазерную наплавку и исследовать свойства наплавленных слоев с целью выбора лучших решений для использования их в промышленности.

Для изготовления новых наплавочных смесей на основе карбида хрома использовали следующие составы:

- КХН-85/15, состоящий из 85% карбида хрома и 15% раствора алюминия в никеле, полученного по СВС-технологии;
- Н13 — раствор Cr, Mo, Si, V, C в железе (Cr = 5,3, Mo = 1,4, Si = 1,0, V = 1,0, C = 0,4, масс. %; Fe — остальное), аналог отечественного 4Х5МФ1С;
- Castolin Eu TroLoy 16606A — раствор Cr, Mo, W, V, C в железе (Cr = 4,2, Mo = 5,0, W = 6,4, V = 2,0, C = 1,0 масс. %; Fe — остальное), аналог российского Р6М5;
- Castolin Eu TroLoy 16659 — раствор Cr, Ni, Si, Mo, Mn, C в железе (C = 3,9, Cr = 32,5, Ni = 4,5, Si = 1,1, Mo = 0,5, Mn = 0,25 масс. %; Fe — остальное), аналог российского Х390CrNiMo.
- Castolin PE 1229 (матрица — раствор Si, Fe, B, C в никеле: Si = 4,5, Fe = 4,8, B = 3,09, C = 0,04, масс. %; Ni — остальное), твердая составляющая — WC.

В основной серии наплавку покрытий толщиной 5 мм из твердых сплавов производили на подложку из Ст-3. Для наплавки использовали смеси СВС-порошков (КХН — $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$, фракции 120/60 мкм и 160/100 мкм) с порошком Deloro 22 КХ, при различных соотношениях между ними (100/0, 75/25, 50/50, 25/75). Состав порошка Deloro 22 КХ по данным производителя: Ni — основа, С — 0,1 %, Cr — 0,7 %, В — 1,8 %, Si — 2,3 %, Fe — 0,5 %.

Наплавку производили на холодную и подогретую (до $T = 600^\circ\text{C}$) основу. Компоненты смеси в зону наплавки подавали отдельно (через различные питатели). Параметры подачи порошка:

100 : 0 (–160 + 100 мкм) — 16,3 г/мин.;

100 : 0 (–120 + 60 мкм) — 13,3 г/мин.;

75 : 25 (–160 + 100 мкм и –120 + 60 мкм) — 16,4 г/мин. (12,3 + 4,1);

50 : 50 (–160 + 100 мкм) — 19,2 г/мин. (9,8 + 9,4);

50 : 50 (–120 + 60 мкм) — 17,4 г/мин. (8,7 + 8,7).

Для проведения анализов наплавленные образцы разрезали и шлифовали в горизонтальной и вертикальной плоскости. Затем производили измерение твердости покрытий (HRA, HRC), анализ микроструктуры и элементного состава на металлографическом микроскопе МИМ-8 и на локальном рентгеноспектральном анализаторе JSXA-733.

При нанесении защитных покрытий промышленными способами (плазменная, лазерная, электродуговая наплавка и т. д.) на различные основы используют порошки определенных фракций и различные режимы наплавки. Как правило, фракции очень узкие, что приводит к удорожанию таких порошков. В работе проведено исследование по влиянию фракционного состава, наполнителей и температуры основы на свойства покрытий (табл. 5 и 6). Из таблиц следует, что покрытия имеют высокую твердость, равномерно распределенную по всей площади наплавленного слоя.

Хим. состав наполнителей:

EuTroLoy 16221G: Ni — основа, С = 0,2 %, Cr = 4 %, В = 1 %, Al = 1 %, Fe = 2 %. Твердость HRC = 30.

Colmonoy 226-B: Ni — основа, В = 0,95 %, Si = 2,2 %, другие = 2 %. Твердость HRC = 16–21.

Параметры подачи порошка:

85 : 15 — 17,0 г/мин. (14,4 + 2,6);

75 : 25 — 16,3 г/мин. (12,2 + 4,1);

60 : 40 — 16,6 г/мин. (10,0 + 6,6).

Размер частиц ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$) = 80–160 мкм покрытий оказывают незначительное влияние. Наиболее сильно на твердость покрытий влияет содержание карбида хрома в исходной смеси. При использовании порошков с размером частиц 120/60 твердость наплавленных слоев выше на 2–4 ед. по сравнению с порошком с размером частиц 160/100 мкм при одинаковых условиях наплавки. Максимальная твердость покрытий получена на смесях, состоящих только из порошка литого СВС КХН ($\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiAl} = 85/15$). Из результатов проведенных исследований следует, что при наплавке на холодную основу, так же как при наплавке на горячую основу, железо из основы проникает на всю высоту покрытия. Его содержание достигает 30–40 %.

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

Таблица 5. Влияние состава смеси, дисперсности СВС-порошка и начальной температуры стальной основы на твердость наплавленного слоя

№	Фракция КХН, мкм	КХН/ Deloro	Нагрев до 600 °С	Р, Вт лазера	Твердость, HRA	Среднее, HRA (HRC)	Шаг измерений L, мм
1	160/100	100 : 0	Нет	1100	82,5 85,6 85,0 82,5	83,9 (63,6)	5
2	- « -	- « -	Нет	2000	84,2 80,1 82,0 83,0	82,3 (59,6)	5
3	- « -	75 : 25	Да	1100	81,1 81,1 83,0 82,6	82 (60)	5
4	- « -	50 : 50	Нет	- « -	80,0 80,5 79,0 79,0	79,5 (55)	5
5	- « -	- « -	Нет	- « -	79,0 77,5 79,0 77,0	78,1 (53)	5
6	- « -	- « -	Да	- « -	77,8 77,2 79,0 79,0	78,3 (52,6)	5
7	120/60	100 : 0	Да	- « -	85,0 87,2 84,5 87,5	86 (68)	5
8	- « -	- « -	Нет	- « -	86,5 87,2 84,5 87,5 85,2	86,2 (68,4)	5
9	- « -	75 : 25	Да	- « -	84,5 82,9 83,5 81,6 85,3	84 (64)	5
10	- « -	- « -	Нет	- « -	85,5 84,2 86,0 81,0 84,5	84,2 (64,4)	5
11	- « -	50 : 50	Да	- « -	81,0 84,2 82,0 80,5 84,1	82,4 (60,8)	5
12	- « -	- « -	Нет	- « -	84,0 80,2 81,0 85,4 85,6	82,6 (61,2)	5

Состав порошка Deloro 22 КХ по данным производителя: Ni — основа, С — 0,1 %, Cr — 0,7 %, В — 1,8 %, Si — 2,3 %, Fe — 0,5 %

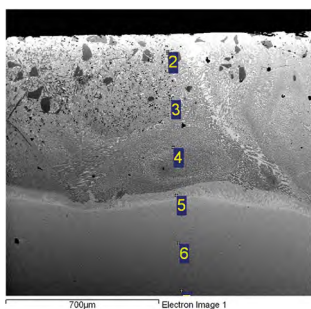
Таблица 6. Влияние состава порошковой композиции и мощности лазера на твердость наплавленного слоя

№	Основа	Наполнитель	Соотнош. КХН : наполнитель	W лазера, Вт	Твердость, HRA	Среднее, HRA (HRC)	Шаг изм., мм
1	Ст-3	EuTroLoy 16221G	85 : 15	P = 1250	83,4 83 84 85,7 84,5	84,2 (64)	4
2	-	-	85 : 15	P = 1100	83 84,4 84,6 84,8	84,2 (64,4)	4
3	-	Colmony 226-B	85 : 15	-	81 83,4 83 83,5 84	83 (62)	4
4	-	-	85 : 15	-	85 84,5 86 83,6 84	84,6 (65)	4
5	-	То же (2 слоя)	85 : 15	-	84 83 84 84 85	84 (64)	4
6	-	Colmony 226-B	60 : 40	P = 1000	81 84,8 82 80,4 79	81,3 (58,6)	4
7	-	-	60 : 40	P = 1100	79 80 78 79,3 79,3	79,2 (54,2)	4
8	Сталь 40X	-	60 : 40	-	79 81 78 82,3 79,5	79,9 (55,9)	4
9	-	-	85 : 15	-	83 82,4 85 83 84	83,5 (63)	4
10	-	-	75 : 25	-	82 78,5 81 82 83	81,3 (58)	4

Основу покрытий составляют карбиды хрома Cr_3C_2 и тройные карбиды $(Fe, Ni)_x Cr_y C_z$, а матрицу — твердый раствор на основе никеля и железа. При этом оптимальными значениями мощности лазера, при которых формируется плотное качественное покрытие, является интервал от 1000 до 1200 Вт.

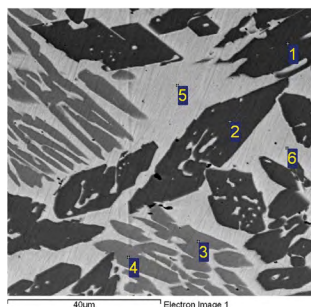
Микроструктура и химический состав наплавленных слоев (эксперимент № 10, табл. 5) представлены на рис. 22–24 (наплавочная смесь: смесь КХН/Deloro 22 = 75/25). Исследования микроструктур и составов наплавленных слоев, полученных в экспериментах, представленных в табл. 5 и 6, показали, что они имеют вид, аналогичный представленным на рис. 22 и 23. В большинстве случаев карбидные зерна равномерно распределены по наплавленному слою и переходной зоне, что должно положительно сказаться на эксплуатационных свойствах покрытий.

Испытания СВС-порошков карбидов хрома с никельалюминиевой связкой (85/15) были проведены в ARC International (Хайдебад, Индия) и ВНИИТС (г. Москва, Россия). Для сопоставления свойств использовались промышленные порошки фирмы «МЕТСО» (США), а также порошки завода «Тулачермет» и Торезского завода наплавочных твердых сплавов. Покрытия наносились на стальные основы детонационным методом. Испытания защитных покрытий на стальной основе проводились по стандартным методикам, принятым в порошковой металлургии. Толщина покрытий определялась прибором марки МТ-41НЦ, твердость — ТК-2М при нагрузке 100 г, пористость — методом гидростатического взвешивания, прочность сцепления покрытий с основой — штифтовым методом.



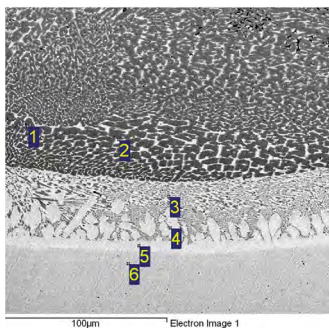
№	C	Al	Si	Cr	Fe	Ni
1	11,5	1,3	-	54,9	24,3	8,0
2	7,9	1,8	1,6	26,1	44,1	18,6
3	10,8	0,3	-	61,7	23,2	4,0
4	11,2	0,2	0,2	53,9	31,1	3,4
5	5,3	0,4	0,5	17,7	72,5	3,6
6	2,3	-	0,3	-	97,4	-

Рис. 22. Микроструктура и химический состав наплавленного слоя



№	C	Al	Si	Cr	Fe	Ni
1	16,4	-	-	78,0	3,6	2,1
2	16,8	-	-	78,8	3,1	1,3
3	12,8	-	-	68,7	10,0	8,5
4	11,9	-	-	70,4	9,3	8,4
5	3,9	2,4	3,2	4,4	17,9	68,3
6	4,5	1,8	4,4	3,4	18,2	67,8

Рис. 23. Микроструктура и химический состав центральной части наплавленного слоя



№	C	Al	Si	Cr	Fe	Ni
1	11,2	-	-	64,4	22,3	2,2
2	6,9	3,4	1,2	18,6	47,7	22,2
3	8,0	0,7	-	17,2	69,6	4,5
4	4,4	0,6	0,6	11,8	78,7	4,0
5	4,1	0,6	0,4	7,2	84,4	3,4
6	3,9	-	0,2	0,3	95,5	-

Рис. 24. Микроструктура и химический состав переходной зоны наплавленного слоя

Результаты испытаний приведены в табл. 7 и 8. Из таблиц следует, что СВС-порошки обладают существенными преимуществами перед промышленными аналогами: их твердость и прочность сцепления с основой существенно выше.

Таблица 7. Твердость покрытий

Характеристики покрытий	Производитель порошков	
	ИСМАН	Фирма «МЕТСО»
Состав порошков	85 Cr ₃ C ₂ /15 % NiAl	70 Cr ₃ C/30 % NiCr
Толщина покрытий, мкм	250–300	150–200
Твердость H _v , МПа	9300	8600
Пористость, %	0,8–1,5	1

Таблица 8. Прочность сцепления с основой

Производитель	Прочность сцепления с основой, МПа
ИСМАН	51–53
Завод, Тула	34–38
Завод, Торез	33–38
ВНИИТС, Москва	36–40

6.4. СИНТЕЗ ЛИТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Бориды хрома и титана обладают высокими твердостью и износостойкостью, поэтому они широко используются для получения защитных износо- и коррозионностойких покрытий и изготовления деталей, работающих в экстремальных условиях. Основными их потребителями являются металлургическая и горнодобывающая промышленность [1–5, 60–68]. Индивидуальные бориды в промышленности получают в дуговых или ВЧ-печах

в инертной среде или в вакууме, при использовании исходных компонентов высокой чистоты [60–66].

Исследования, проведенные ранее [13, 21, 35, 37, 38, 40–44], показали, что для высокоэкзотермических СВС-систем давление является существенным параметром, определяющим закономерности и механизм синтеза. Поэтому все эксперименты, изложенные в данном разделе, проводили под избыточным давлением газа. Большое внимание в исследованиях было уделено разработке опытных технологий литых боридов, имеющих перспективы промышленной реализации. Совместно с ВНИИСТ, г. Москва, полученные материалы испытаны для решения ряда практических задач. Система TiB_2-CrB_2 образует непрерывный ряд твердых растворов. С увеличением содержания борида хрома растет прочность материала, а величина микротвердости проходит через максимум. Наибольшие значения микротвердости наблюдаются при содержании CrB_2 от 10 до 40 мол. %. Высокие прочность и твердость TiB_2-CrB_2 могут быть использованы в практике для создания защитных покрытий. Так, например, в процессе эксплуатации детали землеройного, горного, металлургического и др. оборудования подвергаются абразивному и гидроабразивному разрушающим воздействиям. Одним из наиболее эффективных методов увеличения ресурса таких деталей является создание защитных износостойких покрытий на их поверхности методом электродуговой наплавки. В практике для данных целей обычно используют марганцовистые, никелевые и никель-кобальтовые композиционные материалы. Однако износостойкость этих материалов не намного превышает износостойкость сталей, а стоимость — значительно выше.

Совместно с партнерами (ВНИИСТ, г. Москва) были проведены исследования по созданию новых электродных наплавочных материалов с высокой износостойкостью на основе диборидов титана и хрома (TiB_2-CrB_2), разработаны режимы наплавки этими электродами и проведены опытно-промышленные испытания наплавленных деталей. Твердые растворы боридов титана и хрома имеют высокую температуру плавления (2200–2600 °С) и микротвердость (2600–3000 кг/мм²).

В качестве прочной металлической матрицы были выбраны сплав Ni–Mn–Al и легированная сталь Fe–Cr–Ni–Mn–Al. Металлическую матрицу можно формировать на стадии наплавки, вводя металлические сплавы в наплавочный материал, а также в процессе синтеза (создавая композиционный материал в процессе СВС-металлургии).

В процессе наплавки (плазменной, электродуговой и др.) формируются защитные композиционные покрытия, в которых зерна из TiB_2-CrB_2 с высокой твердостью распределены в пластичной прочной металлической матрице. Такие покрытия обеспечивают высокую стойкость к абразивному изнашиванию и ударным воздействиям.

Термодинамические расчеты (рис. 25 и 26), проведенные в системе $CrO_3-TiO_2-B_2O_3-Al$, показали, что при варьировании состава исходной смеси в широком интервале соотношений CrO_3/TiO_2 можно существенным образом влиять на температуру горения и концентрацию газообразных продуктов. Из рис. 25 видно, что при увеличении содержания (у) в смеси более

30 % температура горения становится ниже температуры плавления наиболее тугоплавкого продукта — диборида титана ($T_{пл} = 3300 \text{ K}$). Количество газообразных продуктов при этом уменьшается до 0. Увеличение давления приводит к снижению содержания газообразных продуктов синтеза и увеличению температуры горения (рис. 26). Это дает возможность получения таких материалов в жидкофазном состоянии в интервале соотношений x/y от 100/0 до 70/30. Количественная оценка потери массы вещества во время синтеза вследствие газообразования и разбрызгивания характеризовалась величиной диспергирования и рассчитывалась исходя из массы конденсированных продуктов реакции по формуле:

$$h_p = [(M_n - M_k) / M_{см}] \times 100 \%,$$

где M_n — начальная масса шихты, M_k — масса конечных продуктов синтеза, $M_{см}$ — масса исходной смеси.

В качестве технологической характеристики процесса фазоразделения рассматривалась полнота фазоразделения. Эта величина характеризует выход металлической или оксидной фазы в слиток. Для ее количественной оценки производилось взвешивание слитков оксидного или металлического продуктов реакции. Расчеты полноты фазоразделения велись по формуле:

$$h_f = M_{сл} / M_{см} \times 100 \%,$$

где $M_{см}$ — масса исходной смеси, $M_{сл}$ — масса оксидного или металлического продукта реакции. Полноту реагирования характеризовали глубиной выхода целевого продукта и рассчитывали по формуле:

$$h_{п.р.} = M_{сл}^{эк} / M_{сл}^{расч} \times 100 \%,$$

где: $M_{сл}^{эк}$ — масса слитка в эксперименте, $M_{сл}^{расч}$ — масса слитка, рассчитанная из химической схемы.

Увеличение содержания «холодной» составляющей (y) в исходной смеси приводит к монотонному снижению скорости горения (рис. 27), что связано с уменьшением температуры горения. Аналогично ведут себя зависимости глубины разброса (h_p) и полноты фазоразделения (h_f). Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с расчетными. При содержании (y) в смеси более 30 % наблюдается резкое падение выхода целевого продукта.

Состав исходной смеси оказывает заметное влияние на химический и фазовый состав целевого продукта (рис. 28 и табл. 9). Увеличение содержания «холодной» составляющей (y) в исходной смеси приводит к снижению содержания хрома и увеличению содержания титана. Содержание бора и алюминия при этом практически не меняется. Следует отметить, что при этом существенным образом меняется фазовый состав целевых продуктов. При $y = 0$ целевой продукт состоит из диборида титана. При небольших значениях y — это растворы на основе диборида хрома. При $y > 30 \%$ — это растворы на основе борида титана.

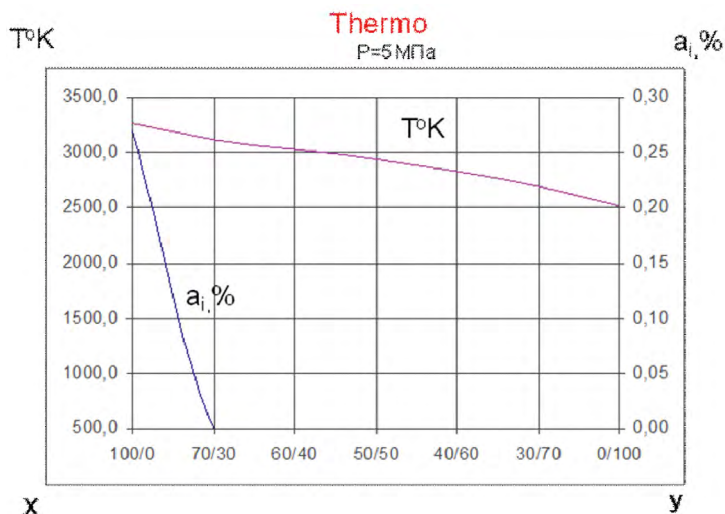


Рис. 25. Влияние состава исходной смеси (x/y) на расчетную температуру (Т) горения и содержание газообразных продуктов (a_i), где (x) — $\text{CrO}_3/4 \text{ Al/B}_2\text{O}_3$, (y) — $3 \text{ TiO}_2/10 \text{ Al/3 B}_2\text{O}_3$. $P_{\text{нач.}} = 5 \text{ МПа}$

Конечные продукты синтеза являются многофазными (табл. 9). Наряду с высшими боридами присутствуют в небольшом количестве низшие, доля которых с увеличением (y) уменьшается. При содержании (y) более 20 % целевой продукт состоит из высших боридов титана и хрома и твердого титанохромового раствора. Полнота выхода целевого продукта в слиток при этом заметно снижается.

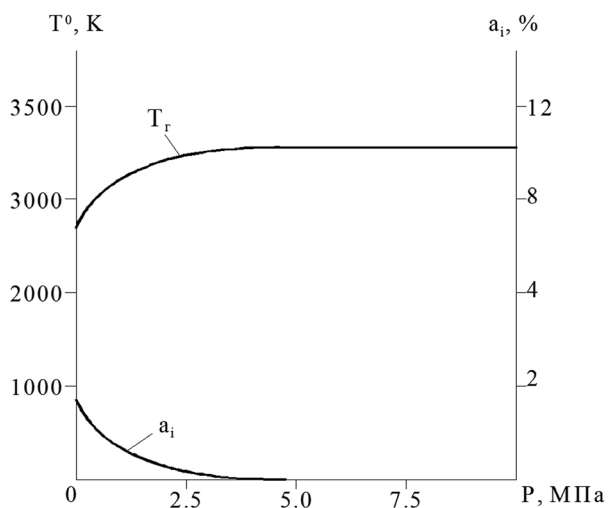


Рис. 26. Влияние начального давления (P) на расчетную температуру горения (T_r) и содержание газообразных продуктов (a_i). Исходная смесь $x[\text{CrO}_3/4\text{Al/B}_2\text{O}_3] + y[3\text{TiO}_2/10\text{Al/3B}_2\text{O}_3]$, $x/y = 70/30$

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

Таблица 9. Влияние состава исходной смеси на фазовый состав целевого продукта.
Исходная смесь $x[\text{CrO}_3/4\text{Al/B}_2\text{O}_3] + y [3\text{TiO}_2/10\text{Al}/3\text{B}_2\text{O}_3]$, $P_{\text{нач.}} = 5 \text{ МПа}$

№	Исследуемые системы x/y	Фазовый состав целевого продукта (x)
1	100/0	CrB_2 , CrB
2	90/10	CrB_2 , CrB , TiB
3	80/20	CrB_2 , TiB_2 , $(\text{CrTi})\text{B}_2$, CrB , TiB
4	70/30	$(\text{CrTi})\text{B}_2$, CrB_2 , TiB_2 , (TiB, CrB) -следы
5	60/40	$(\text{CrTi})\text{B}_2$, TiB_2 , CrB_2

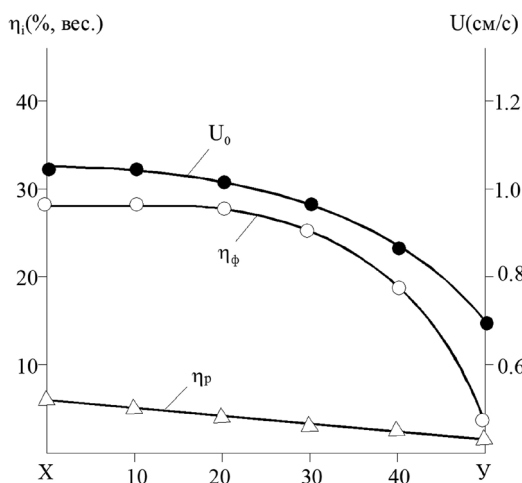


Рис. 27. Влияние состава исходной смеси на скорость горения (U_0), фазоразделение (η_ϕ) и диспергирование (η_p). Исходная смесь $x[\text{CrO}_3/4\text{Al/B}_2\text{O}_3] + y [3\text{TiO}_2/10\text{Al}/3\text{B}_2\text{O}_3]$. $P_{\text{нач.}} = 5 \text{ МПа}$

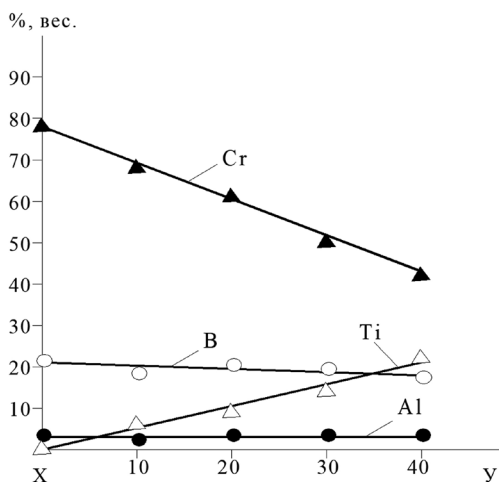
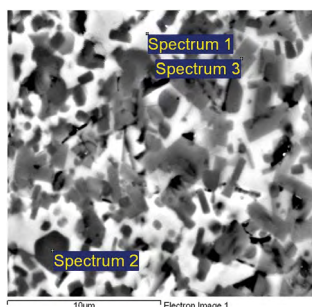


Рис. 28. Влияние состава исходной смеси на химический состав целевого продукта. Исходная смесь $x[\text{CrO}_3/4\text{Al/B}_2\text{O}_3] + y [3\text{TiO}_2/10\text{Al}/3\text{B}_2\text{O}_3]$. $P_{\text{нач.}} = 5 \text{ МПа}$

На рис. 29 представлены микроструктура и состав структурных составляющих литого титанохромового борида. Видно, что продукт состоит в основном из трех фаз: 1 — на основе боридов хрома, 2 — на основе боридов титана и 3 — на основе твердого титанохромового раствора.



№	B	Al	Ti	Cr
1	20,5	6,7	6,0	66,8
2	21,0	9,9	60,4	8,6
3	18,8	5,4	37,2	38,6

Рис. 29. Микроструктура и элементный состав литого титанохромового борида. Исходная смесь $x[\text{CrO}_3/4\text{Al}/\text{B}_2\text{O}_3] + y[3\text{TiO}_2/10\text{Al}/3\text{B}_2\text{O}_3]$, $x/y = 70/30$. $P_{\text{нач.}} = 5$ МПа

По данным партнеров из ВНИИСТА, материалы на основе титанохромовых боридов обладают высокими эксплуатационными свойствами при работе в условиях ударно-абразивных нагрузок в широком диапазоне температур (от -50 °C до $+700$ °C). В связи с этим они имеют большие преимущества при эксплуатации в условиях вечной мерзлоты, Дальнего Севера.

Для синтеза композиционного материала на основе боридов титана и хрома использовали смесь: $[60\% (\text{CrO}_3/4\text{Al}/\text{B}_2\text{O}_3) + 40\% (3\text{TiO}_2/10\text{Al}/3\text{B}_2\text{O}_3)] + \alpha [85\% (3\text{NiO} + 2\text{Al}) + 15\% (3\text{MnO}_2 + 4\text{Al})]$. В экспериментах варьировали соотношение α . На рис. 30 показано влияние α на полноту фазоразделения и глубину разброса.

Из элементов, входящих в целевой слиток, формируется двухфазная структура: металлическая матрица (№ 2 и 3), в которой распределены зерна двойного борида Cr–Ti–B (№ 1 и 4) (рис. 31). Матрица имеет переменный состав и представляет раствор всех металлических элементов.

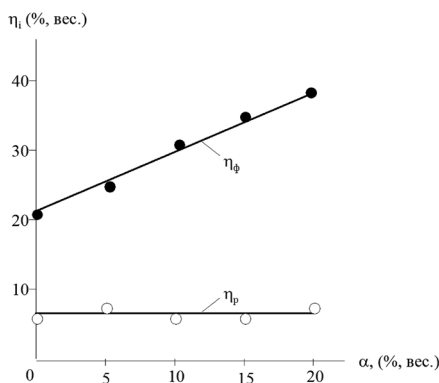


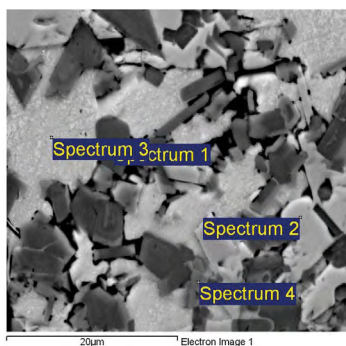
Рис. 30. Зависимость полноты фазоразделения (η_f) и глубины разброса (η_p) от содержания металлообразующего состава в исходной смеси (а). $P_{\text{нач.}} = 4$ МПа

С целью удешевления исходного сырья был проведен широкий круг исследований с заменой некоторых компонентов на их рудные аналоги (TiO_2 и MnO_2 — на рутиловый и марганцевый рудные концентраты). В табл. 10 для сравнения приведен химический состав оксидов и рудных концентратов, использованных в экспериментах.

Таблица 10. Химический состав оксидов и рудных концентратов

Исходные оксиды	Химический состав оксидов и рудных концентратов, масс. %						
	TiO_2	MnO_2	SiO_2	Fe_2O_3	ZrO_2	Al_2O_3	CaO
TiO_2 (ч)	98,6	-	0,8	0,2	-	0,4	-
Рутиловый концентрат	95,9	-	1,45	1,25	0,77	0,33	-
MnO_2 (ч)	98,5	-	0,5	0,9	-	-	-
Марганцевый концентрат	-	84,0	9,0	1,2	-	1,5	2,8

Как видно из табл. 10, рудные концентраты отличаются от «чистых» оксидов повышенным содержанием примесей (оксидов железа, кремния, алюминия, кальция, магния). Содержание других примесей (S, P и др.) не превышает 1 %.



№	B	Al	Ti	Cr	Mn	Ni
1	29,8	-	53,3	16,1	-	0,8
2	-	0,8	2,7	85,8	9,9	0,8
3	-	39,4	0,7	0,5	0,6	58,7

Рис. 31. Микроструктура и элементный состав литого композиционного материала на основе титанохромового борида. (x)/(y) = 60/40

Эксперименты проводили в реакторе под давлением азота в 4 МПа. Масса исходной шихты во всех экспериментах составляла 5 кг. В экспериментах определяли технологические характеристики (см. табл. 3): выход целевых элементов в слиток (h_B), потеря массы шихты при горении (h_{II}) и прирост давления в реакторе после синтеза (Δp). Технологические характеристики рассчитаны по формулам:

$$h_B = \frac{m}{m_p} 100 \%, \quad h_{II} = \frac{M_0 - M}{M_0} 100 \%, \quad \Delta p = p - p_0,$$

где m и m_p — истинная и расчетная массы слитка; M_0 и M — исходная масса шихты и общая масса продуктов синтеза; p и p_0 — конечное и начальное давление в реакторе. Давление определялось с помощью мембранного манометра.

Визуальный анализ продуктов синтеза показал, что они имеют вид двухслойных слитков с четким разделением металлической и оксидной фаз. Слои механически легко отделяются друг от друга. Исследования показали, что замена химически чистых оксидов на рудное сырье слабо изменяет технологические характеристики (табл. 11).

Таблица 11. Параметры процесса СВС для химически чистого и рудного сырья

Вид сырья	Технологические характеристики		
	$h_B, \%$	$h_{II}, \%$	$\Delta p, 10^5 \text{ Па}$
химически чистое	95,5	15	30,5
рудное	92,0	12	28,2

Следует отметить, что потери массы металлического слоя связаны как с диспергированием реагирующего расплава при горении, так и с неполнотой перехода металлической фазы (металлических капель) из шлаковой фазы в металлический слиток. Замена химически чистого сырья на рудное не оказывает существенного влияния на состав твердого сплава (табл. 12). Из табл. 12 следует, что при использовании рудного сырья основной примесью в твердом сплаве является кремний. Кальция и магния в сплаве не обнаружено. Кремний в количестве до 2 % раскисляет металл и увеличивает твердость аустенита. Это связано, по-видимому, с тем, что примеси, содержащиеся в рудном сырье, в процессе СВС-металлургии уходят в верхний оксидный слиток.

Таблица 12. Химический состав слитков из химически чистого и рудного сырья

Исходное сырье	Химический состав слитков, масс. %							
	Cr	Ti	B	Ni	Fe	Mn	Al	Si
химически чистое сырье	35,0	14,4	21,4	10,1	0,8	6,8	11,3	0,2
рудное сырье	33,9	14,0	20,4	9,8	1,2	6,5	12,4	1,8

Из проведенного исследования можно сделать вывод, что замена химически чистых оксидов титана и магния на рудные концентраты не препятствует получению высококачественных твердых сплавов. Стоимость композитного порошка при этом снижается на 25–30 %.

Использование диборидов титана и хрома для электродуговой наплавки защитных покрытий

Исследования проводились совместно с партнерами (ВНИИСТ, г. Москва). Как правило, при изготовлении электродов для электродуговой наплавки используют порошки с размером частиц от 100 до 300 мкм. Исходные материалы представляют собой цилиндрические слитки диаметром до 120 мм, весом до 2 кг, поэтому проводили их измельчение до нужной грануляции. Измельчение осуществляют в две стадии. На первом этапе слитки пропускали через щековую дробилку (предварительное дробление) (табл. 13). На втором этапе зерновой материал ($d > 315 \text{ мкм}$) измельчали в шаровых

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

мельницах (окончательное измельчение, табл. 14). На завершающей стадии производили рассев порошков.

Таблица 13. Фракционный состав порошка после измельчения на щековой дробилке

Фракция, мкм	≤ 45	45/63	63/100	100/160	160/315	> 315
Массовая доля фракции, %	6,0	1,5	4,0	6,0	12,5	70,0

Таблица 14. Выход фракций зернового материала после вторичного измельчения (на шаровой мельнице). M_1/M_2 — отношение масс хромо-титанового диборида и шаров

№	Характеристики измельчения		Массовая доля фракций, %					
	M_1/M_2	Время, ч.	≤ 45	45/63	63/100	100/160	160/315	>315
1	1/2	0,5	6,6	3,5	6,4	16,7	32,0	34,5
2	1/2	1,0	14,5	7,5	22,0	11,0	31,0	30,0
3	1/2	1,5	12,0	10,0	22,5	23,5	0	0
4	1/2	2,0	13,5	40,0	37,0	9,5	36,8	0
5	1/3	1,0	15,5	2,5	16,0	29,5	18,0	0
6	1/5	1,0	16,0	10,0	28,0	27,5	0	0
7	1/5	3,0	36,0	27,0	37,0	0	0	0

Электроды, изготовленные из СВС-гранул диборида титана и хрома, получившие название «Гранит-3К», изготовляли по стандартной методике. На металлические стержни диаметром 3 мм напесовывали слой наплавочной смеси. Наплавочные смеси содержали композиционные гранулы размером 200–315 мкм и 315–600 мкм из титанохромового диборида с металлической связкой, технологические добавки и связующий материал. Для лабораторных исследований на поверхность модельных образцов из малоуглеродистой стали были наплавлены трехслойные покрытия. В исследованиях были определены химический и фазовый состав, микроструктура, твердость и износостойкость наплавленных покрытий, а также влияние грануляции исходных композиционных порошков и технологических характеристик наплавки (ток и напряжение) на характеристики покрытий. Наплавленный слой имеет доэвтектическую структуру дендритного строения. Ее матрица состоит из легированного аустенита и мартенсита. Твердая фаза состоит из первичных TiB_2-CrB_2 , а также вторичных карбоборидов $(CrFe)_{23}(CB)_6$ и карбидов TiC. Вторичные карбобориды располагаются в эвтектике. Бориды распределяются по всей структуре, зернам, эвтектике и отдельным участкам. Как известно, их твердость выше твердости вторичных карбидов из-за минимума дефектов упаковки кристаллической решетки первичных карбидов, что определяется составом композитного порошка и методом его получения (СВС-металлургии).

Металлы, наплавленные электродами с крупным композитным порошком от 315 до 600 мкм 1КХ и 2КХ (табл. 15), близки по микроструктуре и состоят из темных округлых первичных боридов TiB_2-CrB_2 , иглообразных белых частиц $(CrFe)_{23}(CB)_6$ и мелких боридов, расположенных в аустенитной основе. Темные округлые частицы расположены в виде вытянутых

колонок и находятся как в эвтектике, так и в зерне. Общая твердость сплава HV увеличилась и составляет: для наплавки 1КХ — более 8000 МПа; для наплавки 2КХ — более 8500 МПа. По данным металлографического и рентгеноструктурного анализов, с изменением грануляции порошка и режимов наплавки меняется твердость наплавленного слоя, строение металла, расположение фаз, их размеры и количество. Строение фаз меняется незначительно. Во всех сплавах есть первичные бориды TiB_2-CrB_2 и вторичные $Cr_{23}(CB)_6$. В отличие от композитных наплавов с крупной фракцией порошков в наплавке 3К (фракция 160–315 мкм) первичных боридов немного, и они располагаются в виде мелких выделений, наряду со вторичными карбоборидами типа $(CrFe)_{23}(CB)_6$. Известно, что тройные фазы снижают эксплуатационные свойства покрытий при работе их в условиях ударных нагрузок. Поэтому для промышленных испытаний электроды изготавливали из порошков литых титанохромовых боридов фракции от 315 до 600 мкм.

Таблица 15. Микроструктура, фазовый состав и твердость покрытия, наплавленного композитными СВС-электродами с различной грануляцией

№ образца	Режимы наплавки, технологические характеристики	Твердость покрытия HV, МПа	Микроструктура и фазовое строение	Микротвердость фаз Нц, МПа
3К грануляция композитного порошка покрытия 200–315 мкм (марка ФГ-14), торговое название «Гранит».	Наплавляли композитными электродами основного типа в 3 слоя, $d = 3$ мм, ток обратной полярности $I = 120$ А, отделимость шлака — 4.	≥ 7000	Доэвтектическая дендритного строения, матрица аустенитная с участками мартенсита. Твердая фаза состоит из первичных боридов TiB_2-CrB_2 , расположенных по всей структуре. Вторичные карбобориды $(CrFe)_{23}(CB)_6$ расположены в эвтектике.	Светлые удаленные частицы ≥ 1000 по всему полю. Эвтектика — 7000.
1КХ грануляция композитного порошка покрытия 315–600 мкм.	Наплавляли композитными электродами основного типа в 3 слоя, $d = 3$ мм, ток обратной полярности $I = 120$ А, отделимость шлака — 4.	≥ 8000	Доэвтектическая, по всей структуре расположены темные округлые частицы — первичные бориды TiB_2-CrB_2 , эвтектика состоит из аустенитной матрицы и вторичных карбоборидов $(CrFe)_{23}(CB)_6$.	Округлые темные частицы ≥ 14000 . Светлые карбобориды 8500–9000. Эвтектика 7000–7500.
2КХ грануляция композитного порошка покрытия 315–600 мкм.	Наплавляли композитными электродами основного типа в 3 слоя, $d = 3$ мм, ток обратной полярности $I = 150$ А, отделимость шлака — 3.	≥ 8500	Структура аналогична образцу 1КХ, по всей структуре расположены темные округлые частицы — бориды TiB_2-CrB_2 , но их больше и они крупнее, чем на образце 1КХ; эвтектика также состоит из аустенитной матрицы и вторичных карбоборидов $(CrFe)_{23}(CB)_6$.	Округлые темные частицы ≥ 14000 . Светлые карбобориды 8500–9000. Эвтектика 6000–7000.

Определение относительной износостойкости композитных сплавов («Гранит-3К») проводили на установке SVUM AB-2. Сухой абразив — кварцевый песок — подавали на резиновое колесо, и образец при вращении

колеса под действием упора истирался о грунт. Меняли скорость вращения, грануляцию грунта и величину нагрузки. Величину износа определяли по потере в весе испытуемого образца и стандарта. Испытывали в одинаковых условиях несколько известных промышленных материалов и композитные наплавочные сплавы (табл. 16).

Как видно из полученных данных, износостойкость слоев, наплавленных композитными СВС-электродами (ЗК, 1КХ, 2КХ), значительно выше, чем наплавленных известными промышленными электродами (Т-590, С, А). В результате проведенных исследований созданы новые высокоэкологичные наплавочные электроды на железной основе с твердой TiB_2-CrB_2 фазой, обладающие высокой стойкостью к износу. Технология производства позволяет использовать рудные материалы, что обеспечивает их широкую сырьевую базу и невысокую стоимость.

Таблица 16. Результаты испытаний на износостойкость покрытий, нанесенных промышленными (С, А, Т-590) и СВС-электродами

Марка, клеймо	HV, МПа	Тип наплавленного металла	Относительная износостойкость
С	4070	20Х2ФМ	2,29
А	7380	350Х28	20,54
Т-590	8610	350С2Х25Р	20,33
ЗК	8000	60Х5Т2Н2Р3	34,01
1КХ	9000	60Х5Т3Н2Р3	39,00
2КХ	9500	60Х6Т4Н2Р3	44,00

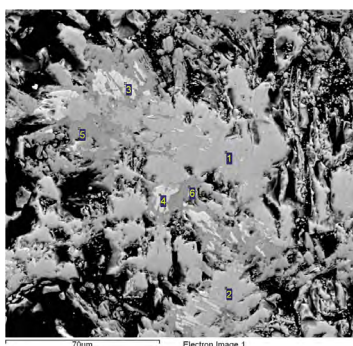
6.4.1. Литые материалы на основе боридов молибдена

В системе Мо–В установлены шесть боридных фаз: Mo_2B , Mo_3B_2 , α - и β - MoB , MoB_2 и Mo_2B_5 . Растворимость бора в молибдене мала, так как уже сплавы, содержащие менее 1 % В, обнаруживают наличие борида Mo_2B . Борид Mo_2B имеет тетрагональную структуру и изоморфен W_2B , Fe_2B , Co_2B и NiB . При температуре 2000 °С он перитектоидно разлагается с образованием Mo_3B_2 , инконгруэнтно плавящегося, в свою очередь, при температуре 2060 °С. Борид Mo_2B , гомогенный в пределах $MoB_{0,95}-MoB_{1,06}$ и имеющий тетрагональную решетку, переходит при 2000 °С в высокотемпературную модификацию β - MoB , изоморфную CrB . Температура плавления MoB 2180 °С. Наиболее широко в практике используют борид молибдена — Mo_2B_5 (расчетное содержание бора 22 масс. %). Реально имеется дефицит бора (содержание бора в бориде не превышает 19,5–20,8 масс. %). При температуре 1600 °С происходит разложение Mo_2B_5 с переходом в MoB_2 , плавящегося при ~ 2100 °С. Наиболее известный способ получения Mo_2B_5 заключается в использовании реакции между MoO_3 , карбидом бора и сажей, заканчивающийся в вакууме $10^{-1}-10^{-2}$ мм рт. ст. при температуре 1200–1300 °С за 0,5–1 ч. В экспериментах использовали смеси порошков оксида молибдена (6) марки «чда», оксида бора (3), марки «ч», с алюминием марки АСД-1 и бором. Исходные смеси сжигали в кварцевых и графитовых стаканчиках диаметром 20 мм и 40 мм, высотой 50 мм и 100 мм соответственно. Масса

смесей составляла 20 г и 100 г. Следует отметить, что при этом имеется высокая летучесть MoO_3 , которая подавляется быстрым процессом образования прочного борида молибдена. В экспериментах использовали смеси, как в стехиометрическом соотношении исходных расчетов, так и с избытком борсодержащего компонента и недостатком алюминия относительно стехиометрических значений. Для синтеза литого диборида молибдена исходные смеси рассчитывали из следующих схем химического превращения: № 1–7. В качестве базовых реакций были использованы реакции № 1 (X) и № 4 (Y), а также их комбинации.

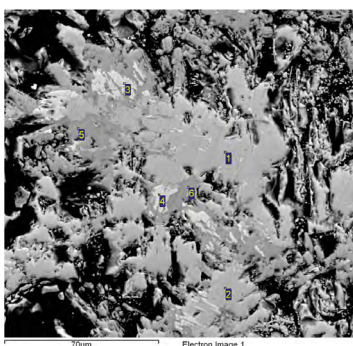
1. (X) — $4\text{MoO}_3 + 18\text{Al} + 5\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mo}_2\text{B}_5 + 9\text{Al}_2\text{O}_3$;
2. (X') — $0,9X + 0,1(2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3)$;
3. (X) — $0,95X' - 0,05\text{Al}$;
4. (Y) — $2\text{MoO}_3 + 4\text{Al} + 5\text{B} \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_5 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$;
5. (Y') — $(0,9Y + 0,1\text{B})$;
6. (Y'') — $(0,95Y' - 0,05\text{Al})$;
7. $0,5X'' + 0,5Y$.

Результаты экспериментов приведены в табл. 17 и на рис. 32–34.



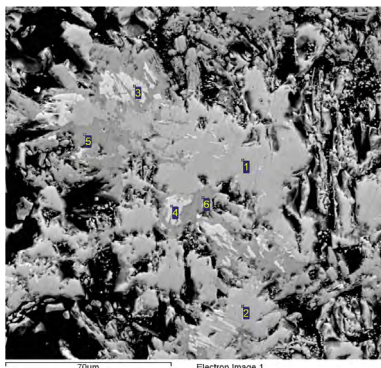
№	B	O	Al	Mo
1	19,5	2,3	0,0	78,2
2	20,0	2,8	0,5	76,8
3	3,6	3,6	2,3	90,5
4	5,3	2,6	2,1	90,0
5	-	0,4	21,1	78,5
6	0,7	2,7	19,6	77,0

Рис. 32. Микроструктура и элементный состав борида молибдена, полученного из смеси № 3, табл. 7



№	B	O	Al	Mo
1	19,9	1,8	0,1	78,2
2	19,9	2,7	0,1	77,3
3	16,6	1,8	1,7	79,9
4	20,3	2,5	2,0	75,3
5	15,9	2,6	16,3	65,2
6	20,0	3,1	15,1	61,7

Рис. 33. Микроструктура и элементный состав борида молибдена, полученного из смеси № 6, табл. 7



№	B	O	Al	Mo
1	19,5	1,6	0,4	78,6
2	19,2	-	0,2	80,6
3	20,1	1,9	0,5	77,5

Рис. 34. Микроструктура и элементный состав борида молибдена, полученного из смеси № 7, таблица 17

Таблица 17. Параметры синтеза, состав и микротвердость конечных продуктов при различных составах исходных смесей

№	Система	Рк, МПа	$h_v = M_{\text{MeB}}/M_{\text{см}}, \%$	$h_d = \Delta m/M_{\text{см}}, \%$	Фазовый состав (x)	Микротвердость, Нµ, кг/мм ²
1	X	90	28	12	Mo ₂ B, Mo ₂ B ₃ , Al	350–1100
2	X'	80	30	10	Mo ₂ B ₃ , MoAlB, Al	450–1300
3	X''	75	28	10	Mo ₂ B ₃ , MoAlB, MoAl	650–1700
4	Y	120	20	15	Mo ₂ B ₃ , Mo ₂ B, MoAlB	560–1500
5	Y'	110	22	12	Mo ₂ B ₃ , MoAlB, MoAl	750–1300
6	Y''	100	20	12	Mo ₂ B ₃ , MoAlB	1100–1800
7	X/Y''	90	29	12	Mo ₂ B ₃ , Al (сл.)	1650–2500

$P_H = 4$ МПа, $M_{\text{см}} = 200$ г, (x)-фазы расположены по мере убывания интенсивности

Из таблицы видно, что при сжигании стехиометрических смесей № 1 и № 4, наряду с целевой фазой Mo₂B₃, присутствуют фазы Mo₂B, MoAlB и Al. Введение избытка борсодержащего компонента (смеси № 2 и № 5) приводит к исчезновению низшего борида Mo₂B, однако в то же время увеличивается содержание MoAlB и Al. Уменьшение содержания алюминия в исходной смеси № 3 и № 6 ведет к снижению MoAlB и Al в целевом продукте и увеличению значений микротвердости. При использовании комбинированного (оптимального) состава № 7 получен практически однофазный материал, состоящий из Mo₂B₃ и небольшого количества (следов) алюминия. Он имеет более высокие значения микротвердости по сравнению с предыдущими образцами. Согласно данным металлографического и локального рентгеноспектрального анализов, практически весь алюминий расположен по границам зерен Mo₂B₃ или входит в состав фазы MoAlB, а наиболее однофазный и химически чистый продукт получен в опыте № 7, система (x¹¹ / y¹¹). Опытные партии этого материала были наработаны, измельчены и классифицированы (порошок с размером частиц менее 45 мкм) для испытаний в качестве основного компонента металлизационной пасты, наносимой на изоляторы из синтетического сапфира.

6.5. СИНТЕЗ ЛИТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Силициды обладают значительной окислительной стойкостью на воздухе при высоких температурах и наиболее широко применяются в качестве материалов для нагревателей, работающих в воздушной среде при повышенных температурах. Среди них наиболее широко используется дисилицид молибдена MoSi_2 [65–68]. Большое внимание в исследовании уделено управлению полнотой химического превращения и примесным составом на стадии синтеза, дополнительной химической очистке порошков, введению функциональных добавок, улучшающих и ускоряющих спекание керамических порошков, определению состава керамики, структуры и свойств.

6.5.1. Исследование закономерностей синтеза литого дисилицида молибдена

Для получения дисилицида молибдена использовали две химические схемы: (X) $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MoSi}_2$ и (Y) $\text{MoO}_3 + 3,5\text{Si} \rightarrow 1,5\text{SiO}_2 + \text{MoSi}_2$.

При вариации соотношения смесей (X) и (Y) расчетная температура горения (T_r) меняется от 2920 К до 3500 К (рис. 35) и превышает температуру плавления конечных продуктов синтеза [$T_{\text{пл}}(\text{MoSi}_2) = 2437$ К], $T_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327$ К, $T_{\text{пл}}(\text{SiO}_2) = 1883$ К]. Расчетное давление при этом возрастает от 3,5 МПа до 8,8 МПа (рис. 11). В экспериментальных исследованиях изучено влияние состава исходной смеси, начального давления, размера частиц кремния на процесс горения, фазоразделения, диспергирования, формирования микроструктуры и состава литого дисилицида молибдена, а также изучен механизм химического превращения.

Синтезы осуществляли в «бомбе» постоянного давления объемом 3 л и в реакторе СВС-20, объемом 20 л, в атмосфере инертных газов (азот, аргон). В экспериментах использовали смеси порошков оксида молибдена (6) марки «чда» с алюминием марки АСД-1 и кремнием марки КР-0. Исходные смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм, высотой 50 мм. Масса смесей в этих экспериментах составляла 20 г. Для получения слитков MoSi_2 массой 2 кг использовали графитовые стаканы диаметром 110 мм, высотой 300 мм, а масса смеси составляла 4 кг. В ряде случаев использовали предварительный подогрев смесей до 700 °С. Выход целевого продукта из исходной смеси в слиток рассчитывали по формуле: $(h_b) = M_{\text{эк}} / M_{\text{расч}} \times 100\%$, где $M_{\text{эк}}$ — масса слитка MoSi_2 в эксперименте, а $M_{\text{расч}}$ — масса MoSi_2 , рассчитанная из схемы химического превращения. Процесс диспергирования характеризовали глубиной разброса (h_p), которую рассчитывали по формуле: $(h_p) = (M_n - M_k) / M_n \times 100\%$, где M_n — начальная масса смеси, а M_k — конечная масса.

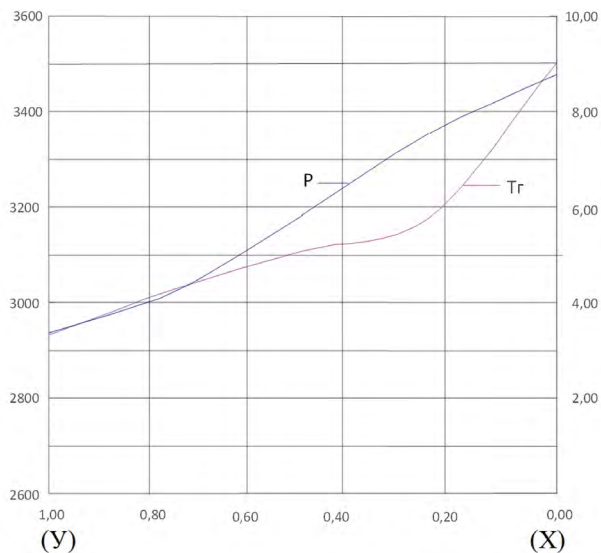


Рис. 35. Влияние состава смеси на расчетные температуру горения и давление

Эксперименты показали, что при начальном давлении газа $P_n = 1$ атм горение смеси $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si}$ происходит с практически полным разбросом реакционной массы. С увеличением P_n выход целевых элементов в металлический слой (h_b) растет и при $P_n = 5$ МПа достигает 96 %, (h_p) при этом резко падает, а при $P_n = 5$ МПа достигает 6 % и дальше не меняется. Зависимости (h_b) и (h_p) от давления до $P_n = 5$ МПа имеют противоположный характер (рис. 36). При увеличении давления более 5 МПа (h_b) и (h_p) не меняются, поэтому следующие эксперименты проводили при начальном давлении 5 МПа. Осуществить горение смеси $\text{MoO}_3 + 3,5\text{Si}$ не удалось, несмотря на высокую расчетную температуру горения.

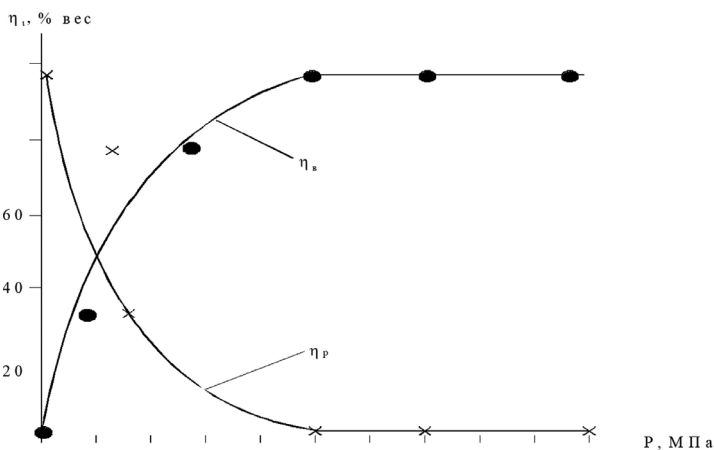


Рис. 36. Влияние давления газа на разброс вещества при горении и выход дисилицида молибдена в слиток. Исходная смесь $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si}$, $m = 20$ г, $d_{\text{Si}} \leq 160$ мкм

В следующей серии опытов изучено влияние размера частиц кремния на химический состав целевого продукта. С ростом размера частиц Si от 10 до 500 мкм содержание алюминия в целевом продукте увеличивается от 1,5 до 4,5 %, а содержание кремния — уменьшается от 35,5 до 33,1 % (рис. 37).

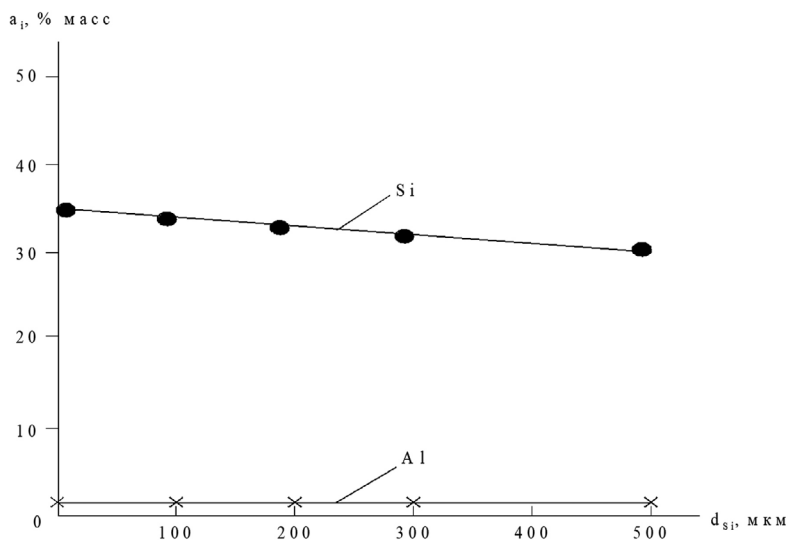


Рис. 37. Влияние размера частиц кремния на содержание Si и Al в слитке. Исходная смесь: $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si}$, $m = 20$ г, $P = 4$ МПа

Рентгенофазовый анализ показал, что при увеличении размера частиц кремния в целевом продукте содержание фазы MoSi_2 уменьшается, а содержание фазы Mo_5Si_2 увеличивается. Заметного влияния на (h_b) и (h_p) при этом обнаружено не было. В дальнейшем при решении практических задач использовали кремний различных фракций: ~ 200 мкм, ~ 100 мкм, ~ 10 мкм.

В исследованиях по влиянию соотношения (Y/X) между «горячей» ($\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si}$) и «холодной» ($\text{MoO}_3 + 3,5\text{Si}$) смесями на закономерности синтеза обнаружено, что с увеличением содержания (Y/X) величины скорости горения (U_0) и полноты выхода целевого продукта (h_b) вначале медленно уменьшаются, а затем (при $X/Y > 0,5$) наблюдается резкое падение. Как отмечалось выше, при $X/Y \rightarrow 0/100$ смесь теряет способность к горению (рис. 38). Из рис. 39 видно, что в интервале изменения Y/X от 0,2 до 0,8 содержание общего кремния практически не меняется, при Y/X более 0,8 — уменьшается. Наименьшее содержание примесей ($\text{Si}_{cb} = 0,5\text{--}0,7\%$, $\text{Al} = 0,14\text{--}0,28\%$) в дисилициде молибдена достигается в интервале соотношений Y/X от 0,4/0,6 до 0,7/0,3. При этом содержание общего кремния составляет $\text{Si}_{об} = 36,1\text{--}36,5$ масс. % Рентгенофазовый и локальный структурный анализ показали, что в данной области получен практически однофазный MoSi_2 (рис. 40).

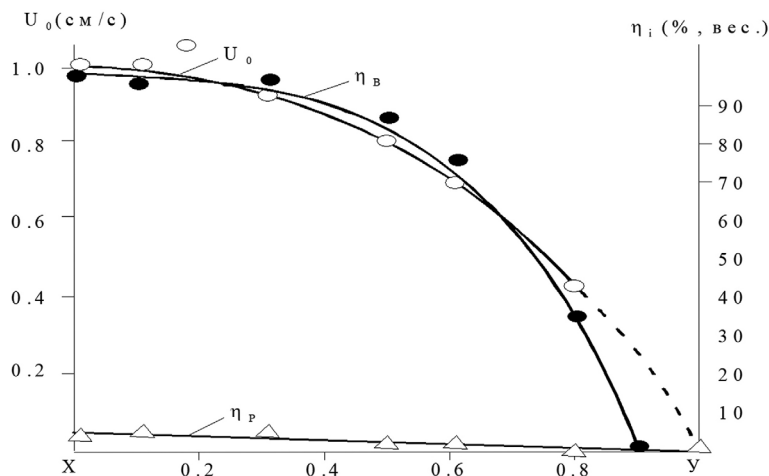


Рис. 38. Влияние состава смеси (X/Y) на (U_0), (η_v) и (η_p). $P = 4$ МПа, $m = 20$ г, $d_{Si} \leq 160$ мкм

Исследование масштабного фактора (массы смеси) на процессы фазоразделения, диспергирования и формирование химического и фазового состава конечного продукта проводили в «бомбе» постоянного давления и в реакторе СВС-20 при начальном давлении азота 5 МПа. В экспериментах использовали кремний с размером частиц менее 10 мкм. Эксперименты показали, что увеличение массы смеси приводит к росту полноты выхода целевого продукта в слиток, а глубина разброса практически не меняется. По данным химического анализа целевой продукт, полученный при $m_{см} = 4$ кг и соотношении $Y/X = 0,6/0,4$, имеет следующий химический состав: $Si_{об.} = 36,2$; $Si_{св.} = 0,26$; $N = 0,03$; $O = 0,18$; $Al = 0,30$ масс. %; по данным рентгенофазового анализа — это однофазный дисилицид молибдена.

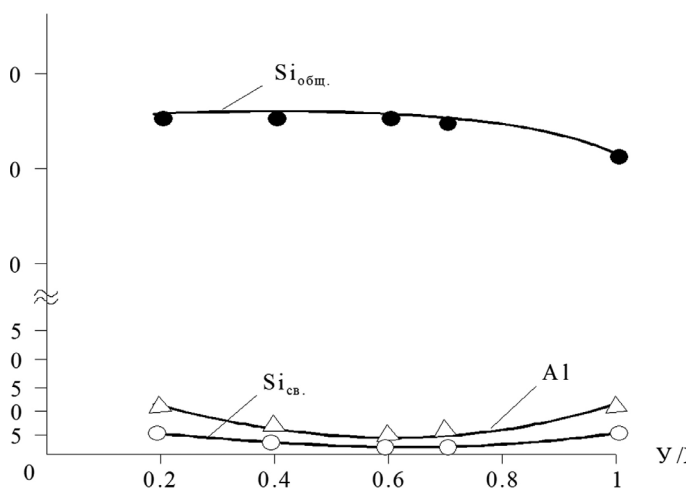
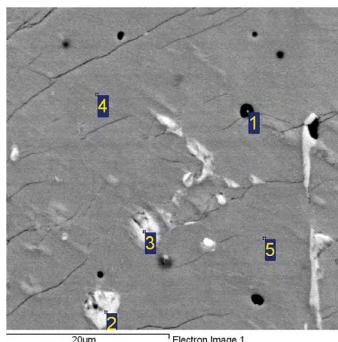


Рис. 39. Влияние состава смеси (X/Y) на химический состав силицида молибдена. $P = 4$ МПа, $m = 20$ г, $d_{Si} \leq 160$ мкм



№	O	Al	Si	Mo	Фаза
1	33,4	18,6	25,5	22,5	Пора
2	4,0	1,5	17,9	76,7	Mo ₅ Si ₃
3	4,2	0,5	19,7	75,7	Mo ₅ Si ₃
4	1,1	0,8	36,0	62,1	MoSi ₂
5	1,6	0,6	36,2	61,7	MoSi ₂

Рис. 40. Микроструктура, элементный и фазовый состав целевого продукта, полученного из смеси с соотношением X/Y = 1/0

6.5.2. Закономерности спекания порошков из литого дисилицида молибдена и свойства спеченных композитов

Исследования по спеканию и определению свойств спеченных образцов проводили в совместных исследованиях в РХТУ им. Д.И. Менделеева и ИМЕТ РАН. Для изучения закономерностей спекания полученные при синтезе слитки измельчали в порошки различных фракций. Слитки предварительно дробили в щековой дробилке ДЛЩ-80. После этого полученную крупку с размером частиц менее 5 мм и мелющие шары, диаметром 30 мм, загружали в барабаны шаровой мельницы. При этом исследовали влияние времени размола и соотношения массы продукта к массе мелющих тел (шаров) на размер частиц целевого продукта. Результаты представлены в табл. 18.

Таблица 18. Режимы измельчения и фракционный состав порошков литого MoSi₂

Размер исходного продукта,	M _{пр} , M _{шар}	Время измельчения, ч.	Выход фракций, %		
			+400 мкм	400/100 мкм	-100 мкм
-5 мм	2 : 1	26	13	40	47
-1 мм	1 : 1	20	0	35	65
-1 мм	1 : 3	10	0	30	70
-400 мкм	1 : 3	20	0	15	85
-400 мкм	1 : 3	80	0	0	100 (*)

(*) — распределение частиц порошка по фракциям имеет следующий вид: -30 мкм = 100 %, -10 мкм = 84 %, -5 мкм = 63 %, -1 мкм = 25 %

Испытания по влиянию размера частиц (d_r : -5 мкм, -10 мкм, -30 мкм, -50 мкм, -100 мкм) на процесс спекания показали, что лучше спекается порошок с размером частиц от 5 до 30 мкм. Спекание и определение характеристик спеченных образцов проведены партнерами по совместным работам в РХТУ им. Д.И. Менделеева и ИМЕТ РАН. Формование образцов MoSi₂-Al₂O₃(MgO) × SiO₂ и MoSi₂-ZrO₂(Y₂O₃) × SiC производили методом

полусухого прессования на гидравлическом прессе (10 т) при удельном давлении 100 МПа, в виде штабиков размером $40 \times 6 \times 4$ мм. Спекали образцы в интервале температур 1600–1750 °С в печи с графитовыми нагревателями в среде аргона. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Образцы после спекания были отшлифованы на алмазном круге и отполированы алмазными пастами. В исследованиях, проведенных совместно с РХТУ им Д.И. Менделеева, исследовали влияние добавок в литой дисилицид молибдена на основе оксидов алюминия и циркония. Содержание добавок меняли от 10 до 55 %. У полученных образцов определена микротвердость, относительная плотность и прочность на изгиб. Результаты представлены в табл. 19, 20 и на рис. 41.

Таблица 19. Характеристики спеченных образцов

Содержание добавки, об. %	Микротвердость Rv, ГПа	
	$\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{MgO}) \times \text{SiO}_2$	$\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) \times \text{SiC}$
10	9,8	13,1
15	9,8	13,4
20	9,6	13,6
25	8,3	13,5
35	8,5	13,3
55	7,4	13,4

Плотность спеченных композитов приведена в табл. 12. Относительная плотность всех материалов превышала 97 %. Зависимость прочности от состава композита отражена графически на рис. 41. Композиты в системе $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) \times \text{SiC}$ имеют более высокие значения прочности.

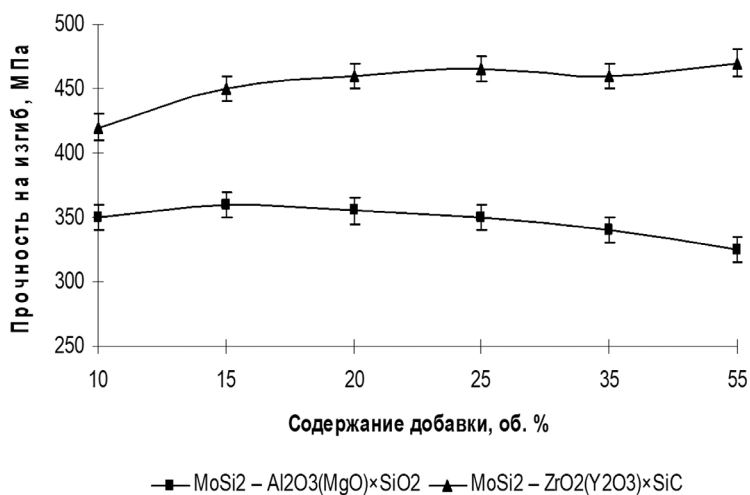


Рис. 41. Влияние различных добавок на прочность спеченных образцов

Таким образом, композиты $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) \times \text{SiC}$ при содержании добавки 15 об. % имеют $\sigma_{\text{изг.}} = 450 \text{ МПа}$.

Таблица 20. Характеристики спеченных образцов

Содержание добавки, об. %	Относительная плотность, %	
	$\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{MgO}) \times \text{SiO}_2$	$\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) \times \text{SiC}$
10	97,2	97,5
15	97,5	97,7
20	97,4	97,6
25	97,3	97,5
35	97,4	97,4
55	97,3	97,5

6.5.3. Закономерности синтеза литого $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$

Для повышения окалиностойкости создают композиции «силицид — силицид», которые представляют широкую возможность для поиска многокомпонентных сплавов с более высокими свойствами в сравнении с чистыми индивидуальными дисилицидами. Композиционные материалы на основе дисилицидов молибдена и вольфрама отличает высокий уровень жаропрочности и жаростойкости, стойкость к термоударам, высокая твердость и износостойкость. Каждый из этих материалов может быть использован и сам по себе, и в различных сочетаниях друг с другом.

Использование предлагаемых материалов открывает новые возможности не только в разработке и производстве высокотемпературных композиционных материалов, но и в разработке и изготовлении изделий ранее недоступных конструкций. Эти материалы наилучшим образом подходят для изготовления высокотемпературных деталей, испытывающих воздействие механических нагрузок, например рабочие участки электронагревателей, детали высокотемпературных печей и двигателей. Материалы имеют рабочий запас прочности до 1900–2000 °С (и выше). Связкой и одновременно защитным покрытием в материале служит сочетание силицидов твердых растворов $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3 + (\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ и/или $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3\text{C} + (\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$.

Использование таких материалов открывает новые возможности не только в разработке и производстве высокотемпературных композиционных материалов, но и в разработке и изготовлении изделий ранее недоступных конструкций. Преимущество таких материалов по сравнению с индивидуальными силицидами заключается в следующем. Во-первых, подавляющее число всех предшествующих попыток продвижения вперед были связаны только с одним из многих существующих силицидов тугоплавких металлов — с дисилицидом молибдена MoSi_2 . Он давно известен именно тем, что до температуры 1500 °С очень хорошо противостоит газовой коррозии в окислительных средах. Но при более высоких температурах другие силициды оказываются не менее, а иногда и более

устойчивыми к окислению. В предлагаемых нами материалах используются силициды молибдена и других составов (Mo_5Si_3 и $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$). Во-вторых, оказалось, что силициды $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$, $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ и $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3\text{C}$, которые включают в свой состав не только молибден, но и более тугоплавкий вольфрам, лучше согласуются с карбидом кремния по коэффициенту термического расширения, чем дисилицид молибдена. В результате использования в силицидах наряду с молибденом и вольфрамом композиционный материал, содержащий такие силициды и карбид кремния, стал лучше переносить циклы нагрев — охлаждение. В-третьих, в этих материалах свободный кремний совершенно отсутствует, в отличие от карбидокремниевых материалов, получаемых с помощью реакционного спекания или силицирования. Именно наличие остаточного кремния приводит к резкому падению механических свойств силицированных материалов выше точки плавления кремния (1410°C). Поэтому, в отличие от силицированных материалов, при достижении температур, близких к температуре плавления кремния, в композиционных материалах на основе дисилицидов молибдена и вольфрама не происходит заметного разупрочнения, твердость, износостойкость и абразивная способность остаются высокими до температур около $1900\text{--}2000^\circ\text{C}$.

Спекание и определение характеристик спеченных образцов проведены партнерами по совместным работам в РХТУ им. Д.И. Менделеева и ИМЕТ РАН. Для проведения исследований процесса синтеза литого композиционного дисилицида молибдена–вольфрама использовали исходные смеси, рассчитанные по следующим химическим схемам:



В экспериментах изучили влияние соотношения исходных составов $\text{MoO}_3/\text{Al/Si}$ и $\text{WO}_3/\text{Al/Si}$ в исходной смеси на закономерности синтеза, а также исследовали закономерности процесса спекания и свойства спеченных композитов. Эксперименты показали, что во всем интервале изменения соотношений составов получены целевые продукты в литом виде. Скорость горения с увеличением содержания (y) уменьшается от 1 см/с до $0,65\text{ см/с}$., а полнота фазоразделения и глубина разброса практически не меняются (рис. 42). По данным рентгенофазового анализа, в указанном интервале изменения состава смеси можно получать однофазные MoSi_2 (при $y = 0$) и WSi_2 (при $x = 0$), а также твердые растворы силицидов $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ и $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$. Локальный рентгеноспектральный анализ проводили с поверхности изломов слитков. Результаты анализа представлены на рис. 43–45. Исследования по спеканию и определению свойств спеченных образцов проводили в совместных исследованиях в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Механические характеристики спеченных образцов представлены на рис. 46. Из рисунка следует, что оптимальной совокупностью свойств «плотность — прочность» обладают образцы $70\% \text{ MoSi}_2\text{--}30\% \text{ WSi}_2$, что совпадает с литературными данными.

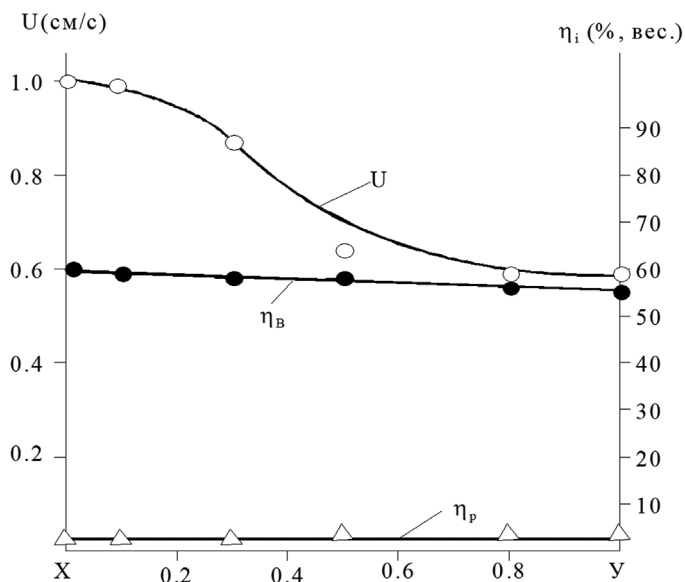
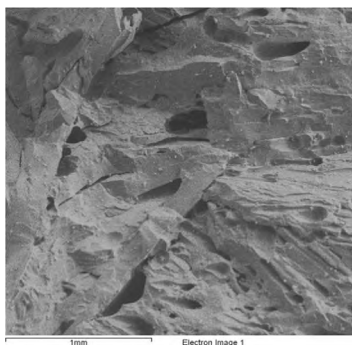
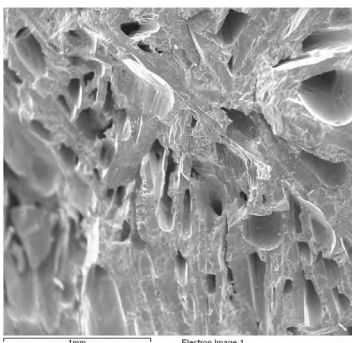


Рис. 42. Влияние состава шихты (x/y) на скорость горения (U), полноту фазоразделения ($\eta_{\text{в}}$) и глубину разброса ($\eta_{\text{р}}$)



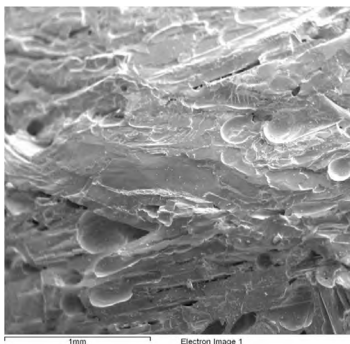
№	Al	Si	Mo	La	W
1	-	35,2	58,2	0,9	5,7
2	-	35,1	53,3	6,3	5,3
3	-	37,0	57,0	2,5	3,5
4	-	31,2	52,6	1,5	14,7
5	0,7	29,6	60,4	-	9,3

Рис. 43. Микроструктура поверхности излома и элементный состав образца MoSi₂/WSi₂ = 90/10



№	Al	Si	Mo	La
1	29,4	42,3	1,3	27,1
2	29,8	44,9	0,1	25,2
3	27,4	45,7	1,5	25,3
4	29,9	43,1	0,4	26,7
5	28,1	45,5	0,1	26,4

Рис. 44. Микроструктура поверхности излома и элементный состав образца MoSi₂/WSi₂ = 70/30



№	Si	Mo	La	W
1	27,2	31,5	0,7	40,6
2	28,8	33,5	0,6	37,2
3	28,6	31,3	-	40,1
4	28,2	28,4	1,7	41,8
5	26,3	30,4	0,4	43,0

Рис. 45. Микроструктура поверхности излома и элементный состав образца $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2 = 50/50$

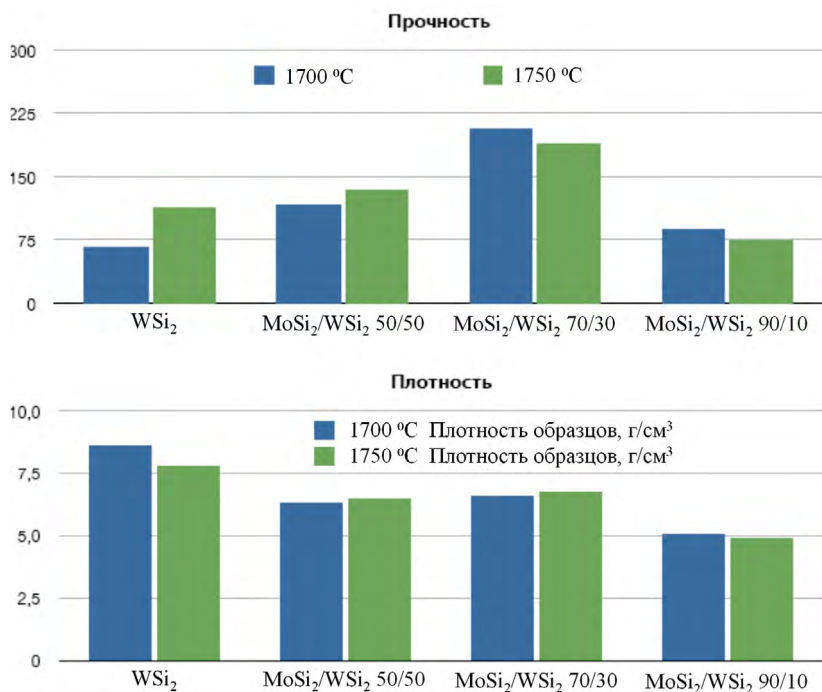


Рис. 46. Плотность (г/см^3) и прочность (МПа) спеченных образцов

6.6. СИНТЕЗ ЛИТЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АВИАЦИОННОМ ДВИГАТЕЛЕСТРОЕНИИ

Оксидные материалы (Al_2O_3 , SiO_2) могут обладать рядом уникальных свойств, высокой прочностью, твердостью, низкой теплопроводностью, стойкостью к высокой температуре, расплавам металлов, окислительной среде, высокотемпературной электропроводностью (ZrO_2 , LaCrO_3) и т. д. Эти свойства позволяют широко использовать их в черной и цветной

металлургии, производстве абразивных материалов, изготовлении высокотемпературных нагревателей, литейных форм и стержней и т. д. В промышленных масштабах искусственные оксидные материалы получают спеканием или плавкой в высокотемпературных печах [71, 72]. Для ряда задач в современных наукоемких производствах необходимо создание новых оксидных материалов и высокоэффективных технологий их получения, обеспечивающих высокие и воспроизводимые свойства, повышение ресурса и надежности машин нового поколения. В данном разделе изложены результаты исследований, направленных на получение оксидных твердых растворов на основе корунда и кварца для решения задач авиационного двигателестроения и создание новых СВС-технологий их получения [73].

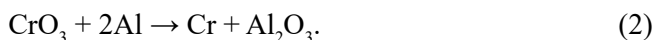
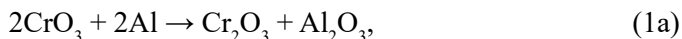
6.6.1. Закономерности синтеза литых твердых оксидных растворов $Al_2O_3-Cr_2O_3$ и их применение для изготовления литейных форм

Идея о проведении исследований по получению твердых оксидных растворов в системе $Al_2O_3-Cr_2O_3$ методом СВС-металлургии была рождена в рамках программы научного сотрудничества ИСМАН и одного из крупнейших российских производителей авиадвигателей — ММПП «Салют». Для повышения качества равноосного литья лопаток ГТД стремятся получить как можно более мелкозернистую структуру отливки и уменьшить толщину измененного слоя на поверхности лопаток. Успешность решения указанных задач зависит от термодинамических свойств огнеупорного материала первого слоя керамической формы. Толщина стенок пера лопаток современных ГТД настолько мала, что величина измененного слоя весьма заметно влияет на надежность работы изделий. Чем тоньше измененный слой, тем выше надежность литой лопатки. В связи с этим к первому слою керамической формы предъявляются два важнейших требования: высокая теплопроводность; химическая инертность к расплавленным жаропрочным сплавам типа ЖС-6У, напрямую влияющая на толщину измененного слоя.

Для изготовления керамических форм преимущественно используются материалы на основе белого электрокорунда, который обладает достаточной инертностью к расплавленным жаропрочным сплавам, а его теплопроводность характеризуется значением 20–25 Вт/(м·град). И все же при равноосном литье лопаток структура отливок отличается относительно крупным зерном.

В настоящее время в серийном производстве ФГУП ММПП «Салют» при отливке турбинных лопаток применяются формы на основе электрокорунда. С целью повышения качества лопаток была проведена работа по поиску материалов для изготовления литейных форм с лучшими свойствами. Специалисты «Салюта» исследовали целый ряд карбидов, нитридов и боридов, но все они обладали существенным недостатком — склонностью к окислению при прокатке формы на воздухе. В результате проведенных исследований внимание специалистов сосредоточилось на материале

«Рубин СВСЛ», представляющем собой соединение $Al_2O_3-Cr_2O_3$ с содержанием оксида хрома до 10 %. По сравнению с электрокорундом он обладает заметными преимуществами: вдвое большей теплопроводностью (47 Вт/м·град). Для синтеза литых твердых оксидных растворов $Al_2O_3-Cr_2O_3$ использовали три схемы химического превращения: 1 — горение с неполным восстановлением CrO_3 — при этом конечные продукты получают в виде оксидных твердых растворов; 2 — горение с полным восстановлением CrO_3 до металла — при этом конечные продукты состоят из металлической и оксидной фаз.



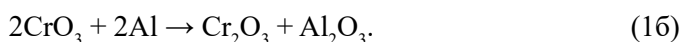
В исходные смеси для подавления разброса при горении вводили также разбавители, Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Содержание разбавителей в смеси, а также расчетный состав конечных продуктов представлены в табл. 21. Эксперименты проводили в замкнутом реакционном сосуде (БПД, реактор СВС-20) при начальном давлении инертного газа (азота или аргона) = 4,0 МПа.

Таблица 21. Состав конечных продуктов в исследуемых смесях с различными разбавителями

№ смеси	Разбавитель, %	Конечные продукты	Состав оксидных продуктов горения
1	Al_2O_3 , 25,0	$Al_2O_3 + Cr_xAl \downarrow$	100 % Al_2O_3
2	Al_2O_3 , 41,5	$Al_2O_3:Cr_2O_3$	65 % Al_2O_3 /35 % Cr_2O_3
3	Cr_2O_3 , 16,6	$Al_2O_3:Cr_2O_3$	50 % Al_2O_3 :50
4	Cr_2O_3 , 12,0	$Al_2O_3:Cr_2O_3$	35 % Al_2O_3 :65
5	Cr_2O_3 , 10,0	Cr_2O_3	100 % Cr_2O_3

6.6.2. Закономерности одностадийного синтеза литых $Al_2O_3-Cr_2O_3$ (горение с неполным восстановлением CrO_3)

В данном разделе представлены результаты экспериментальных исследований одностадийного синтеза литых $Al_2O_3-Cr_2O_3$ в режиме фронтального горения. Восстановление высшего оксида в этом случае проходит до стабильного низшего, при этом конденсированным продуктом синтеза является только оксидная фаза, а металлическая отсутствует, смеси 2–5 (табл. 21).



Известно, что Al_2O_3 и Cr_2O_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов с эксплуатационными свойствами, превышающими свойства индивидуальных оксидов. Поэтому большой интерес представляет синтез твердых растворов во всем концентрационном интервале изменения соотношений между Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Экспериментальное исследование процесса горения показало, что смеси (1а) и (1б) способны гореть со скоростями от 0,88 до 3,80 см/с. Продукты их горения, Cr_2O_3 и $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, имеют литой вид. Горение сопровождается значительным газообразованием за счет испарения, диссоциации реагентов и образования субоксидов побочных продуктов, что приводило к увеличению давления в реакционном сосуде и разбросу продуктов горения (диспергированию). Глубину диспергирования рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{д}} = \frac{M_{\text{н}} - M_{\text{пр}}}{M_{\text{н}}} \times 100 \%,$$

где $M_{\text{н}}$ — начальная масса смеси; $M_{\text{пр}}$ — масса продуктов синтеза.

Полнота выхода оксидного слитка рассчитывается из закона сохранения масс. При отсутствии взаимодействия атмосферы газовой среды с реакционной массой: $\eta_{\text{в}} = 100\% - \eta_{\text{д}}$, где $\eta_{\text{д}}$ — глубина диспергирования. Значения скорости горения, глубины диспергирования и полноты выхода оксидной фазы для различных составов смеси представлены в табл. 22. Масса смеси в экспериментах = 100 г, начальное давление азота = 4 МПа, объем реакционного сосуда = 3 л.

Таблица 22. Влияние составов смесей на параметры синтеза

№ смеси	U, см/с.	Δp , МПа	$\eta_{\text{в}}$, %	$\eta_{\text{д}}$, %
1	3,00	1,0	69,0	6,2
2	0,88	0,8	95,1	4,9
3	3,80	3,7	88,1	11,9
4	3,25	2,5	89,5	10,5
5	1,5	0,8	98,4	1,6

После завершения горения тепловыделение в системе за счет реакции неполного восстановления высшего оксида прекращается, и протекает процесс охлаждения и кристаллизации расплава. Изучение состава оксидной фазы проводилось методами локального рентгеноспектрального, рентгеновского и химического анализов. По данным рентгенофазового анализа, оксидные продукты состоят из твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$. По данным химического анализа оксидных продуктов синтеза, состав оксидных фаз хорошо совпадает с расчетными данными (рис. 47). В проведенных исследованиях осуществлен синтез литых оксидных растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ во всем диапазоне от Al_2O_3 до Cr_2O_3 . При увеличении содержания оксида хрома в целевом продукте происходит смещение интенсивности пиков в сторону табличного значения для Cr_2O_3 (JCPDS 34-198). По данным локального рентгеноспектрального анализа, основной фазой в литых продуктах синтеза является твердый оксидный раствор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$.

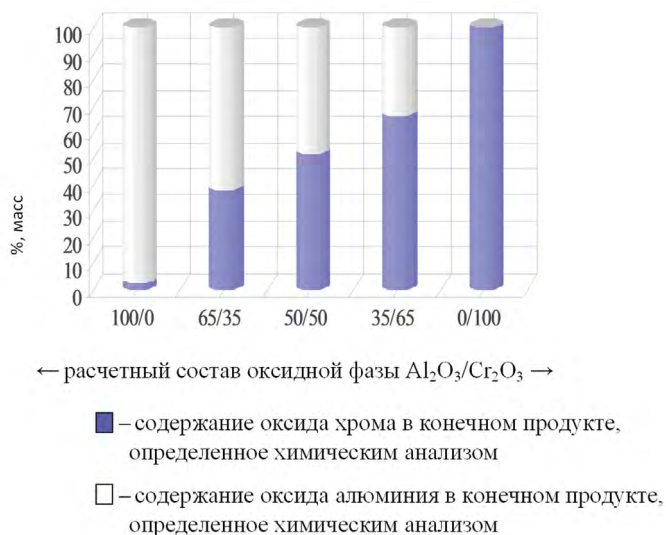
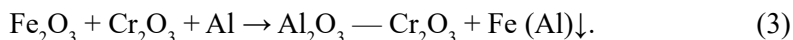


Рис. 47. Зависимость расчетного химического состава конечного продукта от состава смеси

Для синтеза литых Al₂O₃–Cr₂O₃ по двухстадийной схеме в качестве исходной смеси используют смеси оксидов хрома с алюминием (см. химическую схему 2), а также более сложные смеси оксидов хрома и никеля с алюминием и углеродом. Температура горения таких смесей составляет 2500–3500 К, поэтому после горения конечные продукты находятся в жидкофазном состоянии. Для наиболее простого случая двухкомпонентной смеси вначале происходит восстановление хрома во фронте горения ($2Al \rightarrow Cr + Al_2O_3$), а на второй стадии происходит гравитационная сепарация Cr и Al₂O₃. В процессе охлаждения происходит кристаллизация расплавов, в результате конечные продукты состоят из двух слитков: сверху твердый оксидный раствор Al₂O₃–Cr₂O₃, снизу Cr.

Для получения Al₂O₃–Cr₂O₃ использовали также оксид железа (3). Соотношение исходных реагентов рассчитывали по следующей схеме химического превращения:



В проведенном исследовании изучали закономерности синтеза при различном содержании оксида хрома (3) в исходной смеси. Для синтеза выбрана смесь порошков Fe₂O₃/Cr₂O₃/Al, конечными продуктами синтеза которых является оксидный раствор, содержащий Al₂O₃×Cr₂O₃, и металлическая фаза FeAl (схема № 3). Горение составов термитного типа при атмосферном давлении, как правило, сопровождается интенсивным разбросом реакционной массы, поэтому эксперименты проводились при начальном давлении азота 4,0 МПа в «бомбе» постоянного давления по стандартной методике. В системе (Fe₂O₃ + 2Al) + αCr₂O₃, где $\alpha = \frac{M_{Cr_2O_3}}{M_{\text{шхты}}} \times 100\%$, исследовали влияние (α) на процесс горения, фазоразделения, диспергирования,

формирование микроструктуры, химического и фазового составов оксидных продуктов. Данные термодинамического анализа о температуре горения смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ приведены в главе 4. Из них следует, что при $\alpha < 20,0\%$ обеспечиваются условия для получения в литом виде как металлического, так и оксидного продуктов реакции, при этом отсутствует значительное газообразование. Визуальные наблюдения процесса горения смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al} + \alpha \text{Cr}_2\text{O}_3$ показали, что при малом содержании оксида хрома в исходной смеси горение происходит с плоским фронтом в стационарном режиме. С увеличением α режим горения становится нестационарным, фронт искривляется, а при достаточно большом содержании Cr_2O_3 в исходной смеси ($\alpha = 43,0\%$) достигается предел горения. С ростом содержания «холодной» (Cr_2O_3) добавки температура и скорость горения, а также прирост давления в «бомбе» уменьшаются (рис. 48).

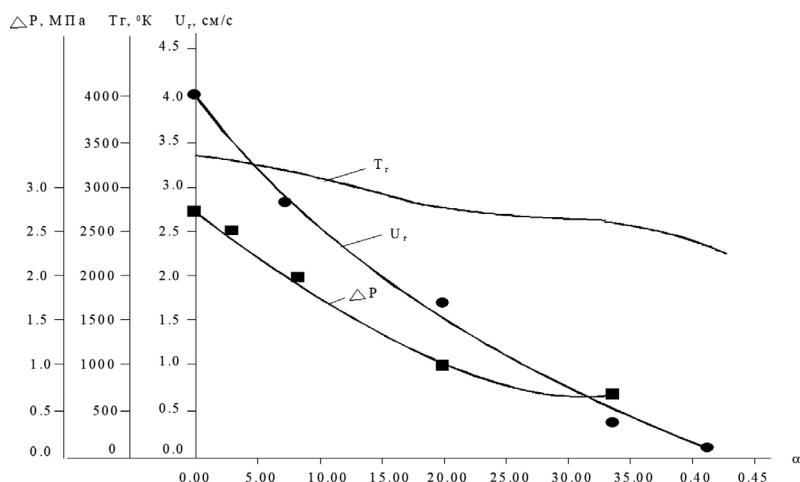


Рис. 48. Зависимость температуры горения (T_r), изменения давления в БПД и скорости горения (U_r) от содержания Cr_2O_3 в смеси (α). Исходная смесь $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al} + \alpha \text{Cr}_2\text{O}_3$

После прохождения фронта горения продукты синтеза некоторое время представляют собой гетерогенный расплав, в котором оксидная и металлическая фазы взаимно не растворяются. В таком расплаве под действием силы тяжести происходит разделение фаз — тяжелая (металлическая) оседает, легкая (оксидная) всплывает. С ростом α весовая доля металлического слитка в продуктах горения уменьшается до 0, а доля оксидного слоя ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) возрастает — см. рис. 49, где η_ϕ — полнота фазоразделения, η_d — глубина диспергирования. $\eta_\phi = \frac{M_{\text{см}} - M_{\text{окс}}}{M_{\text{см}}} \times 100\%$, $\eta_{\phi, \text{окс}} = 100\% - (\eta_\phi + \eta_d)$, $M_{\text{см}}$ — масса смеси, $M_{\text{окс}}$ — масса оксидного слитка. В случае полного фазоразделения (отсутствие металлической фазы в оксидном слитке) вычисляется произведением массового содержания элемента в металлическом слитке (данные хим. анализа) на массу металлического слитка.

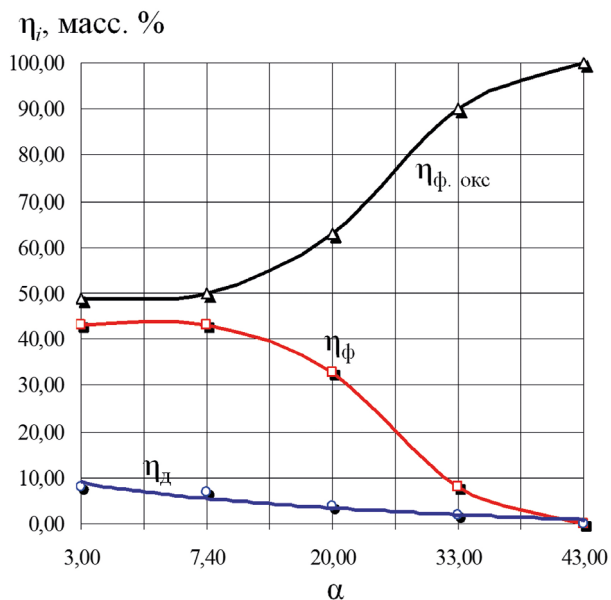


Рис. 49. Зависимость величины диспергирования ($\eta_{\text{д}}$), полноты фазоразделения ($\eta_{\text{ф}}$) и выхода оксидной ($\eta_{\text{ф.окс}}$) фазы от содержания Cr_2O_3 в смеси (α). $\text{CrO}_3/\text{Al} + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$

Полнота восстановления элементов из оксидов Fe_2O_3 и Cr_2O_3 в ходе реакции представлена на рис. 50. При горении многокомпонентных смесей во фронте одновременно протекают несколько окислительно-восстановительных реакций. Взаимодействие восстановленных металлов с неметаллами и полнота протекания этих процессов в значительной степени определяют химический состав конечных продуктов синтеза. При отсутствии участия атмосферы реакционного сосуда в ходе процессов, протекающих в смеси, конечные продукты состоят только из того количества элементов, которые входили в состав шихты. В этом случае распределение элементов происходит между оксидной, металлической и газовой фазой. Для количественной оценки распределения элементов целесообразно использовать величину полноты восстановления элементов, отнесенную к общей массе элементов в исходной смеси:

$$a_i = \frac{m_i}{\sum_1^n m_i} \times \eta_i,$$

где i — индекс рассматриваемого элемента в смеси, n — количество элементов в смеси, m_i — масса i -го элемента в исходной смеси, η_i — полнота восстановления i -го элемента.

Данные расчетов, согласно предыдущей формуле и данным химического анализа продуктов синтеза, приведены на рис. 51. Из рисунка следует, что массовое содержание восстановленного железа уменьшается, в то время как содержание хрома, напротив, увеличивается из-за возрастания доли оксида хрома в исходной смеси.

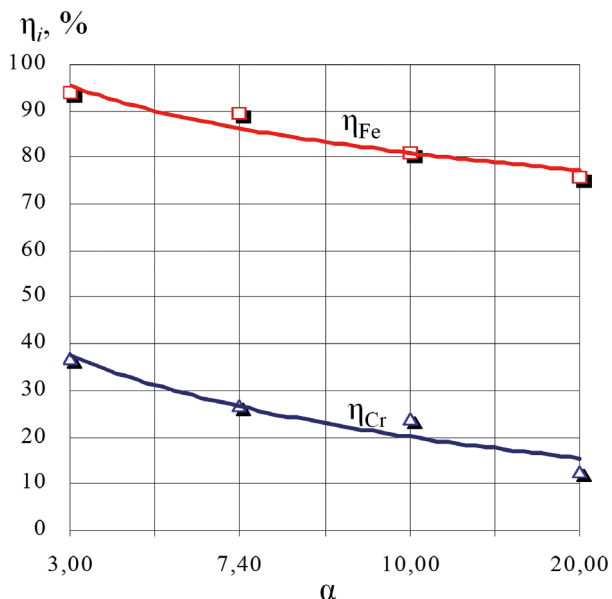


Рис. 50. Зависимость относительной полноты восстановления Fe и Cr из оксидов от состава исходной смеси. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al} + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$

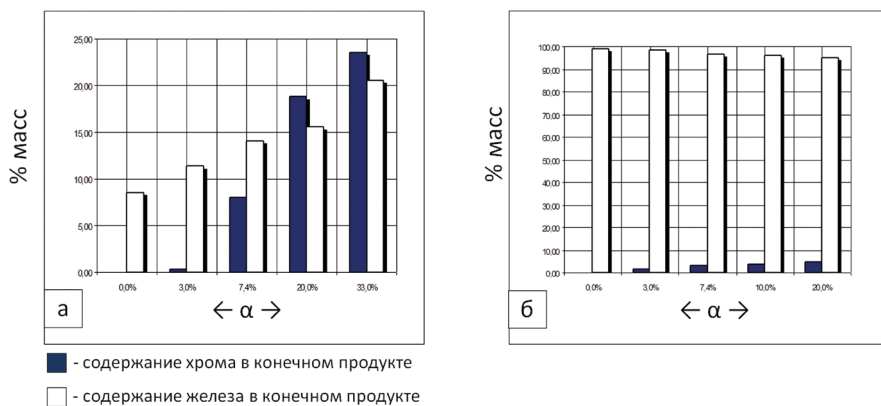


Рис. 51. (а) — влияние содержания оксида хрома в исходной смеси на химический состав оксидного и (б) — металлического продукта реакции

Наиболее значимыми факторами, определяющими фазовый состав литого материала, являются полнота восстановления элементов и сепарация продуктов реакции. Как показали эксперименты, 100 %-ной полноты протекания химических реакций способом СВС-металлургии достичь не удастся. В зависимости от глубины фазоразделения конечные продукты могут быть керметным материалом, в котором металлическая составляющая распределена в виде частиц в оксидной матрице, либо градиентным (разделенным), в котором часть металлической фазы выделилась в слой, а часть распределена в оксидной матрице. Для α , при которой конечные продукты состоят

из металлического и многофазного оксидного слитка, степень разделения зависит от условий протекания процесса. Для этой области содержание оксида хрома в исходной смеси соответствует α меньше 33 масс. %. По данным металлографического анализа, оксидный продукт синтеза состоит из двух зон — темной и светлой фазы, значительно отличающихся между собой по значению микротвердости, кроме них отмечается наличие металлических включений, обусловленное неполным фазоразделением продуктов реакции. Типичный вид оксидного продукта реакции представлен на рис. 52. На шлифах черные образования представляют собой поры, серые — оксидные фазы, а светлые — металлические включения.

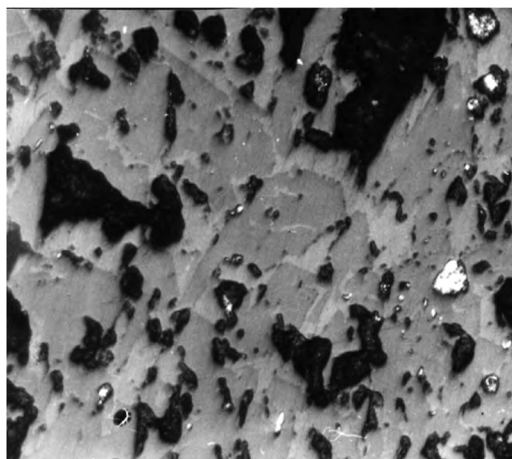


Рис. 52. Фотография шлифа оксидного продукта реакции при увеличении $\times 100$, $\alpha = 7,4$ масс. %

По данным рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, оксидные продукты состоят главным образом из твердого оксидного раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ и фазы шпинельного типа $\text{FeO}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3)$. С увеличением содержания оксида хрома в исходной смеси в оксидном продукте увеличивается содержание металлических включений и фазы шпинельного типа, при этом содержание фазы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ уменьшается. Характерный вид микроструктуры и оценка массовой доли фаз в составе оксидного материала приведены на рис. 53 и в табл. 23.

Таблица 23. Состав фаз в оксидном продукте

№	Состав	Содержание фазы, масс. %			
		$\alpha = 0$ %	$\alpha = 7,4$ %	$\alpha = 20$ %	$\alpha = 33$ %
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_2\text{O}_3$	~ 77	~ 75	~ 65	~ 45
2	$\text{FeO}(\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_2\text{O}_3)$	~ 23	~ 20	~ 25	~ 25
3	$\text{Fe} \times \text{Cr}$	-	~ 5	~ 10	~ 30

Влияние содержания Cr_2O_3 в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$ на состав структурных составляющих представлено на рис. 54–56.

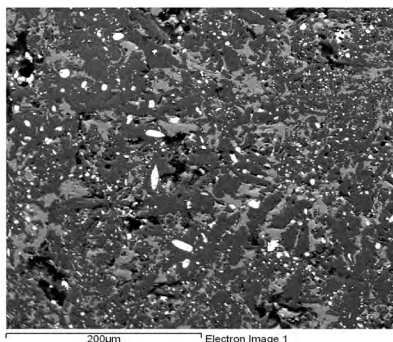
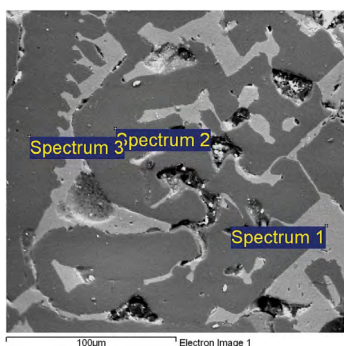


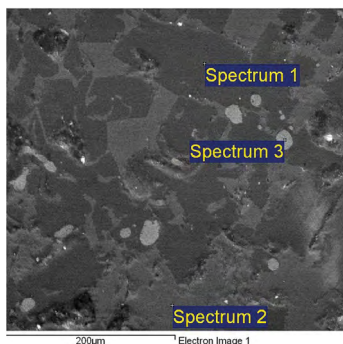
Рис. 53. Микроструктура оксидного продукта реакции, $\alpha = 20$ масс. %

При изменении массы реакционной смеси количество металлических включений в оксидный продукт реакции снижается, при этом химический состав фаз оксидного слитка практически не изменяется (рис. 57). Для смеси CrO_3/Al при горении в атмосфере аргона конечный продукт состоит из двух слитков: верхний — оксид алюминия, а нижний — металлический, Cr-Al . При горении смеси в атмосфере азота впервые было отмечено формирование литого оксинитрида алюминия. Это свидетельствует о том, что при синтезе часть избыточного алюминия реагирует с азотом, образуя $\text{Al}_{11}\text{O}_{15}\text{N}$.



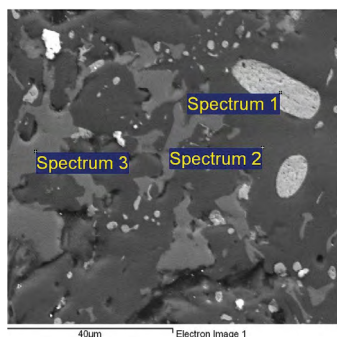
№	O	Al	Fe
1	53,9	31,1	15,0
2	57,6	42,4	-
3	55,6	44,4	-

Рис. 54. Состав структурных составляющих продуктов синтеза: $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\alpha = 0$



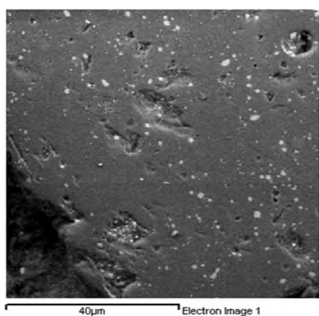
№	O	Al	Cr	Fe
1	69,1	30,9	-	-
2	72,3	27,7	-	-
3	53,1	34,1	2,4	10,4

Рис. 55. Состав структурных составляющих продуктов синтеза: $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\alpha = 7,4$ %

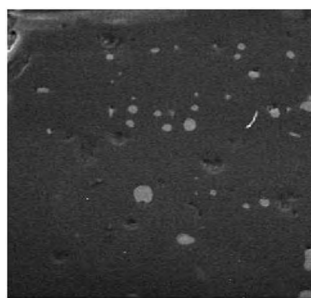


№	O	Al	Cr	Fe
1	-	-	4,4	95,6
2	24,0	1,3	53,4	21,2
3	-	-	4,2	95,8

Рис. 56. Состав структурных составляющих продуктов синтеза $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\alpha = 20\%$



а



б

Рис. 57. Макроструктура литых $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\alpha = 7,4\%$. а — $m_{\text{см}} = 30$ г, б — $m_{\text{см}} = 4000$ г

6.6.3. Исследование возможности использования полученных оксидных твердых растворов для изготовления литейных форм

Практические испытания оксидных растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ («Рубин СВСЛ») и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ («Рубин СВСЛ-Ж») проводили в совместных исследованиях в ФГУП ММП «Салют». Исследования отливок, полученных в формах с применением литого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, показали, что этот материал является перспективным для изготовления литейных форм и позволяет значительно повысить качество поверхности лопаток ГТД, уменьшить размер зерен в них и тем самым повысить их прочность (табл. 24 и 25). Использование литого твердого раствора «Рубин СВСЛ» в качестве материала для изготовления литейных форм имеет ряд значительных преимуществ по сравнению с применяемым на производстве электрокорундом:

1. Изготовление керамических форм из плавленного материала «Рубин СВСЛ» и «Рубин СВСЛ-Ж» не вносит практических изменений в серийный процесс изготовления керамических форм.

2. Керамическая форма, содержащая эти материалы, обладает эффектом объемного модифицирования (модифицирование по всему сечению пера замка) по всем сечениям лопатки (рис. 58). Этот эффект приводит к улучшению физико-механических характеристик жаропрочного сплава, повышению предела прочности и пластичности.

3. Физико-механические характеристики керамических форм, содержащих «Рубин СВСЛ-Ж», находятся на уровне серийных форм или несколько выше: $\sigma_{\text{изг}} 20^\circ\text{C}$, сырые = 60–70 кг/см² $\sigma_{\text{изг}} 20^\circ\text{C}$, прокал. = 80–100 кг/см².

4. Отсутствие взаимодействия расплавленного жаропрочного никелевого сплава (ЖС-6У) с керамической формой в течение всего времени кристаллизации (1500 °С в течение 1 ч.).

Таблица 24. Свойства образцов из сплава ЖС-6У

Параметры	Серийные формы	Модифицированная форма
Чистота поверхности	5–6 класс	6–7 класс
Величина макрозерна	Уменьшается в 2–3 раза	
Величина микрозерна	Уменьшается в 4–6 раз	

Таблица 25. Свойства образцов из сплава ЖС-6У

Параметры	ТУ	Модифицированная форма
Кратковременная прочность при 20 °С, кг/мм ²	Не менее 85	113
Относительное удлинение при 20 °С, %	Не менее 4	9
Прочность при T = 975 °С и $\sigma = 23$ кг/мм ² , ч.	Не менее 40	120

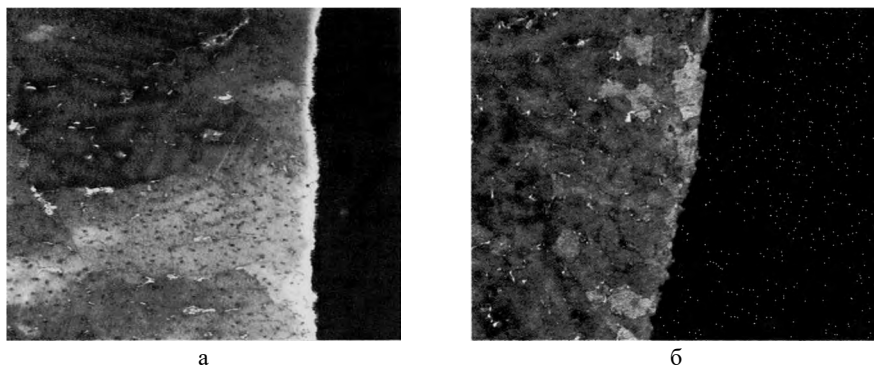
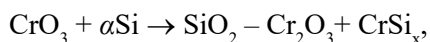


Рис. 58. Микроструктура лопатки в верхней части пера лопатки ГТД: а — заливка в форму с применением Al_2O_3 ; б — заливка в форму с применением «Рубина»

6.6.4. Исследование закономерностей синтеза литых твердых оксидных растворов в системе $\text{SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ и их использование для изготовления формообразующих стержней

Для синтеза в качестве исходного сырья использовали смеси оксида хрома с кремнием, алюминием и оксидами циркония и лантана. Температура горения таких смесей составляет 2700–3300 К, поэтому конечные продукты после горения получают в жидкофазном состоянии. Расчет исходных реагентов производили исходя из следующей схемы химического превращения:



где $\alpha = M_{\text{Si}}/M_{\text{см}}$.

После горения жидкофазные продукты, $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и CrSi_x , под действием гравитации разделяются на 2 слоя. Целевым продуктом в данном случае является твердый раствор $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$. В экспериментах было изучено влияние состава исходной смеси на процессы горения, фазоразделения и диспергирования, а также на формирование химического, фазового состава и микроструктуры «Пламякаста». Эксперименты проводили в БПД объемом 3,5 л при начальном давлении 4 МПа в графитовых стаканчиках диаметром 40 мм и высотой 100 мм; масса шихты = 150 г. Из рис. 59 видно, что увеличение содержания кремния в исходной смеси приводит к монотонному уменьшению диспергирования, а кривые зависимостей температуры горения и полноты фазоразделения проходят через максимум и минимум. Такое поведение указанных кривых связано с увеличением времени жизни расплава при увеличении T_r , следствием чего является увеличение полноты выхода металлической фазы в слиток, а полнота выхода оксидной фазы в слиток при этом уменьшается, т. к. $\eta_{\text{ф.ок}} = 1 - \eta_{\text{ф.ме}}$. При уменьшении T_r наблюдаются обратные тенденции. Постоянное снижение кривой (η_p) связано с тем, что с увеличением содержания кремния в исходной смеси увеличивается полнота химического реагирования, что приводит к уменьшению количества летучих легкоплавких субоксидов (SiO , Si_2O).

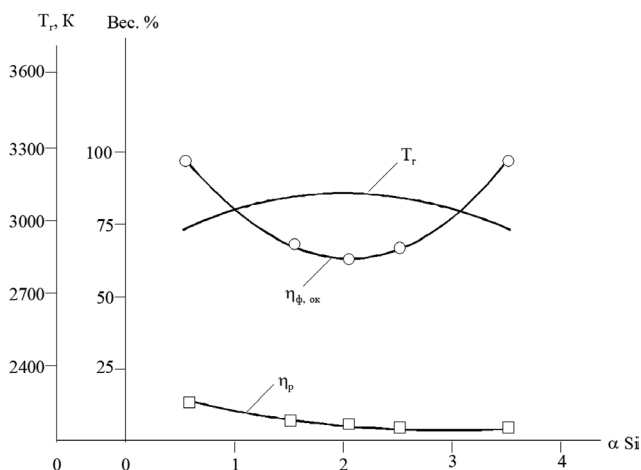


Рис. 59. Влияние состава смеси на температуру горения (T_r), полноту выхода оксидной фазы в слиток ($\eta_{\text{ф.ок}}$) и глубину разброса (η_p). Исходная смесь $\text{CrO}_3 + \alpha \text{ Si}$

В пользу того, что в интервале изменения α от 1,5 до 2,5 достигается максимальная температура горения и полнота химического реагирования, свидетельствует наименьшее содержание хрома в целевом продукте (рис. 60). По данным рентгенофазового анализа, оксидный слиток при этом представляет собой твердый раствор оксида хрома (3) в аморфном плавленом кварце. Эксперименты по исследованию влияния размера частиц кремния на химический состав показали слабую зависимость содержания элементов в продукте от дисперсности кремния до 300 мкм (рис. 61). При изменении размера частиц кремния от 10 до 300 мкм отношение $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ меняется от

90/10 до 85/15. При этом во всех случаях формируется раствор с рентгено-аморфной структурой. При увеличениях $\times 3000$ и $\times 15000$ на шлифах видны зерна сферической формы с размером 0,1–0,5 мкм, что позволяет говорить о формировании наноразмерных оксидных растворов (рис. 62).

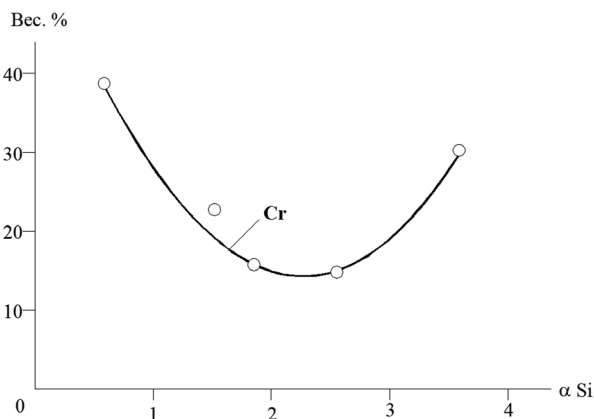


Рис. 60. Влияние состава смеси на содержание хрома в оксидном слитке

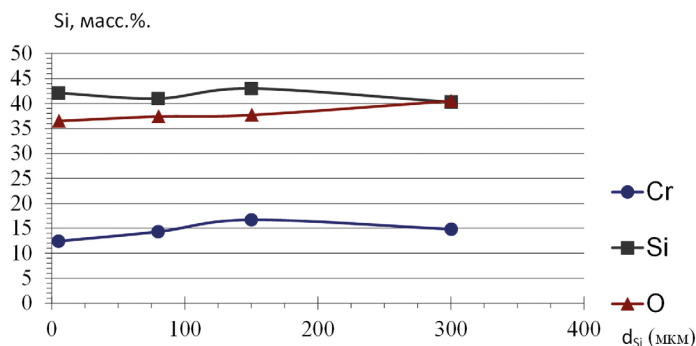


Рис. 61. Влияние размера частиц Si на химический состав целевого продукта

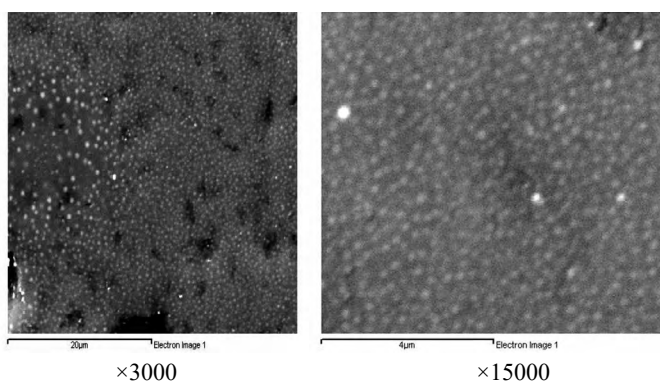


Рис. 62. Микроструктура литого $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с аморфной структурой, «Пламтикаст»

В исследованиях, проведенных ниже, изучено влияние добавок ZrO_2 и La_2O_3 на свойства и структуру твердого раствора $SiO_2-Cr_2O_3$ с целью использования его для литья лопаток ГТД методом направленной кристаллизации. В качестве базовых систем для расчетов и последующих экспериментов были выбраны следующие составы:



Высший оксид хрома (CrO_3) и кремний в исходной шихте являются источниками SiO_2 и металлической фазы (соединения Cr и Si), образующихся в результате химического взаимодействия CrO_3 и Si в волне горения. Это химическое взаимодействие обеспечивает энергетику и высокую температуру горения. Высокая температура горения должна обеспечить получение плавленного ПЛАМ-1, ПЛАМ-2, ПЛАМ-3 и полное гравитационное разделение металлической и оксидной фаз. Термодинамический расчет равновесного состава продуктов и температуры горения (T_r) смеси оксидов хрома и Si проводили на персональном компьютере по программе «Термо». В расчетах варьировали содержание (α) добавок ZrO_2 и La_2O_3 в исходной смеси. Результаты расчета представлены в табл. 26 и 27 (α — содержание вводимой добавки в массовых процентах, x — содержание вводимой добавки в молях).

Таблица 26. Расчетный состав оксидной фазы и температуры горения смеси 1

α , масс. %	0	1	3	5	10
x , моль	0	0,02791	0,0854	0,1454	0,3070
SiO_2 , масс. %	100	98,4	94,5	91,0	82,7
ZrO_2 , масс. %	0	1,6	5,5	9,0	17,3
T_r , К	4300	4298	4281	4220	4059

Таблица 27. Расчетный состав оксидной фазы и температуры горения смеси 2

α , масс. %	0	1	3	5	10
x , моль	0	0,01840	0,0563	0,0958	0,2024
SiO_2 , масс. %	100	0,53	0,54	0,55	0,56
La_2O_3 , масс. %	0	3,2	9,2	14,5	28,6
T_r , К	4300	4300	4327	4326	4326

Из расчетов следует, что высокая экзотермика смесей позволяет получать литые оксидные материалы с различным соотношением SiO_2 и добавок ZrO_2 и La_2O_3 в нем.

Синтезы проводили в лабораторном реакторе (БПД) под давлением азота $P = 4$ МПа по стандартной методике. Соотношение CrO и Si во всех экспериментах составляло 59 на 41 масс. %. В экспериментах варьировали содержание добавок ZrO_2 и La_2O_3 и массу исходной смеси. Исходным сырьем

для получения «Пламтикаста» являлись: хром (VI) оксид (ГОСТ 2548-77), кремний кристаллический КР-1, цирконий (IV) оксид, лантан (III) оксид, ОСТ 48-194-81. В экспериментах определяли скорость горения (U), весовые доли оксидной и металлической фаз в двухслойном слитке ($\eta_{ок}$ и $\eta_{ме}$), потерю массы при горении (η_p). Визуальные наблюдения и видеосъемка показали, что горение протекает в стационарном режиме и сопровождается повышением давления. В момент завершения горения достигается максимальное давление. Визуально продукты синтеза имеют вид двухслойного слитка с четким разделением оксидной и металлической фаз. Слои механически легко разделяются. Оксидный слой имеет цвет от темно-фиолетового до темно-зеленого, а металлический слой имеет серый цвет. Состав продуктов синтеза определяли методами рентгенофазового, локального рентгеноспектрального и химического анализов. Из результатов проведенных анализов следует, что в случаях добавки ZrO_2 формируется аморфная структура. По данным локального рентгеноспектрального анализа, в матрице аморфного вида формируются зоны, обогащенные оксидом циркония. В случае добавки La_2O_3 целевой продукт представляет собой композицию из твердых оксидных растворов $SiO_2-Cr_2O_3$, в которой распределены зерна твердого оксидного раствора $SiO_2-Cr_2O_3-La_2O_3$. При этом аморфной структуры обнаружено не было. С ростом α доля второй фазы во всех случаях возрастает от 5 до 15 %.

Влияние содержания добавок и массы СВС-шихты на характеристики процесса и продуктов синтеза представлено в табл. 28 и 29. Из таблиц следует, что с ростом содержания ZrO_2 и La_2O_3 в шихте скорость горения, разброс массы при горении и доля металлической фазы в продуктах горения уменьшаются, а выход оксидной фазы возрастает. При этом содержание Zr и La в оксидном слое возрастает.

Таблица 28. Влияние содержания ZrO_2 в исходной смеси на технологические параметры и химический состав оксидного слоя (ПЛАМ)

α , масс. %	Параметры горения				Химический состав ПЛАМа, масс. %			
	U , см/с.	$\eta_{ок}$, %	$\eta_{ме}$, %	η_p , %	Zr	Cr	Si	O
2	1,5	59	31	10	2,5	16,6	34,5	ост.
5	0,9	63	29	8	3,5	15,5	33,2	ост.
10	0,7	68	27	5	8,7	16,7	28,0	ост.

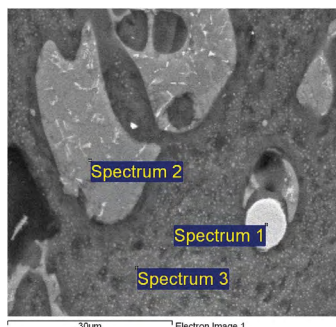
Таблица 29. Влияние содержания La_2O_3 в исходной смеси на технологические параметры и химический состав оксидного слоя (ПЛАМ). Исходная смесь: $CrO_3/Si + \alpha La_2O_3$, $P = 4$ МПа, $M_0 = 100$ г

α , масс. %	Параметры горения				Химический состав, масс. %			
	U , см/с.	$\eta_{ок}$, %	$\eta_{ме}$, %	η_p , %	La	Cr	Si	O
2	1,8	66	26	8	2,2	14,6	35,9	ост.
5	1,1	72	23	5	4,7	19,3	31,2	ост.
10	0,75	74	21	5	9,6	20,7	28,3	ост.

**Материалообразующие высокотемпературные процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

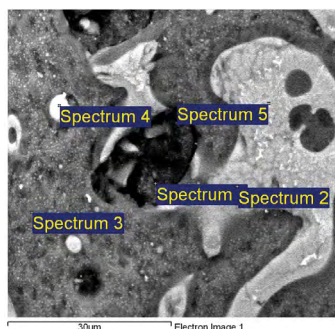
Из рисунков следует, что для системы $\text{CrO}_3/\text{Si} + \alpha \text{ZrO}_2$ основу оксидного продукта составляет аморфный $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (Спектр № 3 на рис. 63 и Спектры 3, 4 на рис. 64), в котором распределены зерна твердого оксидного раствора $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Для смеси $\text{CrO}_3/\text{Si} + \alpha \text{La}_2\text{O}_3$ оксидный продукт состоит из твердых оксидных растворов $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (Спектры 2, 3 на рис. 65 и Спектры 2, 3 и 4 на рис. 66), в котором распределены зерна твердого оксидного раствора $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Для полученных литых оксидов аморфной структуры обнаружено не было.



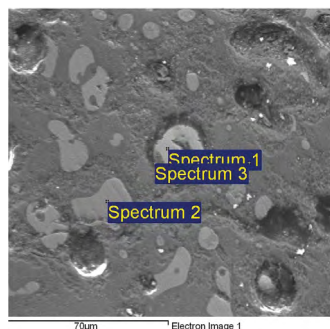
№	O	Si	Cr	Zr
1	-	7,2	92,8	-
2	44,4	19,5	30,1	6,1
3	58,8	37,1	4,1	-

Рис. 63. Микроструктура и элементный состав «Пламтикаста», $\alpha \text{ZrO}_2 = 5$ масс. %



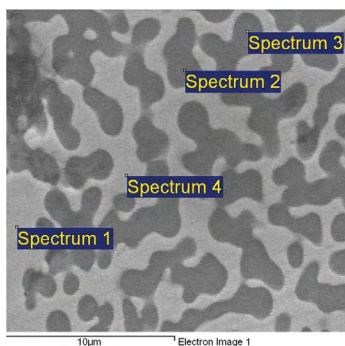
№	C	O	Si	Cr	Zr
1	39,5	37,3	15,7	7,6	-
2	-	49,1	15,7	23,7	11,5
3	-	57,4	39,3	3,3	-
4	-	7,5	12,0	80,5	-
5	-	40,6	15,4	33,9	10,1

Рис. 64. Микроструктура и элементный состав «Пламтикаста», $\alpha \text{ZrO}_2 = 10$ масс. %



№	O	Si	Cr	La
1	62,2	29,8	8,0	-
2	61,3	32,8	4,3	1,6
3	66,3	23,1	10,6	-

Рис. 65. Микроструктура и элементный состав «Пламтикаста», $\alpha \text{La}_2\text{O}_3 = 2$ масс. %



№	O	Si	Cr	La
1	58,7	21,0	12,4	7,9
2	62,5	32,9	4,6	-
3	57,7	37,0	5,4	-
4	60,4	22,1	17,5	-

Рис. 66. Микроструктура и элементный состав «Пламтикаста», α $\text{La}_2\text{O}_3 = 10$ масс. %

Практические испытания оксидных растворов $\text{SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ проводили совместно с ФГУП ММП «Салют». По методике завода «Салют» были изготовлены керамические стержни как из чистого «Пламтикаста», так и из его композиций с оксидным материалом «Силумин». Апробирование литого оксидного материала $\text{SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ «Пламтикаст СВС-Л» в качестве материала (компонента) при литье лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ) показало превосходство данного материала перед применяемым аналогом (корундом) по следующим параметрам: отсутствие взаимодействия керамического стержня с жаропрочным сплавом в течение всего времени кристаллизации ($1500^\circ\text{C} — 1$ ч.); керамические стержни обладают высокой прочностью (15,0–19,0 МПа); нет изменений геометрических размеров стержней в процессе заливки и кристаллизации жаропрочных сплавов; высокая технологичность процесса изготовления стержней, соответствующая экологическим и медицинским требованиям; керамический стержень из «Пламтикаста» удаляется из отливок раствором щелочи, а не экологически вредным бифторидом калия для серийного материала (табл. 30). Использование материала «Пламтикаст СВС-Л» не вносит изменений в серийный процесс изготовления керамических стержней для литья лопаток ГТД и ГТУ.

Таблица 30. Эксплуатационные свойства керамических стержней из серийного материала (электрокорунда) и «Пламтикаста»

Критерии керамических стержней	Серийный материал	Новый материал (Пламтикаст)
Прочность на разрыв	140–180 кг/см	150–190 кг/см
Чистота поверхности стержней	T4–T5	T5–T6
КТР	$(8\text{--}10) \times 10^{-6}$	$(0,2\text{--}0,5) \times 10^{-6}$
Усадка	0,2–0,5 %	0,2–0,5 %
Взаимодействие	0,1–0,2 мм	0,03–0,05 мм
Растворение	KF_2	щелочь

Одним из главных достоинств формообразующих стержней является то, что они практически не изменяют своих геометрических размеров при заливке высокотемпературного материала лопаток и при остывании

(кристаллизации) расплава. По-видимому, нулевой коэффициент термического расширения этой стеклокерамики обеспечивается композиционной структурой, состоящей из стеклофазы (аморфный кварц) с положительным коэффициентом термического расширения, и микрокристаллической наноразмерной фазы (оксид хрома) с отрицательным коэффициентом термического расширения.

6.7. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЛИТЫХ ОКСИНИТРИДОВ $Al_x-O_y-N_z$

В данном разделе изучены закономерности синтеза литых оксинитридов алюминия в режиме фронтального горения. Имеется информация об использовании такого материала в оборонной промышленности США. Обычно при изготовлении остекления военной техники (иллюминаторов танков, самолетов, бронемашин, кораблей и пр.) используют многослойное высокопрочное стекло. Материал ALON — оксинитрид алюминия — столь же прозрачен, однако более легок, прочен и долговечен.

Для широкого круга высокоэзотермических систем термитного типа температура горения превышает температуру плавления всех исходных компонент, промежуточных и конечных продуктов, а химическое превращение протекает в высокотемпературном расплаве. По этой причине ввести азот в реакционную зону традиционным методом (из объема реактора) и получить литые нитриды и оксинитриды в режиме горения представляет сложную задачу. Для получения оксинитридов на основе оксида алюминия методами СВС-металлургии были использованы высокоэзотермические смеси на основе CrO_3 с избытком алюминия и с комплексным восстановителем ($Al-N$) в среде газообразного азота.

Для проведения экспериментов была выбрана смесь порошков $CrO_3/Al_2O_3/AlN/Al$. Экспериментальные исследования проводились в замкнутом реакционном сосуде при начальном давлении азота по методике, описанной в работе. Расчет соотношений химических реагентов производили следующим образом: за основу брали высокоэзотермическую реакцию $CrO_3 + 3Al \rightarrow CrAl + Al_2O_3$. Так как горение ее происходит с высокой скоростью и сильным диспергированием реакционной массы, данную смесь разбавляли оксидом алюминия (25 % от массы смеси), который является одним из конечных продуктов синтеза. Для увеличения содержания азота в оксидном продукте в СВС-шихту добавляли нитрид алюминия.

Экспериментальное исследование процесса горения показало, что с увеличением массовой доли нитрида алюминия в шихте значение средней скорости горения уменьшается. При этом изменение давления от начального в процессе синтеза является величиной постоянной и составляет 1 МПа для всего изученного интервала, а потеря массы составляет величину менее 1 масс. %. После прохождения фронта горения продукты синтеза некоторое время представляют собой гетерогенный расплав. В таком расплаве под действием силы тяжести происходит разделение фаз — тяжелая (металлическая) оседает, легкая (оксинитридная) всплывает. Зависимости содержания азота в оксинитридном продукте реакции от давления азота в реакционном

сосуде и состава смеси, по данным химического анализа, представлены на рис. 67 и 68.

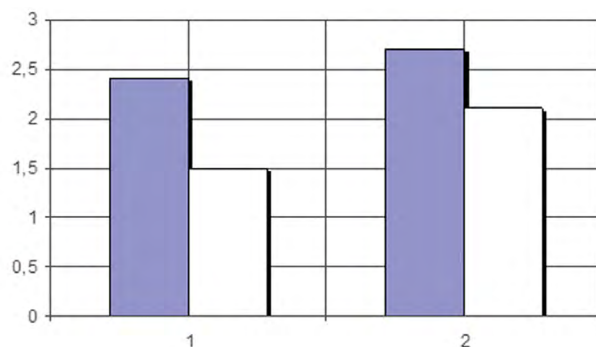


Рис. 67. Зависимость содержания азота и хрома в конечном продукте от начального давления азота в реакционном сосуде. $\alpha = 0$; 1 — начальное давление = 4,00 МПа (N_2), 2 — начальное давление = 8,00 МПа (N_2)

Исследование фазового состава продуктов синтеза проводилось методами рентгенофазового, металлографического и локального рентгеноспектрального анализов. Анализ рентгенограмм оксинитридной фазы показал, что при увеличении значения α с рентгенограмм исчезают пики, не принадлежащие данному типу оксинитрида алюминия — JCPDS 36-50, химическая формула — Al_3O_3N . Типичный вид рентгенограммы литого оксинитрида алюминия представлен на рис. 69. Исследование рентгенограмм металлического продукта реакции показало, что во всем изученном интервале α металлическая фаза состоит из $AlCr_2$ (расчетный состав $AlCr$) и соответствует табличному значению JCPDS 29-16.

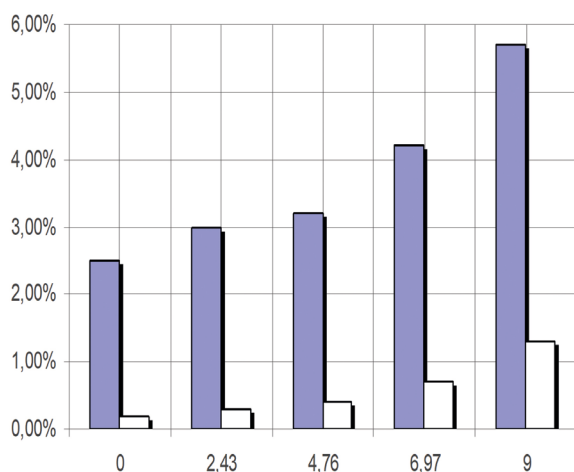


Рис. 68. Зависимость содержания азота в конечном продукте от состава смеси. ■ — содержание азота в конечном продукте, определенное методом Дюма, □ — содержание азота в конечном продукте, определенное методом Кьельдаля

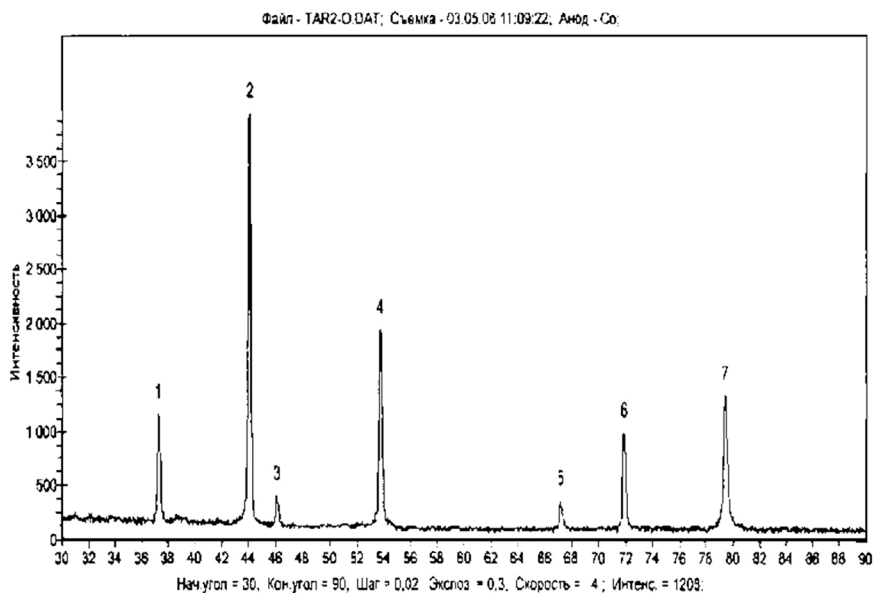


Рис. 69. Дифрактограмма литого Al–O–N. $\alpha = 4,76$, шихта: $\text{CrO}_3 + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha \text{AlN}$

По данным металлографического анализа, значения микротвердости литых оксинитридов алюминия находятся выше значений микротвердости для AlN (1220–1230 кг/мм²) и ниже, чем значения для корунда (2000 и более кг/мм²). При этом разброс относительно среднего значения уменьшается с ростом массовой доли нитрида алюминия в составе смеси. Результаты измерения микротвердости по площади образца при $\alpha = 0$ и $\alpha = 9$ масс. % представлены на рис. 70 и 71 соответственно.

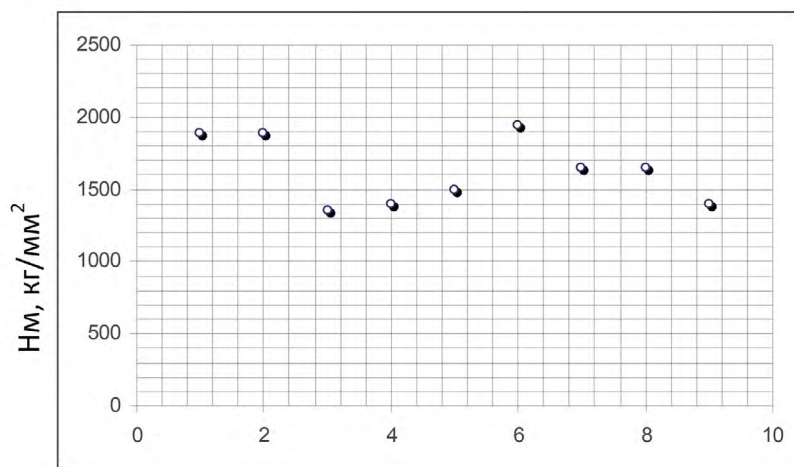


Рис. 70. Распределение значений микротвердости по площади образца литого Al–O–N; $\alpha = 0$ масс. %, $P = 1$ Н, нач. давление = 4,00 МПа (N_2)

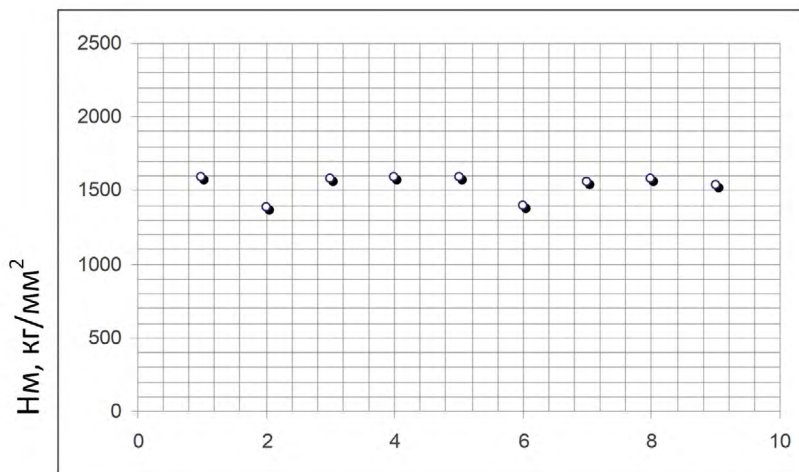
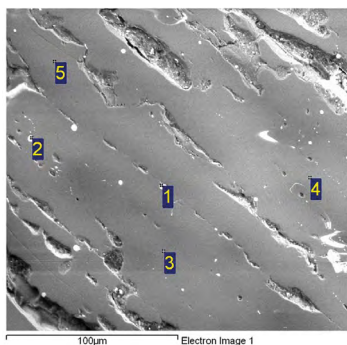


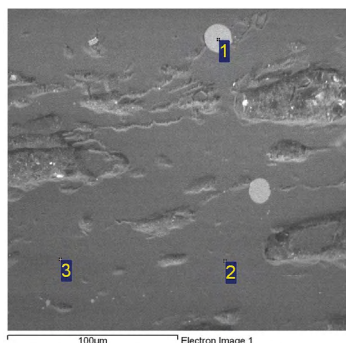
Рис. 71. Распределение значений микротвердости по площади образца литого Al-O-N; $\alpha = 9$ масс. %, $P = 1$ Н, нач. давление = 4,00 МПа (N_2)

Характерная микроструктура и состав структурных составляющих при различных значениях α приведены на рис. 72, 73 и 74.



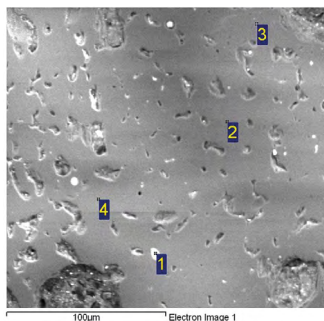
№	N	O	Al
1	4,5	62,7	32,8
2	5,1	66,9	28,1
3	5,4	62,4	32,3
4	4,5	54,0	41,5

Рис. 72. Локальный рентгеноспектральный анализ литого Al-O-N, $\alpha = 0$ масс. %



№	N	O	Al	Cr
1	2,2	-	39,2	58,6
2	5,7	50,5	43,8	-
3	6,0	51,9	42,2	-

Рис. 73. Локальный рентгеноспектральный анализ литого Al-O-N, $\alpha = 4,76$ масс. %



№	N	O	Al	Cr
1	6,4	-	61,1	32,6
2	7,4	52,8	39,8	-
3	8,4	53,0	38,6	-
4	7,4	57,3	35,2	-

Рис. 74. Локальный рентгеноспектральный анализ литого Al–O–N, $\alpha = 9,0$ масс. %

Анализ данных оксинитридных продуктов реакции показал, что основной фазой является твердый раствор Al–O–N.

6.8. РАЗРАБОТКА ТЕРМИТНОГО НАГРЕВАТЕЛЯ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ АВАРИЙНОЙ СИТУАЦИИ В РАБОЧЕЙ ЯЧЕЙКЕ АТОМНОГО РЕАКТОРА

В связи с аварией на Чернобыльской атомной станции возник вопрос о безопасности ядерных реакторов (РБМК) и целесообразности их дальнейшего использования. Аварийная ситуация в рабочих ячейках реактора возникает в случае превышения скорости выделения тепла за счет ядерной реакции над скоростью теплоотвода из них. Теплоотвод осуществляется за счет протока пароводяной смеси через рабочие ячейки (циркониевые трубы, в которых размещены таблетки ядерного топлива). В стандартном рабочем режиме температура в трубе составляет 300 °С, а давление — 8 МПа. В аварийной ситуации температура в стенке циркониевой трубы растет до 600–700 °С, в результате чего прочность ее становится ниже критического значения и происходит разрыв стенки трубы. Разрыв может сопровождаться разрушением окружающих конструкций, разлетом ядерного топлива и графитовой кладки, а также формированием ударной волны.

В данном разделе изложены некоторые результаты совместного исследования, проведенные автором с коллегами ИСМАН и сотрудниками ФГУП ЭНИЦ ВНИИАС. Исследование проводилось в 3 этапа:

1 — создание экспериментального стенда в ИСМАН, моделирующего рабочую ячейку ядерного реактора, разработка термитной шашки и проведение исследований динамики теплообмена продуктов ее горения со стенкой металлической трубы в ячейке при атмосферном давлении;

2 — увеличение размеров термитной шашки, разработка систем герметизации и воспламенения шашки, проведение исследований динамики теплообмена в ячейке на стенде ФГУП ЭНИЦ АС в условиях протока газожидкостной смеси при температуре 300 °С и давлении 8 МПа в канале, определение оптимальных режимов разогрева, приводящего к разогреву трубы до 600–700 °С и ее разрыву;

3 — проведение исследований на стенде, моделирующем реактор РБМК, определение картины разрушений при разрыве одиночной ячейки.

Термодинамический расчет был проведен в программе «ТЕРМО», из представленных графиков (рис. 75) видно, что для $\alpha = 0$ температура горения смесей на основе WO_3 и FeO достигает высокого значения — 3800 К и 3000 К соответственно, при введении избыточного Al и разбавлении смесей холодными добавками температура снижается и становится меньше температуры плавления оксида алюминия — по-видимому, эту температуру можно считать пограничной, разделяющей область «текучего» и «нетекучего» состояния продуктов горения. В дальнейших экспериментах было показано, что в области «нетекучего» состояния форма и размер исходной заготовки сохраняются.

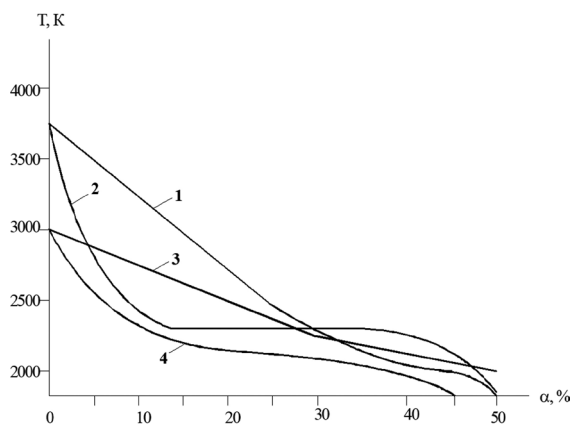


Рис. 75. Влияние состава исходной смеси на расчетную температуру горения смесей: 1 — $(WO_3 + 2Al) + \alpha Al_2O_3$, 2 — $(WO_3 + 2Al) + \alpha Al$, 3 — $(3Fe_2O_3 + 2Al) + \alpha SiO_2$, 4 — $(3Fe_2O_3 + 2Al) + \alpha C$

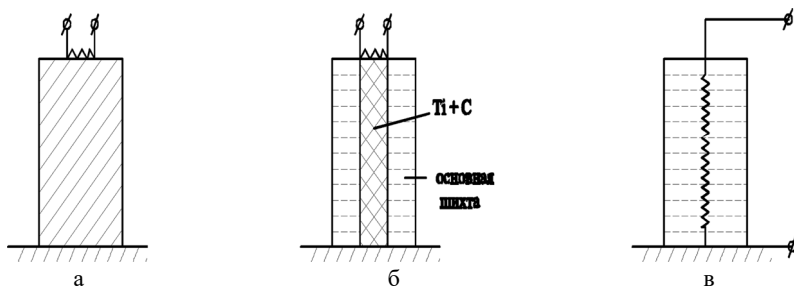


Рис. 76. Схемы экспериментов. а — сжигание однослойной смеси, б — сжигание двухслойной смеси с быстрогорящим центральным слоем, в — сжигание однослойной смеси с воспламенителем вдоль оси таблетки

Схемы проведения экспериментов представлены на рис. 76. Экспериментальные исследования, проводимые по схемам 1, 2 (рис. 76), показали, что при увеличении доли «холодных» добавок скорость горения всех изученных составов уменьшается, достигая предела горения (рис. 77). При

этом потери вещества (η_p) и линейная деформация образца при горении (ε_L) уменьшаются (рис. 78). Характеристики процесса диспергирования и деформации образцов рассчитывали по формулам:

$$\eta_p = (M_0 - M_k) / M_0 \times 100 \%, \quad \varepsilon_L = (L_k - L_0) / L_0 \times 100 \%,$$

где M_0 и M_k — начальная и конечная масса термитной шашки, L_0 и L_k — начальная и конечная высота термитной шашки. Агрегатное состояние продуктов горения также зависит от содержания холодных добавок α . При малых значениях α продукты горения плавятся и растекаются. При больших α исходная геометрия образца меняется незначительно, однако температуры горения «холодных» составов очень низкие, в результате чего невозможно разогреть стенку трубы до критической температуры. И, наконец, в области оптимальных α конечные образцы имеют те же геометрические характеристики, что и исходные термитные таблетки с высокими температурами горения. При увеличении давления от 1 до 8 МПа скорость горения термитного состава ($WO_3 + 2Al$) + 40 % Al уменьшается от 0,86 до 0,68 см/с., а яркость свечения таблетки и время яркого свечения заметно возрастают. Эксперименты, проводимые по схеме (рис. 76 б) с использованием быстрогорящего состава Ti + C в составе двухслойной смеси и воспламенением вдоль оси таблетки, позволили существенно уменьшить время сгорания таблетки и увеличить скорость горения. Оптимальные области разбавления термитных составов и их характеристики представлены на рис. 79.

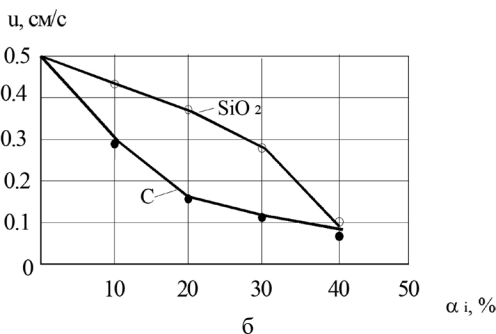
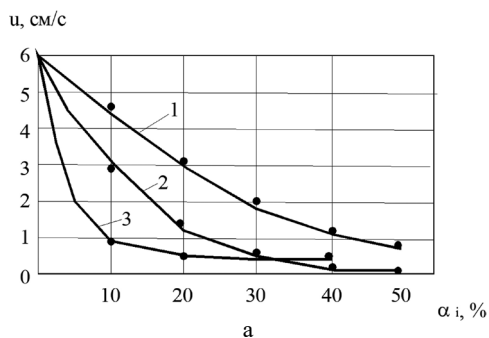


Рис. 77. Влияние «холодных» добавок на скорость горения: а — $(WO_3 + 2Al) + \alpha Al$, $i = 1$, $A_1 = Al$, $A_2 = Fe$, $A_3 = Al_2O_3$; б — $(3FeO + 2Al) + \alpha B_i$, $i = 1$, $B_1 = SiO_2$, $B_2 = C$

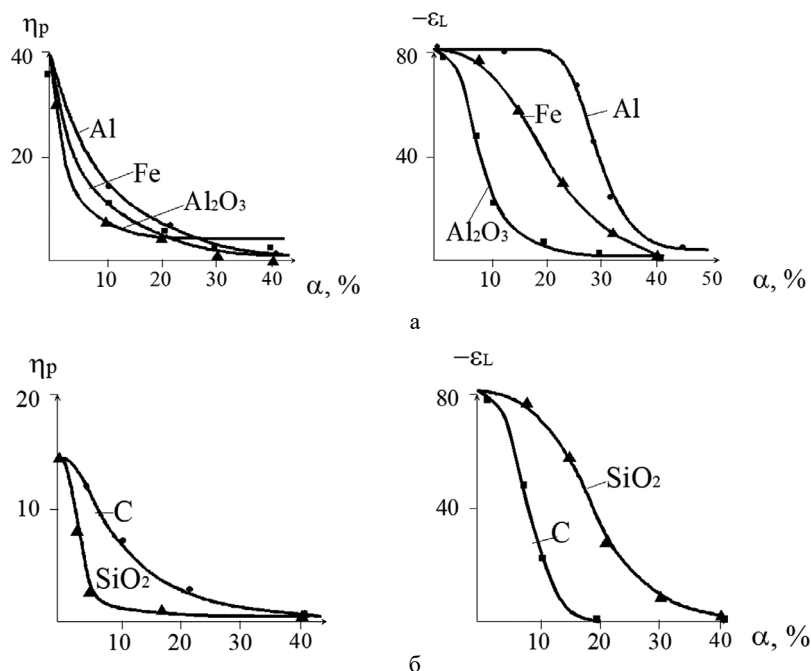


Рис. 78. Влияние состава исходной смеси на потери вещества (η_p) и линейную усадку продуктов горения (ϵ_L). а — $(\text{WO}_3 + 2\text{Al}) + \alpha\text{Al}$ (Fe, Al_2O_3), б — $(3\text{FeO} + 2\text{Al}) + \alpha\text{C}$ (SiO_2)

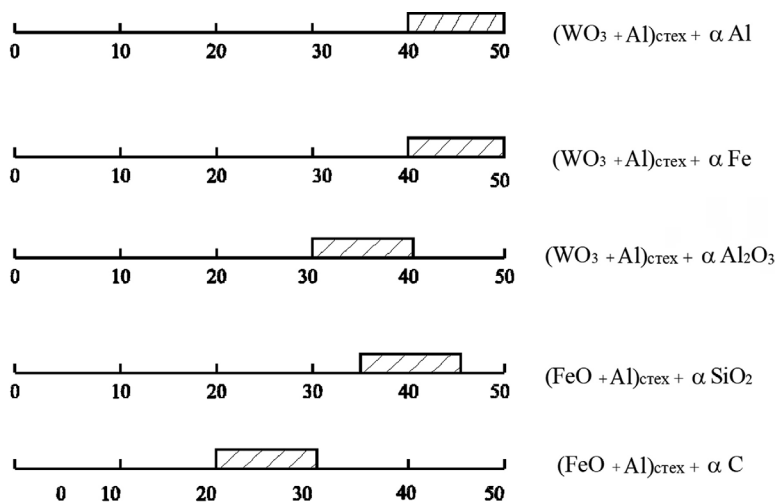


Рис. 79. Оптимальные области (заштрихованные) проведения экспериментов, в которых сохраняются форма и размеры образцов после горения

Модельная ячейка является фрагментом рабочей ячейки и представляет собой цилиндрическую оболочку (трубу из нержавеющей стали или циркония) с внутренним диаметром 80 мм, высотой 300 мм и толщиной стенки 4 мм, заполненную термитной смесью (рис. 80). Очевидно, что разогрев

стенки в условиях модельной ячейки максимально возможен при прочих равных условиях по сравнению с реальным стендом, поэтому измеренные температуры в стенке трубы являются верхней оценкой для ожидаемых температур в опытно-промышленном стенде. Измерение температуры производили двумя термопарами в центре термитной шашки и в средней части трубы. В экспериментах исследовали перераспределение тепла в системе: продукты горения — стальная труба, в процессе которого термитная шашка после сгорания остывает, а труба нагревается. Основное внимание в эксперименте уделяли влиянию состава термитной шихты и зазора между термитной шашкой и стенкой трубы на максимальную температуру разогрева стенки трубы, а также фиксировали интервал времени между началом нагрева и выходом на максимальное значение.

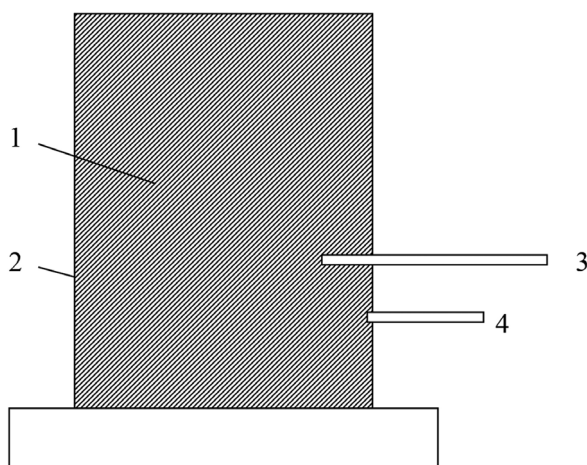
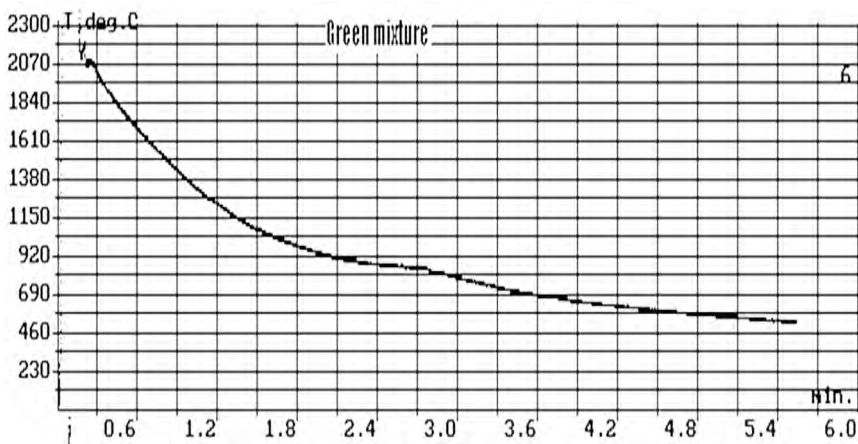


Рис. 80. Экспериментальная схема идеальной ячейки. 1 — экзотермическая смесь, 2 — труба, 3 — термопара для измерения температуры в шихте, 4 — термопара для измерения температуры в стенке трубы

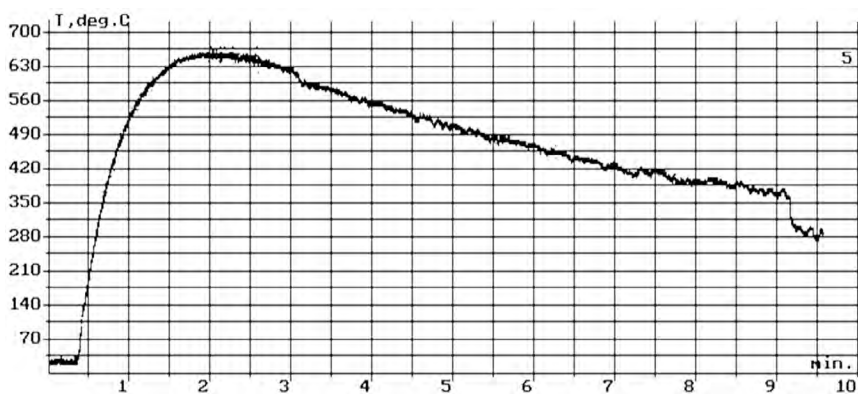
Методика проведения экспериментов в модельной ячейке была следующей: после воспламенения смеси включалась система измерения температуры согласно заданной программе; динамика изменения температуры фиксировалась на компьютере и затем с помощью специальной программы воспроизводился график в координатах температура / время, характерные записи приведены на рис. 81–83.

На рис. 81 представлена динамика изменения температуры в шихте и в трубе для состава WO_3/Al , когда зазор между шашкой и трубой составляет 10 мм. Из рисунка видно, что некоторое время обе термопары регистрируют комнатную температуру, затем при выходе фронта горения на термопару в шихте происходит быстрый рост температуры, после чего кривая проходит через максимум и уменьшается. Начало подъема температуры в стенке трубы запаздывает по отношению к началу подъема температуры в шихте вследствие тепловой инерции прогрева трубы. Максимальная тем-

температура горения шихты превышает $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, после достижения максимума температура интенсивно уменьшается до $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего темп охлаждения замедляется. Синхронно с этим процессом стальная труба разогревается от комнатной до максимальной температуры, равной $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, за 2 минуты, а затем медленно остывает. В экспериментах, в которых зазор между шашкой и трубой отсутствует, максимальная температура в стенке трубы достигает более высокой величины и составляет $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 82). Время выхода на максимальное значение практически не меняется, темп падения температуры за максимумом близок к значению, полученному при наличии зазора между шашкой и трубой. Эксперименты с шихтой $\text{FeO} + \text{Al} + \text{C}$ осуществлялись для ситуации, когда зазор между термитной шашкой и стенкой трубы составлял 10 мм. Результаты эксперимента представлены на рис. 83. Максимальная температура в шихте превышает $1840\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в стенке трубы $585\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом время выхода температуры стенки трубы на максимальное значение составляет ~ 2 мин.



а



б

Рис. 81. (а) — динамика температуры в термитной шашке и (б) — в стенке трубы в условиях идеальной ячейки. Исходная смесь $\text{WO}_3 + \text{Al}$, величина зазора 10 мм

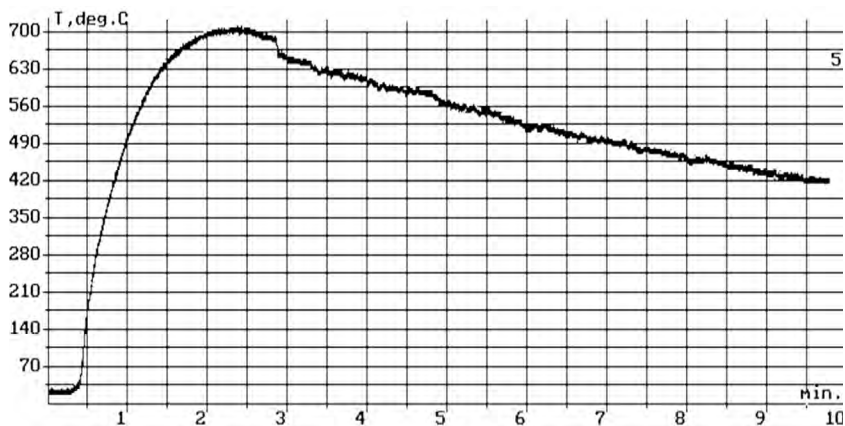
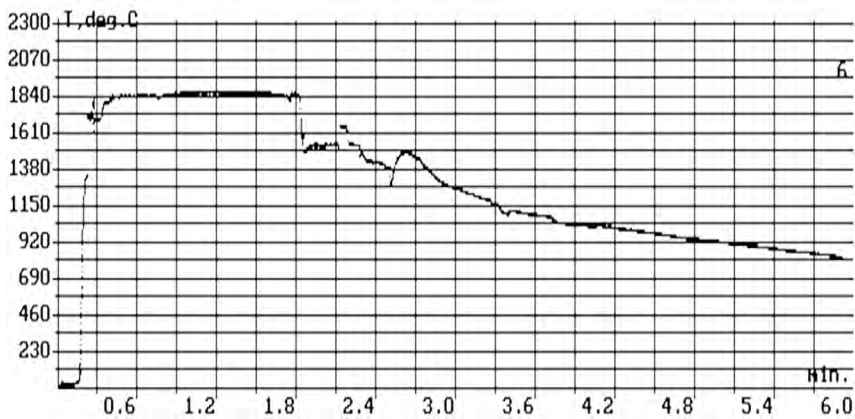
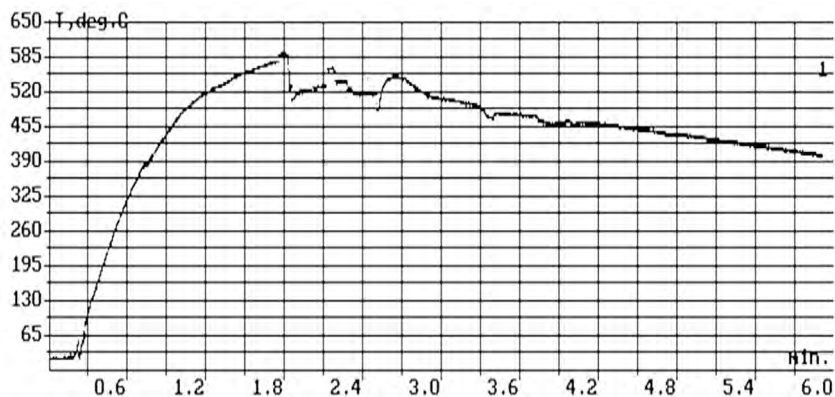


Рис. 82. Динамика температуры в стенке трубы в условиях идеальной ячейки. Исходная смесь $WO_3 + Al$, без зазора



а



б

Рис. 83. (а) — изменение температуры в термитной шашке и (б) в стенке трубы в условиях идеальной ячейки. Исходная смесь $FeO + Al + C$, величина зазора 10 мм

Для определения динамики разогрева стенок трубы термитной шашкой в условиях, близких к реальным, учета влияния холодных концов трубы и массивной графитовой футеровки на разогрев в рабочей зоне был спроектирован и изготовлен экспериментальный стенд (рис. 84) на экспериментальной базе ИСМАН. Основными элементами стенда являются: рабочая ячейка, компьютерный комплекс для измерения динамики температуры в рабочей ячейке, система инициирования процесса горения, система вытяжки отходящих газов и эстакада для загрузки термитной шашки в ячейку. Рабочая ячейка включает в себя: циркониевую трубу (или трубу из нержавеющей стали) длиной 1,5 м, внутренним диаметром 80 мм и толщиной стенки 5 мм; графитовую кладку, выполненную из блоков $250 \times 250 \times 500$ мм с внутренним диаметром 100 мм; графитовые кольца с прорезью двух размеров: 1 — с внутренним диаметром 80 мм и толщиной 5 мм; 2 — с внутренним диаметром 90 мм и толщиной 5 мм; кольца 1 и 2 чередуются; затвор, на котором крепятся экспериментальная оснастка и термитный нагреватель.

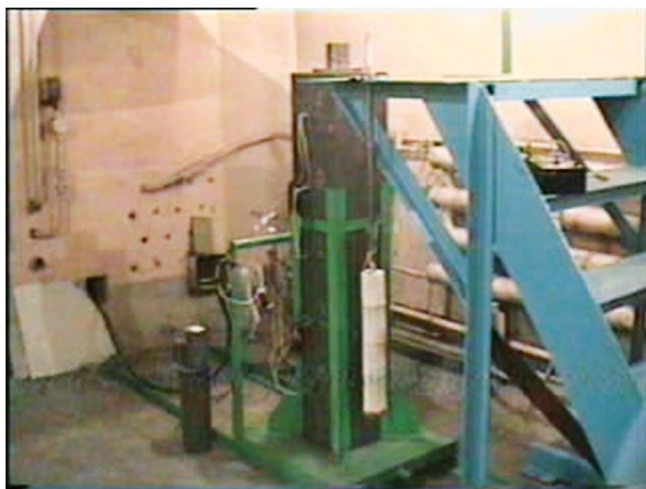


Рис. 84. Внешний вид экспериментального стенда

Экспериментальная ячейка оборудована системой воспламенения, измерения температуры и отвода небольшого количества газов, выделяющихся при горении. Воспламенение термитной шашки осуществлялось вольфрамовой спиралью (кратковременной подачей электрического импульса на спираль). Воспламенение термитной шашки фиксировалось амперметром по размыканию цепи после перегорания вольфрамовой спирали. После воспламенения формируется плоский фронт горения, который распространяется по термитной шашке с постоянной скоростью. Продукты горения имеют высокую температуру, поэтому после сгорания протекает процесс интенсивного теплообмена «горячих» продуктов горения с «холодными» частями рабочей ячейки (циркониевой трубой и графитовой футеровкой). Измерение температуры осуществляется с помощью гребенки из пяти термопар, расположенных по высоте трубы на расстоянии 250 мм (рис. 85).

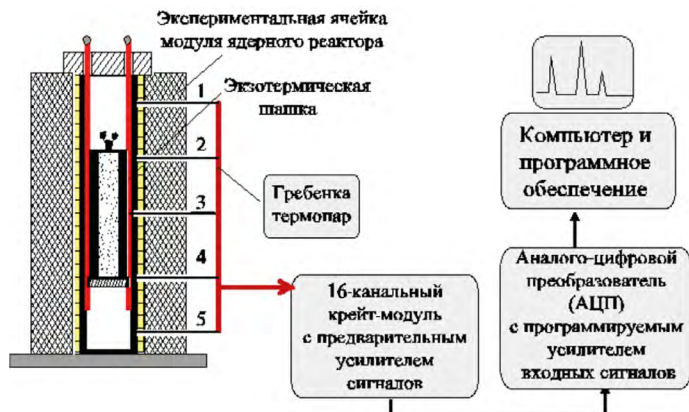


Рис. 85. Схема размещения термопар по высоте трубы для определения динамики изменения температуры

При этом термопары № 1 и 5 находились и измеряли температуры на «холодных» концах трубы, а термопары № 2, 3 и 4 находились напротив пашки и измеряли температуры напротив центра пашки (№ 3) и напротив ее верхнего (№ 2) и нижнего (№ 4) торца. Вырабатываемый сигнал от термопары передавался на компьютер через крейт-модуль с усилителем сигналов на АЦП с последующей цифровой записью. С помощью специальной программы задавалась частота опроса термопар в интервале от 0,01 мкс до 0,1 мкс — таким образом, происходила непрерывная запись температуры для каждой термопары. Особое внимание в комплексе измерений уделяло электрическим наводкам, которые устранялись с помощью заземления и экранированием термопар, термостойкими и диэлектрическими покрытиями. При горении происходит выделение примесных газов, растворенных в исходных реагентах шихты, что наблюдается как слабое дымовыделение в процессе горения.

В качестве исходных компонент для изготовления термитных нагревателей использовали порошки FeO , WO_3 , Al , SiO_2 и C . Исходные смеси после дозировки перемешивали в смесителях барабанного типа в течение 1 ч. Из приготовленных шихт изготавливали термитные пашки по двум методикам. В рамках первой методики шихту засыпали в бумажные футляры диаметром 60 мм и высотой 500 мм. Процесс засыпки производили на вибрационном столе, что обеспечивало соответствующее уплотнение смеси и однородность заполнения, масса исходной смеси составляла 3 кг.

По второй методике исходную шихту перемешивали с растворителем и клеевым компонентом. В качестве растворителя использовали бензин или спирт, а клеевого компонента — резиновый клей или поливинилбутираль клеевой. Смесь доводили до вязкопластического состояния, после чего прессовали фрагменты пашки высотой 150 мм с помощью изготовленной для этих целей пресс-оснастки. Приготовленные таблетки сушили в электрической печи при температуре 70–80 °С до полного испарения растворителя (2–3 часа). Далее таблетки собирали из фрагментов на штыре затвора, общая высота собранной пашки составляла 500 мм с весом 3 кг.

В экспериментах на стенде высота шашки (500 мм) намного меньше высоты рабочих элементов (1500 мм), поэтому запас тепла в продуктах горения термитной шашки расходуется не только на разогрев зоны разрыва в трубы, но и на сток тепла в холодные концы трубы и в графитовую футеровку. В экспериментах использовали смесь $WO_3 + Al$, величина зазора между термитной шашкой и стенкой трубы составляла 10 мм. Динамика температуры стенок трубы в условиях экспериментального стенда представлена на рис. 86–87.

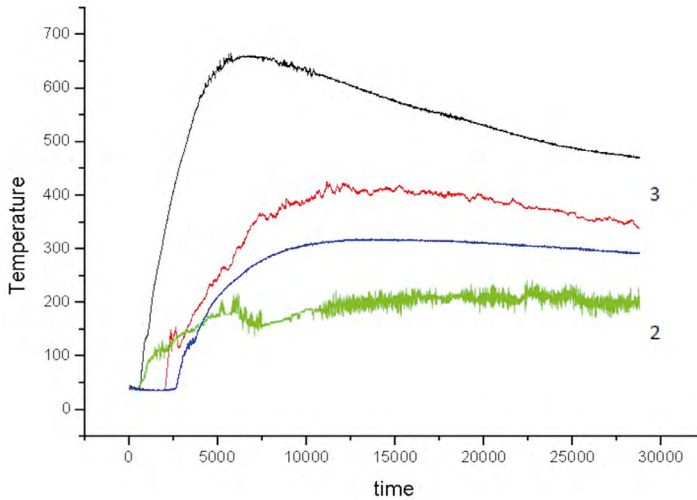


Рис. 86. Динамика изменения температуры в стенке нержавеющей трубы. Исходная смесь $WO_3 + Al$

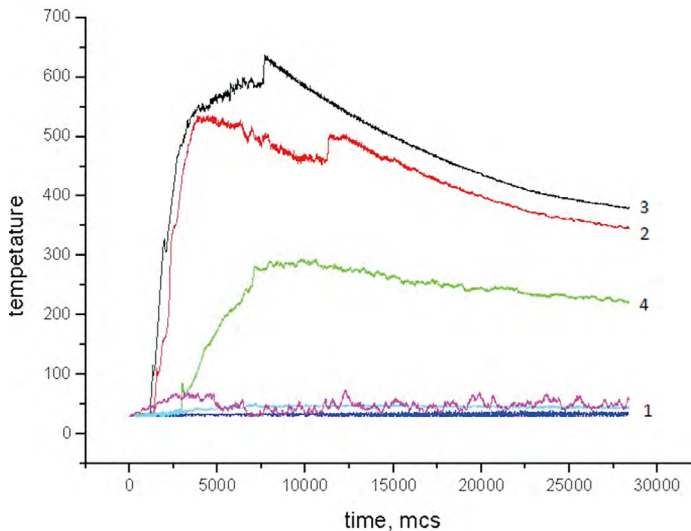


Рис. 87. Динамика изменения температуры в стенке циркониевой трубы. Исходная смесь $WO_3 + Al$

Из рисунков следует, что зона интенсивного нагрева трубы соизмерима с высотой термитной шашки, за пределами этой зоны температура трубы повышается слабо. Видно, что распределение температуры не симметрично по высоте трубы, наиболее разогретой зоной является верхняя часть трубы. Максимальная температура в ней несколько ниже, чем в идеальной ячейке, и составляет 560 °С. Время достижения максимальной температуры составляет 2,5 мин. Продукты горения термитных смесей имеют высокую прочность и те же размеры, что и исходные шашки.

Эксперименты показали, что полное время выхода температуры на максимум складывается из двух временных интервалов: $t = t_1 + t_2$, где t_1 — время горения слоя термитной шихты над термопарой, t_2 — время выхода температуры в стенке трубы на максимальное значение. В эксперименте t_1 составляет 20–25 с., а $t_2 = 90–95$ с. Очевидно, что время t_2 определяется наиболее медленным из двух процессов: охлаждением термитной шашки или разогревом стенки трубы. В первом случае $t_2 = D^2 / a$, где D — толщина стенки, a — коэффициент температуропроводности трубы. Во втором случае $t_2 = r^2 / a$, r — радиус, a — коэффициент температуропроводности термитной шашки. В первом случае для циркониевой трубы $D = 0,5$ см, $a = 0,1$ см²/с. и $t_2 = 2,5$ с. Для второго случая при диаметре термитной шашки 6 см и коэффициенте температуропроводности продуктов горения $a = 0,1–0,01$ см²/с. оценка t_2 дает 90–900 с. Из сопоставления с экспериментом следует, что скорость разогрева стенки трубы определяется скоростью остывания (тепловой инерционностью) термитной шашки.

Проведенные исследования показали возможность использования высокоэкзотермических СВС-смесей: $WO_3 + Al$ и $FeO + Al + C$ в качестве термитного нагревателя для разогрева Zr трубы в рабочей ячейке стенда до критической температуры, необходимой для ее разрушения под давлением газа. Температура разогрева трубы может регулироваться с помощью состава термитной смеси и величины зазора между термитной шашкой и стенкой Zr трубы, а также конструкции термитной шашки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. Высокотемпературные карбиды. — Киев: Наук. думка, 1975. — С. 5–155.
2. Самсонов Г.В., Портной К.И. Сплавы на основе тугоплавких соединений. — М.: Оборонгиз, 1961. — С. 303.
3. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы: Физ.-хим. основы производства, свойства и области применения. — М.: Металлургиздат, 1962. — 592 с.
4. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д. Некоторые электрофизические свойства карбидов ниобия и циркония в областях их гомогенности // ТВТ. — 1966. — № 4 (2). — С. 207–213.
5. Степанчук А.Н., Гончарук А.И., Дустмохаммади Х. Окисление плавненных карбидов // Тезисы докладов международной конференции «Современное материаловедение: достижения и проблемы». — Киев, 2005. — Т. 1. — С. 379–380.
6. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения металлов. — М.: Металлургия, 1976. — С. 557.

7. *Савицкий Е.М., Бурханов Г.С.* Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. 2-е изд. — М.: Наука, 1971.
8. *Крупин А.В., Соловьёв В.Я.* Пластическая деформация тугоплавких металлов. — М.: Металлургия, 1971.
9. *Третьяков В.И.* Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1976. — С. 527.
10. *Стромс Э.* Тугоплавкие карбиды. — М.: Атомиздат, 1970. — С. 304.
11. *Степанчук А.Н., Гончарук А.И., Дустмохаммади Х.* Окисление плавленных карбидов // Тезисы докладов международной конференции «Современное материаловедение: достижения и проблемы». — Киев, 2005. — Т. 1. — С. 37.
12. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.* Бориды. — М.: Атомиздат, 1975. — С. 364.
13. *Ковальченко М.С., Очкас Л.Ф., Юрченко Д.З.* Износостойкие твердые сплавы на основе двойного диборида титана-хрома // Порошковая металлургия. — 1982. — № 11. — С. 54.
14. *Ковальченко М.С., Очкас Л.Ф., Винокуров В.Б.* Горячее прессование двойного бориды титана и хрома // Порошковая металлургия. — 1980. — № 5. — С. 69–72.
15. *Меерсон Г.А., Самсонов Г.В., Котельников Р.К. и др.* Некоторые свойства сплавов боридов тугоплавких переходных металлов: тр. конференции по химии бора и его соединений. — М., 1958. — С. 58–59.
16. *Жунковский И.П., Терешенкова Т.М.* Исследование кинетики спекания и некоторых свойств двойного бориды титана-хрома // Порошковая металлургия. — 1979. — № 8. — С. 35–37.
17. *Щедрин К.П., Гакман Э.Л.* Жаростойкие материалы. — М.–Л.: Машиностроение, 1965. — С. 109.
18. *Самсонов Г.В.* Силициды и их использование в технике. — Киев: АН УССР, 1959. — С. 302.
19. *Дворина Л.А.* Состояние и перспективы исследований в области силицидов // В сб.: Силициды: получение, применение, свойства. — Киев: ИПМ АН СССР, 1986. — С. 4–29.
20. *Войтович Р.Ф., Пугач Э.А.* Окисление силицидов металлов IV–VI групп. — Киев: Наук. думка, 1977. — С. 97–107.
21. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 5 (пер. с англ.). — М.: Мир, 1965. — С. 303.
22. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. Ч. II. — М.: МГУ, 1994. — С. 142.
23. *Туманов А.Т.* Энциклопедия современной техники. Т. 2. — М.: Советская энциклопедия, 1964. — 408 с.
24. *Зарецкая Г.М., Лавров И.В., Филоненко Н.Е.* Искусственные абразивные материалы под микроскопом. — Л.: Недра, 1981. — С. 160.
25. *Елисеев Ю.С., Оспенникова О.Г.* Новое в производстве лопаток турбин // Двигатель. — 2006. — № 3 (45). — С. 91–92.
26. *Group Y., Anderson H.U.* // Journal of the American Ceramic Society. — 1976. — V. 59. — № 9–10. — P. 449–451.
27. *Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М.* // Успехи химии. — 1978. — Т. 47. — № 3. — С. 385–427.
28. *А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид.* СВС-процессы получения высокотемпературных расплавов и литых материалов. Аналитический обзор. — М.: ГКНТ СССР, 1989. — С. 1–102.
29. *Горшков В.А.* Получение литой керамики и композиционных материалов методами СВС-металлургии под давлением газа: диссертация д. т. н., 2010. — С. 293.

30. Яшин В.А., Горшков В.А., Юхвид В.И., Качин А.Р., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г., Филоненко А.К., Кислов В.Г., Муров Г.Ф. Способ получения многослойных изделий. А.С. 1334510. З. 3898381 от 14.05.85.

31. Юхвид В.И., Горшков В.А., Кустова Л.В., Боровинская И.П. Влияние массы смеси на закономерности СВС литого карбида хрома, его свойства и технологические характеристики. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1988. — 14 с.

32. Горшков В.А., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г., Жура А.П., Белый А.И. Шихта для получения карбида хрома и наплавочный материал на его основе. А.С. 1591379. З. 4477019/26 от 22.08.88.

33. Горшков В.А., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г., Жура А.П., Нерода В.Я. Шихта для получения литого карбида хрома Cr_3C_2 . А.С. 1564935. З. 4434106/26 от 08.04.88.

34. Юхвид В.И., Горшков В.А., Кустова Л.В., Вишнякова Г.А., Сачкова Н.В. СВС литого композиционного материала карбид хрома — никель, исследование его состава и свойств. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1989. — 20 с.

35. Юхвид В.И., Гедеваншвили Ш.В., Горшков В.А., Кустова Л.В., Мерджанов А.Г., Асламазашвили З.Г., Ониашвили Г.Ш., Тавадзе Ф.Н. Особенности марганца и его сплавов, полученных СВС-процессом из рудных концентратов под давлением. — Черноголовка, препринт ИСМАН, 1989. — 26 с.

36. Гедеваншвили Ш.В., Ониашвили Г.Ш., Чубитадзе Т.А., Асламазашвили З.Г., Гвалия В.К., Горшков В.А., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г. Способ получения безуглеродистого ферроалюминия. А.С. 1637345. З. 4689105 от 04.05.89.

37. Горшков В.А., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г., Новиков В.М., Готфрид В.Э., Некипелов С.П. Шихта для получения карбида хрома. А.С. 1658560. З. 4703242 от 08.06.89.

38. Черненко Е.В., Горшков В.А., Юхвид В.И. Шихта для получения литого карбида хрома. Пат. РФ 2013369. З. 4892088 от 17.12.90.

39. Горшков В.А., Синев С.П., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Носов Н.В., Николаев Ю.А. Шихта для получения литого оксидного материала. Пат. РФ 2001141. З. 5043879 от 19.03.92.

40. Горшков В.А., Саков И.И., Юхвид В.И. Влияние соотношения реагентов на температуру и скорость горения системы FeO-Al // ФГВ. — 1994. — Т. 30. — № 5. — С. 15–18.

41. Zhirkov P.V., Maklakov S.V., Dovzhenko A.Yu., Yukhvid V.I. and Gorshkov V.A. Microstructure Formation during Nonstationary Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) with Melting Products // Journal of Materials Synthesis and Processing. — 1995. — V. 3. — № 3. — P. 181–190.

42. Горшков В.А., Саков И.И., Юхвид В.И., Комратов Г.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов железа под давлением газа // Порошковая металлургия. — 1995. — № 11–12. — С. 15–18.

43. Беликова А.Ф., Горшков В.А., Кобяков В.П., Комратов Г.Н., Пономарёв В.И., Юхвид В.И. Синтез и исследование жаростойких композиционных материалов в системе Mo-Si-C // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32. — № 4. — С. 429–435.

44. Симонян А.В., Горшков В.А., Юхвид В.И. Горение системы NiO-Al под давлением газа // ФГВ. — 1997. — Т. 33. — № 5. — С. 20–24.

45. Комратов Г.Н., Кобяков В.П., Хоменко Н.Ю., Пономарёв В.И., Горшков В.А., Юхвид В.И. Кинетика оксидирования на воздухе при повышенных температурах композиционных СВС-материалов в системе Mo-Si-C // Физика и химия обработки материалов. — 1997. — № 3. — С. 112–114.

46. Yukhvid V.I., Maklakov S.L., Zhirkov P.V., Gorshkov V.A., Timokhin N.N., Dovzhenko A.Y. Combustion synthesis and structure formation in model Cr–CrO₃ self-propagating high-temperature synthesis system // Journal of material science. — 1997. — № 32. — P. 1915–1924.

47. Носов Н.В., Кравченко Б.А., Юхвид В.И., Китайкин В.Л. Абразивные СВС-материалы и инструменты. — Самара, СамГТУ, 1997. — С. 362.

48. Симонян А.В., Пономарёв В.И., Хоменко Н.Ю., Вишнякова Г.А., Горшков В.А., Юхвид В.И. Синтез литых алюминидов никеля СВС-методом // Неорганические материалы. — 1998. — Т. 34. — № 6. — С. 684–687.

49. Yukhvid V.I., Sanin V.N. and Merzhanov A.G. The influence of high artificial gravity on SHS processes. In proc. «Processing by centrifugation» / Edited by L.L. Regel and W.R. Wilcox. — Kluwer Academic, 2001. — P. 185. — ISBN 0-306-46654-6.

50. Юхвид В.И., Санин В.Н., Горшков В.А., Медведева Н.Ю. Использование СВС-процессов для моделирования аварийной ситуации в рабочей ячейке атомного реактора // В трудах Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Москва, 24–27 июня, 2002 г. — Черноголовка, редакционно-издательский отдел ИСМАН. — С. 255–261.

51. Горшков В.А., Юхвид В.И., Деев В.В. СВС-переплав дефектных лопаток ГТД из жаростойкого материала ЖС6У // В трудах Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов», Москва, 24–27 июня, 2002 г. — Черноголовка, редакционно-издательский отдел ИСМАН. — С. 82–85.

52. Gorshkov V.A., Yukhvid V.I., Sachkova N.V. and Ignatieva T.I. Formation of composition, macro- and microstructures of SHS cast composite materials based on carbides with an intermetallic binder, Internat. // Journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2004. — V. 13. — № 1. — P. 23–30.

53. Патент РФ № 2231418, 2004. Способ получения литого оксидного материала. Мерзханов А.Г., Боровинская И.П., Горшков В.А., Деев В.В., Елисеев Ю.С., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Юхвид В.И.

54. Tarasov A.G., Gorshkov V.A., Yukhvid V.I. and Sachkova N.V. Self-propagating High-Temperature Synthesis of Oxide Solid Solution Al₂O₃ / Cr₂O₃ / Fe₂O₃ // Int. J. — 2005. — № 14. — V. 2. — P. 125–130.

55. Патент РФ 2245212, 2005. Суспензия для изготовления керамических форм. Мерзханов А.Г., Боровинская И.П., Горшков В.А., Деев В.В., Елисеев Ю.С., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Юхвид В.И.

56. Патент РФ № 2263982, 2005. Способ имитации термомеханического разрушения топливного канала ядерного реактора. Блинков В.Н., Горшков В.А., Медведева Н.Ю., Пешков И.А., Ратников В.И., Санин В.Н., Тарасова А.А., Юхвид В.И.

57. Тарасов А.Г., Горшков В.А., Юхвид В.И. Конкурирующие химические превращения в волне горения смеси Fe₂O₃/Cr₂O₃/Al // ФГВ. — 2006. — Т. 42. — № 3. — С. 87–91.

58. Патент РФ 2270878, 2006. Способ получения литого оксидного материала и материал, полученный этим способом. Горшков В.А., Деев В.В., Елисеев Ю.С., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Юхвид В.И.

59. Патент РФ № 2273543, 2006. Смесь для изготовления литейных керамических стержней. Мерзханов А.Г., Боровинская И.П., Горшков В.А., Деев В.В., Елисеев Ю.С., Смирнов К.Л., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Юхвид В.И.

60. Тарасов А.Г., Горшков В.А., Юхвид В.И. Фазовый состав и микроструктура твердых растворов системы Al₂O₃–Cr₂O₃, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Неорганические материалы. — 2007. — Т. 43. — № 7. — С. 819–823.

61. Горшков В.А., Юхвид В.И., Андрианов Н.Т., Лукин Е.С. Высокотемпературный жидкофазный синтез и спекание MoSi_2 // Неорганические материалы. — 2009. — Т. 45. — № 5. — С. 560–564.

62. Горшков В.А., Самборук А.А., Юхвид В.И. Формирование химического и фазового составов при горении смесей термитного типа на основе оксидов хрома, лантана и кальция // Химическая физика. — 2009. — Т. 28. — № 8. — С. 72–75.

63. Патент РФ № 2367702, 2009. Способ получения литого дисилицида молибдена в режиме горения. Горшков В.А., Юхвид В.И.

64. Патент РФ № 2370472, 2009. Способ получения литого оксинитрида алюминия в режиме горения. Горшков В.А., Юхвид В.И., Тарасов А.Г.

65. Патент РФ № 2361845, 2009. Способ получения керамического материала на основе хромита лантана. Горшков В.А., Юхвид В.И.

66. Горшков В.А., Тарасов А.Г., Юхвид В.И. Автоволновой синтез литых оксинитридов алюминия с высоким содержанием азота // Химическая физика. — 2010. — Т. 29. — № 4. — С. 1–5.

67. Патент РФ № 2419664, 27.05.2011. Шихта для получения в режиме горения литого композиционного материала дисилицида молибдена и вольфрама. Горшков В.А., Юхвид В.И., Милосердов П.А.

68. Горшков В.А., Санин В.Н., Юхвид В.И. Моделирование критических условий в рабочей ячейке атомного реактора с помощью горения высокоэкзотермических термитных СВС-систем // ФГВ. — 2014. — Т. 50. — № 4. — С. 42–47.

69. Юхвид В.И., Горшков В.А., Борщ В.Н., Милосердов А.А., Сачкова Н.В., Алымов М.И. СВС-металлургия оксинитрида алюминия и последующая его очистка от примесей // Письма о материалах. — 2017. — № 7 (3). — С. 332–336.

70. Милосердов П.А., Юхвид В.И., Горшков В.А., Алымов М.И. Синтез оксинитридов алюминия из смесей $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{AlN}$ методами СВС-металлургии // Перспективные материалы. — 2017. — № 6. — С. 69–76.

ГЛАВА 7

ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ. РЕШЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

В.Н. Санин, В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, М.И. Алымов

ВВЕДЕНИЕ

В данной главе основное внимание уделено получению полезных для практики материалов и изделий из них методами центробежной СВС-металлургии (Ц-СВС М). Наиболее значительные результаты были получены по следующим направлениям:

– Ц-СВС М литых композиционных материалов на основе никеля, кобальта и титана, которые используют в качестве жаропрочных материалов в авиационном и космическом двигателестроении;

– Ц-СВС М металлокерамических труб с литым защитным покрытием из оксидных твердых растворов на основе оксида алюминия, которые нашли применение для транспорта абразивных и химически агрессивных сред;

– Ц-СВС М литых электродов для получения защитных покрытий на поверхности деталей машин и механизмов, работающих в условиях интенсивного износа, агрессивных сред и высокой температуры.

Жаропрочные сплавы на основе никеля, кобальта и титана [1–6], или принятое в международной терминологии название таких сплавов как «суперсплавы» [7–11], как правило, содержат в своем составе такие легирующие компоненты, как W, Nb, Mo, Cr, Al, Y, Ta, Re, V, C и т. д. Суть многокомпонентного легирования состоит в обеспечении жаропрочности путем совершенствования гетерофазного строения, включающего контролируемое выделение частиц упрочняющей фазы, наделении ее термической стабильностью, целенаправленном изменении морфологии параметров кристаллических решеток и их влияния на дислокационную структуру сплавов, а также на протекание диффузионных процессов. Определяющими критериями качества таких сплавов являются соответствие химическому составу (с точностью до 0,01 %), гомогенное распределение (отсутствие локальной неравномерности) компонентов в сплаве и мелкозернистые структурные составляющие.

В металлургической области технологии получения таких сложных сплавов относятся к разряду прецизионных. Для получения многокомпонентных жаростойких металлических сплавов как в нашей стране, так и за рубежом используют методы вакуумной электрометаллургии, такие как метод вакуумного электродугового сплавления, метод вакуумной индукционной выплавки (печи ВИП) и т. д. Исходным сырьем для сплавления являются чистые металлы или их лигатуры (слитки, шары и т. д.). Сложность многостадийной энергоемкой технологии получения таких многокомпонентных сплавов, необходимость использования дорогостоящего импортного оборудования (вакуумные печи) и высокая стоимость исходных компонентов

сплава определяют их высокую стоимость. Поэтому они нашли свое применение только для работы в экстремальных условиях. В настоящее время жаростойкие материалы используют при производстве газотурбинных двигателей (ГТД) и силовых газотурбинных установок (ГТУ).

Эффективность и долговечность таких агрегатов во многом зависят от качества используемых жаростойких материалов, их физико-химических характеристик. Однако уже сегодня многие используемые материалы работают на пределе своих свойств. Кроме того, воспроизводство заданного состава и структуры сплавов, получаемых в печах ВИП, трудно контролируется, что приводит к малому выходу (браку) материалов с требуемыми параметрами (строгое соответствие заданному химическому составу). Это особенно актуально для сложных малосерийных сплавов и композиционных материалов на их основе. Дальнейшее развитие и создание ГТД и ГТУ нового поколения возможно только на основе новых жаростойких материалов и инновационных технологий их получения.

Металлокерамические трубы с литым защитным покрытием из оксидных твердых растворов

Первый патент, защищавший способ получения трубчатых изделий в режиме СВС, был впервые получен в России еще в 1977 году [12]. Однако общая инертность экономики того времени по отношению к инновационным технологиям не позволила реализовать в полной мере возможности данного метода и создать промышленную технологию получения трубчатых изделий в режиме горения. Спустя более 20 лет этот метод был успешно применен в Китае, где было реализовано производство металлокерамических труб в промышленном масштабе [13, 14 и 17].

В начале двухтысячных годов авторам поступило предложение продолжить исследование по нанесению защитных покрытий из корунда от одной из крупных региональных компаний по производству труб, ООО «Трубный завод «Строй-Профиль» (Московская обл.). Основными задачами нового этапа исследований были создание нового оборудования и разработка экономичной высокоэффективной технологии, имеющей перспективу промышленного освоения. Было принято решение использовать в качестве исходного сырья техногенные отходы и отходы металлообработки. Работа включала три этапа: 1 — подбор исходных реагентов (техногенных отходов) и способов их предварительной обработки; 2 — подбор оптимальных режимов и составов для нанесения покрытий на трубы различного диаметра; 3 — сравнительные исследования износостойкости полученных металлокерамических труб с промышленными образцами. Объектами исследований были выбраны стандартные сварные трубы с диаметром 57 мм, 76 мм, 108 мм и 220 мм. Для формирования внутреннего износостойкого металлокерамического слоя был использован метод нанесения СВС-покрытий на вращающиеся трубчатые изделия. Приготовленную экзотермическую смесь помещали во внутренний объем стальных труб, а затем раскручивали до заданных оборотов и инициировали синтез. Одной из особенностей данной работы является разработка лабораторного стенда для проведения сравнительной оценки износостойкости сформированных покрытий. Это

позволило оперативно проводить количественную оценку абразивной стойкости и учитывать эти данные при введении функциональных добавок в исходные смеси.

Электроды для получения защитных покрытий

Для увеличения эксплуатационных характеристик различных изделий в настоящее время активно применяются различные технологии нанесения защитных покрытий. Одной из них является метод электроискрового легирования (ЭИЛ). Этот метод разработан в России в 1943 году (Лазаренко Б.Р. и Лазаренко Н.И.). Значительное развитие данный метод получил в трудах специалистов из Московского института стали и сплавов (МИСиС) [18, 19]. В этих работах были созданы новые электроискровые установки, новые электродные материалы и СВС-технологии их получения, разработаны методы получения алмазосодержащих покрытий, легированных и модифицированных наночастицами различной природы (оксиды, бориды, карбиды).

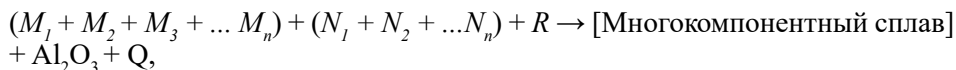
Объединение возможностей СВС-металлургии по получению многокомпонентных металлических материалов и методов ЭИЛ представляется перспективным для разработки новой технологии нанесения жаростойких материалов на детали машин и механизмов, работающих в экстремальных условиях. Разработки направлены на повышение ресурса современных ГТД и ГТУ и разработку двигателей нового поколения. Основные результаты, полученные по синтезу полезных для практики материалов и изделий из них методами центробежной СВС-металлургии (Ц-СВС М), представлены в настоящей главе [20–37].

7.1. ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ТИТАНА

Одной из наиболее сложных проблем материаловедения является создание материалов, обладающих таким комплексом свойств: высокой прочностью при повышенных температурах (от 600 до 1300 °С), коррозионной стойкостью и износостойкостью в условиях высоких нагрузок и интенсивного трения при высокой температуре. Этими свойствами обладают многокомпонентные жаропрочные сплавы на основе никеля, кобальта и титана, из которых изготавливают наиболее нагруженные детали машин и механизмов, например лопатки газотурбинных двигателей и газотурбинных установок.

Идея о проведении исследований по получению многокомпонентных жаропрочных сплавов (суперсплавов) на основе метода СВС-металлургии была рождена в рамках программы научного сотрудничества ИСМАН и одного из крупнейших российских производителей авиадвигателей ММПП «Салют». Поэтому большая часть исследуемых литых сплавов имеет применение в авиационном двигателестроении.

В общем виде химическую схему для получения многокомпонентных сплавов методом СВС-металлургии можно представить как:



где: M_n — оксиды Cr, Ni, Co, Nb, W, Mo, Ti и т. д.; N_n — неметаллы C, Si, B и т. д.; R — металл-восстановитель (Al).

Тепловыделения (Q) в результате протекания алюмотермических реакций восстановления металлов из оксидов и СВС-реакций образования интерметаллидов приводят к формированию расплава продуктов синтеза. Вследствие высоких температур горения сам процесс синтеза очень кратковременный и, как правило, занимает не более нескольких десятков секунд. Короткие времена синтеза и защита верхней поверхности слитка оксидным расплавом (Al_2O_3) от окисления позволяют проводить синтез в условиях атмосферы, что невозможно осуществить в рамках современных промышленных методов получения таких сплавов (вакуумная электрометаллургия). Воздействие высокой гравитации, создаваемой в центробежных установках, подавляет разброс продуктов горения в процессе синтеза, интенсифицирует фазоразделение металлической (сплав) и оксидной фаз (корунд) и позволяет управлять процессами формирования химического состава и структуры формируемых продуктов.

Многолетние исследования в области СВС показали, что процессы формирования состава и структуры продуктов синтеза сильно зависят от множества параметров [4] (начальная температура, давление, дисперсность исходных компонентов, плотность исходной смеси, воздействие внешних полей и т. д.). Поэтому для создания технологических основ получения новых материалов методами СВС необходимо иметь четкое представление о влиянии основных параметров синтеза на формирование конечных продуктов синтеза. Предыдущие исследования по получению литых интерметаллидов с использованием СВС-систем термитного типа показали необходимость проведения исследований, направленных на изучение влияния исходных параметров смеси и параметров синтеза, на процесс восстановления исходных оксидов металлов и неметаллов. С увеличением числа исходных компонентов смеси эта задача усложняется, поскольку может возникать взаимное влияние компонентов на формирование конечного состава литых продуктов синтеза.

В следующих разделах данной главы будет рассмотрено влияние параметров, оказывающих заметное влияние на качество формируемых продуктов для каждой отдельной группы сплавов. Научная база, полученная при проведении исследований, позволит утвердительно ответить на вопрос о возможности получения методом СВС целого ряда промышленных сплавов на основе Co, Ni и Ti. Для исследования влияния масштабного фактора и наработки опытных партий литых тугоплавких неорганических материалов и изделий были спроектированы центробежные установки и экспериментальная оснастка. На рис. 1 представлена многоцелевая центробежная СВС-установка. Основной особенностью данной конструкции ротора установки является возможность быстрой смены различных экспериментальных насадок, позволяющих получать слитки массой от 0,2 до 1,5 кг. Все системы управления установкой и системой инициирования реакции вынесены за пределы технологического помещения и размещены на пульте дистанционного управления

(рис. 2). Установка позволяет проводить исследования при перегрузках от 1 до 1000 g. Набор насадок позволяет варьировать массу исходной смеси от 1 до 3 кг и получать слитки целевого продукта весом 0,5–1,5 кг.

На рис. 3 показана пилотная опытно-промышленная центробежная СВС-установка, позволяющая сжигать до 12 кг смеси и получать слитки целевого продукта весом до 5–6 кг. Конструкция установки позволяет быстро крепить и затем демонтировать (после синтеза) 2 сменные реакционные камеры. Реакционные камеры размещены на одинаковом расстоянии от центра на противоположных концах ротора, таким образом уравновешивая друг друга при вращении. Для получения целевого продукта методом СВС-металлургии необходимо иметь материал, обладающий достаточной прочностью, высокой термостойкостью и не взаимодействующий с расплавами продуктов горения. Этим требованиям отвечает графит. Из графита были изготовлены формы в виде стакана (рис. 4 а). В этих формах проводили синтез сплавов с последующей кристаллизацией. Формы были испытаны при перегрузке до 500 g. Было установлено, что при проведении синтеза происходит поверхностное насыщение слитка углеродом, а на поверхности слитка образуется прочный «пригар». Чтобы уменьшить взаимодействие графитовых форм со сплавом, необходимо нанести на поверхность формы химически инертное жаростойкое покрытие, предотвращающее контакт графита с жидким расплавом.



Рис. 1. Внешний вид многоцелевой центробежной СВС-установки: 1 — сменные реакционные камеры, 2 — ротор центробежной установки, 3 — электродвигатель

Во время совместных исследований ИСМАН и ММПП «Салют» было выявлено, что одним из наиболее перспективных промышленных жаростойких керамических материалов для покрытия литейных форм являются материалы типа «Рубин» (твердые растворы оксидов алюминия и хрома), полученные методом СВС (рис. 4 б). Для получения достаточно прочного сцепления плакирующего покрытия с поверхностью использовали кремнийорганические жидкости на основе SiO_2 с последующей прокалкой.



Рис. 2. Внешний вид пульта дистанционного контроля и управления центробежной установки



Рис. 3. Пилотная опытно-промышленная центробежная СВС-установка



а



б

Рис. 4. (а) — графитовые формы без покрытия и (б) — с защитным слоем из материала «Рубин»

В рамках программы научного сотрудничества ИСМАН и ММПШ «Салют» было выявлено, что для авиационных предприятий РФ наиболее острой проблемой, стоящей на рынке жаропрочных металлических материалов, являются сплавы на основе Со. В связи с этим основное внимание на первом этапе исследований в рамках данной программы было сфокусировано на исследовании возможности получения таких сплавов методами автоволнового синтеза. Разработка научных основ для получения таких материалов позволит реализовать инновационную технологию импортаза-

мещающей продукции (поставляемой из Украины). Жаростойкие сплавы на основе Со, как правило, применяют для нанесения защитных покрытий на лопатки ГТД. Однако существующая технология получения сплавов на основе Со и качество получаемых сплавов не удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к созданию как современных авиадвигателей, так и авиадвигателей следующего поколения. Учитывая актуальность существующей проблемы, данные исследования были сфокусированы на получении двух промышленных сплавов: ХТН-61 и СДП-6, применяемых для нанесения покрытий на ответственные изделия ГТД и ГТУ. Сплавы являются многокомпонентными. Требования по содержанию основных компонентов приведены в табл. 1.

Предварительно проведенный термодинамический расчет показал, что прогнозируемый уровень реализуемых температур в ходе протекания экзотермических реакций в исходной смеси, рассчитанной на получение целевого сплава, может достигать 2900 °С. Реализация высокой температуры является необходимым условием для получения конечного продукта реакции (сплава) в литом состоянии. Для приготовления смеси в качестве исходных компонентов были использованы стабильные оксиды металлов. Расчетные значения массовых долей исходных реагентов для приготовления экзотермической смеси приведены в табл. 2.

Расчетные значения были использованы для приготовления первых образцов. Анализ экспериментов выявил, что горение таких систем сопровождается существенным разбросом (диспергированием) продуктов горения. Увеличение уровня создаваемой перегрузки приводит к снижению степени потерь целевых продуктов (металла). При горении состава, рассчитанного на получение сплава ХТН-61 (рис. 5), воздействие перегрузки свыше 100 g минимизирует потери сплава более чем в 7 раз. Полученные слитки при воздействии перегрузки свыше 80 g имели литой вид с четким разделением двух слоев, которые после остывания легко отделялись друг от друга.

Отмечено, что воздействие перегрузки вызывало существенное повышение скорости горения обоих составов (рис. 6). Такой эффект связан с тем, что воздействие перегрузки приводит к росту создаваемого гидростатического давления жидких продуктов, формируемых за фронтом горения. Последующая их инфильтрация в слои исходного состава приводит к интенсификации процессов теплообмена.

Таблица 1. Допустимое содержание компонентов в сплаве

<i>Компоненты сплава</i>	Сплав ХТН-61, масс. %	Сплав СДП-6, масс. %
Со	Основа	Основа
Cr	19–20	19–23
Nb	15–16	-
Mo	1,8–2,2	-
Al	0,8–1,2	11–13
W	2,7–3,3	-
Ni	-	8–10
C	1,95–2,30	-
Y	-	0,3–0,6

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

Таблица 2. Расчетные значения массовой доли компонентов смеси

Химическая формула исходного компонента	Сплав ХТН-61, масс. %	Сплав СДП-6, масс. %
CoO	44,05	46,15
Cr ₂ O ₃	15,75	19,23
Nb ₂ O ₅	12,96	-
WO ₃	2,31	-
MoO ₃	1,07	-
NiO	-	7,69
Al	22,75	26,73
C (Графит)	1,2	-
Y	-	0,2

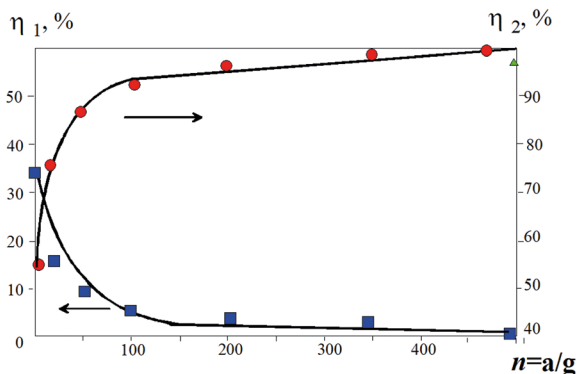


Рис. 5. Влияние создаваемой гравитации на глубину разброса (диспергирования) (η_1) и полноту выхода целевого сплава в слиток (η_2)

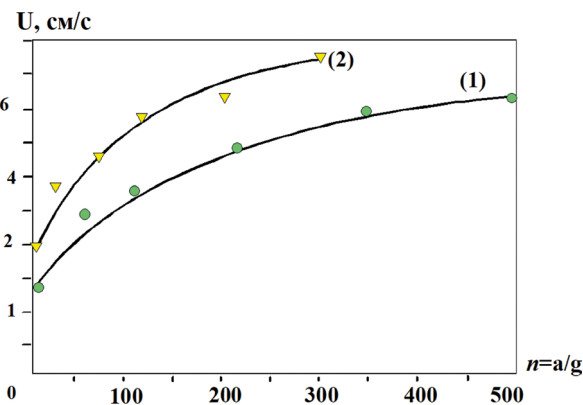


Рис. 6. Влияние перегрузки на скорость горения составов. 1 — CoO/Cr₂O₃/Nb₂O₅/WO₃/MoO₃/Al/C (ХТН-61, табл. 2); 2 — CoO/Cr₂O₃/MoO₃/NiO/Al/Y (СДП-6, табл. 2). 1 — расчетный состав на получение сплава ХТН-61, 2 — расчетный состав на получение сплава СДП-6

Анализ проведенных химических исследований для целевых компонентов на образцах, сгоревших в различных гравитационных условиях, выявил наличие расхождения между расчетными и полученными результатами анализа (табл. 3). Так, содержание хрома, ниобия и углерода отличалось более

чем на 20 %. Это является результатом недостаточно полного протекания процесса экзотермического восстановления оксидов до металлов. Таким образом, для получения заданного состава необходимо корректировать исходные смеси с учетом полноты протекания экзотермических реакций восстановления. Такие высокие потери на стадии синтеза недопустимы, поэтому необходимо проводить поиск оптимальных условий с целью повышения степени восстановления.

Исследования, о которых сказано выше в предыдущих главах, показали, что воздействие перегрузки приводит к уплотнению зоны реакции и к интенсификации химических процессов во фронте горения. Поэтому первая серия экспериментов была выполнена на расчетном составе, при этом каждый слиток был получен в различных гравитационных условиях. Поскольку сплав ХТН-61 содержит большее количество компонентов, то представлялось целесообразным проведение исследований именно для этого состава. На рис. 7 представлены сравнительные результаты анализа сплава, полученного в интервале значений перегрузки от 1 до 1000 g. Видно, что повышение уровня создаваемой гравитации приводит к увеличению полноты выхода всех целевых элементов. Обратная зависимость наблюдается только для Al, что вполне понятно, поскольку увеличение полноты превращения в реакции восстановления приводит к потреблению Al. Полученные зависимости имеют немонотонный характер. Наиболее чувствительной областью является воздействие перегрузки до 200 g. Затем содержание W и Mo практически не меняется и близко к расчетным значениям (пунктирная линия). Содержание Cr, Nb и C также наиболее заметно увеличивается при сжигании исходных составов под воздействием перегрузки до 200 g, однако и дальнейшее увеличение g также приводит к росту их содержания. Содержание Nb достигает значений, близких к расчетным, только при уровне гравитации более 500 g. Однако было выявлено, что воздействие даже очень высоких перегрузок (до 1000 g) не приводит к выходу Cr и C к требуемому уровню процентного содержания в сплаве. Существенные потери углерода, по-видимому, можно объяснить участием углерода в восстановлении оксидов (карботермическое восстановление). Это свидетельствует о том, что добиться целевого состава сплава только путем воздействия повышенной гравитации невозможно.

Таблица 3. Сравнительные данные расчетных и экспериментальных данных по содержанию компонентов в сплаве

Компоненты сплава	Сплав ХТН-61, масс. %		Сплав СДП-6, масс. %	
	Расчетное значение	Полученное в эксперименте	Расчетное значение	Полученное в эксперименте
Co	56,0	Остальное	56,6	Остальное
Cr	20,0	15,4	22,0	17,8
Nb	16,0	12,7	-	-
Mo	2,0	1,9	-	-
Al	1,0	2,0	12,0	13,6
W	3,0	2,9	-	-
Ni	-	-	9,0	8,8
C	2,0	1,6	-	-
Y	-	-	0,4	0,2

На втором этапе экспериментов расчетный исходный состав был скорректирован с учетом неполного восстановления оксида хрома и частичного участия углерода в реакциях восстановления. Все образцы сжигались при одинаковых гравитационных условиях (250 g). Анализ состава (рис. 8) выявил необычную зависимость — так, увеличение содержания углерода в исходном составе приводило к увеличению степени выхода Cr, при этом не оказывая заметного влияния на выход других элементов (W, Mo и Nb) в конечный состав сплава.

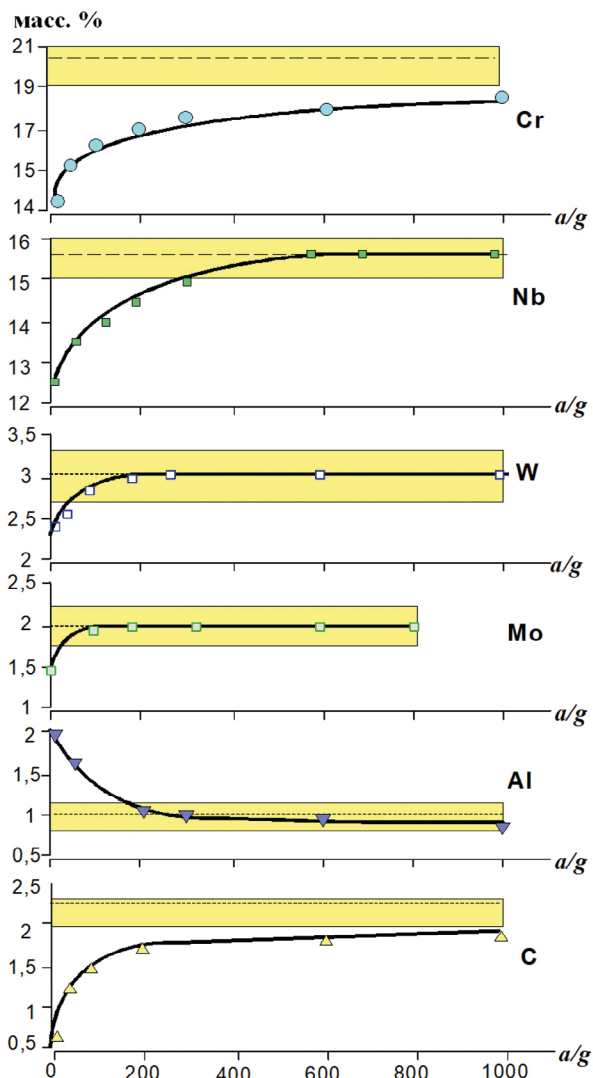


Рис. 7. Влияние гравитации на содержание составных элементов в слитке формируемого сплава на основе Co (XTH-61). ■ — интервал допустимых отклонений в составе слитка (табл. 1). --- — расчетное значение содержания компонента

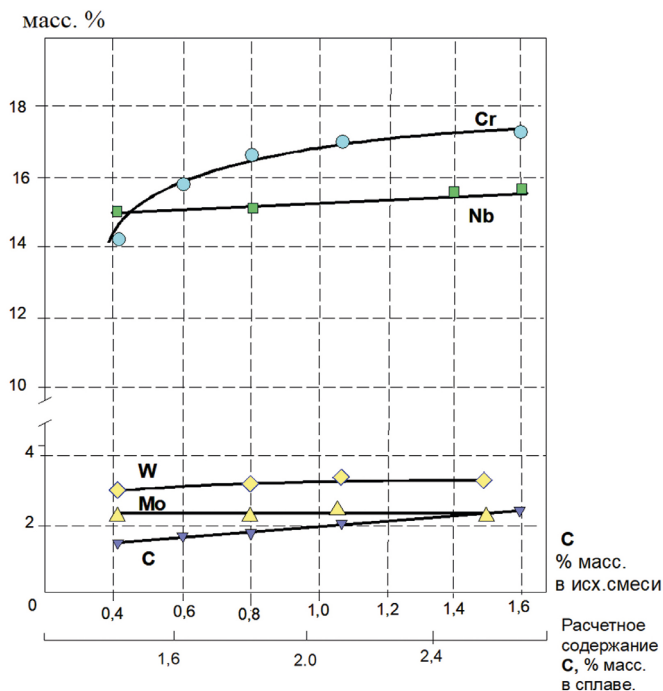


Рис. 8. Влияние массовой доли углерода в исходной смеси на содержание целевых компонентов в сплаве ХТН-61

Обнаруженная зависимость указывает на то, что углерод наиболее активно участвует в реакциях восстановления Cr из Cr_2O_3 . Поскольку основным компонентом в экзотермических реакциях восстановления оксидов является алюминий, то представляло интерес выявить степень влияния его содержания в исходной смеси на изменение содержания целевых компонентов в сплаве. Полученные результаты (рис. 9) показывают, что даже небольшие изменения содержания Al в составе исходной смеси могут оказывать сильное воздействие на формируемый состав сплава. Повышение содержания алюминия всегда способствует более полному восстановлению оксидов. Поэтому расчет исходных составов необходимо производить из расчета максимально допустимой концентрации Al (верхнего предела) в целевом сплаве. Очевидно, стоит предположить, что синтез такого рода сплавов, но с более высоким содержанием Al в своем составе, будет проходить с большей эффективностью. Для формирования химического состава целевых сплавов с заданным составом (табл. 1) содержание массовых долей исходных реагентов было скорректировано, а гравитационное воздействие в интервале 250–300 g было принято как оптимальное условие для дальнейших экспериментов. Химический состав сплавов, полученных из оптимизированных смесей, представлен в табл. 4. Слитки синтезированных сплавов, отвечающие требованиям по содержанию целевых элементов, были разрезаны и подвергнуты микроструктурному анализу.

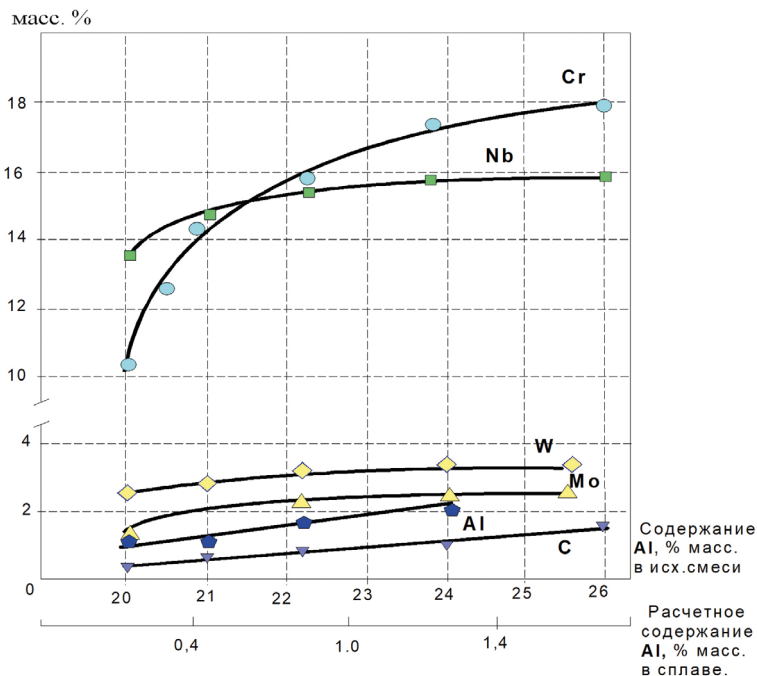


Рис. 9. Влияние массовой доли восстановителя (Al) в исходной смеси на содержание целевых компонентов в сплаве ХТН-61

Микроструктуры сплава ХТН-61, полученного (а) промышленным методом и (б) методом СВС-металлургии, представлены на рис. 10. Сравнение микроструктуры выявило заметное различие в размерах структурных компонентов. Сплав, представленный на рис. 10 а, имеет крупные (до 100 мкм) включения упрочняющих фаз (карбидов Nb, Cr и интерметаллидов). Напротив, СВС-сплав (рис. 10 б) имеет тонко распределенные структурные компоненты, т. е. не имеет ликваций и неоднородностей, а размер структурных составляющих уменьшился более чем в 10 раз и имеет в своем составе наноструктурные составляющие.

Таблица 4. Химический состав синтезированных сплавов

Компоненты сплава	Сплав ХТН-61, масс. %	Сплав СДП-6, масс. %
Co	основа	основа
Cr	19,20	21,53
Nb	15,64	-
Mo	2,11	-
Al	1,12	12,40
W	2,94	-
Ni	-	9,87
C	2,18	-
Y	-	0,35

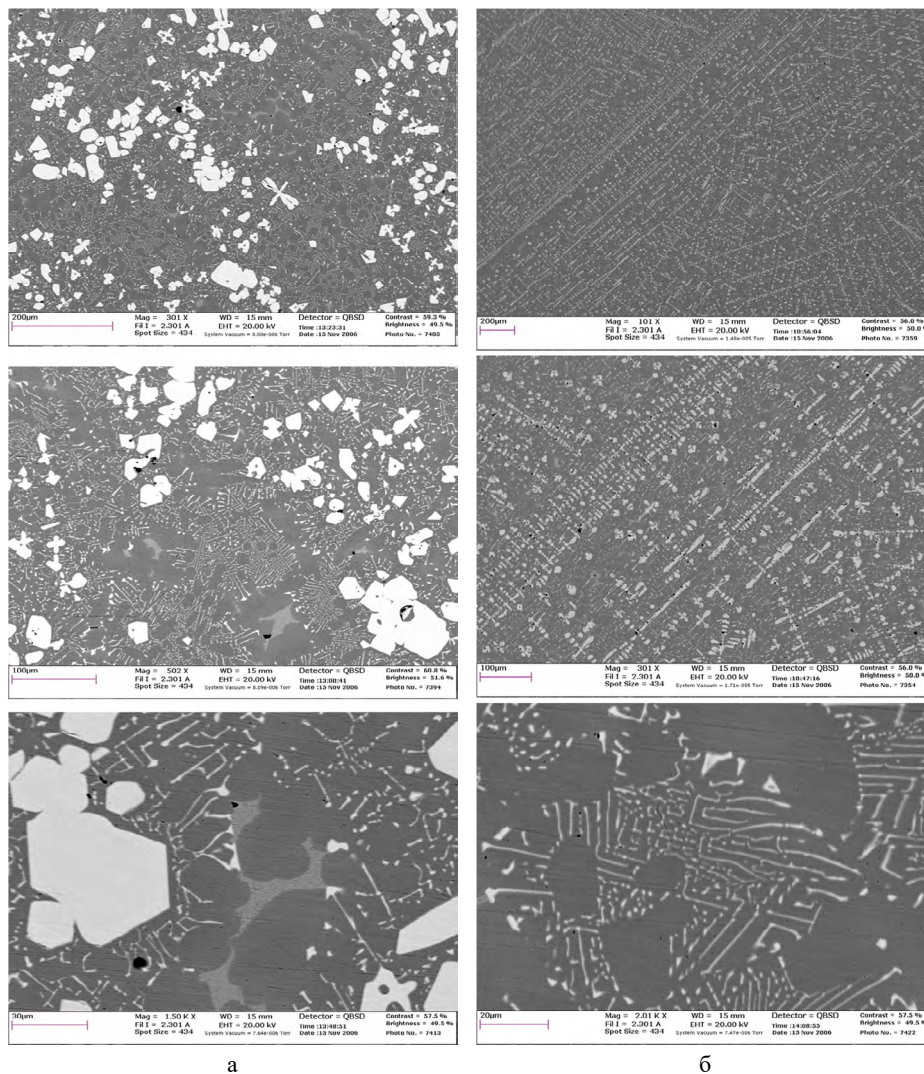
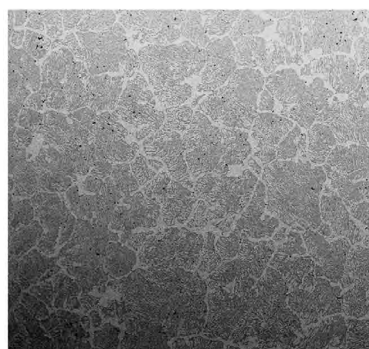


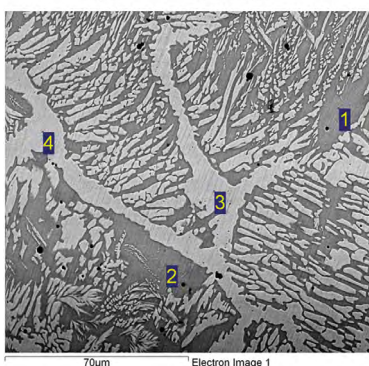
Рис. 10. Микроструктура сплава ХТН-61, полученного (а) — промышленным методом и (б) — методом центробежного СВС-литья

Синтезированный сплав СДП-6 имел аналогичную структуру с равномерным распределением всех структурных компонентов (рис. 11). Такое заметное отличие микроструктуры обусловлено условиями СВС-процесса (воздействие высокой температуры синтеза — около 2500 °С по сравнению с 1800 °С в электропечах) и воздействием центробежной силы. В работах [27, 30 и 45] было показано, что воздействие перегрузки при наличии теплообмена полученного расплава с холодными стенками формы приводит к интенсификации конвективного течения расплава. Таким образом, воздействие перегрузки обеспечивает выравнивание химического состава по объему слитка и быстрое охлаждение расплава.

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**



Al	Cr	Co	Ni
11,8	21,4	58,0	8,8



№	Al	Cr	Co	Ni
1	11,4	20,1	58,0	10,5
2	10,7	21,3	58,0	9,9
3	8,3	24,6	58,5	8,6
4	8,2	24,8	58,5	8,5

а

б

Рис. 11. (а) — микроструктура и (б) — состав сплава СДП-6, полученного методом центробежного СВС-литья

Полученные образцы сплава ХТН-61 были переданы на ФГУП Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют» (ММПП «Салют»). Получено заключение, что сплав соответствует всем нормативным требованиям. Предполагается, что сплав с такой мелкозернистой структурой может положительно повлиять на качество производимого из него покрытия на лопатки ГТД (на бандажные полки) и, как результат, на ресурс работы лопатки двигателя. Прогнозируемое увеличение ресурса может составить до 10 %. Для количественной оценки необходимо проведение длительных (4–6 месяцев) стендовых испытаний на опытной партии лопаток, упрочненных СВС-сплавом. Для этого необходимо создать лабораторную технологию и получить опытную партию сплава (3–6 кг).

Жаропрочные сплавы на основе Ni имеют наиболее сбалансированный комплекс физико-механических свойств и поэтому остаются наиболее востребованными и широко применяемыми при производстве силовых установок турбинного типа. Именно сплавы Ni, имеющие твердорастворное (γ -фаза) и интерметаллидное упрочнение (γ' -фаза), используют для изготовления наиболее нагруженных элементов ГТД и ГТУ, таких как рабочие лопатки, жаровые створки и т. д. Фактически эксплуатационный цикл установки определяется длительностью работы этих изделий, и поэтому требования

к качеству таких изделий являются очень высокими. Производственный опыт по изготовлению лопаток ГТД на ММПП «Салют» показывает, что по мере прохождения многоэтапного технологического цикла изготовления только 1 лопатка из 15 отлитых соответствует всем критериям качества. Надо отметить, что основная доля несоответствия критериям качества таких изделий наблюдается на стадии литья и последующего извлечения керамических формообразующих стержней. Такой большой процент брака порождает проблему утилизации дорогостоящего сплава для его последующего применения. Эта проблема имеет общий характер для большинства заводов по производству ГТД и ГТУ. Непрерывное повышение стоимости таких сплавов делает эту проблему особенно актуальной. Надо отметить, что большинство вакуумно-индукционных печей рассчитано на переплав металлических сплавов и не позволяют достичь температур выше 1800 °С. Это ниже, чем температура плавления формообразующих внутренних керамических стержней. В случае переплава выбракованных лопаток после литья это затрудняет процесс отделения металла от керамики, а длительность высокотемпературного взаимодействия сплава и керамики ($Al_2O_3-SiO_2$) приводит к насыщению сплава кремнием и к несоответствию химического состава. Учитывая скоротечность процесса СВС и высокие энерговыделения в единицу времени, можно предположить, что сочетание процесса синтеза сплава и одновременного переплава позволит создать высокопроизводительный метод получения и переработки сплава, соответствующего всем требованиям по химическому составу.

В данном разделе исследована возможность получения в режиме СВС двух промышленных сплавов на основе Ni и утилизации (переплава) промышленных отходов (бракованных лопаток) непосредственно в процессе синтеза. Прежде чем приступить к изучению возможности переработки (переплава) промышленных отходов, необходимо подобрать исходный состав и условия синтеза с целью получения сплава непосредственно в ходе протекания экзотермических СВС-реакций с требуемым содержанием целевых компонентов сплава. Данный сплав является многокомпонентным и имеет узкое применение преимущественно для литья по выплавляемым моделям лопаток современных ГТД. Требования по содержанию основных компонентов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Допустимое содержание компонентов в сплаве

Компоненты сплава	Сплав ЖС6У, масс. %
Ni	Основа
Cr	8,0–9,5
Co	9,0–10,5
W	9,5–11,0
Al	5,1–6,0
Ti	2,0–2,9
Mo	1,2–2,4
Nb	0,8–1,2
C	0,13–0,2

Для приготовления смеси в качестве исходных компонентов были использованы оксиды металлов. Исходя из полного протекания экзотермических реакций, были рассчитаны массовые доли компонентов сплава. Полученные расчетные значения приведены в табл. 6.

Таблица 6. Расчетные значение массовой доли компонентов смеси

Химическая формула исходного компонента	Сплав ЖС6У, масс. %
NiO	44,9
Cr ₂ O ₃	8,24
CoO	7,62
WO ₃	7,44
TiO ₂	4,96
MoO ₃	2,2
Nb ₂ O ₅	0,95
C (графит)	0,09
Al	23,6

Термодинамический расчет, сделанный в программе ТЕРМО, показал, что уровень реализуемых температур в ходе протекания экзотермических реакций для данного состава (табл. 6) может достигать 2960 °С. Пробные эксперименты на малых массах шихты выявили, что реализация столь высоких значений температуры горения не позволяет проводить эксперименты при нормальном давлении, поскольку фронт горения распространяется во взрывоподобном режиме со скоростью более 10 см/с. и сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения (до 87 масс. %).

Из литературы известно, что воздействие повышенного давления, перегрузки или введение инертного разбавителя [6, 8, 24, 28–35] являются основными приемами для перевода процесса горения высокоэкзотермических СВС-систем термитного типа в стационарный режим с управляемыми параметрами синтеза. Однако в работах В.А. Горшкова с соавторами экспериментально показано, что при получении металлических сплавов в условиях повышенного давления (в реакторе) происходит насыщение расплава газами. Это приводит к снижению качества слитков и затрудняет их последующую переработку в вакуумных печах. Поэтому комплексное воздействие разбавителя и перегрузки — наиболее оптимальный путь для получения металлических сплавов в режиме СВС. Результаты предварительных экспериментов по сжиганию смеси расчетного состава с различным содержанием разбавителя в условиях нормальной гравитации (1 g) представлены на рис. 12. Введение инертного разбавителя свыше 10 % позволяет существенно снизить скорость горения (U) и разброс продуктов горения (η_1), при этом глубина выхода металла (η_2) в слиток (глубина фазоразделения) не превышает 80 %. Следует отметить, что все слитки имели закрытые поры и каплеобразные неметаллические включения (Al_2O_3). Таким образом, воздействие перегрузки является необходимым для увеличения выхода целевого продукта и получения качественных слитков.

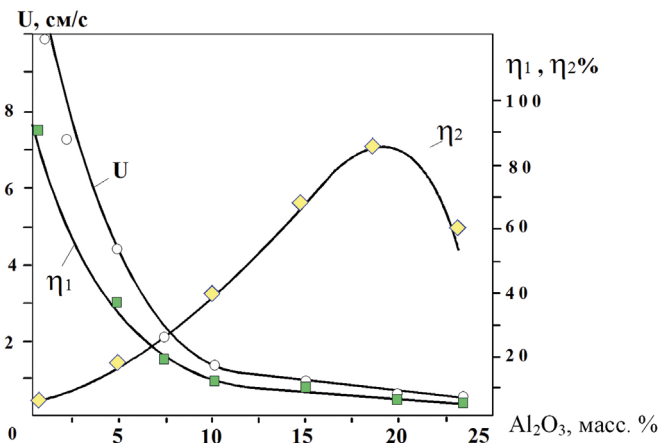


Рис. 12. Влияние содержания инертного разбавителя (Al_2O_3) на скорость горения (U), глубину разброса (η_1) и глубину фазоразделения (η_2)

В качестве исходного состава для проведения экспериментов в центробежной установке была взята расчетная смесь (табл. 6) с 15 %-ным содержанием разбавителя Al_2O_3 . Предполагалось, что в дальнейших экспериментах в качестве разбавителя будут использованы фрагменты бракованных лопаток. Влияние величины создаваемой гравитации на скорость горения (U), глубину разброса (η_1) и глубину фазоразделения (η_2) представлено на рис. 13. Сгоревшие образцы под воздействием гравитации свыше 250 g имели значения η_1 и η_2 , близкие к расчетным, а слитки после остывания легко отделялись от оксидной фазы.

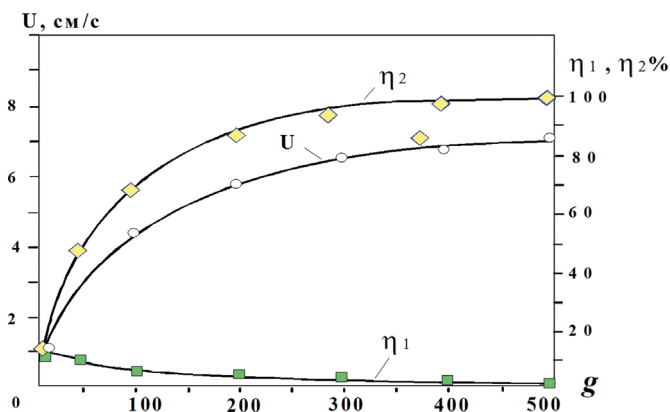


Рис. 13. Влияние величины создаваемой гравитации на скорость горения (U), глубину разброса (η_1) и глубину фазоразделения (η_2)

Образцы сплава, полученные при различных гравитационных условиях, были подвергнуты химическому анализу. Результаты анализа представлены на рис. 14. Как и в случае синтеза сплавов на кобальтовой основе, было

обнаружено сильное отличие полученного состава от расчетного. Наибольшие отклонения по составу наблюдаются на Cr, Ti, Co и Al. С ростом величины создаваемой гравитации до 200 g наблюдается увеличение полноты выхода практически по всем целевым элементам, однако содержание Cr и Ti не достигает расчетного. Это указывает на то, что оксиды данных металлов наиболее трудно восстанавливаемые и для получения заданного состава необходимо введение данных оксидов сверх стехиометрии. Экспериментально найдено, что для получения заданного состава слитка необходимый избыток оксида хрома и оксида титана должен составлять не менее 4 % от расчетного содержания (табл. 6) оксидов в исходной смеси.

Очевидно, что неполное протекание экзотермических реакций должно приводить к избытку алюминия в сплаве, однако полученные анализы, проведенные на первых образцах, показали заметный недостаток алюминия даже в сравнении с расчетным значением. Поскольку алюминий является одним из низкоплавких компонентов смеси, реализация высокой температуры во фронте горения, по-видимому, приводит к частичной его потере вследствие кипения и образования субоксидов. В подтверждение данному предположению образцы, сгоревшие при разбавлении инертным продуктом (Al_2O_3) свыше 15 масс. %, имели большее содержание алюминия.

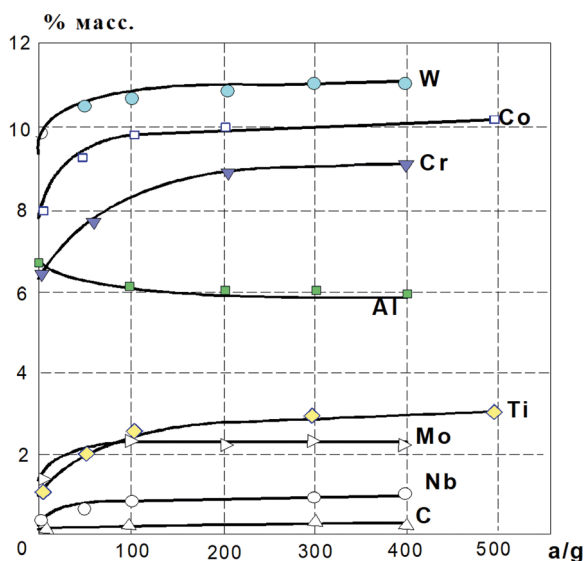


Рис. 14. Влияние гравитации на содержание составных элементов в слитке формируемого сплава на основе Ni (ЖС6У)

По мере подбора исходного состава были получены образцы с различным содержанием алюминия. Сравнительный анализ таких слитков (рис. 15) показал, что даже отклонение по содержанию Al в рамках допустимого предела концентраций (5,2–6 %) может приводить к отклонению в концентрации Cr и Al до 0,6 %, при этом концентрация других компонентов практически не зависит от содержания алюминия. В отличие от ранее исследуемого

сплава ХТН-61 сплав ЖС6У содержит в своем составе значительно больше алюминия. Как и предполагалось ранее, зависимость содержания основных компонентов сплава по мере увеличения содержания алюминия снижается. Корректировка исходного состава, исходя из результатов анализа, позволила получить слитки сплава в соответствии с требованиями по химическому составу (табл. 7). Слитки синтезированных сплавов, отвечающие требованиям по содержанию целевых элементов, были разрезаны и подвергнуты микроструктурному анализу.

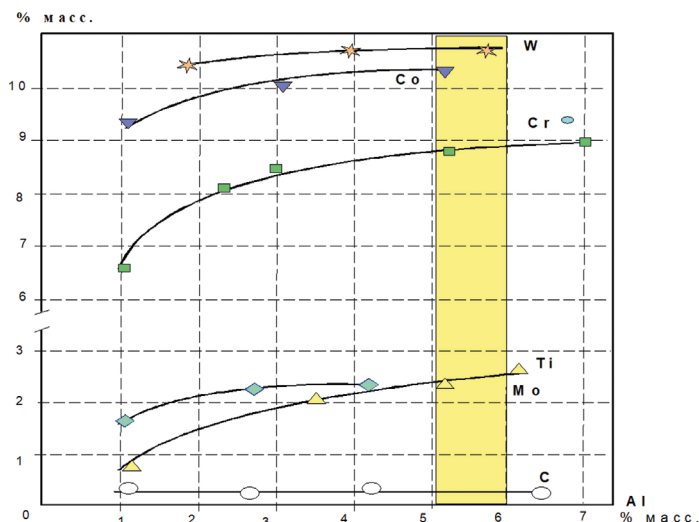


Рис. 15. Зависимость содержания основных компонентов формируемого сплава от концентрации алюминия в составе сплава на основе Ni (ЖС6У)

Микроструктуры сплава ЖС6У, полученного (а) промышленным методом и (б) методом СВС-металлургии, представлены на рис. 16. Сравнение микроструктуры показывает более «тонкое» распределение структурных компонентов в сплаве, полученном СВС-методом. Сплав не имеет ликвадий и усадочных пор.

Таблица 7. Усредненные результаты химического анализа слитков, полученных при действии гравитации свыше 250 g

Компоненты сплава	Сплав ЖС6У	
	Содержание, % масс.	
Ni	Основа	
Cr	8,2	
Co	9,7	
W	10,1	
Al	5,2	
Ti	2,1	
Mo	2,0	
Nb	1,15	
C	0,18	

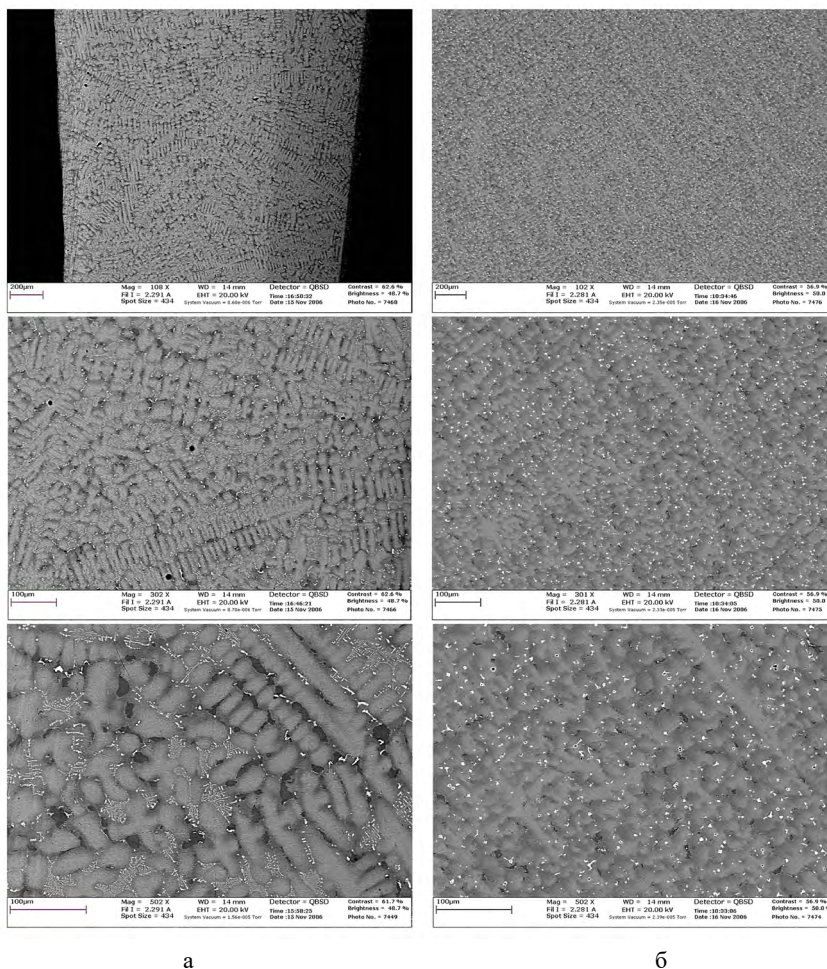


Рис. 16. Микроструктура сплава ЖС6У, полученного (а) промышленным методом и (б) методом центробежного СВС-литья

7.2. СВС-ПЕРЕПЛАВ БРАКОВАННЫХ ЛОПАТОК ИЗ СПЛАВА ЖС6У

«Избыточная» тепловая энергия, выделяемая в ходе протекания СВС-реакций при синтезе сплава ЖС6У, может быть полезно использована для переплава бракованных изделий, отлитых из данного сплава путем введения в объем исходной смеси. Таким образом, полученный металлический слиток будет сформирован из сплава, который синтезирован в ходе протекания химических реакций во фронте горения, и из переплавленного материала вводимых лопаток. Необходимо отметить, что большая часть предыдущих экспериментов была проведена на навеске до 1100 грамм — таким образом, сформированные слитки не превышали 600 грамм. С целью проведения работ по переплаву была проведена серия экспериментов по укрупнению

массы сжигаемой шихты и массы слитка. Увеличение массы позволяет существенно расширить время жизни расплава и достичь полного расплавления вводимых изделий и последующего разделения металла от шлаковой (керамической) фазы. Эксперименты по укрупнению массы сжигаемого состава были проведены на специально сконструированной опытной центробежной установке (рис. 3). Возможности установки позволяли сжигать одновременно две формы с массой смеси по 5,0 кг в каждой. Масса сформированных слитков достигала 3,6 кг. Уровень создаваемой гравитации задавался всегда постоянным и составлял 300 g.

Увеличение массы шихты привело к увеличению скорости сгорания исходного состава вследствие увеличения гидростатического давления, создаваемого массой расплава под воздействием гравитации. Кроме того, менялись тепловые условия и время взаимодействия компонентов. Поэтому полученные слитки с различной массой подвергли химическому анализу по составу целевых элементов. Как выяснилось, масса синтезированного слитка оказывает заметное влияние на формирование его состава (рис. 17). Анализ данных свидетельствует, что увеличение массы исходной смеси приводит к увеличению полноты выхода трудно восстанавливаемых оксидов, таких как Cr_2O_3 , TiO_2 . Можно предположить, что при дальнейшем масштабировании выход всех целевых элементов будет также приближаться к расчетным значениям. Кроме того, в данной серии экспериментов был проведен анализ интервала колебаний полученных значений по содержанию компонентов в различных слитках. Видно, что максимальный разброс значений по составу наблюдается именно на малых массах навески и по мере увеличения массы формируемых слитков интервалы отклонений сокращаются практически для всех целевых компонентов.

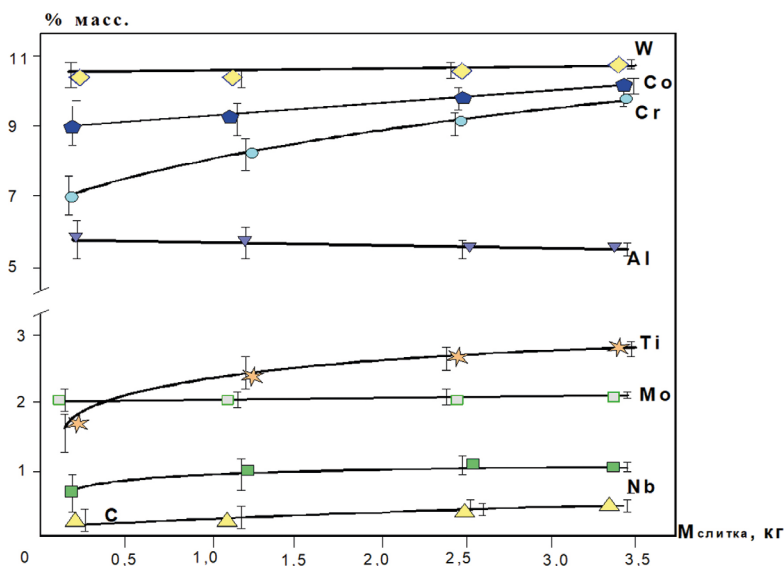


Рис. 17. Зависимость содержания основных компонентов в сплаве ЖС6У от массы сжигаемого состава (масштабный фактор)

Исходя из анализа полученных результатов, состав исходной смеси был скорректирован для получения сплава ЖС6У с требуемым составом. Для переработки лопаток их предварительно подвергали фронтальной разрезке и затем помещали в верхнюю часть экспериментальной засыпки. Замеры скорости горения показали, что увеличение массовой доли перерабатываемого сплава ($\alpha_{п.с.}$) до 20 % не оказывает заметного влияния на скорость горения, при этом соотношение масс формируемых металлической и оксидной фаз продуктов горения непрерывно возрастало. Увеличение массы слитка за счет увеличения массовой доли переплавленного металла не приводило к существенным изменениям химического состава (рис. 18), наблюдалось только небольшое снижение содержания хрома и алюминия.

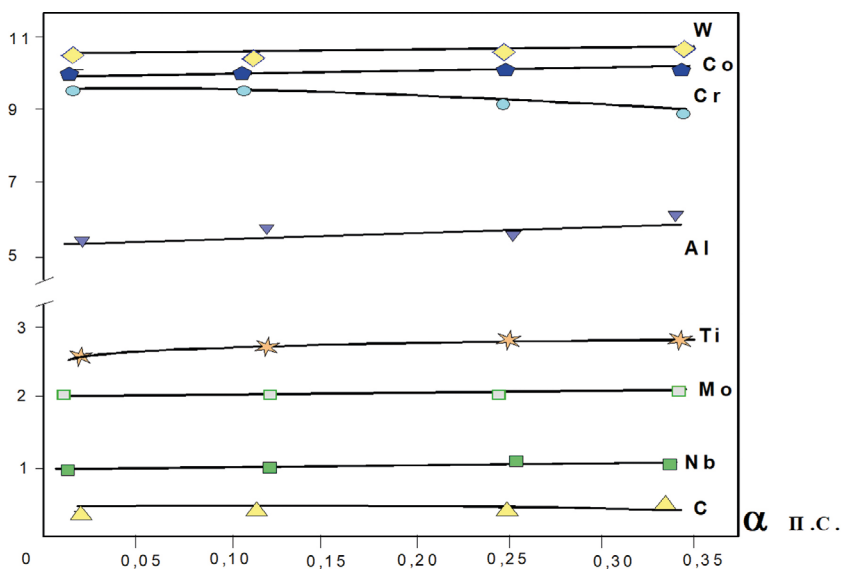


Рис. 18. Зависимость содержания основных компонентов формируемого сплава от массовой доли ($\alpha_{п.с.}$) фрагментов для переработки сплава

Дальнейшее увеличение массы вводимых для переплава изделий (от 0,2 до 0,35 α) позволило получать слитки весом до 3,6 кг (рис. 19 а). Полученные слитки на поперечном сечении имели монолитный вид (рис. 19 б) и не содержали следы непроплавленных металлических элементов и керамических включений. Микроструктурный анализ показал, что формируемая структура является близкой к сплаву, полученному непосредственно СВС-методом (рис. 16 б). При этом доля переработанного сплава от массы полученного слитка составляла 48 %. Дальнейшее увеличение тепловых потерь, расходуемых на переплав вводимых фрагментов лопаток, приводило к неполному проплавлению вводимых изделий. Фотография слитка после поперечной разрезки, полученного при 0,35 α , представлена на рис. 19 в. Видно, что при таких концентрациях вводимых элементов для переплава наблюдается частичное их плавление и «заморозка» в теле слитка.

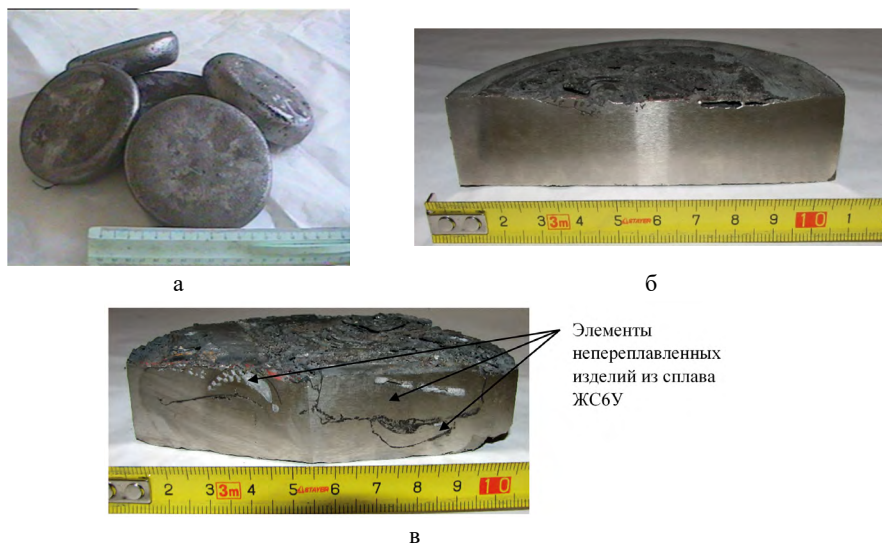


Рис. 19. (а) — внешний вид слитков сплава ЖС6У и (б) — вид поперечного сечения слитков, полученных при $\alpha_{\text{п.с.}} < 0,35$ и (в) — при $\alpha_{\text{п.с.}} > 0,3$

Для дальнейшего развития данной работы необходимо проведение НИОКР по созданию новой опытно-промышленной центробежной СВС-установки, позволяющей получать слитки массой до 20 кг. Перспективным направлением развития данной работы является совмещение процесса синтеза и переработки техногенных отходов с последующим процессом непосредственного литья полученного сплава в формообразующие элементы с целью создания (отливки) изделия непосредственно в процессе СВС (в одну стадию). Энергоэффективность самого процесса синтеза и возможность управления процессом заполнения форм путем воздействия гравитации (центробежного литья) создают предпосылки для создания эффективной конкурентоспособной технологии получения изделий из сложных сплавов.

7.3. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА

В отличие от жаростойких сплавов на основах Ni и Co перспективные сплавы на основе Ti имеют интерметаллидную матрицу и поэтому не требуют присутствия больших концентраций упрочняющих легирующих компонентов. Общая весовая доля легирующих компонентов, как правило, не превышает 20 масс. %. Поэтому на первом этапе представлялось целесообразным исследовать возможность получения литых алюминидов титана как базовой составляющей перспективных сплавов. В табл. 8 представлены исходные составы, рассчитанные на получение трех интерметаллидных фаз с различным содержанием алюминия. Термодинамический анализ выявил, что максимально возможные реализуемые температуры не превышают температуры плавления оксидной фазы, формируемой в ходе реакции, — таким

образом, получение литых сплавов невозможно путем использования только экзотермических реакций, протекаемых в исходных системах. На самом деле пробные эксперименты в установке открытого сжигания выявили, что большинство из этих систем даже неспособно к горению без дополнительных источников тепла (подогрева).

Таблица 8. Исходные смеси и результаты термодинамического расчета температуры горения при синтезе алюминидов в режиме горения

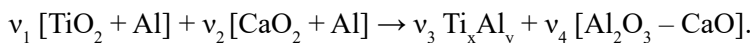
№ п/п	Схема химического взаимодействия	Целевая фаза	Температура плавления наиболее тугоплавкого компонента реакции T_m, K	Расчетная температура T_a, K
1	$3TiO_2 + 5Al \rightarrow Ti_3Al + 2Al_2O_3$	Ti_3Al	Al_2O_3 — 2400 K	2320
2	$3TiO_2 + 7Al \rightarrow 3TiAl + 2Al_2O_3$	$TiAl$	Al_2O_3 — 2400 K	2530
2	$3TiO_2 + 13Al \rightarrow 3TiAl_3 + 2Al_2O_3$	$TiAl_3$	Al_2O_3 — 2400 K	2122

Надо отметить, что проведение синтеза литых сплавов с использованием высокотемпературных печей сводит к минимуму основное преимущество технологии СВС (энергoeffективность). Поэтому для нас представляло интерес изучить возможность получения литых материалов путем реализации режима горения с использованием высококалорийных «энергетических» добавок. При этом выбор энергетической добавки должен удовлетворять важному требованию — химическое взаимодействие вводимой смеси должно сопровождаться значительным энерговыделением, при этом основная доля продуктов должна находиться в конденсированном состоянии и быть инертной к продуктам химического превращения целевой составляющей смеси. Термодинамический расчет показал, что заданным критериям наиболее полно соответствуют реакции экзотермического взаимодействия пероксидов кальция, магния или бария и алюминия в качестве восстановителя (табл. 9).

Таблица 9. Высокоэнергетические исходные составы, расчетная температура и основные продукты реакции

Высокоэкзотермические смеси	Расчетная температура горения, $T_{ад}, ^\circ C$	Основные продукты реакции
$CaO_2 + Al$	3450	CaO, Al_2O_3
$MgO_2 + Al$	3320	MgO, Al_2O_3
$BaO_2 + Al$	3330	BaO, Al_2O_3
$CaCrO_4 + Al$	2950	$CaO, Cr_2O_3, Al_2O_3, Cr$

Исходя из доступности реагентов, основная часть исследований была проведена с использованием пероксида кальция как основного компонента «энергетической» добавки. В общем виде химическую схему синтеза можно записать как:



Необходимым условием для СВС литых материалов является протекающие высокоэкзотермических реакций, в ходе которых температура горения (T_c) будет превышать температуру плавления (T_m) конечных продуктов

синтеза ($T_c > T_m$). Термодинамический расчет показал, что введение высокоэнергетической добавки $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ в исходные смеси существенно повышает (T_c) (рис. 20) и позволяет получать литые алюминиды в режиме горения. Приведенные результаты на примере реакции $\text{Ti} + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}$ показывают, что при введении энергетической добавки больше 20 % все продукты горения могут находиться в жидкофазном состоянии. Дальнейшее увеличение концентрации вводимой экзотермической добавки приводит к непрерывному росту температуры горения и, как результат, к возрастанию доли газообразных продуктов (субоксиды и пары алюминия). Экспериментальные исследования показали, что смеси $\text{TiO}_2 + \text{Al}$ с содержанием $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ более 20 % способны гореть в атмосферных условиях. Воздействие перегрузки (рис. 21) приводит как к снижению потерь вещества при горении, так и к более полному разделению металлической и оксидной фаз. После кристаллизации и остывания образцы, полученные при воздействии перегрузки выше 300 g, имели четкую границу раздела металлической и оксидной фаз, которые легко отделялись друг от друга (рис. 22).

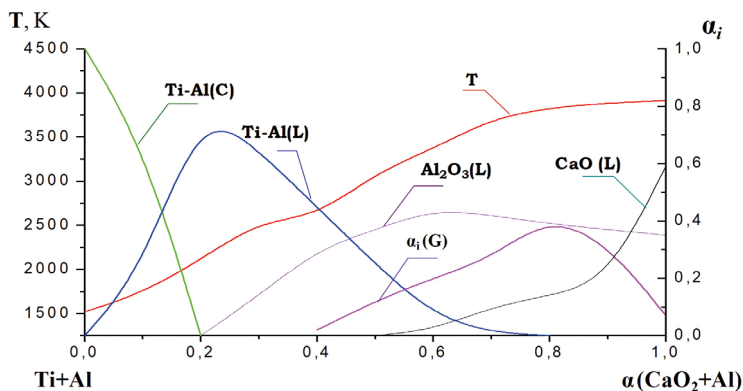


Рис. 20. Результаты термодинамического расчета. Влияние соотношения «горячей» $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ и «холодной» $\text{Ti} + \text{Al}$ составляющих смеси на температуру горения и состав продуктов горения

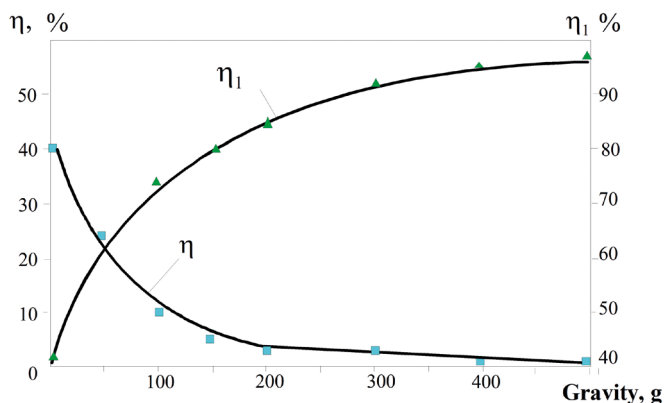


Рис. 21. Влияние гравитации на величину разброса вещества (η) и глубину выхода металлической фазы (η_1). Система: 60 % $[\text{Ti} + \text{Al}] + 40$ % $[\text{CaO}_2 + \text{Al}]$

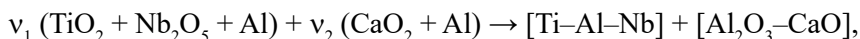


Рис. 22. Внешний вид образца, сгоревшего при воздействии перегрузки 750 g. Система: $(\text{Ti} + \text{Al}) + (\text{CaO}_2 + \text{Al}) \rightarrow \text{TiAl} + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, а — после извлечения из формы, б — после отделения оксидной фазы

Введение оптимального количества энергетической смеси дает возможность получать алюминиды титана в литом виде. Варьирование содержания алюминия в целевых составах дает возможность управлять химическим составом слитков алюминидов титана и получать литые материалы на основе интерметаллидных соединений Ti_3Al , TiAl и TiAl_3 . Типичные дифрактограммы для каждого из синтезированных целевых алюминидов представлены на рис. 23.

Центробежная СВС-технология позволяет получать слитки, однородные по химическому составу. Разница в процентном содержании элементов по высоте слитка не превышает 1,0 %. Высокая однородность слитков обеспечивается гравитационным перемешиванием расплава в процессе горения под действием высокой перегрузки.

Для получения сплава Ti-46Al-8Nb (ат. %) использовали следующую химическую схему:



где v_1 и v_2 ($v_1 + v_2 = 1,0$) — весовые доли целевой смеси и энергетической добавки. После экспериментального подбора оптимального количества весовой доли энергетической добавки (v_2), которая составила 0,3 при уровне создаваемой гравитации 350 g, были получены образцы массой 80 г и диаметром 40 мм, в которых выход металлической фазы составил 96 % от расчетного значения. Как и в случае синтеза литых алюминидов титана, химический анализ слитков, полученных при различных значениях создаваемой гравитации, выявил зависимость содержания титана в синтезируемом сплаве от условий синтеза. Воздействие перегрузки до 300 g приводит к увеличению содержания титана более чем на 3 %. Это было учтено при составлении исходных составов в дальнейших экспериментах. При этом отклонение в содержании ниобия в сплаве не имело какой-либо тенденции и находилось в пределах погрешности методики анализа. Основными примесными элементами являлись углерод и кислород. Надо отметить, что основной причиной присутствия углерода в сплаве было то, что синтез проводили в графитовых формах. Контакт формируемого высокоактивного металлического расплава со стенками формы приводил к насыщению расплава

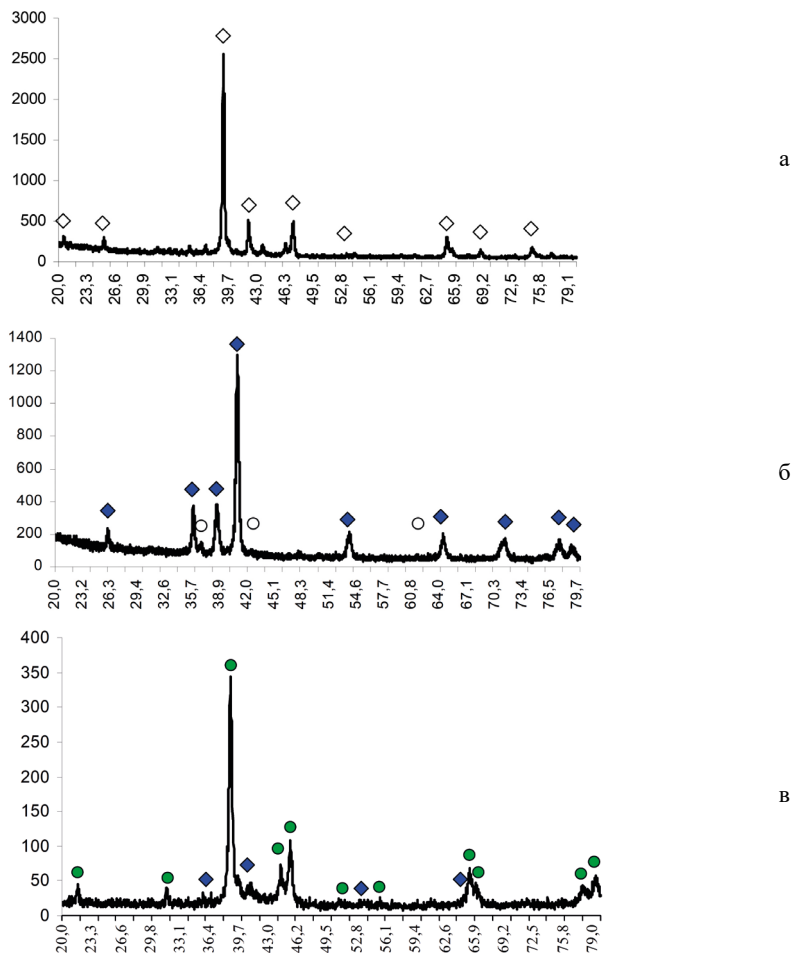


Рис. 23. Рентгенограммы алюминидов титана. (а) — TiAl_3 , (б) — Ti_3Al , (в) — TiAl , — TiAl_3 , — Ti_2Al , — TiAl , — TiN

углеродом. Можно предположить, что по мере укрупнения массы получаемого слитка данный эффект будет усиливаться, поскольку в этом случае время контакта расплава с формой будет также увеличиваться. Поэтому при переходе на более крупные массы для минимизации такого эффекта была отработана методика ламинирования поверхности форм путем нанесения суспензии, состоящей из частиц твердого раствора оксидов алюминия и хрома ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$), «Рубина» с органической связкой, с последующей прокаткой при температуре 600°C . Такой подход позволил получить слитки массой до 1 кг с минимальным содержанием примесей, при этом надо отметить, что извлечение продуктов горения из формы также облегчилось. Внешний вид продуктов горения после извлечения из формы представлен на рис. 24. Анализ слитка показал четкое соответствие требуемому составу Ti-46Al-8Nb (ат. %). Результаты микроанализа сплава представлены на рис. 25.

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**



Рис. 24. Продукты горения смеси $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al} + 40$ масс. % $(\text{CaO}_2 + \text{Al})$, металлическая фаза (сплав Ti-Al-Nb) и оксидная фаза $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

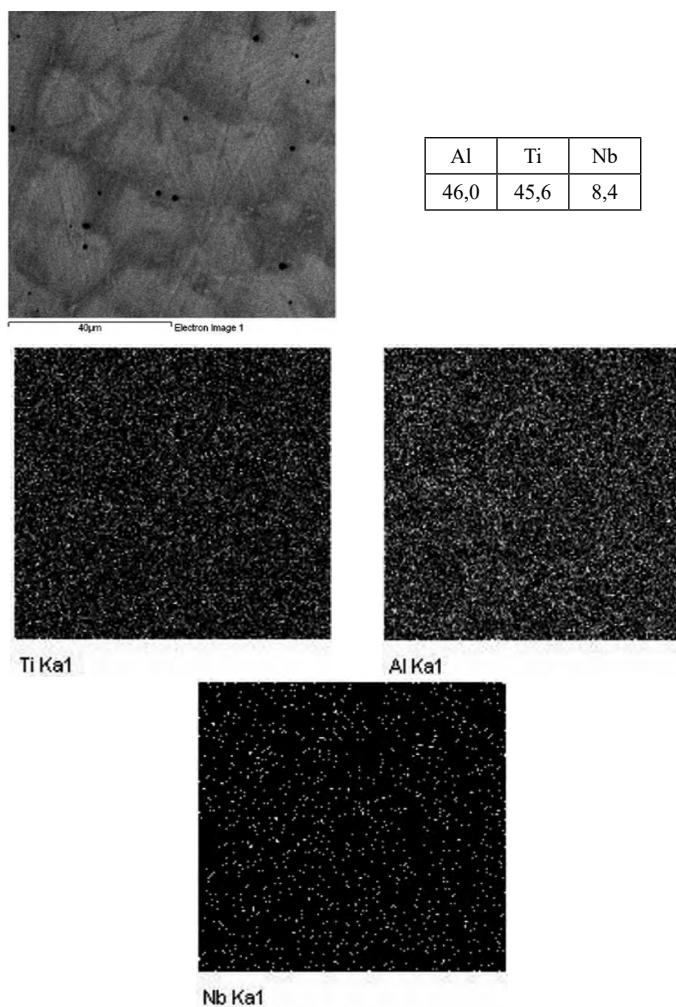


Рис. 25. Микроструктура, состав сплава Ti-Al-Nb и распределение в нем целевых элементов

Микроструктура синтезированного сплава не имеет ликвадий, а ниобий равномерно распределен по всему объему. Размер полученных структурных компонентов составляет несколько сот нанометров. Надо отметить, что все синтезируемые слитки имели достаточно высокое содержание кислорода (0,1–0,3 масс. %). Снижение его содержания в слитках, полученных с применением данного метода, возможно путем введения функциональных диоксидирующих добавок (синтетических шлаков) в исходные смеси.

Проведенные экспериментальные исследования по влиянию гравитации в широком диапазоне значений на процессы, протекающие при СВС, могут быть использованы для создания нескольких гравитационных СВС-технологий для получения материалов, изделий или покрытий. Однако для разработки опытно-промышленной технологии необходимо проведение НИОКР. Среди основных направлений таких исследований можно выделить создание нового экспериментального оборудования и оснастки, отработку составов и режимов синтеза, исследование влияния масштабного фактора на качество получаемого продукта при переходе на более крупные объемы синтеза, воспроизводимость качественных показателей получаемых материалов и т. д.

7.4. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАРАБОТКИ ЖАРОСТОЙКОГО СПЛАВА ХТН-61

Для наработки жаростойкого сплава ХТН-61 использовали центробежную СВС-установку, представленную на рис. 1, позволяющую получать слитки массой от 0,2 до 1,5 кг. Все системы управления установкой и системой инициирования реакции вынесены за пределы технологического помещения и размещены на пульте дистанционного управления (рис. 2). Пусковые испытания при сжигании малых форм показали, что реализованная в конструкции система привода позволяет создавать перегрузки в интервале от 1 g до 1000 g. Такие высокие значения перегрузки позволяют исследовать влияния экстремальных условий синтеза на характеристики литых сплавов с массой слитка до 1,5 кг. Сменные реакционные объемы позволяют проводить синтез на различных массах смесей, позволяя исследовать воспроизводимость характеристик сплава при переходе на более крупные объемы синтеза (масштабный фактор). Следующим важным этапом в разработке новой технологии получения суперсплавов методом СВС стало создание пилотной опытно-промышленной СВС-установки. На рис. 3 представлен общий вид установки на стадии монтажа. Конструкция установки позволяет быстро крепить и затем демонтировать (после синтеза) сменные реакционные камеры (рис. 3 б и в). Две реакционные камеры размещены на одинаковом расстоянии от центра на противоположных концах ротора, таким образом уравновешивая друг друга при вращении. Одновременное инициирование реакции позволяет производить одновременное сжигание от 10 до 12 кг смеси и таким образом получать в одну стадию два слитка целевого сплава общей массой до 7 кг.

Для получения слитка многокомпонентного сплава методом СВС необходимо иметь материал, обладающий высокой прочностью при высоких температурах, высокой термостойкостью и не взаимодействующий с жидкой фазой сплава. Этим требованиям в основном отвечает графит. Из графита были изготовлены формы в виде стакана с металлической обечайкой (рис. 4). В этих формах проводили синтез многокомпонентных сплавов с последующей кристаллизацией в поле повышенной гравитации. Проведенные эксперименты показали, что, в основном, формы из графита обеспечивают высокую механическую прочность в процессе синтеза (под воздействием создаваемой гравитации образуется высокое гидростатическое давление) и высокую термостойкость (температура синтеза внутри формы может достигать 3000 °С). Формы были испытаны при перегрузке до 500 g. Однако при проведении синтеза многокомпонентного сплава в процессе кристаллизации происходит поверхностное насыщение слитка углеродом, превышающее заданное его количество, а также на поверхности слитка образуется прочный химический «пригар». Удаление образовавшегося пригара является весьма трудоемкой операцией, поскольку происходит достаточно сильное взаимодействие поверхности слитка сплава с поверхностью формы, до 2 мм, что недопустимо для данного класса сплавов. Обработка поверхности слитков (а это твердый сплав) требует больших затрат и расхода твердосплавного инструмента, теряется до 10–20 % слитка, увеличивается себестоимость сплава. Таким образом, чтобы уменьшить взаимодействие графитовых форм со сплавом, необходимо нанести на поверхность формы химически инертное жаростойкое покрытие, предотвращающее контакт графита с жидким расплавом. Такое покрытие должно прочно сцепляться с графитовой поверхностью, не давать трещин в процессе синтеза сплава, не осыпаться и т. д. Из всех жаростойких керамических материалов, обладающих химической инертностью к жаропрочным сплавам на основе кобальта и никеля, в производстве широко используются следующие огнеупоры: оксид алюминия (Al_2O_3); оксид циркония (ZrO_2), циркон ($ZrSO_4$) и оксид иттрия (Y_2O_3). Помимо химической инертности огнеупора необходимо также учитывать доступность и стоимость материала. Оксид циркония, иттрия и циркон достаточно дефицитные и дорогостоящие материалы. Их применяют только для изготовления особо трудоемких и дорогостоящих изделий. Высокая доступность оксида алюминия предопределяет его широкое применение. Однако в некоторых сплавах с высокорреакционными компонентами (Al, Ti, Nb, V и т. д.) наблюдается взаимодействие расплава на границе контакта материала формы и сплава, что приводит к образованию слоев с измененным химическим составом. Последние совместные исследования ИСМАН и ММПП «Салют» выявили, что одними из наиболее перспективных промышленных жаростойких керамических материалов для изготовления литейных форм являются материалы типа «Рубин» (твердые растворы оксидов алюминия и хрома), полученные методом СВС. Как было показано ранее, оксид хрома относится к трудно восстанавливаемым оксидам, и глубина его восстановления не достигает

расчетных значений, следовательно, его присутствие в составе оксидной фазы будет неизбежно. Анализ оксидной фазы, формируемой на основе корунда (Al_2O_3 при синтезе сплава на основе кобальта, ХТН-61), показал, что концентрация оксида хрома может достигать 4 масс. %. Поэтому после размола оксидная фаза, формируемая в процессе получения суперсплава на основе Со, была использована для формирования плакируемых покрытий с целью минимизации химического взаимодействия расплава и материала формы. Это позволяет повысить экономическую эффективность разрабатываемой технологии (минимизировать отходы). Внешний вид форм после покрытия защитным слоем представлен на рис. 4. Для получения достаточно прочного сцепления плакирующего покрытия с поверхностью графита необходимо связующее, которое бы хорошо сцеплялось и с графитом, и с огнеупорным покрытием. Таким материалом являются кремнийорганические жидкости на основе SiO_2 . Связующее необходимо для обеспечения прочности покрытия на тигле до проковки, оно должно прочно сцепляться с графитом, не осыпаться. На данном этапе исследований была отработана методика получения огнеупорного покрытия на графитовых формах с достаточной химической инертностью и с хорошим качеством. Оптимальным связующим как по качеству, так и по сырьевым и экономическим показателям является гидролизированный раствор ЭТС-40, широко применяющийся в промышленности. Дальнейшая оптимизация составов керамической суспензии и режимов отжига будет производиться в процессе будущих исследований.

После создания прототипа опытно-промышленных центробежных СВС-установок и оснастки важным этапом выполнения НИОКР по созданию новой СВС-технологии является исследование влияния масштабного фактора на формирование состава и структуры синтезируемых сплавов, исследование корреляции полученных ранее зависимостей на данные условия синтеза. Полученные слитки различной массы были подвергнуты химическому анализу. Результаты анализа сведены на рис. 26. Следует отметить важное наблюдение, выявленное на стадии анализа: разброс (отклонение) от среднего значения для каждого из целевых элементов уменьшался по мере увеличения массы синтезируемого слитка. Укрупнение массы сжигаемого состава приводит к стабилизации (уменьшению интервала отклонений) формируемого химического состава сплава. Кроме того, наблюдается небольшое изменение в полноте выхода металлов в слиток. Наиболее заметное увеличение наблюдается для хрома. Поэтому при расчете смеси на большие массы необходимо снижать весовую долю оксида хрома в исходной смеси. После окончательной доводки исходного состава по заказу ММП «Салют» была наработана опытная партия слитков массой 250 кг (рис. 27). Нароботанный сплав был использован для нанесения защитных покрытий на бандажные полки лопаток газотурбинных авиадвигателей.

В настоящее время основными потребителями суперсплавов на основе Со и Ni являются производители авиадвигателей и энергетических установок. Среди основных российских потребителей следует выделить

**Материалообразующие высокотемпературные процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**

ФГУП ММПП «Салют» (г. Москва), завод «Турбодеталь» — филиал ОАО «Газэнергосервис» (г. Наро-Фоминск), ОАО «Авиадвигатель» (г. Пермь), ОАО «НПО Сатурн» (г. Рыбинск), Уфимское моторостроительное объединение и др. Среди зарубежных потребителей необходимо выделить Snecma (Франция), General Electric Air Engines (США), Rolls-Royce (Англия), Pratt & Whitney (Канада).

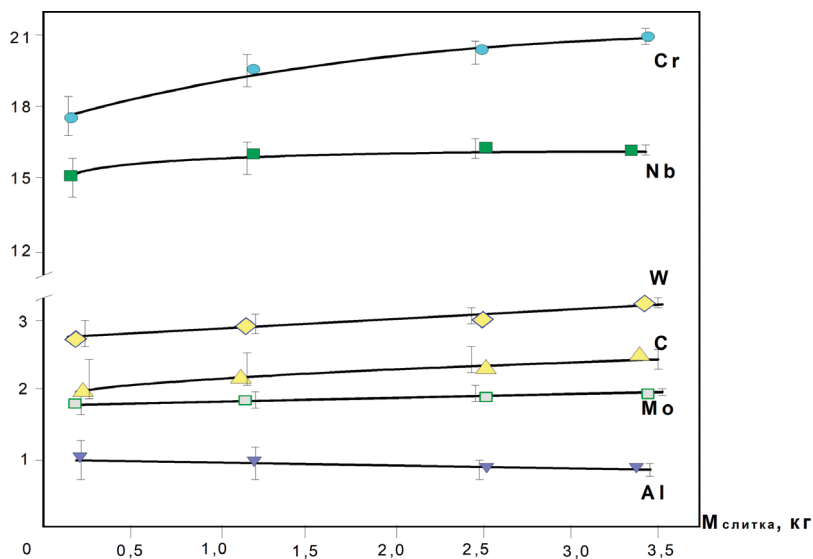


Рис. 26. Результаты сравнительного анализа химического состава слитков различной массы, полученных при воздействии гравитации 250 g



Рис. 27. Внешний вид партии наработанных слитков, направленных для сравнительных испытаний на ММПП «Салют»

Сравнительный анализ всех преимуществ и недостатков разработанной технологии и выпускаемой продукции показывает, что полученный сплав будет конкурентоспособен с продукцией ведущих зарубежных фирм за счет реализации нескольких преимуществ:

- менее затратная высокопроизводительная технология получения сплавов, соответственно — более привлекательная цена (возможное снижение на 50 %);
- использование более дешевого исходного сырья (вместо чистых металлов использование их оксидов);
- высокое качество за счет строгой воспроизводимости (соответствия) химического состава, мелкозернистой структуры и отсутствия ликвационных неоднородностей по составу;
- малая зависимость создаваемой технологии от аппаратных средств (проведение синтеза в условиях атмосферы без использования дорогостоящих электровакуумных печей);
- «мобильность» СВС-технологии и возможность получения слитков с различной массой — от 200 г до 10 кг (состав и масса слитков задаются соотношением и массой исходных компонентов на стадии подготовки смеси и могут быть легко скорректированы по просьбе заказчика).

Надо отметить, что созданное опытно-промышленное производство на базе полученных знаний и опытных установок уже позволит покрыть потребности сплава (ХТН-61) в размере до 1,5 тонны в год. Созданная пилотная технология и центробежные установки являются базовой научно-технологической основой, которая может послужить толчком для создания целого ряда новых сплавов с улучшенными физико-химическими характеристиками, отвечающих современным требованиям рынка таких материалов. Для дальнейшего укрупнения производства требуется создание более производительного СВС-оборудования, проектирование и создание (строительство) нового производственного участка с замкнутым технологическим циклом.

7.5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Общий вид разработанной многоцелевой центробежной СВС-установки представлен на рис. 28. Основной особенностью данной конструкции СВС-установки является то, что она изготовлена на базе токарного станка. После модернизации установка дополнена системой инициирования реакционной смеси, цифровой системой управления скоростью вращения образцов, а также системой измерения температуры образца после синтеза (на стадии остывания). Необходимое значение частоты вращения ротора установки задается оператором с пульта дистанционного управления.

Регулируемое вращение ротора установки обеспечивает электродвигатель постоянного тока с регулируемой скоростью вращения и понижающий клиноременный привод, передающий вращение с вала электродвигателя на ротор. Центробежная установка имеет рабочий интервал вращения от 20 до 3000 об/мин. Контроль скорости вращения ротора обеспечивает цифровой тахометр. Как показали замеры в предварительных экспериментах по нанесению покрытий, используемые трубы зачастую имеют геометрические отклонения формы, их крепление в суппорте установки приводит к возникновению заметного эксцентрика, что недопустимо. Кроме того, интенсивный разогрев стенки трубы в процессе горения смеси в трубе вызывает трудности с креплением образцов на установке и приводит к проявлению сильных тепловых нагрузок на крепежные элементы установки. Поэтому для выполнения дальнейших экспериментов было применено разработанное конструктивное решение, связанное с применением промежуточных крепежных муфт (между образцом и крепежными элементами ротора). Такое решение дает возможность компенсировать тепловое расширение материала труб в процессе нанесения покрытий и обеспечивает четкую фиксацию образцов как до, так и после процесса нанесения покрытий.

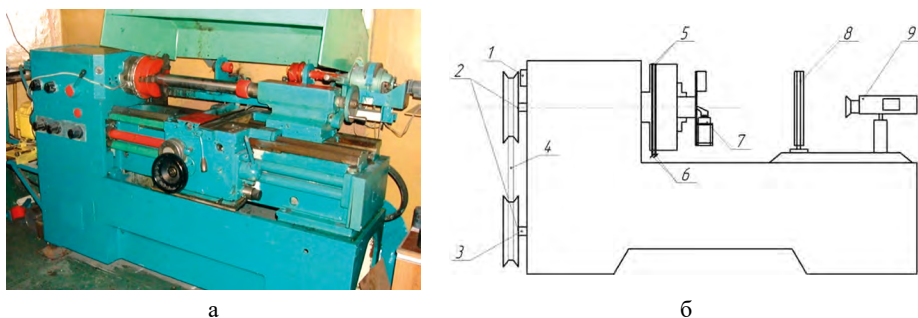


Рис. 28. (а) — внешний вид и (б) — схема универсальной центробежной установки. 1 — тахометр, 2, 3 и 4 — ременная передача, 5 — скользящие контакты, 6 — тоководы, 7 — реакционная форма со смесью, 8 — защитный экран с фотофильтром, 9 — видеокамера

Для каждого из трех типов труб ($d = 57$ мм, $d = 76$ мм, $d = 108$ мм) экспериментально подбирались оптимальные количества помещаемой массы экзотермической смеси (оптимальная область взаимного соотношения массы экзотермической смеси и трубы). Процесс нанесения покрытий методом СВС сопровождается сильным разогревом стальных труб. Поэтому первоначально представляло интерес выяснить возможный интервал реализуемых температур. На предварительном этапе работ были проведены температурные измерения на границе стенки трубы диаметром 57 мм с целью установления интервалов реализуемых температур, скорости разогрева трубы и времени последующего остывания. На рис. 29 представлены результаты температурных измерений для двух типовых размеров труб. Как видно, скорости разогрева труб по значению близки, при этом температура сильно зависит от толщины стенки (S).

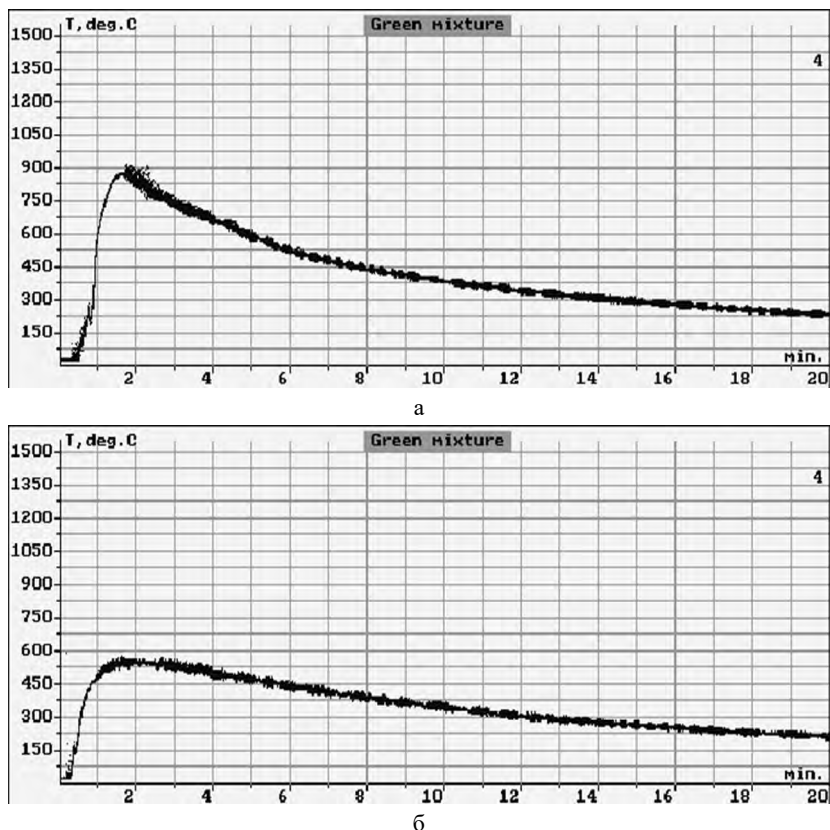


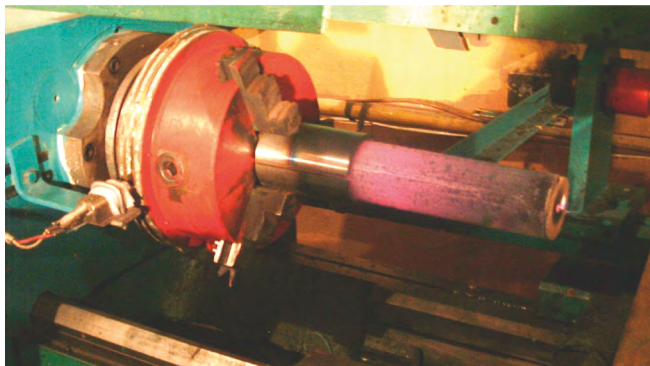
Рис. 29. Изменения температуры трубы (57) в процессе синтеза. а — $d = 57$ мм, $S = 3,5$ мм, $L = 300$ мм; б — $d = 57$ мм, $S = 5,5$ мм, $L = 300$ мм

Кроме того, температура разогрева зависела от состава исходной смеси (экзотермичности смеси), взаимного соотношения масс экзотермической смеси и трубы, модификации трубы (диаметра и толщины стенки). Очевидно, что необходимо ограничивать рост температуры на стенке трубы, поскольку высокие температуры приводят к проблеме крепления образца вследствие резкого снижения прочностных характеристик стенок стальной трубы. Среди основных подходов для снижения температуры на стенке трубы можно выделить следующие: 1 — варьирование взаимного соотношения масс трубы и экзотермической смеси, 2 — снижение температуры горения смеси путем введения инертных разбавителей. Однако, как показал экспериментальный опыт, изменение температуры горения смеси всегда сопровождается заметными изменениями качества формируемого покрытия, поэтому можно утверждать, что наилучшим методом управления температурой на стенке упрочняемой трубы является подбор оптимального соотношения массы трубы и экзотермической смеси. Для выполнения дальнейших экспериментов было применено разработанное конструктивное решение, связанное с применением промежуточных крепежных муфт (между образцом и крепежными элементами ротора) (рис. 30). Такое решение давало

возможность компенсировать тепловое расширение материала труб в процессе нанесения покрытий и обеспечивало четкую фиксацию образцов как до (рис. 30 а), так и после (рис. 30 б) процесса нанесения покрытий (разогретых образцов).



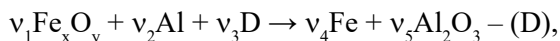
а



б

Рис. 30. Внешний вид трубы, закрепленной в роторе центробежной установки: (а) — перед и (б) — после процесса нанесения покрытия

Предварительные эксперименты по обработке конструктивных узлов создаваемой установки и оптимальных условий для сжигания были выполнены на сырье химической чистоты (порошкообразный оксид железа Fe_2O_3 и алюминий марки ПА-2). Последующие эксперименты были сориентированы на применении техногенных отходов с целью удешевления процесса получения покрытий путем снижения стоимости используемых реагентов. Первым шагом в этом направлении было исследование возможности применения отходов металлургического производства (окалина) как одного из компонентов экзотермической реакции:



где D — функциональные добавки (Cr_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , C, Si).

Одним из видов техногенных отходов, возникающих в процессе металлообработки различных изделий (металлопроката) с применением методов

термического воздействия, является окалина — продукт высокотемпературного окисления железа. Многолетнее производство таких изделий привело к накоплению таких отходов, измеряемых в масштабе десятка тысяч тонн. Поэтому разработка технологии их переработки является экономически выгодной. Как правило, окалина состоит из смеси двух оксидов — FeO и Fe_2O_3 , а состав формируемой окалины (взаимное соотношение оксидов) может зависеть от типа обрабатываемой стали, типа обработки, продолжительности термического воздействия, среды обработки и т. д. Но для расчета соотношения исходных компонентов необходимо знать точно взаимную концентрацию железа и кислорода (значения x и y) в окалине. Анализ состава двух окалин (табл. 10), доставленных с различных заводов для проведения данной работы, выявил, что помимо заметного отличия в составе основных компонентов также наблюдается различие и в составе примесей. Первая партия окалины имела в своем составе большое количество трехвалентного железа (46 масс. %), а вторая, напротив, состояла преимущественно из двухвалентного оксида железа. Размер частиц окалины составлял от 0,5 до 10 мм. В состав примеси входили включения неокисленного железа, глинозем, а также органические масла и т. д. Такой размер частиц и наличие органических примесей делает невозможным применение окалины в качестве сырья без дополнительной обработки, которая включает в себя тепловую обработку (прокалка в печи) для удаления органической примеси и механическую (размол) для получения порошка окалины с требуемым размером частиц (< 400 мкм).

Таблица 10. Основные характеристики используемых типов окалин

№	Состав основных компонентов, масс. %	Размер частиц	Примеси, масс. %
Окалина № 1	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ — 46/48	1–5 мм	6
Окалина № 2	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ — 68/28	0,5–10 мм	4

Проведенный термодинамический расчет (рис. 31) показал, что наличие в смеси различных примесей до 6 масс. % не снижает температуру синтеза ниже критической (температуры плавления Al_2O_3), что теоретически подтверждает возможность использования взятой окалины. Наличие органической примеси способно существенно повлиять на характер протекания процесса СВС вследствие интенсивного газовыделения (газификации примеси) и привести к полному или частичному выбросу продуктов реакции в процессе горения. Поэтому возникла необходимость проводить предварительную прокалку окалины. Проведение различных режимов термообработки и последующего анализа состава обрабатываемой окалины позволило выявить оптимальный интервал температуры для прокалики, который составляет 300–350 °С в течение 2–3 ч. (в плоских поддонах). Прокаливание при температурах ниже 300 °С приводит к существенному увеличению времени прокалики (до 10 часов). Проведение отжига при температурах выше 400 °С является нежелательным, поскольку в ряде случаев происходило самовозгорание испаряющихся газов.

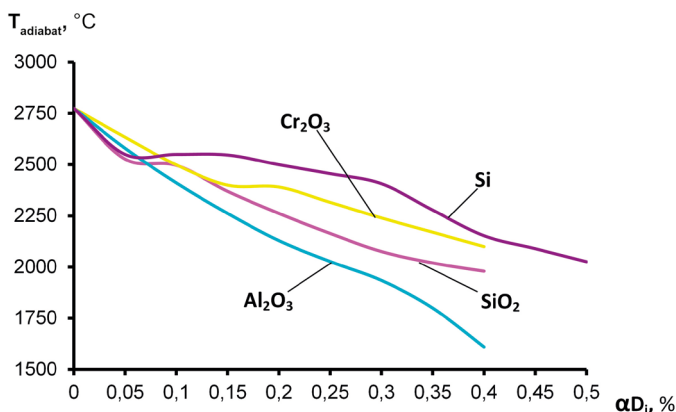


Рис. 31. Влияние различных добавок (D_i) на расчетную ($T_{adiabat}$) температуру горения железо-алюминиевого термита

После проковки и остывания окалину подвергали механическому размолу в мельнице барабанного типа. Экспериментально было найдено, что оптимальным размером частиц является фракция менее 400 мкм, при этом время размала составляло 4–5 ч. Надо отметить, что наиболее дорогостоящим компонентом исходной смеси является порошкообразный алюминий. Анализ стоимостных характеристик исходной смеси, проведенный коммерческим партнером данной работы (ООО «Трубный завод «Строй-Профиль»), показал, что замена химически чистого алюминия (ПА-2) на вторичный алюминий (переработанный лом) позволяет снизить стоимость исходной смеси более чем на 25 %. Однако такой алюминий содержит в своем составе примеси, среди которых основными компонентами являются железо (до 5 %) и кремний (до 1 %) (табл. 11). Следует отметить, что с точки зрения самого процесса синтеза эти примеси нельзя отнести к разряду «вредных», скорее их присутствие даже является желательным, поскольку содержание железа позволило несколько снизить температуру синтеза, а присутствие кремния способствовало снижению вязкости формируемого керамического расплава в процессе синтеза и в результате способствовало формированию покрытий лучшего качества (безпористых).

Таблица 11. Основные характеристики используемых восстановителей

Виды восстановителей	Al, %	Размер частиц основной фракции	Примеси, масс. %
Al — (ПА-2)	99,6	200–300 мкм	0,4
Al (вторичный) — № 1 (алюминиевая крошка)	93	0,3–2 мм	5
Al (вторичный) — № 2 (сферический)	93	180–350 мкм	5,2

Согласно термодинамическому расчету, изменение содержания Al даже на 5 % в исходной смеси относительно стехиометрии (рис. 32) может существенно повлиять на температуру синтеза, привести к ее снижению с дости-

жением критического значения температуры плавления оксида алюминия (2050 °С). Это, в свою очередь, может привести к ухудшению качества формируемого керамического покрытия и, кроме того, к снижению потенциала по введению функциональных добавок.

Эксперименты показали, что в случае использования вторичного алюминия в виде крупки (табл. 11) процесс горения по исходному составу протекает в нестационарном режиме. Иногда наблюдалась остановка фронта горения. Формируемый за фронтом горения слой имел слабое фазоразделение, а у стенок трубы — признаки недогорания. Можно сделать вывод, что организация процесса горения с таким размером частиц алюминия является трудно реализуемой. Напротив, горение смеси, приготовленной с применением вторичного алюминия со сферической формой частиц, протекало с оптимальными скоростями, а формируемое керамическое покрытие имело литой вид. Надо отметить, что в случае использования вторичного алюминия максимум температуры горения состава наблюдался при введении алюминия с избытком (относительно стехиометрического состава) в 4,0 %, то есть при $\alpha = 0,2$ в составе исходной смеси (рис. 32).

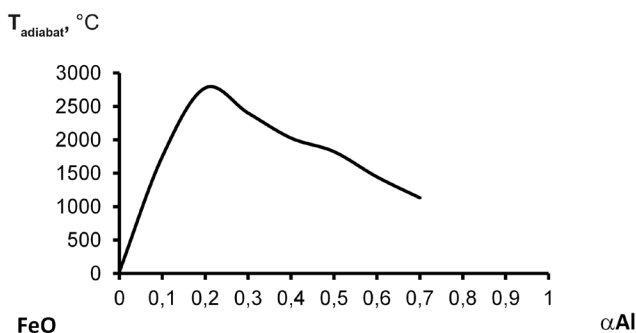


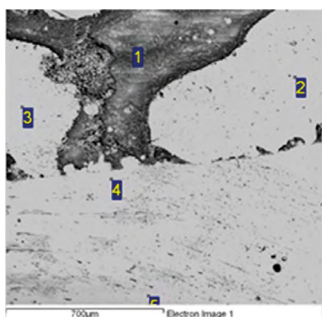
Рис. 32. Влияние содержания Al в исходной смеси на температуру горения FeO + α Al

Предварительно обработанная окалина № 2 и сферический вторичный алюминий в соотношении 86/24 были использованы для проведения первых экспериментов на трубах с диаметром 57 мм. Визуальный анализ полученных образцов (рис. 33 а, б) показал приемлемое качество сформированного покрытия, которое не уступало покрытию, сформированному при использовании химически чистого сырья. Измерения температуры на стенке формы показали снижение температуры на 100 °С, что свидетельствует о снижении температуры горения смеси. Для дальнейшей оптимизации качества и функциональных свойств покрытия использовали различные функциональные добавки. На рис. 34 представлена микроструктура характерного участка переходной зоны между материалом трубы и наплавкой. Микроанализ переходного слоя выявил наличие легирующих компонентов как в металлическом, так и в оксидном слое. Содержание Al менее 2 масс. % указывает на то, что в условиях мощного теплоотвода (на стенки трубы) глубина химического превращения в ходе экзотермической реакции восстановления оксида железа является высокой.

**Материалообразующие высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение систем термитного типа**



Рис. 33. Внешний вид труб с керамическим покрытием, полученных с использованием окислыны (а) и с использованием Fe_2O_3 химической чистоты (б) ($d = 57$ мм, $L = 300$ мм)



№	C	O	Al	Si	Cr	Fe
1	-	58,0	41,2	0,4	0,4	-
2	0,0	-	1,9	0,4	0,9	96,8
3	-	-	1,4	1,1	0,7	96,8
4	0,2	-	-	-	-	99,8
5	0,2	-	-	-	-	99,8

Рис. 34. Структура и локальный химический состав переходной зоны

Экспериментально было выявлено, что оптимальным значением гравитационных сил для проведения синтеза керамических покрытий в режиме СВС является $80 \text{ г} (\pm 5)$. Для каждого из четырех выбранных типовых размеров труб экспериментально была подобрана оптимальная область взаимного соотношения массы экзотермической смеси и упрочняемой трубы (рис. 35). Оптимальная область для каждого из выбранных типов труб имеет свой интервал, поэтому, по-видимому, для каждого нового размера и типа трубы необходимо устанавливать свою доверительную область. Полученные результаты являются очень важными, поскольку напрямую связаны с пожаробезопасным проведением процесса нанесения керамического покрытия. Превышение массы смеси определенного значения (область 3) приводит к прогару трубы, и под действием гравитационных сил происходит разброс горячих продуктов горения. При малых значениях массы смеси (область 1) не происходит формирование сплошного покрытия. Известно, что твердые растворы оксида хрома (Cr_2O_3) в оксиде алюминия (Al_2O_3), полученные методом СВС, обладают выдающимися прочностными характеристиками по сравнению с чистым корундом. Таким образом, очевидно предположить, что небольшие добавки оксида хрома в исходные составы будут способствовать повышению абразивной стойкости. Как показали результаты исследований, оксид хрома при малых концентрациях алюминия в конечных продуктах будет восстанавливаться только частично, а это значит, что его значительная доля будет присутствовать в составе керамического слоя,

приводя к его упрочнению. С целью управления характеристиками формируемых керамических покрытий было использовано несколько различных добавок: Cr_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO и C . Общая весовая доля добавок не превышала 5 масс. %. Анализ полученных результатов позволил сузить круг используемых добавок.

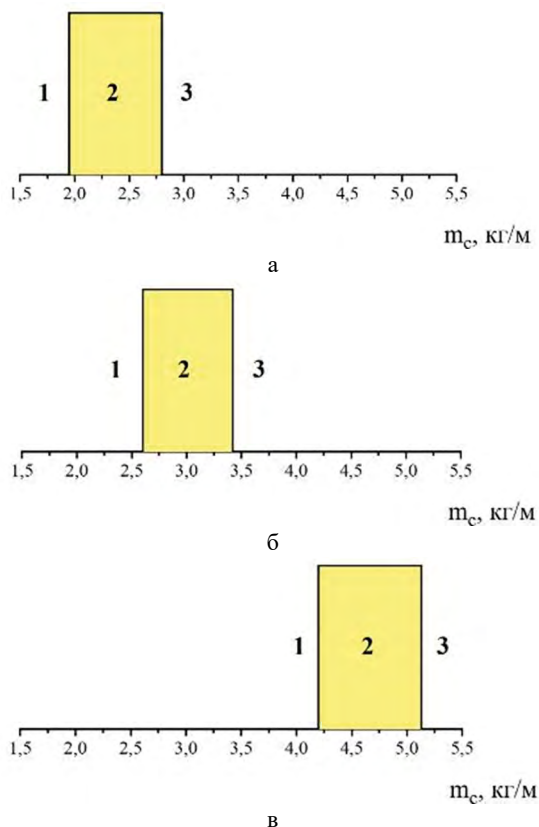


Рис. 35. Области формирования покрытий по удельной массе термитной смеси (кг/м трубы). 1 — область, где не происходит формирование сплошного покрытия, 2 — оптимальная область для получения покрытия, 3 — область прожога трубы. (а) — $d = 57$ мм, (б) — $d = 76$ мм, (в) — $d = 108$ мм

Для дальнейшей работы были выбраны три функциональные добавки:

- Введение оксида хрома до 4 масс. % привело к увеличению твердости наносимых покрытий и, как результат, повысило абразивную износостойкость.

- Оксид кремния (SiO_2) обеспечил снижение вязкости керамического расплава и способствовал формированию более ровной (с меньшей шероховатостью) внутренней поверхности;

- Введение углерода повысило прочностные характеристики формируемого металлического слоя, что способствует увеличению суммарной стойкости формируемого покрытия. Кроме того, важным положительным

эффектом его применения является то, что он приводит к снижению «откольного эффекта» сформированного керамического покрытия на стадии остывания образца и последующего испытания на абразивную стойкость. Это объясняется тем, что вследствие короткого времени жизни формируемого расплава за фронтом горения наблюдается его только частичное реагирование, а большая часть непрореагировавших частиц графита находится в виде отдельных частиц, «замороженных» в слое керамического покрытия. Присутствие «мягкого» наполнителя привело к снижению возникающих напряжений при резком остывании образца вследствие интенсивного теплообмена со стенкой металлической трубы.

Для оценки абразивной стойкости покрытий из литых оксидных покрытий, полученных методом центробежной СВС-металлургии, был спроектирован и изготовлен стенд. Внешний вид стенда представлен на рис. 36 и 37. Принцип работы стенда основан на циклической перекачке абразивной массы, пульпы (вода + 25 об. % корундовой крошки) через испытываемые образцы. По мере износа происходит потеря массы образца. Оценка износа (потеря массы покрытия) проводилась по формуле: $\eta = M_0 - M_k / M_0 \times 100 \%$. На рис. 38 и 39 приведена сравнительная динамика изменения массы образцов от времени испытания.



а



б

Рис. 36. (а) — внешний вид экспериментального стенда; (б) — испытания на абразивную стойкость образцов труб с диаметром 57 и 76 мм



а



б

Рис. 37. (а) — модернизированный экспериментальный стенд; (б) — испытания на абразивную стойкость образцов труб с диаметром 108 мм

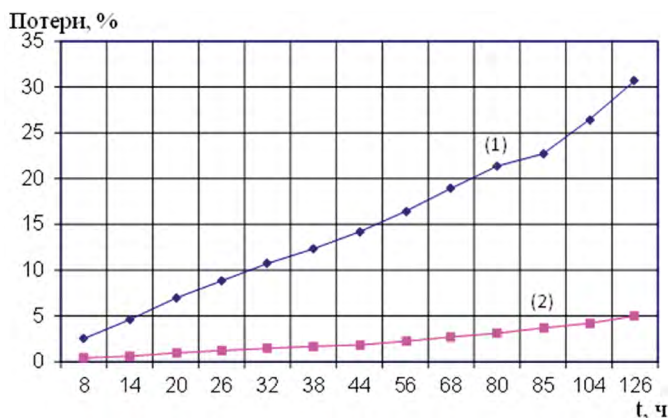
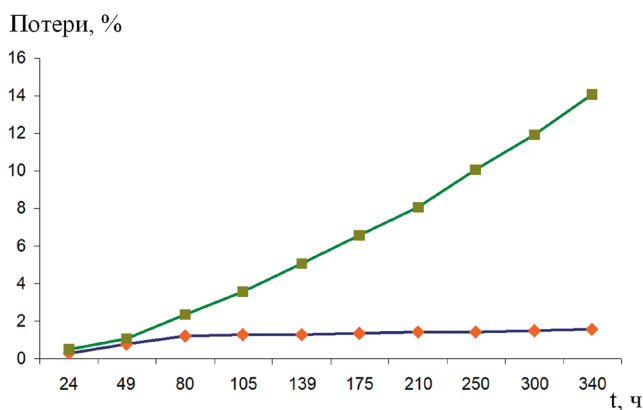
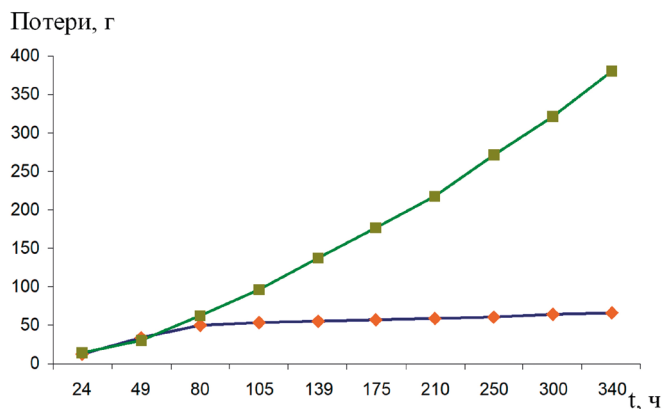


Рис. 38. Сравнительные данные по абразивной стойкости труб без покрытия (1) и с покрытием (без легирующих добавок) (2). $d = 57$, $s = 3$ мм



а



б

Рис. 39. Данные по абразивной стойкости труб ($d = 108$, $s = 4$ мм) без покрытия — 1, с керамическим покрытием и легирующими добавками — 2. Время работы на стенде — t , ч.; а — потери, %; б — потери в граммах

В рамках исследования была наработана опытная партия труб различного типоразмера (рис. 40) с целью проведения производственных испытаний заказчиком работ. Как показали результаты испытаний, стойкость труб с нанесенным покрытием увеличилась в 10 раз, а с применением легирующих добавок образцы продемонстрировали 20-кратное увеличение стойкости по сравнению с исходными трубами.



Рис. 40. Внешний вид труб с металлокерамическим покрытием. а — $d = 57$ мм, $L = 300$ мм; б — $d = 76$ мм, $L = 300$ мм; в — $d = 108$ мм, $L = 300$ мм; г — $d = 220$ мм, $L = 300$ мм

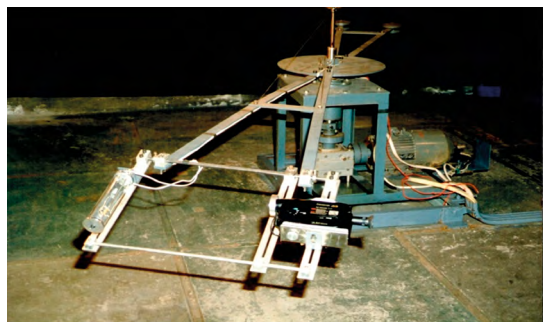
Такие испытания свидетельствуют об эффективности разработанной малосерийной технологии получения металлокерамических труб с применением дешевых исходных ингредиентов на основе отходов металлургического производства и переработанного лома алюминиевых отходов.

7.6. РАЗРАБОТКА ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

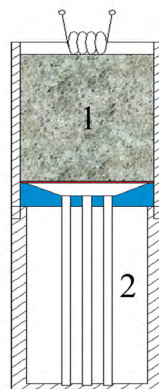
В данном разделе была рассмотрена возможность получения литых изделий из заданных материалов непосредственно в процессе СВС. Первым этапом таких исследований является получение изделий несложной формы. Работа состояла из двух частей. В первой части была исследована возможность получения тонких электродов (1–5 мм). Результаты этих исследований представлены на примере получения электродов из материала Ni_3Al , который является основой для многих жаропрочных сплавов, используемых

в современном авиационном двигателестроении. Во второй части работы был исследован один из вариантов технического применения полученных электродов. Синтезированные электроды использовались для заварки технологических отверстий в лопатках газотурбинного двигателя (ГТД).

Для получения электродов была использована универсальная центробежная установка «Бабочка» (рис. 41). Конструкция ротора центробежной установки позволяет установить двухсекционную форму (рис. 1 б), состоящую из реакционной камеры — 1, в которой размещается исходная смесь, и камеры, в которой размещены формообразующие элементы, — 2. Камеры разделены конусом из графита и металлической фольгой из никеля.



а

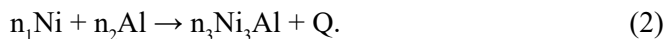


б

Рис. 41. (а) — универсальная центробежная установка «Бабочка»; (б) — форма для получения электродов

После сгорания экзотермической смеси образующийся металлический расплав под воздействием гравитации проникает в кварцевые цилиндрические каналы, в которых происходит формирование электродов. Для синтеза электродов из алюминидов никеля использовали комбинацию термитной (1) и элементной (2) смесей, каждая из которых рассчитана на получение интерметаллидной фазы Ni_3Al .

Схемы химического превращения смесей:



Изменение взаимного соотношения этих систем позволило менять калорийность смеси и вязкость формируемого металлического расплава. После смешения исходную экзотермическую смесь помещали в верхнюю часть сборки, отделенную мембраной из никелевой фольги от формообразующей части сборки. После сгорания экзотермической смеси образовавшийся металлический расплав под воздействием гравитации проникал в кварцевые формообразующие элементы с последующей кристаллизацией. Соответ-

ствующий подбор толщины и материала проплавляемой мембраны позволил варьировать временем задержки попадания расплава в формообразующие элементы, что давало возможность полного разделения металлической и оксидной фаз. Диаметр кварцевых форм варьировался от 5 до 1,5 мм, а высота была постоянной — 150 мм. Изменение величины гравитации в экспериментах давало возможность влиять на величину создаваемого гидростатического давления и в результате влиять на глубину заполнения форм расплавом. После синтеза и остывания была исследована степень заполнения формообразующих элементов в зависимости от экспериментальных условий. Полученные зависимости глубины заполнения форм от различных параметров показали, что влияние на глубину проникновения расплава определяется величиной перегрузки, составом исходной смеси и массой смеси (рис. 42).

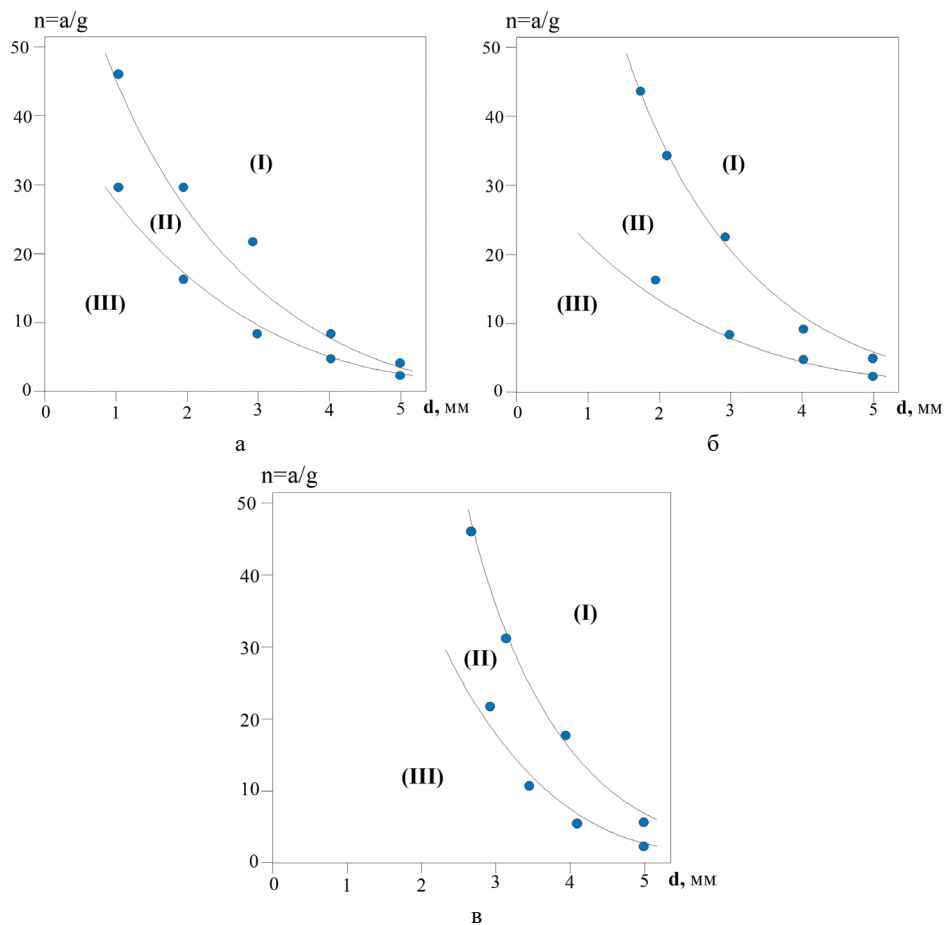


Рис. 42. Зависимость глубины заполнения форм расплавом от величины перегрузки и диаметра: а — 70 масс. % (NiO + Al) + 30 масс. % (Ni + Al); б — 60 масс. % (NiO + Al) + 40 масс. % (Ni + Al); в — 50 масс. % (NiO + Al) + 50 масс. % (Ni + Al)

На представленных графических зависимостях зафиксированы три случая: 1 — полного заполнения формообразующего элемента, в этом случае полученные электроды получаются монолитными и не имеют несплошностей; 2 — частичного заполнения формообразующего элемента, где с уменьшением диаметра электрода протекание расплава становится затруднительным, в этой области формообразующие элементы заполняются на 50–100 мм и имеют ряд несплошностей; 3 — полного незаполнения, протекание расплава через отверстия в матрице невозможно. Полученные электроды, синтезированные при различных соотношениях исходных целевых систем, всегда состояли из целевой фазы Ni_3Al . Кроме того, было выявлено, что различная степень заполнения форм (в случае частичного заполнения) и скорость заполнения также не оказывают заметного влияния на формирование фазового состава. При нанесении покрытий с использованием расходного электрода важно иметь равномерный химический и фазовый состав по всей длине электрода. Для выявления однородности фазового состава и химического состава различные участки электродов были подвергнуты рентгенофазовому и химическому анализу. Сравнительный анализ полученных данных выявил полную идентичность рентгенограмм. Типичная рентгенограмма представлена на рис. 43. По всей длине электрод состоял из алюминида никеля (Ni_3Al), при этом следует отметить, что другие фазы алюминидов никеля не были обнаружены. Этот результат свидетельствует в пользу того, что, независимо от величины гравитации, формирование фазового состава происходит либо непосредственно в волне горения, либо в узкой прилегающей зоне. Отсутствие следов взаимодействия расплава с материалом формообразующих элементов указывает на высокую скорость заполнения и кристаллизации. Полученные электроды диаметром 1,5 мм использовали для заварки технологических отверстий при производстве лопаток ГТД из сплава ЖС6У (рис. 44). Для заваривания был использован метод аргонодуговой сварки. Технологические особенности заварки являются предметом ноу-хау и поэтому не раскрываются в описании работы.

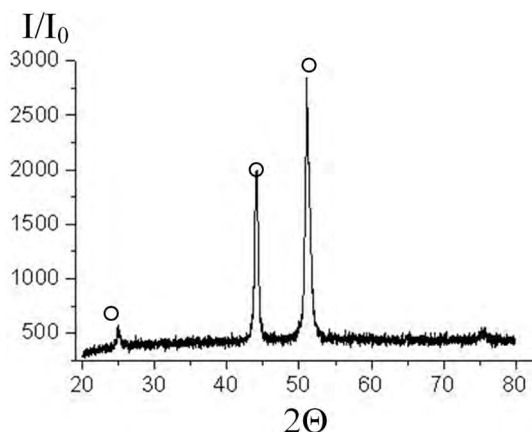


Рис. 43. Типичная рентгенограмма материала электрода. ○ — Ni_3Al

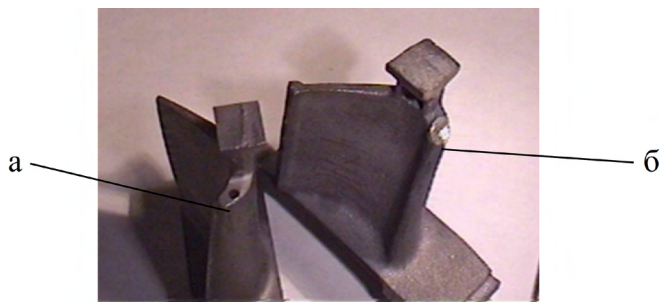


Рис. 44. (а) — внешний вид лопатки до заварки технологического отверстия и (б) — после

Микроструктурные исследования зоны сварного шва, выполненные на ММПШ «Салют», не выявили каких-либо структурных изменений основного материала лопатки в зоне термического влияния (рис. 45). В этой связи можно говорить о том, что материал лопатки и электрода имеет хорошую совместимость. Отмечается наличие диффузионного взаимодействия наплавленного материала с основным материалом лопатки. Выявлена разница в значениях микротвердости материала лопатки в зоне термического влияния и вне ее (в зоне термического влияния $H_m = 481-507$, вне зоны термического влияния $H_m = 341-450$). Выявленная разница в значениях микротвердости материала лопатки в зоне термического влияния и вне ее — это результат термического воздействия в процессе сварки. Поэтому необходимо проведение операции отжига для снятия внутренних напряжений в зоне шва.

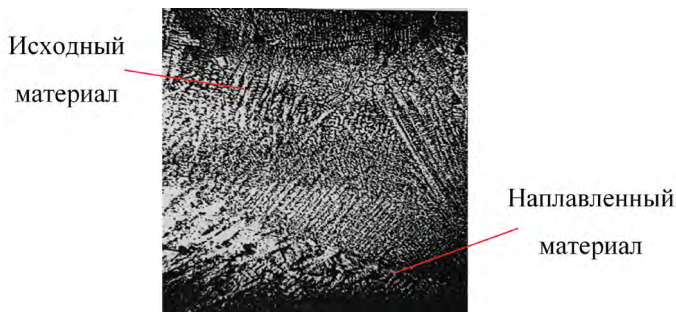


Рис. 45. Микроструктура материала в месте заварки

Метод электроискрового легирования (ЭИЛ) активно применяется для нанесения защитных покрытий с целью увеличения ресурса деталей машин и механизмов, работающих в условиях интенсивного износа. Этот метод разработан в России в 1943 году (Лазаренко Б.Р. и Лазаренко Н.И.). Значительное развитие данный метод получил в работах специалистов из Московского института стали и сплавов (МИСиС). В рамках этих исследований были созданы новые электроискровые установки, новые электродные материалы и СВС-технологии их получения, разработаны методы получения алмазосодержащих покрытий, легированных и модифицированных на-

ночастицами различной природы: оксидами, боридами и карбидами. Объединение возможностей СВС-металлургии по получению многокомпонентных металлических материалов и методов ЭИЛ представляется перспективным для разработки новой технологии нанесения жаростойких материалов на детали машин и механизмов, работающих в экстремальных условиях. Разработки направлены на повышение ресурса современных ГТД и ГТУ и разработку двигателей нового поколения. Среди основных преимуществ создаваемой инновационной технологии упрочнения изделий из жаропрочных многокомпонентных сплавов следует выделить следующие: одностадийная энергоэффективная центробежная СВС-технология получения расходоуемых электродов для последующего нанесения покрытий; высокие физико-химические характеристики материалов, полученных СВС-методом; строгое соответствие задаваемым требованиям химического состава материала электродов (отсутствие ликваций).

Электроискровой метод получения покрытий имеет ряд преимуществ в сравнении с традиционными методами, среди них следует выделить: возможность получения тонких покрытий (10–500 мкм), прочно сцепленных с основой; низкую шероховатость получаемых покрытий, что существенно упрощает последующую механическую (*финишную*) обработку; щадящий термический режим, сохраняющий структуру и свойства основы; возможность переносить высокие свойства электродного материала в покрытия.

Разрабатываемые методы упрочнения поверхности изделий из жаропрочных материалов позволяют не только существенно упростить сложный (многоступенчатый) технологический цикл изготовления ответственных изделий, работающих в экстремальных условиях, но и создать новые материалы и изделия с повышенными физико-химическими характеристиками, способные работать на газотурбинных силовых установках нового поколения.

На данный момент отработаны основные технологические приемы получения электродов из сплава ХТН-61 и ЖСБУ. Поскольку многие компоненты (табл. 5) указанных сплавов являются реакционноспособными, для получения электродов были изготовлены бескремнеземные керамические формы с использованием связующего «Алюмокс». Формы различной конструкции представлены на рис. 46.

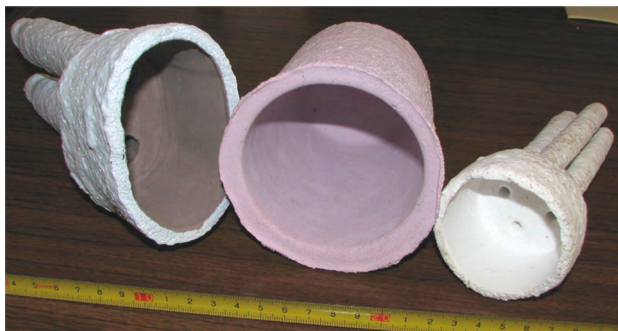


Рис. 46. Керамические формы для получения электродов методами СВС-металлургии

Задаваемая конструкция форм определяет конечную форму получаемых изделий. После подбора оптимального режима для проведения синтеза и формирования изделий были получены электроды различной формы (рис. 47): а — длинномерные и б — дисковые. Оба типа электродов имеют свое применение в зависимости от типа установки ЭИЛ и формы упрочняемого изделия. В настоящее время совместно с МИСиС проводятся работы по отработке оптимальных режимов нанесения покрытий методами ЭИЛ.

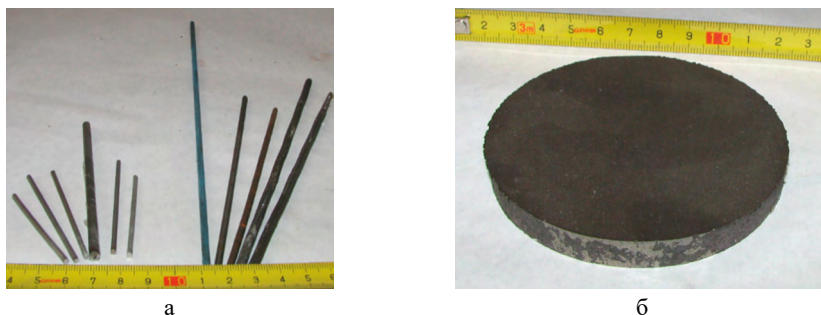


Рис. 47. Литые СВС-электроды для ЭИЛ. а — длинномерные электроды для упрочнения поверхностей сложной формы, б — дисковые электроды для упрочнения поверхности тел вращения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скорыходов В.В.* Актуальные направления и задачи исследований в области создания материалов для экстремальных условий эксплуатации // В сбор. трудов III Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». Кацивели, Большая Ялта, Авт. республика Крым, Украина. 13–17 сентября 2004 г.
2. *Авиационные материалы (справочник в 9-ти томах)* / под общ. ред. Туманова А.Т. — М.: ОНТИ ВИАМ.
3. *Металлы и сплавы. справочник* / под ред. Солнцева Ю.П. — СПб.: НПО «Профессионал», 2003. — 1090 с.
4. *Любин Дж.* справочник по композиционным материалам. Пер. с англ. Книга 2. — М.: Машиностроение, 1988. — 584 с.
5. *Абраимов Н.В., Елисеев Ю.С.* Химическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. — М.: Интермет Инжиниринг, 2006. — 622 с.
6. *Наплавочные материалы стран — членов СЭВ. Каталог:* под ред. И.И. Фрумина и В.Б. Еремеева. — Киев–Москва: изд. МЦНиТИ, 1979. — 620 с.
7. *Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок.* В двух томах. Пер. с англ. / под ред. Р.Е. Шалина. — М.: «Металлургия», 1995.
8. *Superalloys II* / Ed. by Chester Y. Sims. — JOHN WILEY & SONS, New York. — ISBN 0-471-01147-9.
9. *Strangman T.E. et al.* Suralloys. — The metallurgical society of AIME, Warrendale, PA, 1984. — P. 115.
10. *Erickson J.S., Sullivan C.P. and VerSnyder F.L.* In High Temperature Materials in Gas Turbines / Eds. P. Sahm and A. Speidel. — Elsevier, Amsterdam, 1974. — P. 315.

11. *Tancret F., Bhadeshia H.K. and MacKay D.J.* Design of new creep-resistant Nickel-base superalloys for power plant applications // *Key engineering materials.* — 2000. — V. 171–174. — P. 529–536.

12. *Мержанов А.Г., Качин А.Р., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А.* Способ получения литых двухслойных труб. А. С. № 684849. Заявка № 2511747, 1977. Патент США № 4217948, 1980. Патент ФРГ № 2837688, 1978. Патент Франции № 2401771, 1978. Патент Италии № 1104078, 1985.

13. *Mu Lio, Sheng Yin and co.* Ceramic-lined composite steel pipes made by C-T process // In proc. 3th International symposium on SHS, Wuhan, China, 1995. — P. 45.

14. *Zhang S.G., Zhou X.X.* The research, application and manufacturing of steel-ceramic composite pipe produced by SHS reaction in China // In proc. 4th International symposium on SHS, Toledo, Spain, 1997. — P. 63.

15. *Sheng Y.* Composite Pipe Produced by SHS Centrifugal Process // *Int. J. of SHS.* — 1998. — V. 7. — № 3. — P. 409.

16. *Sheng Yin, Wenjun Xi and Hoyi Lai.* Improvement in Properties of Stainless Steel-Lined Composite Steel Pipe Made by Centrifugal-SHS // *Int. J. of SHS.* — 2000. — V. 9. — № 1. — P. 123.

17. *Liu M., Yin S., Lai H.Y. et al.* Cermet-lined composite pipe by SHS-centrifugal process // In: *Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technology and Materials / Eds. S. Yin, H.Y. Lai.* — Beijing: Metall. Ind. Press, 1995. — P. 155–157.

18. *Левашиов Е.А., Кудряшов А.Е., Погужев Ю.С., Вакаев П.В., Свиридова Т.А., Замулаева Е.И., Милонич С., Тодович М.* Исследование влияния параметров импульсных разрядов на массоперенос, структуру, состав и свойства электроискровых покрытий на основе Ti–NiAl, модифицированных нанодисперсными компонентами // *Цветная металлургия.* — 2004. — № 6. — С. 39–46.

19. *Левашиов Е.А., Кудряшов А.Е., Шевейко А.Н. и др.* Об успехах применения технологии электроискрового легирования в металлургии и машиностроении // *Цветные металлы.* — 2003. — № 6. — С. 73–77.

20. *Yukhvid V.I., Vishnyakova G.A., Silyakov S.L., Sanin V.N. and Kachin A.R.* Structural Macrokinetics of Alumothermic SHS Processes // *Int. J.S.H.S.* — 1996. — V. 1. — № 1. — P. 93–105.

21. *Санин В.Н., Юхвид В.И.* Центробежная СВС-технология литых электродов для заварки технологических отверстий и дефектов в деталях ГТД // В трудах Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов», Москва, 24–27 июня, 2002. — Черноголовка, редакционно-издательский отдел ИСМАН. — С. 347–251.

22. *Юхвид В.И., Санин В.Н.* Технологическая инструкция ТИ 309-2002. Получение сплава ХТН-61 (СВС-Ц) методом СВС в поле центробежных сил. — ИСМАН, 2002.

23. *Andreev D.E., Sanin V.N., Yukhvid V.I.* SHS Metallurgy of Titanium Aluminides // *Int. J. SHS.* — 2005. — V. 3. — № 3. — P. 219–233.

24. *Sanin V., Yukhvid V., Sychev A., Andreev D.* Combustion synthesis of cast intermetallic Ti–Al–Nb alloys in a centrifugal machine // *Kovove mater.* — 2006. — № 44. — P. 49–55.

25. Патент РФ № 2270877. Зарегистрирован 27.02.2006. Способ получения литого сплава в режиме горения. *Санин В.Н., Деев В.В., Елисеев Ю.С., Мержанов А.Г., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Юхвид В.И.*

26. Заявка на патент (подана 18.07.06, регистрационный № 2006125573). Способ получения литых алюминидов титана в режиме горения. *Санин В.Н., Юхвид В.И., Андреев Д.Е.*

27. Санин В.Н. Влияние массовых сил на автоволновые процессы и создание центробежных СВС-технологий : диссертация д. т. н. —Черноголовка, ИСМАН, 2007. — С. 306.

28. Леваишов Е.А., Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Погожев Ю.С., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. Особенности формирования, структура, состав и свойства электроискровых покрытий на никелевом сплаве ЖС6У при использовании сплава ХТН-61-СВС-Ц // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2009. — № 2. — С. 33–38.

29. Леваишов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Издательский Дом МИСиС, 2011. — С. 1–378.

30. Andreev D.E., Sanin V.N., Sachkova N.V., Yukhvid V.I. Cermet lined tubes from industrial wastes by centrifugal SHS // Int. J. of SHS. — 2011. — V. 20. — № 1. — P. 27–32.

31. Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. СВС-металлургия труб с износостойким покрытием с использованием техногенных отходов металлургических производств // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2011. — № 2. — С. 37–43.

32. Юхвид В.И. СВС-металлургия: наука и практика // В сб. статей международной конференции «Современные технологии и методы неорганического материаловедения». — Тбилиси, 2012. — С. 13–24.

33. Алымов М.И., Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Санин В.Н. Химические превращения в волнах горения многокомпонентных смесей термитного типа // ДАН, раздел «Физическая химия». — 2015. — Т. 460. — № 2. — С. 173–176.

34. Yukhvid V.I. SHS-Metallurgy: Fundamental and Applied Research // Advanced Materials & Technologies. — 2016. — № 4. — P. 23–34.

35. Yukhvid V.I., Alymov M.I., Sanin V.N., Andreev D.E. SHS Metallurgy of NiAl-Based Alloy // Key Engineering Materials. — 2016. — V. 684. — P. 353–358.

36. Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Gorshkov V.A. and Alymov M.I. Synthesis of Cast Composite Materials by SHS Metallurgy Methods // KEM. — 2017. — V. 746. — P. 219–232.

37. Yukhvid V.I., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sanin V.N., Alymov M.I., Sachkova N.V., Sememova V.N., Kovalev I.D. Centrifugal SHS-metallurgy of alloyed nitrided steels // Letters on materials. — 2018. — № 8 (4). — P. 499–503.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Материалообразующие
высокоэкзотермические процессы:
металлотермия и горение
систем термитного типа

Коллективная монография

Под общей редакцией
чл.-корр. РАН, проф. М.И. Алымова

Подписано в печать 21.09.2021. Формат 70x100 1/16.
Гарнитура Times. Печ. л. 23,5.
Тираж 300 экз. Заказ № 4370.

Издатель – Российская академия наук

Оригинал-макет подготовлен
ООО «Красногорский полиграфический комбинат»

Публикуется в авторской редакции

Отпечатано в ООО «Красногорский полиграфический комбинат»
115093 г. Москва, Партийный переулок д. 1 корп. 58, стр. 1, эт. 1, пом. 1

Издается в соответствии с постановлением Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 12 февраля 2021 г. № 01
и распространяется бесплатно