

На правах рукописи

БОЯРЧЕНКО ОЛЬГА ДМИТРИЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЗОН В
МНОГОСЛОЙНЫХ И ГРАДИЕНТНЫХ СВС-МАТЕРИАЛАХ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Черноголовка 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Научный руководитель: **Сычев Александр Евгеньевич**
кандидат технических наук

Официальные оппоненты: **Крупкин Владимир Герцович**
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, главный научный сотрудник

Зайцев Александр Иванович
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное унитарное предприятие Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина (ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»), Центр физической химии, материаловедения, биметаллов и специальных видов коррозии, директор

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Защита диссертации состоится «21» октября 2015 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 002.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д.8, ИСМАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.092.01
кандидат физико-математических наук



И.С. Гордополова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Развитие современной промышленности и техники требует создания новых материалов, обладающих высокой прочностью при нормальных и высоких температурах, пластичностью и вязкостью, устойчивостью к действию агрессивных сред, а также отвечающих другим эксплуатационным требованиям. Актуальной задачей является нанесение многофункциональных защитных слоев, устойчивых при эксплуатации в экстремальных условиях, на металлические, керамические, композиционные и интерметаллидные основы. Целесообразно использовать полезные свойства тугоплавких соединений, применяя их в форме защитных или переходных слоев на достаточно прочных и пластичных основах (подложках) для получения неразъемного соединения отдельных элементов при изготовлении сложных деталей и изделий для машин и механизмов. Традиционные способы нанесения функциональных слоев и получения неразъемных соединений (детонационное напыление, сварку взрывом, электроискровое легирование, плазменное напыление, химические способы осаждения и др.) весьма энергозатратны и трудоемки, имеют ряд трудностей, вызванных высокой химической активностью исходных компонентов при повышенных температурах, разностью температур плавления, испарения и плотности исходных компонентов. В работе показана возможность применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для формирования переходных зон в многослойных и градиентных материалах. Основным вопросом при соединении различных материалов (деталей) является формирование переходной зоны на границе раздела соединяемых поверхностей или функционального слоя с основой. В диссертации представлены результаты исследования микроструктуры пограничных зон при СВС слоевых и градиентных материалов на основе Ti-Al, Ni-Al, Ti-Al-Nb-C, Ti-Si-C, Ti-Al-C (в волне горения и в режиме теплового взрыва), особенности взаимодействия на границах интерметаллидных слоев и металлических подложек (Ti, Ni). Были выяснены основные факторы, позволяющие контролировать эти процессы. Также в работе представлены результаты исследований по формированию структуры пограничных зон при СВС градиентных материалов, содержащих МАХ-фазы (Ti_2AlC , Ti_3SiC_2), сочетающих свойства металла и керамики; проведен математический анализ тепловых режимов горения слоевых систем.

Целью данной работы являлось экспериментальное определение основных закономерностей формирования структуры и фазового состава переходных зон на границе между реагирующими СВС-составами или между СВС-составом и металлической подложкой для использования выявленных

закономерностей при разработке многослойных и градиентных материалов, а также для получения неразъемных соединений (СВС-сварки) разнородных материалов.

В соответствии с поставленными целями в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Предварительная оценка температуры горения и возможности образования переходных слоев при горении слоевых систем Ti–Al, Ni–Al, Ti–Al–Nb–C, Ti–Si–C, Ti–Al–C; разработка методик и приемов проведения экспериментов.

2. Нанесение (создание) исходных реакционно-способных поверхностных слоев (Ti+Al, Ni+Al) на различные металлы (Ti, Ni) методом предварительной механообработки для дальнейшего получения неразъемного соединения.

3. Получение в режиме СВС неразъемного соединения материалов с непрерывной зоной на границе металл–интерметаллид в системах Ti–Al и Ni–Al с металлическими подложками Ti и Ni.

4. Анализ фазового и химического состава продуктов СВС при формировании переходной зоны на границе реагирующих составов с металлическими подложками.

5. СВС пористых материалов на основе Ti–Al–Nb–C с использованием многослойных профилированных реакционных структур.

6. Синтез материалов и получение неразъемного соединения в системах Ti–Al–C, Ti–Si–C и анализ их фазового, химического состава и структуры.

7. Исследование механизма переноса элементов на границе различных поверхностей и оценка вклада диффузии при образовании сварного соединения.

8. Исследование устойчивости волны горения при переходе через границу раздела реакционных слоев и анализ влияния газовой прослойки на границе раздела на переходные процессы горения систем типа «сэндвич».

9. Проведение механических испытаний полученных материалов.

Научная новизна работы

Исследованы микроструктуры и распределение элементов в переходной пограничной зоне для систем (Ni+Al)/Ni, (Ti+Al)/Ti, (Ni+Al)/Ti; 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb; (Ti+xSi)/(Ti+yC); (Ti+Al)/(Ti+C). Показано, что в данных системах в режиме СВС возможно формирование непрерывного переходного слоя толщиной до 130 мкм, обеспечивающего прочное соединение слоев или материалов.

Экспериментально определены оптимальные параметры (приложенное внешнее давление сжатия, предварительная механическая обработка металлических подложек) процессов совместного синтеза сопряженных

материалов в режиме теплового взрыва (самовоспламенения) и автоволнового безгазового горения для выбранных систем.

С помощью метода инертных тугоплавких меток (введение малых количеств частиц гафния) впервые определены конвективные массовые потоки (диффузия, движение расплавов и кристаллических фаз) в системе $(\text{Ti}+x\text{Si})/(\text{Ti}+y\text{C})$.

Усовершенствована методика синтеза пористых материалов с использованием многослойных профилированных реакционных структур. Для интенсификации процесса реакционного спекания был использован метод предварительного электрохимического осаждения никеля на реакционные ленты. Впервые получен пористый материал на основе $0.45\text{Ti}+0.3\text{Al}+0.35\text{C}+0.25\text{Nb}$ реакционным спеканием многослойных структур, состоящих из труднокомпактируемых реакционных компонентов.

Показано, что наличие газовой прослойки на границе контакта реакционных слоев может привести к достижению сверхадиабатических температур в обоих слоях, в результате чего изменяется кинетика экзотермического превращения многокомпонентной смеси в переходной зоне.

Практическая значимость работы

1. Научные результаты по особенностям формирования переходных слоев перспективны для разработки и создания градиентных материалов и защитных интерметаллидных слоев, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами, для применения в машиностроительной, аэрокосмической и других отраслях промышленности.

2. Усовершенствованная методика синтеза пористых материалов реакционным спеканием многослойных структур, отработанная на примере системы $\text{Ti}-\text{Al}-\text{Nb}-\text{C}$, перспективна для получения фильтров, носителей катализаторов, материалов медицинского назначения.

3. Впервые полученные данные по синтезу сопряженных материалов в режиме теплового взрыва и автоволнового горения могут быть использованы технологами для совершенствования методики получения градиентных материалов на основе МАХ-фаз.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования структуры и фазового состава переходной зоны, формирующейся в результате СВС на границе металл-интерметаллид в системах $\text{Ti}-\text{Al}$ и $\text{Ni}-\text{Al}$ с металлическими подложками Ti и Ni .

2. Результаты анализа фазового, химического состава и структуры продуктов синтеза пористых материалов на основе $\text{Ti}-\text{Al}-\text{Nb}-\text{C}$ с использованием многослойных профилированных реакционных структур.

3. Результаты исследования процессов структурообразования в градиентных материалах с формированием МАХ-фазы (системы Ti–Al–C, Ti–Si–C) и оценки вклада диффузионных процессов при формировании сварного соединения.

4. Влияние наличия газовой прослойки на границе контакта реакционных слоев на кинетику экзотермического превращения смеси в переходной зоне.

5. Результаты механических испытаний полученных материалов и неразъемных соединений.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях: Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, 2010, 2011, Черноголовка, Россия; French-Russian workshop on SHS and reactive nano-systems, 2010, Dijon, France; XI International symposium on SHS, 2011, Anavyssos, Greece; VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», 2011, Москва, Россия; Международная конференция «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», 2011, Черноголовка, Россия; Italian-Russian workshop «New achievements and challenges in SHS», 2012, Cagliari, Italy; XII International symposium on SHS, 2013, South Padre Island, USA; II Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения», 2015, Тбилиси, Грузия. Полученные результаты неоднократно обсуждались на научных семинарах, а также в рамках конкурса научных работ сотрудников ИСМАН.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, включая 5 статей в научных изданиях, утвержденных ВАК РФ, и 10 тезисов докладов на конференциях разного уровня.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнен анализ литературных данных, экспериментальная часть и обработка полученных данных. Автор активно участвовал в постановке задач исследования, определении подходов к их решению, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке основных выводов, а также в написании публикаций по результатам исследований, представлении и обсуждении результатов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, общих выводов и списка использованных источников. Диссертация изложена на 144 страницах печатного текста, включает 44 рисунка и 14 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 193 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены выносимые на защиту научные положения, их практическая значимость.

Глава 1 посвящена анализу литературных данных. В данном разделе рассмотрены следующие вопросы: физико-химические основы СВС; образование сварных и паяных соединений, нанесение покрытий; процессы на границах раздела разнородных материалов; образование химических соединений при взаимной диффузии на границе раздела (или контакта) интерметаллидных материалов; термодинамика образования фаз. Особое внимание уделено методам получения интерметаллидов и их соединения с другими материалами. В результате анализа литературных данных сделан вывод об актуальности разработки новых технологий создания функциональных материалов, интерметаллидных и композиционных покрытий, нанесения функциональных слоев и формирования неразъемных соединений.

В **Главе 2** описаны особенности приготовления реакционных СВС-смесей и экспериментальных образцов (спрессованные цилиндрические образцы, металлические подложки с модифицированной поверхностью, многослойные системы типа «сэндвич»). Особое внимание было уделено предварительной механообработке металлических подложек путем нанесения/внедрения частиц реакционных смесей на/в поверхность образцов (металлических подложек) с использованием шаровой вибромельницы или механоактиватора; получению пленок и лент с различными профилями поверхности методом прокатки реакционных смесей и способам укладки пленок и лент для получения структурированных «сэндвичей». Эксперименты проводились в инертной атмосфере в режиме автоволнового горения экзотермической смеси или в режиме теплового взрыва. В ходе экспериментов проводилась регистрация изменения температуры образца в процессе горения и видеозапись процесса.

Исследование синтезированных образцов проводилось с помощью рентгенофазового анализа, динамической рентгенографии, электронной и оптической микроскопии, локального рентгеноспектрального химического анализа. Проводились также физико-механические испытания образцов.

В **Главе 3** рассмотрены особенности формирования переходных слоев на границе интерметаллидов (Ti–Al и Ni–Al) и металлических подложек (Ti и Ni) с модифицированной поверхностью (методом предварительной механообработки (МА)) при образовании неразъемного соединения между реагирующим образцом (Ni+Al, Ti+Al) и подложки в процессе СВС. Предварительно металлические подложки подвергались МА обработке, приводящей к

образованию наклепанного реакционного слоя на их поверхности. МА обработка подложек Ti и Ni с порошковой смесью Ni+Al или Ti+Al (в мольном отношении 1:1) привела к образованию на поверхности металлических подложек слоя Ni+Al толщиной 50-100 мкм, имеющего ламинатную структуру без образования новых фаз.

Взаимодействие Ni-подложки с Ni-Al в процессе СВС. Переходная зона в области соединения Ni-подложки с реакционной таблеткой Ni+Al (Рис. 1), сформировавшаяся в результате взаимной диффузии элементов в процессе СВС, состоит из нескольких слоев, образовавшихся в результате взаимодействия металлической подложки, наклепанного слоя из частиц Ni и Al и реакционной таблетки Ni+Al (в мольном отношении 1:1). В результате СВС получен переходный слой толщиной 70-80 мкм. Концентрационные профили распределения Ni и Al в области переходной зоны имеют плавное изменение концентрации для Ni и резкое для Al. Концентрационный профиль несимметричен, так как атомы Al перемещаются только в сторону Ni-подложки, а атомы Ni диффундируют в переходный слой, как со стороны подложки, так и со стороны реакционной смеси Ni+Al.

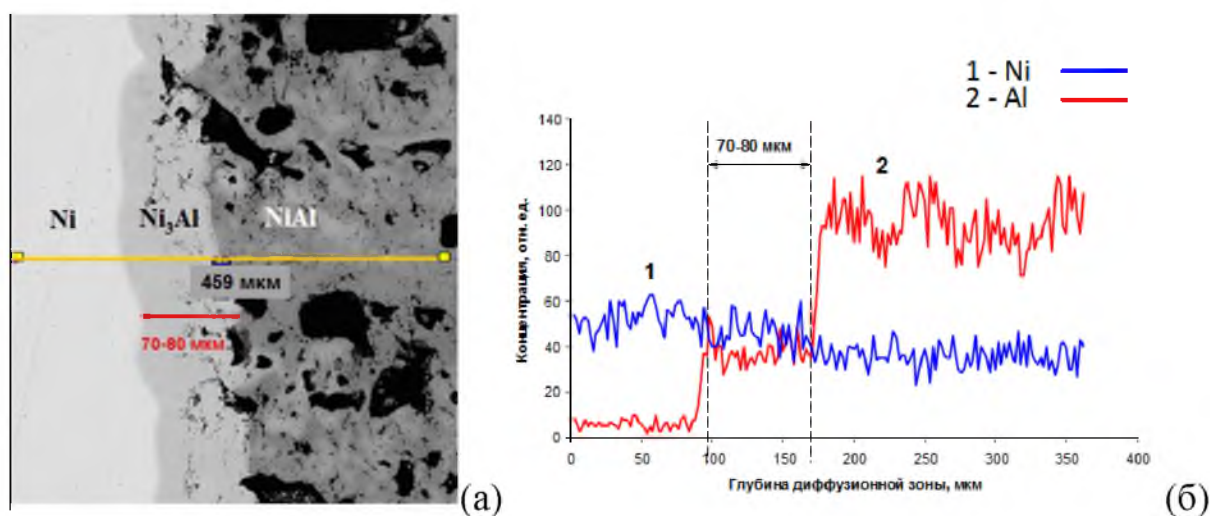
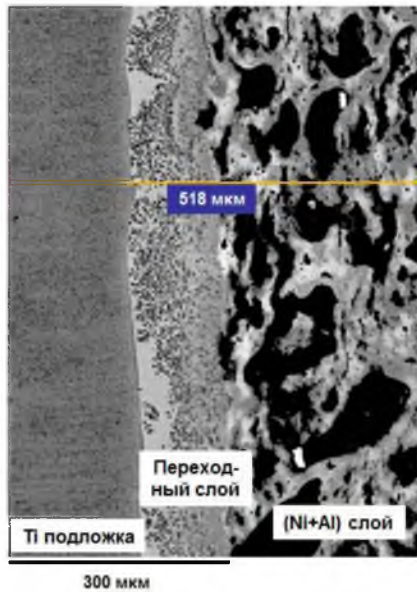


Рисунок 1. Переходная зона между Ni-подложкой и образцом Ni+Al (а) и концентрационный профиль распределения элементов в ней (б)

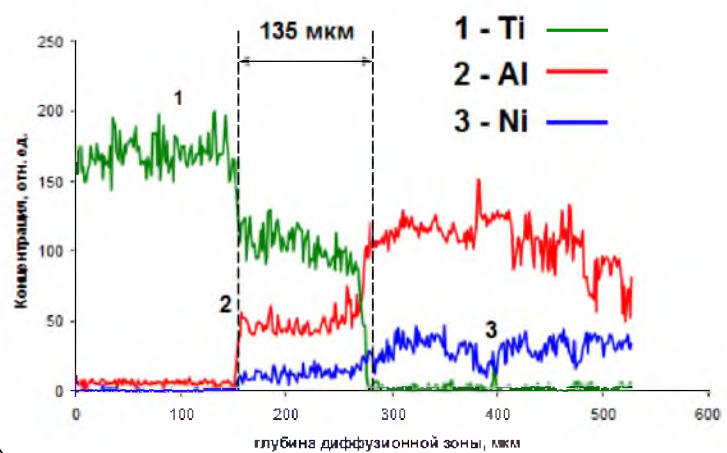
Взаимодействие Ti-подложки с Ni-Al в процессе СВС. В системе (Ni+Al)-(Ni+Al)Ti протекают параллельные реакции между Ni и Al в реакционной таблетке, между Ni и Al в наклепанном на титан слое и между промежуточными и конечными продуктами реакции с Ti-подложкой.

Растворимость титана в алюминии мала даже при максимальных температурах горения (адиабатическая температура горения системы Ni+Al составляет 1638°C). Атомы Ti из титановой подложки диффундируют в

направлении спрессованного образца на основе Ni и Al. При этом диффузионные затруднения возникают на границе подложка – наклепанный слой и переходный слой – реакционная таблетка Ni–Al (Рис. 2). В приповерхностном слое подложки толщиной около 10 мкм можно выделить три слоя с постепенно увеличивающейся концентрацией Al и Ti по мере приближения к границе раздела титан – наклепанный слой. В матрице наклепанного слоя (Ti – 54.4 масс.%, Ni – 33.4 масс.% и Al – 12.2 масс.%) из расплава кристаллизуются зерна, близкие по составу к Ti_2Ni и Ti_3Al .



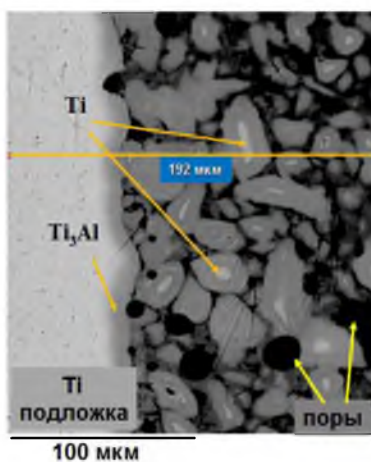
(а)



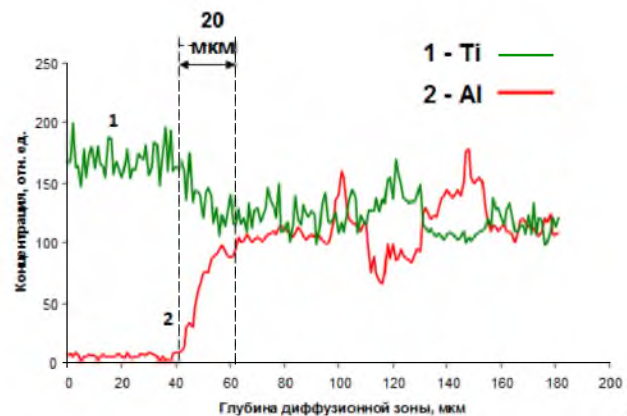
(б)

Рисунок 2. Переходная зона между Ti–подложкой и образцом Ni+Al (а) и концентрационный профиль распределения элементов в ней (б)

Взаимодействие Ti–подложки с Ti–Al в процессе СВС. Переходная зона имеет достаточно гладкий концентрационный профиль Ti и Al (Рис. 3).



(а)



(б)

Рисунок 3. Переходная зона между Ti–подложкой и образцом Ti+Al (а) и концентрационный профиль распределения элементов в ней (б)

Характер концентрационного профиля свидетельствует об отсутствии диффузионных барьеров на границах раздела подложка Ti – наклепанный слой Ti+Al – спрессованный образец Ti–Al. При распространении процесса вглубь Ti–подложки или частицы Ti концентрация Al уменьшается, что приводит к образованию в переходной зоне Ti₃Al по перитектоидной реакции в условиях интенсивного теплоотвода в металлическую подложку.

Взаимодействие Ti–подложек между собой и с Ni–Al в режиме теплового взрыва. Измеренная максимальная температура синтеза на границе слоя Ni+Al и металлической подложки (1600 °С) близка к температуре, развиваемой во фронте горения при послойном режиме, и к расчетной адиабатической температуре горения ($T_{ad} = 1639$ °С). Это связано со сравнительно низкой теплоотдачей в стенке печи при тепловом взрыве по сравнению с теплоотдачей от поверхности фронта реакции в область холодных компонентов исходной смеси при синтезе в режиме послойного горения.

В результате синтеза получено практически беспористое соединение двух титановых подложек с толщиной переходной зоны 250-300 мкм (Рис. 4). Реакция в системе Ni+Al приводит к образованию на первом этапе NiAl₃. Эта реакция достаточно высокоэкзотермична ($\Delta H_{обр} = -118,379$ кДж/моль), и при дальнейшем развитии процесса образуется большее количество расплава, способствующее протеканию диффузионных процессов. В результате происходит образование промежуточной фазы Ni₂Al₃ и затем NiAl.

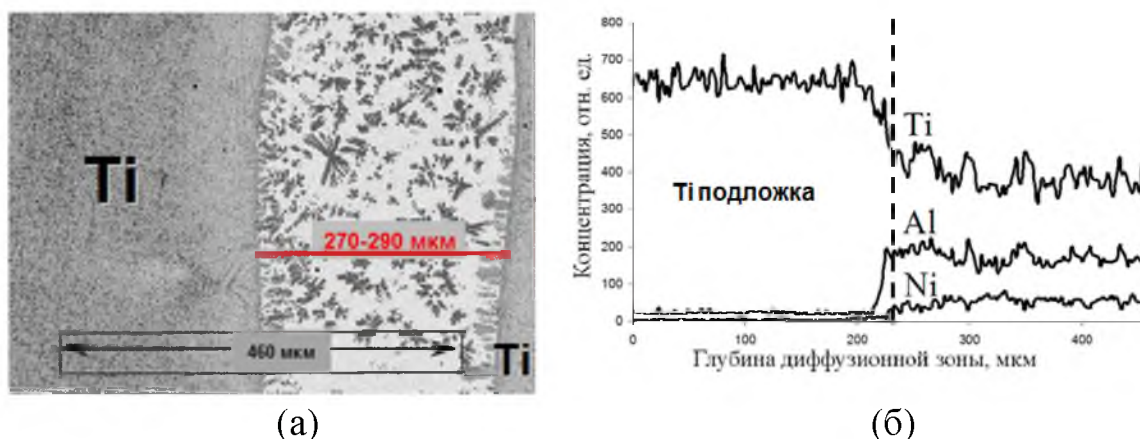


Рисунок 4. Общий вид переходной зоны (а) и концентрационный профиль распределения элементов вдоль линии сканирования (б) на границе титановой подложки и наклепанного слоя Ni+Al

При этом, как видно из рис. 4б, титан со стороны подложки диффундирует в наклепанный слой Ni+Al на максимальную глубину, в

результате чего в переходной зоне формируется матрица с содержанием Ti (55.7 масс.%), Ni (33.3 масс.%) и Al (11,0 масс.%), в которой, кроме того, формируются дендриты Ti_3Al размером до 50-70 мкм.

В переходной зоне на границе между титановой подложкой с наклепанным слоем Ni+Al и прессованной смесью Ni+Al (Рис. 5) формируется слой толщиной около 100-200 мкм, что соответствует толщине исходного наклепанного слоя.

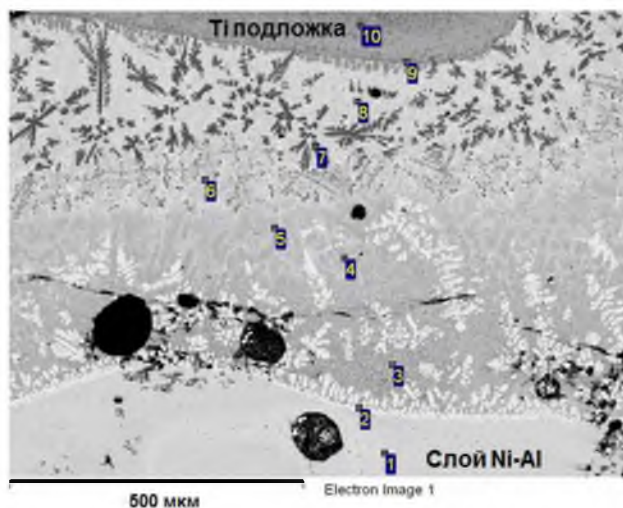


Рисунок 5. Микроструктура переходной зоны на границе титановой подложки и Ni–Al

Микроструктура и фазовый состав данного слоя со стороны Ti подложки аналогичны структуре переходной зоны на границе между титановыми подложками. Слой толщиной 300-400 мкм состоит из матрицы с содержанием Ti (59.3 масс.%), Ni (32.0 масс.%) и Al (8,7 масс.%) и включений в виде дендритов Ti_3Al . При смещении в сторону спрессованной таблетки наблюдается снижение концентрации Ti и уменьшение размера зерен Ti_3Al . В этой области существенный вклад вносят процессы взаимодействия Ni и Al спрессованной таблетки. Первая стадия формирования алюминидов – плавление алюминия и его растекание в пористой среде исходного образца с образованием $NiAl_3$, а затем, с ростом температуры происходит дальнейшее насыщение алюминия никелем вплоть до достижения концентрации, соответствующей на диаграмме состояния предельной растворимости с образованием конечного продукта NiAl.

Глава 4 посвящена СВС материалов с заданной структурой и пористостью на основе $0.45Ti-0.3Al-0.35C-0.25Nb$. Материалы такого состава могут быть получены методом СВС в предварительно структурированных образцах и использованы в качестве фильтров, носителей катализаторов,

имплантатов, звукоизолирующих элементов и т.д. Предварительное структурирование подразумевает прокатку реакционных смесей через профилированные валки с целью получения реакционных лент различной геометрии сечения. Для более эффективного образования сварных областей между слоями, составляющими «сэндвич», в зоне их контактов в некоторых случаях профилированные ленты покрывали слоем никеля (толщиной до 30 мкм) электрохимическим осаждением. В процессе горения происходит соединение (сварка) слоев в точках контакта профилированных лент исходного «сэндвича». Образующиеся таким образом между лентами соединительные «мостики» обеспечивают необходимую прочность пористого «сэндвича». Время существования расплава в контактной зоне целесообразно увеличивать, что способствует увеличению глубины взаимопроникновения элементов и формированию достаточно широкой переходной зоны. Увеличение внешней нагрузки также способствует формированию переходной зоны за счет лучшего контакта соседних слоев. При горении системы $0.45\text{Ti}-0.3\text{Al}-0.35\text{C}-0.25\text{Nb}$ (Рис. 6) формируется материал с низким содержанием матричной фазы TiAl_3 .

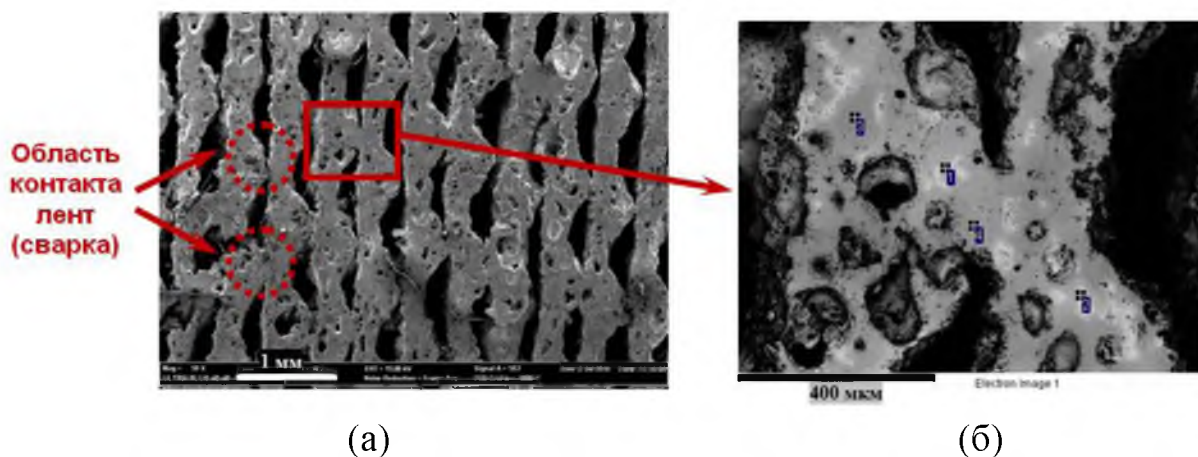


Рисунок 6. Поперечное сечение пористого материала из $0.45\text{Ti}-0.3\text{Al}-0.35\text{C}-0.25\text{Nb}$

Частицы ниобия, наиболее тугоплавкого металла в этой системе, при горении не плавятся, и их взаимодействие с другими компонентами смеси происходит по твердофазному диффузионному механизму. Частицы ниобия, составляя «каркас» образующегося материала, насыщаются из окружающего расплава углеродом, образуя зерна карбида NbC_x , которые затем насыщаются алюминием из расплава. Это приводит к формированию зерен игольчатой формы, имеющих состав AlCNb_2 . Крупные частицы ниобия не успевают прореагировать полностью, в результате чего в структуре материала остается незначительное количество (до 5 масс.%) зерен карбида ниобия (Рис. 7). Вокруг

них образуется зона, в которой по мере удаления от зерна карбида ниобия формируются зерна TiC глобулярной формы и игольчатой формы $AlCNb_2$.

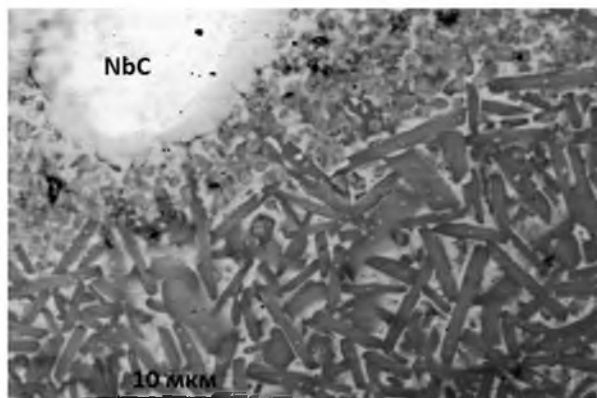


Рисунок 7. Микроструктура образца $0.45Ti-0.3Al-0.35C-0.25Nb$

Механические испытания пористых образцов системы $0.45Ti-0.3Al-0.35C-0.25Nb$ показали, что наибольшей прочностью обладают образцы, нагруженные сонаправленно ориентации профилей (ребер жесткости) исходных «сэндвичей» ($\sigma_{сж}=130.07$ МПа).

В **Главе 5** рассмотрены процессы структурообразования при образовании неразъемного соединения в слоевых системах $Ti-Si-C$ и $Ti-Al-C$ при СВС.

СВС градиентных материалов на основе $Ti-Si-C$. С целью исследования механизма структуро- и фазообразования тройных фаз на основе $Ti-Si-C$ был использован прием по проведению СВС в слоевых образцах типа «сэндвич», спрессованных из смесей $Ti+ySi$ и $Ti+xC$. В этом случае тройная фаза Ti_3SiC_2 образуется только в переходной зоне между слоями $Ti+ySi$ и $Ti+xC$. Термодинамические расчеты показали, что независимо от того, со стороны какого слоя ($Ti+ySi$ или $Ti+xC$) осуществляется инициирование реакции, горение трехкомпонентной системы ($Ti-Si-C$) протекает при более высокой температуре по сравнению с горением индивидуальных исходных смесей ($Ti+xC$) или ($Ti+ySi$). Эта особенность связана с тем, что введение в систему $Ti-Si$ третьего компонента (C) повышает адиабатическую температуру горения по сравнению с $T_{ad}(Ti+Si)$, равной 1570 °C, что обуславливает повышение температуры горения на границе составов до 2130 °C. Дополнительное повышение температуры в зоне контакта исходных слоев ($Ti+xC$) и ($Ti+ySi$) в ходе реакции создает благоприятные условия для формирования переходной зоны между слоями ($Ti+xC$) и ($Ti+ySi$) с образованием на границе слоев тройной фазы Ti_3SiC_2 . По данным ЭДА был построен концентрационный профиль распределения элементов на границе слоев TiC_x и ($TiSi+Hf$ (10 масс. %)) (Рис. 8).

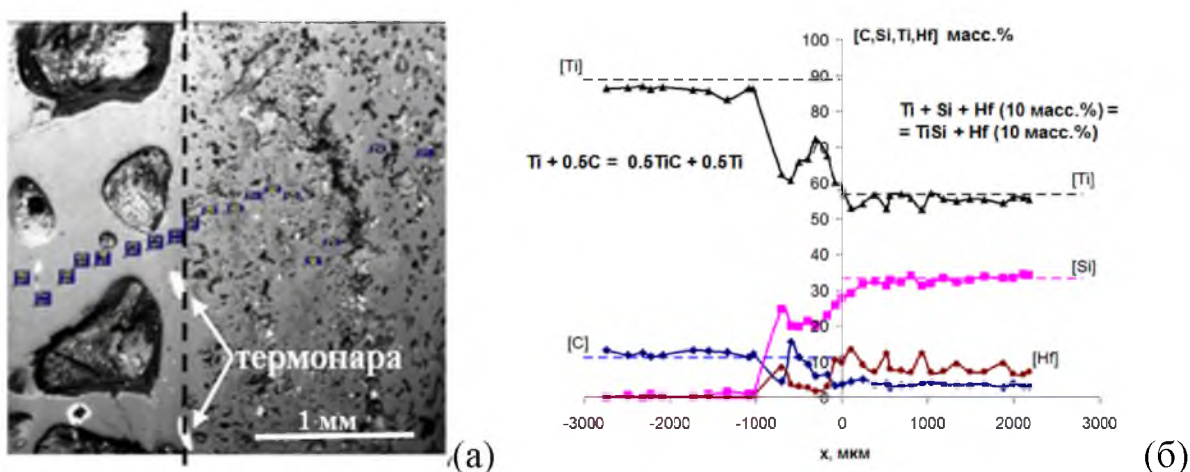


Рисунок 8. Макроструктура переходной зоны (а) и профиль распределения элементов (б) на границе слоев TiC_x –($\text{TiSi}+\text{Hf}$ (10 масс. %))

Мелкодисперсный Hf, являющийся тугоплавким и медленно реагирующим, был введен в качестве меток (в качестве контрольного элемента). Пунктирная линия (Рис. 8а) находится в области термопары (две белые области) и соответствует исходному положению границы образцов (положение 0 мкм на Рис. 8б). Для анализа были выбраны точки в беспористых областях образца на глубину 2700 мкм в слой TiC_x и в слой ($\text{TiSi}+\text{Hf}$ (10 масс. %)) на глубину 2200 мкм от исходного положения границы.

Одновременно с заметной взаимной диффузией элементов через границу раздела на концентрационных профилях можно видеть общую тенденцию смещения переходной зоны в сторону слоя TiC_x . Эту закономерность можно объяснить тем, что в процессе горения в первую очередь происходит кристаллизация слоя TiC_x . Жидкая фаза, образовавшаяся в процессе горения слоя ($\text{TiSi}+\text{Hf}$ (10 масс. %)), пропитывает приграничный слой твердого TiC_x (на глубину до 1000 мкм) за счет капиллярного эффекта. Кривая, соответствующая содержанию гафния, – его концентрация практически не меняется в слое ($\text{TiSi}+\text{Hf}$ (10 масс. %)) вплоть до границы раздела и постепенно снижается от исходного положения границы в сторону слоя TiC_x на 1000 мкм – также указывает на то, что сварное соединение практически полностью лежит в области быстро кристаллизующегося слоя TiC_x .

По экспериментальным данным (Рис. 8б, 9) проведена оценка коэффициентов взаимной диффузии компонентов исходных слоев через границу раздела и величины ее вклада в формирование переходной зоны. Получены коэффициенты диффузии для системы ($\text{Ti}+0.5\text{C}$)–($\text{Ti}+\text{Si}+\text{Hf}$ (10 масс. %)): $D_{(\text{Si и Hf в слое TiC}_x)} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{(\text{Si в слое TiSi})} \approx 3.4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$; для системы ($\text{Ti}+0.65\text{C}$)–($5\text{Ti}+3\text{Si}+\text{Hf}$ (10 масс. %)): $D_{(\text{Si в слое TiC}_x)} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{(\text{Ti и Si Ti}_5\text{Si}_3)} \approx 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

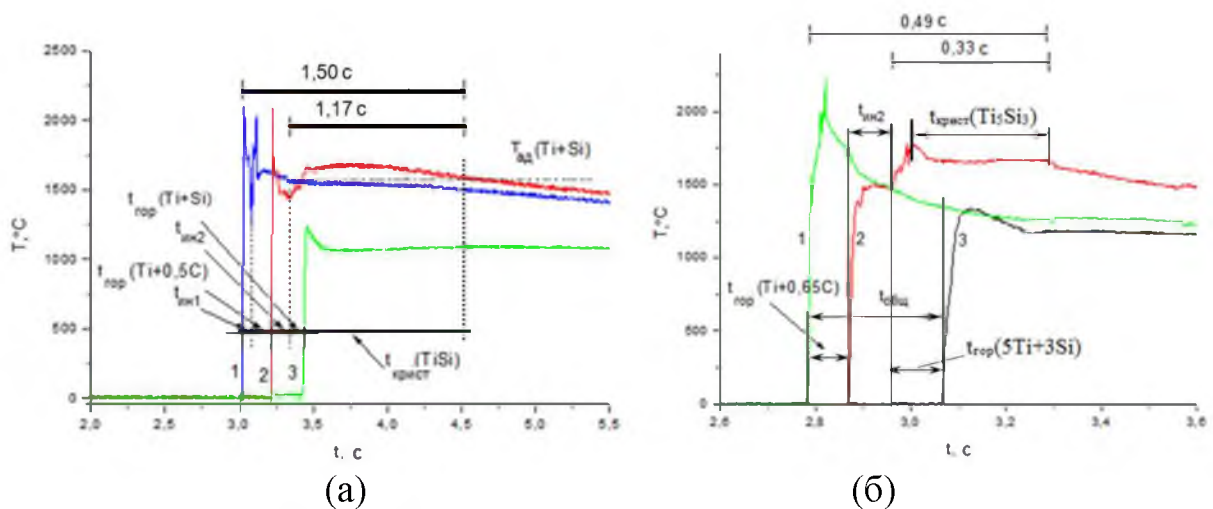


Рисунок 9. Термограммы горения для: (а) системы $(\text{Ti}+0.5\text{C})-(\text{Ti}+\text{Si}+\text{Hf}$ (10 масс. %)), $F = 0.22$ кПа; и (б) системы $(\text{Ti}+0.65\text{C})-(5\text{Ti}+3\text{Si}+\text{Hf}$ (10 масс. %)), $F = 26.0$ кПа. Кривые 1, 2, и 3 соответствуют показаниям термопар T_1 , T_2 , и T_3 , соответственно

Расчитанные значения коэффициентов диффузии значительно превышают значения коэффициентов диффузии элементов в расплавах, составляющих, как правило, $D_L = 10^{-4}-10^{-5}$ см²/с. Таким образом, расчеты подтверждают, что основной вклад в формирование переходной зоны вносит конвективный массоперенос.

СВС градиентных материалов на основе Ti-Al-C. С целью изучения эволюции фазообразования в системе Ti-Al-C были проведены эксперименты с помощью динамической рентгенографии.

В однородной смеси Ti+Al+C (в мольном отношении 1:1:1) в процессе ее нагрева со скоростью нагрева 150 град/мин в среде гелия до 755 °C с последующим охлаждением при температуре выше 500 °C титан растворяется в алюминии с образованием твердого раствора в алюминии. В результате образуются интерметаллиды, обогащенные алюминием Al_3Ti , и остается свободный Ti (Рис. 10). Экзотермический эффект при максимальной температуре (700–755 °C) низкий из-за тепловых потерь. Кроме того, низкая скорость нагрева образца способствует медленному образованию интерметаллидов на границе, которая выступает в роли диффузионного барьера. Можно заключить, что этот экзотермический пик на температурной кривой в условиях данного эксперимента связан с реакцией между Al и Ti, которая начинается с плавления алюминия и приводит к образованию фазы TiAl_3 , и заканчивается в процессе охлаждения и кристаллизации непрореагировавшего алюминия при температуре ниже 650 °C. Ti_2AlC формируется при взаимодействии Ti, C и промежуточных продуктов на основе

Ti–Al. По данным РФА синтезированного образца обнаружены фазы TiC, TiAl₃ и небольшое количество МАХ-фазы Ti₂AlC.

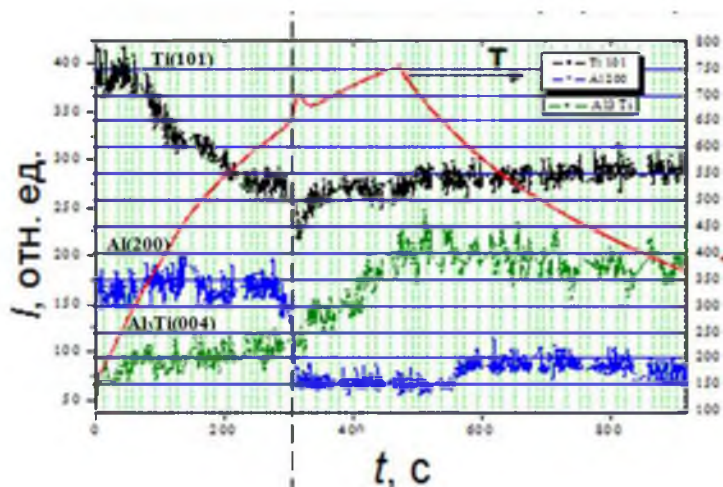
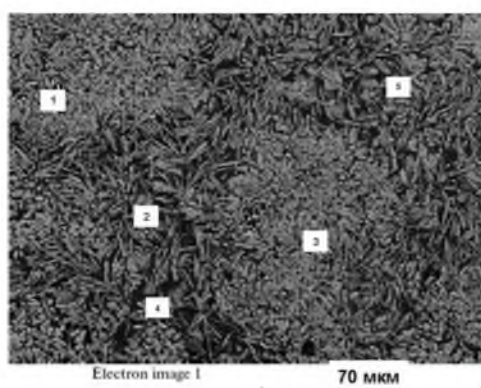
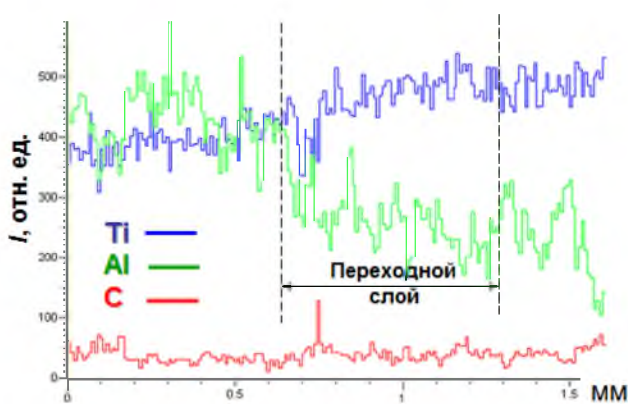


Рисунок 10. Изменение интенсивности дифракционных пиков при нагревании образца однородной смеси Ti+Al+C до 760 °С и последующем охлаждении

Результаты исследования переходной зоны при синтезе слоистых образцов (Ti+Al) – (Ti+C) при переходе от слоя (Ti+Al) к слою (Ti+C) показаны на Рис. 11б. Взаимная диффузия Al и C наблюдается по всему поперечному сечению образца. Предположительно соединение между слоями в ходе СВС реакции исходных Ti, Al и C начинается с плавления алюминия и растворения титана в жидком алюминии с последующим образованием интерметаллида, обогащенного алюминием. Затем расплав Al–Ti начинает реагировать с углеродом до образования TiC в результате реакционной диффузии через слой образовавшегося продукта.



(а)



(б)

Рисунок 11. Микроструктура синтезированного образца в области формирования тройной фазы Ti_xAlC (а) и концентрационный профиль распределения Ti, Al и C (б) в переходном слое образца (Ti+Al) – (Ti+C)

Структура материала представляет собой сферические зерна TiC в матрице интерметаллида, обогащенного алюминием. Переходный слой содержит удлиненные зерна МАХ-фазы Ti₂AlC (Рис. 11а). Концентрационные профили подтверждают перераспределение реагентов в результате взаимной диффузии элементов на границе слоев исходных составов.

Испытания полученных образцов на механическую прочность показали, что слоевые образцы (Ti–Al)/(Ti–C) и (Ti–Si)/(Ti–C), содержащие в переходной зоне МАХ-фазу Ti₂AlC или Ti₃SiC₂ соответственно, разрушаются в объеме более хрупкого слоя, что указывает на высокие прочностные характеристики полученного неразъемного соединения и высокую адгезию сформировавшейся переходной зоны со слоями Ti–Al для системы (Ti–Al)/(Ti–C) и Ti–C для системы (Ti–Si)/(Ti–C).

Математическое моделирование и анализ тепловых режимов горения слоевых систем. Конструктивные особенности слоевых образцов могут быть причиной нестационарных эффектов при переходе горения от слоя к слою через газовый зазор, формирующийся на границе контакта исходных слоев.

Проведенное математическое моделирование процесса горения в двухслойной системе типа «сэндвич» показало, что отличие теплофизических свойств реакционных слоев и газовой прослойки может влиять на закономерности распространения волны горения при переходе от слоя к слою. Получены условия, связанные с теплофизическими свойствами слоев, когда температура и скорость горения в зоне реакции в случае отсутствия газовой прослойки может снижаться за счет стадии инертного прогрева 2-го реакционного слоя (Рис. 12а).

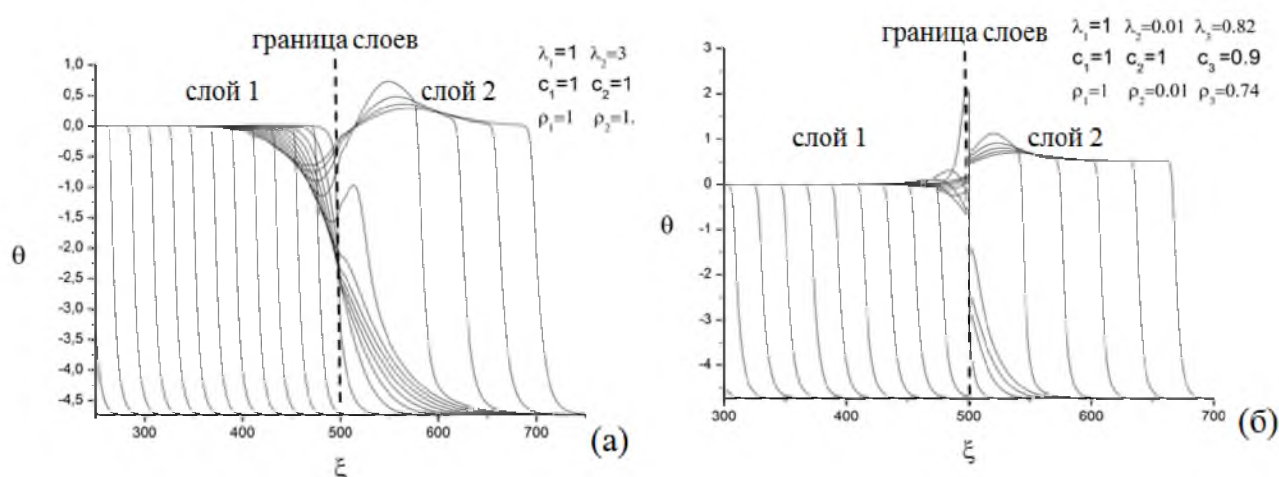


Рисунок 12. Пространственно-временное распространение температуры горения при контакте реакционных слоев: без (а) и с газовым зазором (б)

Исследована нестационарная стадия саморазогрева прогретого 2-го слоя, которая характеризуется большим тепловыделением, приводящим к сверхадиабатической температуре во 2-м слое. При наличии газового зазора (Рис. 12б) теплопередача на границе составов осуществляется через газовую прослойку. Из-за отличия теплофизических свойств реакционных слоев и газовой прослойки температура в зоне реакции при приближении к границе раздела начинает "отрываться" от равновесной температуры горения 1-го реакционного слоя за счет аккумуляции тепла, имеющегося в зоне перед фронтом горения. За первым температурным максимумом следует стадия инертного прогрева 2-го реакционного слоя через газовую прослойку. После длительного этапа инертного прогрева наступает относительно короткий этап саморазогрева нагретого 2-го слоя, который сопровождается интенсивным выделением тепла. С резким ростом температуры во втором слое происходит формирование потока тепла к поверхности раздела.

Наличие обнаруженных пульсаций температур, обусловленных существованием газовой прослойки в зоне контакта, приводит к интенсификации процессов конвективного и диффузионного массообмена между слоями, изменению кинетики экзотермического превращения многокомпонентной смеси в переходной зоне между слоями.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы структуры переходных зон слоевых и градиентных материалов, полученных методом СВС в системах Ti-Al, Ni-Al, Ti-Al-Nb-C, Ti-Si-C, Ti-Al-C. Экспериментально определены основные закономерности формирования структуры и фазового состава переходных зон на границе между реагирующими СВС-составами и металлическими подложками.

2. Проведена оценка температуры горения и возможности образования переходных слоев при горении слоевых систем Ti-Al, Ni-Al, Ti-Al-Nb-C, Ti-Si-C, Ti-Al-C; разработаны экспериментальные методики и приемы проведения экспериментов по получению неразъемного соединения и исследованию переходных слоев в выбранных системах.

3. Методом предварительной МА на поверхности металлических подложек (Ti, Ni) получены реакционно-способные поверхностные слои толщиной до 130 мкм, являющиеся прекурсорами для проведения СВС реакций с реакционными составами и сварки металлических подложек между собой.

4. Впервые показана возможность СВС слоевых материалов с непрерывной зоной на границе металл-интерметаллид и металл-металл при взаимодействии систем Ti-Al и Ni-Al с МА обработанными подложками Ti и Ni.

5. Фазовый и химический анализ продуктов СВС показал формирование переходных зон переменного состава на границе реагирующих составов с металлическими подложками толщиной до 150 мкм.

6. Методом СВС с использованием многослойных профилированных реакционных структур получен пористый материал на основе Ti–Al–Nb–C. Механические испытания пористых образцов показали наибольшую прочность при нагружении образцов сонаправленно ориентации профилей (ребер жесткости) исходных «сэндвичей» ($\sigma_{сж}=130.07$ МПа).

7. Впервые показано, что СВС в слоевых системах Ti–Al/Ti–C и Ti–Si/Ti–C приводит к формированию неразъемного соединения с образованием переходных зон на основе МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3SiC_2 соответственно, что повышает прочностные характеристики полученного неразъемного соединения.

8. Исследован механизм массопереноса на границе различных поверхностей и оценен вклад диффузии при образовании переходных слоев в системах (Ti+0.5C) – (Ti+Si+Hf (10 масс.%)) и (Ti+0.65C) – (5Ti+3Si+Hf (10 масс.%)). Полученные значения коэффициентов диффузии значительно превышают значения коэффициентов диффузии элементов в расплавах, что указывает на существенный вклад конвективного массопереноса в формирование переходной зоны. Установлено, что переходная зона формируется не симметрично относительно исходной границы раздела слоев, а практически полностью лежит в области быстро кристаллизующегося слоя TiC_x .

9. Методом математического моделирования показано, что при идеальном контакте в зависимости от соотношения тепловых активностей двух сред, сверхадиабатическое значение температуры может достигаться только в воспламенительной или поджигаемой системе. Наличие газовой прослойки на границе контакта может привести к достижению сверхадиабатических температур в обоих слоях, в результате чего интенсифицируются процессы конвективного и диффузионного массообмена между слоями, изменяется кинетика экзотермического превращения многокомпонентной смеси в переходной зоне.

Заключение. Полученные результаты показали перспективность предложенных методов для получения неразъемного соединения металлов и сплавов, синтеза материалов с регулярной пористостью, а также градиентных материалов, содержащих МАХ-фазу, с использованием СВС.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Vrel D., Sachkova N.V. SHS joining of intermetallics with metallic substrates // *Int. J. of SHS*, 2011, vol. 20, no. 3, pp. 185–190.
2. Sytshev A.E., Vrel D., Boyarchenko O.D., Vadchenko S.G., Sachkova N.V. SHS welding by thermal explosion: Ti–Ti and Ti–NiAl joints // *Int. J. of SHS*, 2013, vol. 22, no. 1, pp. 52-55.
3. Boyarchenko O.D., Barinov V.Yu., Vadchenko S.G., Sytshev A.E. SHS–based fabrication of inorganic materials with desired structure and porosity // *Int. J. of SHS*, 2011, vol. 20, no. 1, pp. 20–26.
4. Sytshev A.E., Vrel D., Boyarchenko O.D., Vadchenko S.G., Kovalev D.Yu., Sachkova N.V. SHS of graded Ti–Al–C ceramics: composition of transition layers // *Int. J. of SHS*, 2012, vol. 21, no. 4, pp. 236–240.
5. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Sytshev A.E., Sachkova N.V. SHS joining in the Ti–Si–C system: structure of transition layer // *Int. J. of SHS*, 2013, vol. 22, no. 1, pp. 46-51.
6. Боярченко О.Д., Вадченко С.Г., Сычев А.Е. Синтез материалов на основе Ti–Al–Nb–C с заданной структурой и пористостью // VIII Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. Черногловка, Россия, 24 – 26 ноября, 2010 / Сборник тезисов, с. 47-49.
7. Boyarchenko O.D., Barinov V.Yu., Vadchenko S.G., Sytshev A.E. SHS of inorganic materials with desired structure and porosity // XI International symposium on SHS, Greece, Anavyssos, 5-9 September 2011 / *Book of abstracts*, pp. 128-129.
8. Боярченко О.Д. Синтез интерметаллидов на основе Ti–Al, Ni–Al в режиме СВС и их взаимодействие на границе с металлическими подложками // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», Москва, Россия, 15-18 ноября, 2011 / Сборник материалов, с. 350.
9. Боярченко О.Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов с заданной структурой и пористостью // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», Москва, Россия, 15-18 ноября 2011 / Сборник материалов, с. 349.
10. Boyarchenko O.D., Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Vrel D., Sachkova N.V.. SHS of graded materials in Ti–Si–C and Ti–Al–C systems: intermediate phases // Международная конференция «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», Черногловка, Россия, 27–30 ноября, 2011 / Сборник тезисов, с. 28-29.

11. Боярченко О.Д., Вадченко С.Г., Сычев А.Е., D. Vrel, Сачкова Н.В. СВС интерметаллидов на основе Ti–Al, Ni–Al и их взаимодействие на границе с металлическими подложками // 9-ая всероссийская с международным участием школа–семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, Россия, 23-25 ноября, 2011 / Программа и тезисы докладов, с. 99.

12. Boyarchenko O.D., Vadchenko S.G., Sachkova N.V., Sytshev A.E. SHS welding via combustion of Ti-containing systems // Italian-Russian workshop «New achievements and challenges in SHS». Cagliari, Italy, April 16-17, 2012 / Book of abstracts, p. 18-19.

13. Sytshev A.E., Vrel D., Boyarchenko O.D., Vadchenko S.G., Sachkova N.V. SHS joining of NiAl to Ni: structure of transition layer // XII International symposium on SHS, South Padre Island, Texas, USA, 21-24 October 2013 / Book of abstracts, pp. 262-263.

14. Sytshev A.E., Vrel D., Boyarchenko O.D., Vadchenko S.G., Kovalev D.Yu., Sachkova N.V. SHS joining of dissimilar materials in Ti-rich systems // XII International symposium on SHS, South Padre Island, USA, 21-24 October 2013 / Book of abstracts, pp. 264-265.

15. Сычев А.Е., Вадченко С.Г., Коновалихин С.В., Ковалев Д.Ю., Щукин А.С., Боярченко О.Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системах Ti-Si-C и Ti-Al-C // II Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения», 20-24 апреля, 2015, Тбилиси, Грузия / Сборник докладов, с. 99-106.