ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук А. Е. Сычёв

Черноголовка 2015

Оглавление

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	16
1.1. Образование сварных и паяных соединений	16
1.2. Процессы на границах раздела разнородных материалов	16
1.3. Образование химических соединений при взаимной диффузии	
на границе раздела (или контакта) интеметаллидных материалов	18
1.4. Термодинамика образования фаз	25
1.5. Методы получения интерметаллидов и их соединение	
с другими материалами	29
1.6. Заключение	45
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ	
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
2.1. Исходные компоненты и приготовление смесей и образцов	47
2.2. Методы проведения экспериментов и анализа	
материалов и используемая аппаратура	54
ГЛАВА 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ	
НА ОСНОВЕ Ті–АІ и Ni–АІ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ	
ПОДЛОЖКАМИ Ті и Ni	63
3.1. Взаимодействие Ni-подложки с Ni-Al сплавом,	
образующимся в процессе горения	63

3.2. Взаимодействие Ті-подложки с Ni–Al сплавом,	
образующимся в процессе горения	68
3.3. Взаимодействие Ті-подложки с Ті–Аl сплавом,	
образующимся в процессе горения	72
3.4. Взаимодействие Ті-подложек между собой и с Ni–Al сплавом,	
образующимся в режиме теплового взрыва	75
ГЛАВА 4. СВС-СВАРКА МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
С ЗАДАННОЙ СТРУКТУРОЙ И ПОРИСТОСТЬЮ	
HA OCHOBE Ti–Al–Nb–C	84
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ	
ПРИ СВС ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	93
5.1. Синтез градиентных материалов на основе Ті–Si–C	94
5.2. Синтез градиентных материалов на основе Ti–Al–C	104
5.3. Математическое моделирование и анализ	
тепловых режимов горения слоевых систем	112
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	124
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	126

ВВЕДЕНИЕ

Методы пайки, сварки, наплавки и др. являются в настоящее время универсальными способами получения надежных соединений между материалами, которые обладают малой пластичностью или не могут быть нагреты до высокой температуры [1, 2] (полупроводниковые кристаллы, керамика, стекла и различные сочетания металлов, образующие при нагреве интерметаллические соединения, либо обладающие резко отличающимися температурами плавления). Например, к таким соединениям можно отнести системы алюминий—сталь, медь—титан и цирконий—алюминий, имеющие различие в температурах плавления и коэффициентах термического расширения.

Сварка позволяет получать неразъемные соединения посредством установления межатомных связей между свариваемыми частями при их местном или общем нагреве, или пластическом деформировании, или совместном действии того и другого. В зависимости от формы используемой энергии, выделяют *термическую сварку*, при которой используется тепловая энергия (дуговая сварка, газовая сварка, плазменная сварка и т. д.), *термомеханическую сварку* с использованием давления и тепловой энергии (контактная и диффузионная сварка) и *механическую сварку* с использованием механической энергии (холодная сварка, сварка трением, ультразвуковая сварка, сварка взрывом).

По технологическим особенностям выделяют следующие виды сварки:

– дуговая сварка (нагрев осуществляется теплотой электрической дуги);

 – электронно-лучевая сварка (использование кинетической энергии концентрированного потока электронов, движущихся с большой скоростью в вакууме);

плазменная сварка (основана на использовании струи ионизированного газа);

 – лазерная сварка (нагрев и плавление металла осуществляется лазерным лучом оптического квантового генератора);

детонационно-газовое напыление (использование энергии горючих газов,
 в основном пропан-бутана, в смеси с кислородом, а также со сжатым воздухом,
 азотом или аргоном);

 сварка взрывом (относится к разновидности сварки давлением, и представляет собой процесс образования соединения соударяющихся металлических тел, разгоняемых продуктами детонации взрывчатого вещества).

Открытие в 1967 году А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро явления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3, 4] [1, 2], (получившего на Западе часто употребляемое название combustion synthesis – синтез горением [5, 6]) в начале предполагало его использование для получения неорганических соединений и материалов: порошков, компактных и литых изделий, покрытий и т.д. Но в процессе СВС выделяется значительное тепло, которое может быть использовано в качестве источника дополнительного тепла для процессов соединения разнородных материалов – наплавки, пайки или сварки. При этом синтезируемое вещество служит одновременно припоем или сварочным материалом, формирующим соединительный шов. Для соединения (сварки, наплавки) однородных материалов без припоев или с применением традиционных припоев СВС может быть использован как источник тепла с регулируемой в широких пределах температурой и временем нагрева и остывания. Для образования надежного соединения между разнородными материалами, трудно поддающимися пайке или сварке обычными методами, СВС дает возможность подобрать переходные, в том числе градиентные переходные составы. Так в работах А.С. Штейнберга [7-9] с сотрудниками был разработан графитовых материалов, как между собой, так и с метод соединения тугоплавкими металлами. Исследования по получению покрытий (в том числе и градиентных) на различных металлических подложках И внутренних поверхностях труб явились результатом работ по влиянию гравитационных сил (перегрузки) на горение конденсированных систем во фронтальном режиме [10],

которые нашли свое продолжение в исследованиях по синтезу литых тугоплавких неорганических соединений [8, 11-13]. В работах по СВС-прессованию была также продемонстрирована возможность нанесения покрытий (в том числе и градиентных) на металлические подложки и детали [14-16].

Особый интерес представляет соединение металлов и сплавов в условиях космических дефицита энергии, например В условиях. Традиционный алюмотермический способ сварки стальных изделий, разработанный более 100 лет назад Н.Н. Бекетовым («О восстановлении металлического бария посредством алюминия» (1859 г.), «Исследования над явлениями вытеснения одних металлов другими» (1865 г.), «Основные начала термохимии» (1890 г.)), для современных сплавов на основе титана и алюминия не применим из-за большого выделения газов, сопровождающегося разбрызгиванием расплавленных продуктов реакции и их несовместимости со свариваемыми металлами. В этих случаях необходим поиск новых составов и приемов, способных удовлетворить заданным условиям и задачам. Наиболее приемлемыми являются составы, которые включают металлы, образующие интерметаллиды с высокими эксплуатационными свойствами. При образовании интерметаллидов между металлами образуются химические связи, благодаря чему реакция идет со значительным тепловыделением. Кроме того, достаточно широкий спектр интерметаллидов И твердых растворов, образующихся различными металлами, позволяет через между ряд промежуточных слоев получить непрерывный переход между несовместимыми металлами [17]. В диссертации представлены результаты исследования процессов синтеза и соединения (сварки) различных материалов в режиме СВС (в волне горения и в режиме теплового взрыва). В работе развивается несколько направлений получения неразъемных соединений однородных или разнородных металлов с использованием промежуточных интерметаллидных слоев, сварка лент из интерметаллидов за счет разогрева при их образовании, получение пористых материалов реакционным спеканием в режиме теплового взрыва, получение градиентных материалов. Основой всех этих процессов является реакционная диффузия, пропитка и растекание образующегося при реакции

расплава наиболее легкоплавкого металла, промежуточного или конечного продукта.

Актуальность темы исследования

Для развития современной промышленности и техники требуются новые материалы, которые обладают высокой прочностью при нормальных и высоких температурах, достаточно пластичные и вязкие, устойчивые к действиям агрессивных сред, а также отвечают другим эксплуатационным требованиям. Так, для повышения износостойкости, твердости, химической стойкости деталей различного актуальной задачей назначения 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. К традиционным способам нанесения функциональных слоев и получения неразъемных соединений в настоящее время можно отнести детонационное напыление, сварку взрывом, электроискровое легирование, плазменное напыление, химические способы осаждения и др. Эти методы весьма энергозатратны и трудоемки, кроме того традиционные методы для получения неразъемных соединений имеют ряд трудностей, вызванных высокой химической активностью исходных компонентов при повышенных температурах, разностью температур плавления, испарения и плотности исходных компонентов. Поэтому разработка новых технологий (простых В использовании, энергозатратами) с низкими нанесения функциональных слоев и соединения различных материалов является актуальной задачей.

Основным вопросом при соединении различных материалов (деталей) является формирование переходной зоны на границе раздела соединяемых поверхностей или функционального слоя с основой, обладающей высокими прочностными свойствами и малой пористостью. В работе показана возможность эффективного применения СВС для формирования переходных 30H В многослойных и градиентных материалах, что может быть использовано при решении различных технологических задач по созданию многофункциональных и защитных слоев и неразъемных соединений, соответствующих требуемым условиям эксплуатации. В работе представлены различные способы получения неразъемных соединений (фунциональных слоев на металлических подложках, неразъемного соединения различных металлов с использованием промежуточных интерметаллидных слоев), получение пористых материалов реакционным спеканием многослойных структурированных образцов в режиме горения, синтез градиентных материалов. Основой всех этих процессов является реакционная диффузия, пропитка и растекание образующегося при реакции расплава наиболее легкоплавкого металла, промежуточного или конечного продукта. 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), изучения особенностей взаимодействия на границах интерметаллидных слоев И металлических подложек (Ті, 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 (Ti₂AlC, Ti₃SiC₂). В последние годы возрос интерес к этому классу тугоплавких бескислородных соединений, обладающих слоистой структурой и уникальным сочетанием свойств металла и керамики (малой плотностью, высокими значениями тепло-И электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью К высокотемпературному окислению и термическим ударам). Благодаря таким

свойствам МАХ-фазы, большой интерес представляет получение покрытий, содержащих МАХ-фазу на поверхности деталей, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например, электрических контактах, подшипниках, форсунках, теплообменниках и пр.

Цели и задачи

Целью данной работы являлось экспериментальное определение основных закономерностей формирования структуры и фазового состава переходных зон на границе между реагирующими CBC-составами или между CBC-составом и металлической подложкой для использования выявленных закономерностей при разработке многослойных и градиентных материалов, а также для получения неразъемных соединений (CBC-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 по получению неразъемного соединения.

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 (CBC-сварки) разнородных материалов.

3. Получение в режиме CBC 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. Анализ фазового, химического состава и структуры продуктов синтеза.

6. Синтез материалов и получение неразъемного соединения в системах Ti-Al-C, Ti-Si-C. Анализ фазового, химического состава и структуры градиентных материалов.

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 разнице раздела на переходные процессы горения систем типа «сэндвич».

9. Проведение механических испытаний полученных материалов и неразъемных соединений.

Научная новизна

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 CBC 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 (Ti+*x*Si)/(Ti+*y*C).

Усовершенствована методика пористых материалов синтеза 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 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb спеканием многослойных реакционным 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

1. Научные результаты по особенностям формирования переходных слоев перспективны для разработки и создания градиентных материалов и защитных интерметаллидных слоев, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами (высокой твердостью, химической стойкостью, высоким электросопротивлением) для применения в машиностоительной, аэрокосмической и других отраслях промышленности.

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

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

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, 2010, 2011 г, Черноголовка; French-Russian workshop on SHS and reactive nano-systems, 2010, France; XI International symposium on self-propagating high-temperature synthesis, 2011, Greece; VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», 2011 г, Москва; Международная конференция «Неизотермические явления и процессы: структурной от теории теплового взрыва к макрокинетике», 2011, г. Черноголовка; Italian-Russian workshop «New achievements and challenges in selfpropagating high-temperature synthesis», 2012, Italy; XII International symposium on self-propagating high-temperature synthesis, 2013. USA; II Международная конференция «Современные технологии И неорганического методы материаловедения», 2015, Тбилиси, Грузия.

Полученные результаты неоднократно обсуждались на научных семинарах ИСМАН, а также в рамках конкурса научных работ сотрудников ИСМАН.

Основные положения, выносимые на защиту

 Результаты исследования структуры и фазового состава переходной зоны, формирующейся в результате СВС на границе металл–интерметаллид в системах Ti–Al и Ni–Al с металлическими подложками Ti и Ni. 2. Синтез пористых материалов с использованием многослойных профилированных реакционных структур на основе Ti–Al–Nb–C, формирующихся в процессе CBC и их взаимного реакционного спекания. Результаты анализа фазового состава и структуры полученного материала.

3. Целенаправленное получение градиентных материалов с формированием МАХ-фазы на границе реагирующих составов (системы Ti-Al-C, Ti-Si-C). Результаты исследования процессов структурообразования в градиентных материалах.

4. Установление факта аномально высоких значений коэффициентов диффузии при формировании сварного соединения на границе реагирующих составов в процессе CBC в слоевых образцах различного состава.

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

Публикации

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

1. A.E. Sytschev, S.G. Vadchenko, O.D. Boyarchenko, D. Vrel, N.V. Sachkova, SHS joining of intermetallics with metallic substrates. Int. J. of SHS, 2011, Vol. 20, No. 3, pp. 185–190.

2. A.E. Sytschev, D. Vrel, O.D. Boyarchenko, S.G. Vadchenko, N.V. Sachkova. SHS welding by thermal explosion: Ti–Ti and Ti–NiAl joints. Int. J. of SHS, 2013, Vol. 22, No. 1, pp.52-55.

3. O.D. Boyarchenko, V.Yu. Barinov, S.G. Vadchenko, A.E. Sytschev SHSbased fabrication of inorganic materials with desired structure and porosity, Int. J. of SHS, 20 11, Vol. 20, No. 1, pp. 20–26. 4. A.E. Sytschev, D. Vrel, O.D. Boyarchenko, S.G. Vadchenko, D.Yu. Kovalev,
N.V. Sachkova. SHS of graded Ti–Al–C ceramics: composition of transition layers. Int.
J. of SHS, 2012, Vol. 21, No. 4, pp. 236–240.

5. S.G. Vadchenko, O.D. Boyarchenko, A.E. Sytschev, N.V. Sachkova. 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. Сборник тезисов. VIII Всероссийская Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, с. 47-49. Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, 24 – 26 ноября 2010 г.

7. O.D. Boyarchenko, V.Yu. Barinov, S.G. Vadchenko, A.E. Sytschev, SHS of inorganic materials with desired structure and porosity, XI International symposium on self-propagating high-temperature synthesis, Book of abstracts, p. 128-129, 5-9 September 2011, Greece, Anavyssos.

8. О.Д. Боярченко, Синтез интерметаллидов на основе Ti–Al, Ni–Al в режиме CBC и их взаимодействие на границе с металлическими подложками. 15-18 ноября 2011 г, VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», Сборник материалов, с. 350. Москва.

9. О.Д. Боярченко, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов с заданной структурой и пористостью, 15-18 ноября 2011 г, VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», Сборник материалов, с. 349, Москва.

10. O.D. Boyarchenko, S.G. Vadchenko, A.E. Sytschev, D. Vrel, N.V. Sachkova. 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» 27–30 ноября 2011 года, г. Черноголовка Тезисы докладов, с. 28-29, Черноголовка.

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, 23-25 ноября 2011 г. Программа и тезисы докладов. с.99.

12. O.D Boyarchenko, S.G. Vadchenko, N.V. Sachkova, A.E. Sytschev, SHS welding via combustion of Ti-containing systems, Explosive production of new materials: science, technology, business, and innovations, p. 18-19. Italian-Russian workshop «New achievements and challenges in self-propagating high-temperature synthesis», April 16-17, 2012, Cagliari, Italy.

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

14. A.E. Sytschev, D. Vrel, O.D. Boyarchenko, S.G. Vadchenko, D.Yu. Kovalev, N.V. Sachkova, SHS joining of dissimilar materials in Ti-rich systems. Book of Abstracts, XII International Symposium on SHS, 21-24 October 2013, South Padre Island, Texas, USA, 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 Ті-Si-C и Ті-Al-C, II Международная конференция «Современные технологии и методы неорганического материаловедения», сборник докладов, 20-24 апреля 2015 г., Тбилиси, Грузия, с. 99-106.

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.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Образование сварных и паяных соединений

Пайка является технологической операцией, применяемой для получения неразъёмного соединения деталей из различных материалов путём введения между этими деталями расплавленного материала (припоя – сплавов на основе олова, свинца, кадмия, меди, никеля и др.), имеющего более низкую температуру плавления, чем материал (материалы) соединяемых деталей. Соединение различных материалов при пайке может быть получено и без предварительного введения припоя. В этом случае используется контактное плавление [18-20], которое возможно не только для веществ, имеющих диаграмму состояния эвтектического типа, но и для любых других, имеющих минимум на диаграмме состояния (например, некоторые системы с неограниченной растворимостью).

Контактные поверхности и переходные зоны, образующиеся при пайке в результате контактного плавления, относят к контактно-реакционным [19]. Образование подобных соединений при температуре пайки начинается за счет диффузионных процессов при отсутствии жидкой фазы [21, 22].

1.2 Процессы на границах раздела разнородных материалов

Большинство простых металлов кристаллизуется в довольно простую структуру, например кубическую или гексагональную с плотной упаковкой, или в объемно-центрированную кубическую структуру, в которой атомы расположены в вершинах и центре кубической элементарной ячейки [23, 24].

По Я.И. Френкелю [25], идеально гладкая поверхность граней кристалла может существовать только при абсолютном нуле температуры. При конечных температурах тепловые флуктуации приводят к нарушению идеальной структуры не только объема кристалла, но и поверхностных дефектов [26-30]: изломы,

адатомы, вакансии, дислокации, ступени роста, а также дефекты атомного замещения.

Граница между соседними зернами [23], являющимися ориентированными участками кристаллической решетки с различной пространственной ориентацией, представляет собой узкую переходную зону шириной 5–10 атомных расстояний с нарушенным порядком расположения атомов. При нагреве до достаточно высоких температур подвижность атомов заметно возрастает, и происходят процессы образования и роста новых зерен – рекристаллизация [31, 32].

Скорость рекристаллизации и характер конечной структуры зависят от многих факторов [32, 33]: степени предварительной деформации; температуры нагрева; скорости нагрева; скорости деформации; наличия примесей в сплаве и др.

При значительном нагреве контактирующих металлов, например, за счёт тепла реакции самораспростаняющегося высокотемпературного синтеза (CBC), может происходить образование жидкой фазы (плавление металлов), и в таком случае в образовании соединения между контактирующими поверхностями существенную роль играют процессы смачивания и растекания [34, 35]. Так, растекание расплава по поверхности в значительной мере зависит от сцепления расплава с поверхностью металла (подложки).

Существуют различные гипотезы [34, 36] о природе сцепления расплавов с металлами. Так, например, гипотеза механического сцепления предполагает, что расплав при контакте с поверхностью металла заполняет имеющиеся на его поверхности микротрещины и микровпадины, поры, вследствие чего возникает так называемое «зубчатое» сцепление. Растеканию расплава по поверхности способствуют капиллярные силы и силы поверхностного натяжения. Окислы на поверхности металла могут способствовать увеличению ее шероховатости. В значительной мере прилипание расплава к поверхности и его сцепление с металлами зависит и от температурного градиента между расплавом и металлом [35].

1.3 Образование химических соединений при взаимной диффузии на границе раздела (или контакта) интерметаллидных материалов

Процесс направленного переноса частиц (атомов, ионов или молекул) в газах, жидкостях и твердых телах, происходящий за счет случайных смещений и связанный с тепловым движением этих частиц, называется *диффузией* (от лат. diffusio – распространение, растекание, рассеивание) [37-40]. При высоких температурах скорость диффузии такова, что, например, серебряное или хромовое покрытия «впитываются» в сталь в течение нескольких недель.

Диффузия играет важную роль во многих процессах, протекающих при сварке/соединении разнородных металлов. Диффузия приводит к перераспределению элементов в зоне сварного соединения; с нею связывают возникновение микронеоднородности сварных швов.

Движущими силами диффузии при сварке в твердом состоянии являются градиент химического потенциала, концентрации и фактические внутренние напряжения [40]. Надежность соединений повышается за счет переходной зоны, которая образуется путем взаимной диффузии атомов. Однако в ряде случаев, когда имеет место выделение интерметаллических фаз, механические свойства соединений (сварных швов) могут ухудшаться [37].

К настоящему времени выполнено огромное количество экспериментальных работ по исследованию взаимной диффузии для систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов, а также для систем, образующих диффузия). интерметаллические соединения (реактивная Установлено [41], что в системах, образующих непрерывный ряд твердых растворов, диффузионный слой характеризуется непрерывным изменением химического состава. В системах, образующих интерметаллические соединения, формируются слои интерметаллических соединений, соответствующих диаграмме состояний. Состав и порядок образования слоев [42] при диффузии определяются диаграммой состояний изучаемой системы.

Для соединения разнородных металлов в твердой фазе необходимо развитие физического контакта, активация контактных поверхностей и развитие объемного взаимодействия. Последний процесс сопровождается диффузией и может заканчиваться образованием интерметаллических фаз и рекристаллизацией.

Особое значение процессы диффузии имеют в тонкопленочных структурах, которые состоят из нескольких слоев материалов, различных по своей природе [43]. Такие структуры являются основой практически всех микроэлектронных устройств. Если локальные изменения состава массивных материалов, происходящие вследствие взаимной диффузии в слоях толщиной несколько микрометров и более, слабо влияют на свойства этих материалов, то в тонкопленочных композициях такие процессы диффузии могут привести к коренному изменению состава и структуры отдельных слоев и, как следствие, к деградации параметров приборов и интегральных схем и даже выходу их из строя.

Движущей силой диффузии [44, 45] являются градиенты концентрации *dC/dx* и температуры *dT/dx*. Диффузионные процессы, как правило, направлены в сторону выравнивания градиента концентрации (при свободной диффузии).

Реакционной диффузией является процесс образования при насыщении сверх предельной растворимости новых фаз, имеющих иную решетку, чем решетка металла-растворителя. При таком ходе процесса насыщения атомная диффузия (перемещение атомов одного вещества в кристаллической решетке другого; в этом случае образуется твердый раствор с решеткой металла-растворителя) переходит в реакционную диффузию. Термин реакционная диффузия впервые предложил А. Фри [46] при исследовании диффузии фосфора и кремния в железо.

При реакционной диффузии происходит образование химического соединения при соприкосновении двух элементов непосредственно на их границе и независимо от взаимной растворимости. Строение и состав образующихся соединений определяется целым рядом факторов, в том числе строением реагирующих веществ, состоянием их поверхности, наличием примесей, температурой и др.

При поверхностной реакционной диффузии [47-49] происходит растекание жидкого компонента (диффузант) при высокотемпературном отжиге реагента по поверхности пористого вещества (подложки), сопровождающееся диффузионным проникновением и последующей химической реакцией [50, 51]. Это явление особо характерно для реакций с участием твердых веществ с низкой поверхностной энергией – оксиды вольфрама, молибдена, ванадия и др.

При зернограничной диффузии [21, 52], благодаря высокой концентрации дефектов в зоне контакта зерен (на межзеренной границе), обусловленной их кристаллографической разориентацией, диффузионный перенос по границам зерен протекает значительно быстрее, чем в их объеме, где концентрация дефектов значительно меньше (объемная диффузия), но медленнее, чем на границе твердого тела с атмосферой (поверхностная диффузия). Границы зерен в металлах являются областями высокой диффузии D_{gr} , значительно превышающим коэффициент диффузии D в объеме. Зернограничная диффузия является одним из основных механизмов реализации низкотемпературного спекания в производстве керамики и порошковой металлургии; повышением ее вклада обычно объексянот снижение температуры спекания при увеличении дисперсности исходных материалов. Зернограничная диффузия является также одним из механизмов деформации твердых тел.

Массоперенос при зернограничной диффузии сопровождается гомогенизацией системы и физико-химическим взаимодействием, приводящим к образованию новых фаз. В связи с этим рассматриваемый тип диффузии называется также реактивной диффузией.

Структура диффузионного слоя зависит от двух факторов. Первый фактор – термодинамический. Он определяется стремлением системы к образованию равновесных фаз, соответствующих диаграмме состояния. Второй фактор – кинетический. Он связан с различной скоростью роста фаз в диффузионном слое. При определяющем первом факторе в результате взаимного диффузионного нагнетания насыщающих компонентов образуются все фазы, предусмотренные равновесной диаграммой.

Интерметаллические соединения в большинстве случаев имеют простую формулу, например CuZn, Ni₃Al или Cu₅Sn. Некоторые из них строго ограничены своим идеальным составом; для многих других, однако, в соответствии с равновесной диаграммой [57, 58] характерен значительный диапазон возможных составов. Рассмотрим для примера диаграммы состояния систем Ti–Al, Ni–Al, Ni– Ti.

<u>Система Ni-Al</u>. В сплавах системы Ni-Al образуется пять соединений, имеющих формулы: Al₃Ni, Al₃Ni₂, AlNi (β), AlNi₃ (α), Al₃Ni₅ [57]. Соединение Al₃Ni имеет постоянный состав, остальные соединения — существенные области гомогенности. Соединение AINi плавится конгрузнтно, Al₃Ni₂, AINi, AlNi₃ — по перитектическим реакциям. Соединение Al₃Ni₅ образуется при температуре 700 °С и имеет область гомогенности 32—36 % (ат.) А1. Соединение AlNi₃ в ряде случаев обозначается так же, как γ' -фаза. Соединение A1₃Ni₂ ранее неточно обозначалось как Al₂Ni. Со стороны A1 в системе имеет место эвтектическое превращение, температура которого по данным различных авторов колеблется в пределах 630—640 °C, а концентрация эвтектической точки — в пределах 2,5— 3,06 % (ат.) (5,3—6,4 % (по массе)). Температура перитектического превращения, при котором образуется соединение Al₃Ni, определена равной 854 °C, а концентрация жидкой фазы, участвующей в этом превращении, 15,1 и 15,3 % (ат.) [28 и 28,4 % (по массе)] Ni. Соединение A1₂Ni₃ образуется при температуре 1133 °С. Температура перитектической реакции образования фазы Al₃Ni₂ по другим источникам составляет 1132 °C, а фазы Al₃Ni – 842 °C. Со стороны Ni нонвариантное превращение при 1385 °С является эвтектическим, а при температуре 1395 °С — перитектическим. При последнем превращении образуется соединение A1Ni₃. Добавка A1 к Ni снижает температуру магнитного превращения до 70 °С.

<u>Система Ti–Al.</u> Диаграмма состояния системы Ti–Al [59, 60] относится к перитектическому типу. Наименьшая температура плавления соответствует

температуре плавления фазы TiAl₃ и составляет 1340 ⁰C. При температурах выше температуры плавления алюминия и ниже указанной температуры в равновесии находятся: расплав алюминия и титана, фаза TiAl₃, γ -фаза TiAl, α_2 -фаза Ti₃Al, расплав алюминия. Характерной особенностью системы является слабая растворимость титана в жидком алюминии до температур 1200 ⁰C (она составляет порядка 5% по массе).

На основании первых исследований была предложена диаграмма состояния Ti–Al, которая характеризовалась наличием широких областей твердых растворов на основе α и β Ti и соединения TiA1(γ). Соединение TiAl₃ практически не имеет области гомогенности. Дальнейшие исследования показали, что в твердом состоянии протекают процессы упорядочения, связанные с образованием новых промежуточных фаз. Считается вероятным существование соединений Ti₃Al, Ti₂Al, TiAl₆ и TiAl₂. Однако более поздние исследования подтвердили существование только двух соединений – Ti₃Al и TiAl₂, – кроме уже известных TiAl, TiAl₃.

Твердый раствор на основе соединения Ti₃Al получил символ α_2 . Характер и температуры образования соединения Ti₃Al и TiAl₂, а также положения границ фазовых областей $(\alpha Ti)/(\alpha Ti) + \alpha_2$ в течение длительного времени не получали у исследователей единого мнения. Согласно данным рентгеновского, микроструктурного и других анализов соединение Ti₃Al образуется по реакции (βTi) ↔Ti₃Al при температуре 1125 °C. По данным дифференциального термического и электронно-микроскопического анализов соединение TiA1 образуется при упорядочении (αTi) в интервале температур 850—1180 °C. Возможно существование двух модификаций фазы TiAl₂. Высокотемпературная фаза δ образуется по перитектической реакции при температурах выше 1400 °C и распадается по эвтектоидной реакции при температурах выше 1000 °C на смесь TiA1₂ и TiAl₃.

<u>Система Ti–Ni [57]</u>. В системе образуются три соединения: Ti₂Ni, TiNi и TiNi₃. Соединение Ti₂Ni образуется по перитектической реакции и имеет область гомогенности. При температуре 700 °C область гомогенности составляет ~2

%(ат.) и несколько сужается с понижением температуры. Соединение TiNi кристаллизуется из расплава при 1310 °С. С понижением температуры растворяет в себе некоторое количество Ni в Ti, что приводит к образованию области его гомогенности. Максимальная область гомогенности TiNi при 1118 °С простирается от 49,5 до 57 % (ат.) Ni. Предполагается, что при температуре ниже 630 °C TiNi эвтектоидно распадается на смесь двух фаз Ti₂Ni+ TiNi₃. Соединение TiNi₃ плавится конгруэнтно при 1380 °C.

В системе Ti–Ni имеют место три эвтектических, одно перитектическое и одно эвтектоидное превращение (другое при 630 °C точно не установлено).

Анализ структуры диаграммы состояния, а также макрокинетических и теплофизических параметров реагирующей смеси (коэффициенты диффузии в фазах и растворах, тепловые эффекты растворения и образования фаз, теплоемкость смеси и т.д.) конкретной системы позволяют влиять на состав конечного продукта. При этом одним из наиболее прогрессивных методов для материалов, интерметаллидов, синтеза новых В том числе является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [7, 61-67], что оборудования, обусловлено простотой технологического экономичностью процесса. Метод СВС дает возможность проведения реакции в системах с формированием продуктов, фазовый состав которых соответствует диаграмме состояния соответствующей системы.

Использование CBC метода позволяет напрямую использовать тепло химической реакции для формирования покрытий и обеспечения их адгезии с материалом подложки (основы). Данный метод находит применение в машиносторении, аэрокосмичесой индустрии, может быть использован как в земных, так и в космических условиях (на борту космических станций, при освоении планет).

Для СВС характерны следующие основные параметры [4]:

- размер частиц реагентов, мкм	0,1 - 100
- относительная плотность шихты	насыпная – 0,6
- давление окружающего газа, атм	1 - 100

- температура инициирования, К	900 - 1500
- длительность инициирования, сек	0,5 – 3
- скорость распространения фронта, см/сек	0,1 – 10
- температура горения, ° С	1200 - 3300
- скорость нагрева вещества в волне, °С/сек	$10^3 - 10^6$.

Отличительной особенностью классического CBC-метода является проведение самоподдерживающегося процесса горения за счет выделившегося в результате реакции прямого синтеза тепла [65]:

$$Ti + C \rightarrow TiC + Q;$$

$$2V + N_2 \rightarrow 2VN + Q;$$

$$Ni + Al \rightarrow NiAl + Q$$

В последних схемах реализации СВС-реакций основными сырьевыми материалами являются ферросплавы, представляющие собой различные соединения железа с легирующими и раскисляющими элементами. Основу таких ферросплавов составляют интерметаллиды (FeV, FeTi, Fe₂Nb), бориды (FeB, FeB_n), силициды (FeSi, FeSi₂, MnSi₂,), твердые растворы (Fe-Cr, Fe-Mn) и др., а также смеси этих фаз. Позже для производства СВС-продукции для металлургии начали использовать и другие материалы металлургического передела, такие как сульфиды (FeS), карбиды (SiC, B₄C), и др. Внешне новый металлургический тип СВС-реакций более близок к металлотермии, чем к классическому синтезу горением. Однако принципиально отличается ОТ окислительно-ОН восстановительной реакции отсутствием шлаков-отходов. Весь образующийся материал – композиция борид ферротитана (Fe–TiB₂,) – является целевым материалом. При металлургическом СВС-процессе нет фазоразделения, а продукт является композиционным материалом на основе тугоплавкого неорганического соединения (в приведенном примере TiB₂), связкой для которого служит железо

или, чаще всего, различные сплавы на его основе. Само горение, как и в классическом СВС-процессе, происходит без участия кислорода.

Композиции, образующиеся при осуществлении СВ-синтеза, могут быть использованы в качестве компонентов различных огнеупорных материалов для доменного производства и производства алюминия, упрочняющих добавок. Получены положительные результаты по использованию композиций на основе боридов титана в качестве антиоксидантов в периклазуглеродистых огнеупоров, по получению защитных покрытий конвертерных и доменных фурм и другого оборудования для эксплуатации в экстремальных условиях.

1.4 Термодинамика образования фаз

Расчет адиабатической температуры горения и равновесного состава продуктов. Реакции синтеза интерметаллических соединений из элементов в режиме CBC являются достаточно экзотермичными. Различают две основные формы экзотермических превращений – в режиме теплового взрыва и в режиме послойного горения. Режим теплового взрыва характеризуется протеканием реакции во всем объеме реакционной системы при достижении критических условий [65]. В режиме горения химическая реакция после ее локального инициирования самопроизвольно перемещается по веществу в виде узкой зоны. При протекании экзотермической реакции в режиме горения также существуют критические условия [8]. Поэтому в обычных условиях не всякая реакция, идущая с выделением тепла, протекает в самораспространяющемся режиме.

В настоящее время, несмотря на большое количество результатов по термодинамическому анализу процессов образования неорганических соединений, таких как карбиды, бориды, нитриды и другие [68], практически отсутствуют данные по термодинамическому анализу процессов образования интерметаллидов. Расчет максимальной температуры, развивающейся при синтезе, обычно проводят в предположении адиабатичности процесса, то есть отсутствия тепловых потерь из зоны реакции при полном превращении реагентов в конечные продукты. Эта схема расчета, как показывает практика, дает хорошие результаты при анализе процессов синтеза из элементов в бинарных системах, где состав продуктов в основном определяется фазовой диаграммой состояния. При исследовании более сложных систем, например с восстановительной стадией, необходимо использовать более сложные схемы расчета.

С целью прогнозирования возможности СВС в металлических системах все исследованные реакции образования интерметаллидов по соотношению адиабатической температуры горения и температуры плавления конечного продукта можно условно разделить на три группы [65]. К первой группе относятся системы, в которых адиабатическая температура горения ниже температуры плавления образующегося соединения $T_{ao} < T_{nn}$ (Ti+A1, U+2A1, Fe+Ti). Для таких систем СВС в обычных условиях маловероятен. Для его осуществления необходимо повышение начальной температуры синтеза (предварительный подогрев).

Ко второй группе можно отнести системы, для которых адиабатическая температура горения равна температуре плавления образующегося соединения $T_{ad}=T_{nn}$ (Ni+Al, Co+Al, Zr+2Al). Для них, как показывают экспериментальные данные, характерно взаимодействие в режиме горения в обычных условиях.

Все остальные системы, для которых согласно проведенным расчетам $T_{ad} > T_{nn}$, относятся к третьей группе. Это Ca+2Al, 3Se+2Al, Pt+Al и другие, при горении которых возможно значительное испарение компонентов и диссоциация образующихся продуктов. Для выяснения возможностей CBC, особенно в системах с Se, Sb, Te, которые испаряются уже при T<727 °C, расчет необходимо производить с учетом этих обстоятельств.

Деление систем на три группы, предложенное для прогноза CBC, является весьма условным, так как протекание самораспространяющихся режимов горения в значительной степени зависит и от физической обстановки процесса – уровня тепловых потерь, скорости реагирования, размера образцов и др. Меняя эту обстановку, например, уменьшая теплоотдачу за счет увеличения объема реагирующей системы или повышая скорость тепловыделения за счет уменьшения размера исходных компонентов, осуществляют синтез без подогрева и в системах, отнесенных к первой группе, когда адиабатическая температура ниже температуры плавления образующегося продукта.

<u>Программа «ТЕРМО».</u> Методы расчета термодинамики горения были разработаны специалистами в области горения ракетных топлив, а затем использованы в исследованиях СВС с небольшими модификациями. Термодинамические расчеты широко применяются при исследованиях в области СВС для определения температуры горения и состава образующихся продуктов [69, 70]. В ИСМАНе были выполнены расчеты для большого количества бинарных, тройных и более сложных систем. В настоящее время в ИСМАНе имеется обширная база данных по составу продуктов и температурам горения, что представляет собой надежный справочник по термодинамике СВС-процессов.

Пакет программ "ТЕРМО" разработан для осуществления расчетов термодинамического равновесия в сложных многоэлементных гетерофазных системах и предназначен для анализа возможного состава неорганических продуктов синтеза (конденсированных и газообразных) и адиабатической температуры горения системы. Он включает В себя банк данных термодинамической информации, программу расчета коэффициентов термодинамичецких функций для новых соединений и включения их в банк и программу для расчета характеристик равновесия.

<u>Математическое моделирование и анализ тепловых режимов горения</u> <u>слоевых систем.</u> Устойчивость фронта горения в процессе сварки при переходе через границу раздела реакционных слоев в конденсированных системах связана как с проблемами повышения предела горения слоевых систем (типа «сэндвич»), так и с практическим использованием процессов горения для создания прочного неразъемного соединения между двумя слоями. Переход волны горения из одного реагирующего малогазового состава (слоя) в другой сопровождается, как правило,

нестационарными эффектами. Они проявляются в виде пульсаций скорости и температуры горения, что может привести к формированию неоднородного продукта горения с локальными характеристиками, образованию пор и трещин. В работах [71, 72] были представлены результаты теоретического анализа распространения волны горения в двухслойной системе на всех этапах переходного процесса для систем с различными теплофизическими параметрами в адиабатических условиях. В [73, 74] исследовано влияние теплопотерь на переходные режимы горения двухслойных гетерогенных систем и проведена оценка времени выхода на стационарный режим горения поджигаемой системы.

В исследовании гетерогенного взаимодействия большое значение имеет изучение процессов на границе раздела исходных реагентов. В случае плавления поверхностного слоя образца в зоне контакта разнородных составов возможно возникновение конвективных течений расплавов, что существенно может изменить кинетику экзотермического превращения в переходной зоне [75, 76]. Поэтому анализ температурных характеристик горения гетерогенных систем в переходной зоне способствует пониманию процессов экзотермического взаимодействия реагентов на границе контакта.

Для анализа переходного процесса при горении двухслойной системы в отсутствие газовой прослойки (при идеальном контакте поверхностей), используются теоретические результаты [71, 77], в соответствии с которыми, тепловой поток, распространяющийся от фронта вглубь реагирующей системы, соотношения теплофизических зависит ОТ параметров контактирующих реакционных слоев. С помощью численного анализа задачи было установлено, что характер нестационарного протекания горения перед границей раздела слоев определяется соотношением тепловых активностей систем $b = \sqrt{(\lambda_1 c_1 \rho_1)/(\lambda_2 c_2 \rho_2)}$, где λ – теплопроводность соответствующего слоя, с – удельная теплоемкость, ρ – плотность образца. Теплопроводность многокомпонентных систем отлична от теплопроводности ee индивидуальных составляющих. Кроме того. на теплофизические характеристики влияют качественные и количественные показатели пористости образцов. В работе [78] представлено сравнение

различных схем расположения пор в теплоизоляционных материалах и рекомендуемые формулы для расчета коэффициента теплопроводности соответствующих засыпок ($\lambda_{3\phi}$). Для образцов, спрессованных из исходной шихты для осуществления СВС, в рамках данной работы наиболее точные результаты дает формула Оделевского [79]:

$$\lambda_{9\phi} = \lambda_1 \left(1 + \frac{p_1}{\frac{1 - p_2}{3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}} \right)$$

и формула для расчета $\lambda_{3\phi}$ при пористости $p \le 50\%$ [79]:

$$\lambda_{\mathrm{b}\phi} = \lambda_2 \left(\frac{4p}{1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1}} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (1 - p_2) \right)$$

Здесь *p* – пористость, λ₁ – коэффициент теплопроводности материала, λ₂ – коэффициент теплопроводности среды.

1.5. Методы получения интерметаллидов и их соединение с другими материалами

1.5.1. Традиционные способы получения интерметаллидов

В настоящее время актуальной задачей материаловедения является создание материалов с особыми, зачастую уникальными свойствами. Большой интерес для решения таких задач представляют интерметаллиды. Они имеют широкое применение в качестве легирующих добавок, придают особые свойства многим промышленным сплавам. Интерметаллиды обеспечивают высокую прочность дисперсионно-твердеющим сплавам на основе Al, Cu, Fe, входят в состав высокопрочных конструкционных материалов [65]. На основе интерметаллидов

созданы защитные покрытия из тугоплавких металлов (Ni₃Al, Ni₃Nb, Ti₃Al и др.). Среди них встречаются соединения с низкими температурами образования и 2000 °C, полупроводники температурами плавления, превышающими И сверхпроводники, соединения, обладающие высокой прочностью И жаростойкостью при повышенных температурах, магнитной силой (FePt), и материалы с уникальным свойством «эффекта памяти» [80, 81]. В настоящее время растет использование подобных соединений для практических нужд. Так, например, известно широкое применение алюминидов циркония, титана, никеля в электротехнике, радиоэлектронике, полупроводниковой промышленности, атомной энергетике.

Однако существующие методы получения интерметаллидов являются далекими от совершенства. Как известно, в порошковой металлургии имеет место двойной высокотемпературный нагрев вещества: при синтезе порошков и при изготовлении материалов и изделий или нанесении покрытий. При этом имеют место и увеличенные затраты энергии от внешних источников. При вторичном использовании интерметаллидов при изготовлении изделий могут происходить необратимые изменения их структуры и свойств. При получении порошков методом СВС совмещается синтез и формование конечного продукта в одну стадию, минуя промежуточную операцию получения порошков конечного материала, что позволяет полностью использовать тепло, выделяемое химической реакцией [82], и сохранить их структурно-прочностные свойства.

Методы получения интерметаллидов. Интерметаллические соединения в настоящее время получают различными методами [5-7]: выплавка в дуговых и индукционных алюмотермическое восстановление печах, кислородных И галлоидных соединений, электролитическое выделение кристаллов интерметаллидов из расплавов, гидридно-кальциевое восстановление и др. Наиболее простым и широко используемым методом является синтез из компонентов, который проводится по схеме:

 $mMe+nMe' \rightarrow Me_mMe'_n$

Синтез проводится двумя основными способами: сплавлением и спеканием. Рассмотрим подробнее эти методы получения.

Спекание. При получении интерметаллических соединений спеканием [83, 84] исходные компоненты берут в виде смеси порошков и нагревают. В данном случае на обычное спекание, приводящее к уплотнению, накладывается химическая реакция синтеза соединения, которая существенно меняет условия процесса. Образование нового соединения может сопровождаться не только уплотнением, но и увеличением объема реакционной системы. В связи с экзотермичностью процесса образования интерметаллидов в ходе спекания наблюдаются значительные разогревы реагирующей массы, которые могут приводить к ее выбросам. Обычно процесс ведут в режиме твердофазного (низкотемпературного) синтеза, при котором критические условия не достигаются. Его скорость определяется скоростью гетеродиффузии, а фазовый состав продукта – соотношением элементов, диаграммой состояния и близостью системы к равновесию. Достижению равновесия способствует измельчение порошка, его хорошее перемешивание и плотный контакт между отдельными частицами.

<u>Сплавление.</u> Прямое сплавление металлических компонентов осуществляется выплавкой в дуговых или индукционных печах [85, 86]. При дуговой плавке достигаются высокие температуры, реакция протекает очень быстро, и возможность загрязнения сводится к минимуму. Главным ограничением применения этого метода является летучесть элементов при температурах плавления. Кроме того, охлаждение создает резкий температурный градиент, что приводит к неравновесным условиям. Поэтому для получения гомогенного слитка заготовку обычно переплавляют несколько раз.

При индукционной плавке нагрев осуществляют токами, циркулирующими под действием переменного магнитного поля. Плавление проводят либо в вакууме, либо в инертном газе в водоохлаждаемом тигле.

<u>Алюмотермия.</u> В основе этого способа лежат реакции, протекающие между окислами металлов и алюминием, с образованием соответствующего свободного металла и окиси алюминия [87]:

 $3MeO+5Al \rightarrow 3MeAl+Al_2O_3$

Однако данный способ применим только для получения металлов, теплота образования окислов которых меньше теплоты образования окиси алюминия (железа, хрома, марганца, титана и др.). На практике алюмотермия уже давно нашла применение для сварки стыков трамвайных рельсов.

<u>Гидридно-кальциевое восстановление</u> используют для получения порошка интерметаллических соединений [88]. Это сложный многостадийный процесс, включающий следующие операции: гидрирование кальция, смешивание и размол исходных компонентов, восстановление гидридом кальция, гашение, выщелачивание, отмывку и сушку конечного продукта. Он требует больших затрат электроэнергии и сложного аппаратурного оформления. Продукты, полученные данным методом, содержат в составе примеси других элементов.

Все эти методы являются печными, так как для создания необходимой температуры в них используются нагреватели, требующие значительных энергозатрат. Кроме того, они характеризуются низкой производительностью, обусловленной длительностью синтеза, дорогостоящим оборудованием, недостаточной чистотой продукта. Большинства этих недостатков лишены методы высокотемпературного синтеза.

1.5.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

<u>СВС-технологии.</u> Большими возможностями для решения выше перечисленных задач обладают методы высокотемпературного синтеза в режиме послойного горения и теплового взрыва (метод СВС). Эти методы, основанные на использовании внутренней химической энергии исходных реагентов, являются примером экономически выгодной организации процесса синтеза с тепловой точки зрения. Результатом многолетних фундаментальных исследований в области СВС стала разработка ряда технологических направлений [82], различающихся структурой шихты и условиями горения: видами внешних воздействий, аппаратурным оформлением, структурой конечных продуктов. Рассмотрим их в кратком изложении.

<u>СВС-технология порошков</u> является одной из первых и самых продвинутых технологий, разработанной на основе СВС [65, 82]. Здесь реализуется простейшая форма сжигания шихты (смеси исходных реагентов). Процесс проводится в герметических реакторах с заданной атмосферой или на открытом воздухе. Продукт горения представляет собой бесформенную массу, или спек, которая обычно подвергается дальнейшей переработке в порошки. СВС-порошки карбидов, боридов, силицидов, нитридов металлов и неметаллов используют в качестве абразивных материалов и паст, а также для спекания керамических и металлокерамических изделий.

<u>СВС-спекание</u> позволяет реализовать спекание как в волне горения, так и в еще не остывших продуктах горения [65, 82]. Из шихты изготавливают «сырое» изделие, обычно шликерным литьем или простым прессованием, после чего проводят СВС так, чтобы его форма и размеры изменялись незначительно. Этот метод используют для получения пористых и малопористых изделий (фильтры, катализаторы и их высокотемпературные носители и др.).

Силовое CBC-компактирование позволяет получать компактные материалы. Для этого используются газостаты (рабочее давление от 300 до 10000 атм. азота), в которых получают компактные материалы на основе нитридов (BN, TiN и др.) и их композиций с карбидами и боридами, изделия заданной формы с пористостью 8–15 %, [64, 65, 89-91]. К CBC-технологии компактных материалов также относится CBC-прессование. Этот метод позволяет получать практически беспористые твердые сплавы [64, 67, 89]. Существенное снижение пористости достигается при механическом воздействии на горячие продукты синтеза. Для создания механических усилий используются гидравлические прессы, способные обеспечить удельное давление при прессовании 1000 кг/см². Формирование структуры конечного продукта синтеза проходит в несколько этапов. На первом этапе происходит горение исходной смеси, сопровождающееся примесным газовыделением. После синтеза продукт представляет собой высокотемпературную пористую массу. Процесс уплотнения продукта синтеза, при приложении давления, происходит в три последовательные стадии. Вначале происходит усадка и уменьшение свободного объема, затем деформационное уплотнение. На третьей стадии идет спекание и "залечивание" оставшихся пор.

Типичной продукцией этого метода являются твердосплавные валки, фильеры, пресс-оснастки, бронепластины, электроды, режущие пластины из твердого материала и т. д.

<u>СВС-экструзия</u> позволяет получать профилированные изделия (электроды, стержни) из твердых сплавов и материалов на их основе. Процесс является разновидностью способа силового воздействия на конечный продукт синтеза и сочетает в себе горение экзотермической шихты и выдавливание горячих продуктов синтеза через профилированное отверстие [66].

<u>СВС-газотранспортных покрытий</u>. В этом процессе используются шихтовые составы со специально введенными добавками, обеспечивающими протекание в ходе СВС газотранспортных реакций [92]. Благодаря этим добавкам, часть участвующих в процессе веществ переходит в газовую фазу и осаждается на поверхности помещенных в шихту деталей, образуя прочное тонкое покрытие с регулируемой толщиной в пределах 5-150 мкм.

<u>СВС-металлургия.</u> Когда в СВС-процессах температура горения выше температур плавления образующихся продуктов, то непосредственным продуктом синтеза является высокотемпературный расплав. Получение таких расплавов является одним из характерных возможностей и отличительных достоинств СВСтехнологии [65, 82]. Расплавы могут быть закристаллизованы в слитки или отлиты в форму, могут подвергаться распылению или образовывать покрытия на металлических поверхностях. С помощью СВС-металлургии можно решать уникальные задачи по созданию литых изделий из тугоплавких материалов. Кроме того, разработана технология получения функционально-градиентных материалов методом СВС в гомогенных алюминотермических системах, где градиенты создаются в расплавленных продуктах горения с использованием эффекта разделения фаз под воздействием силы тяжести. Эффект градиентности нашёл применение [8, 63, 93, 94] в нанесении методом СВС твердых покрытий для повышения износостойкости различных изделий.

<u>СВС с восстановительной стадией.</u> Среди разнообразных систем, способных к СВС, значительный интерес представляют системы с восстановительной стадией [82]. Горение в таких системах имеет две принципиально различные стадии – восстановление элементов из оксидов и вслед за ним взаимодействие элементов между собой и с добавками. Типичными представителями таких систем могут служить тонкодисперсные сухие смеси SiO₂+Al, Fe₂O₃+MgO+Cr₂O₃+Al.

1.5.3. Получение интерметаллидов в режиме теплового взрыва

Одним из вариантов проведения высокотемпературного синтеза является нагрев исходной реакционной смеси с заданной скоростью с последующим тепловым взрывом [95], получивший развитие в [96].

В случае теплового взрыва инициирование реакции осуществляется не с поверхности, а за счет прогрева всего реагирующего объема вещества. В зависимости от соотношения определяющих параметров, максимум температуры может возникать либо в центре реакционного объема, либо между центром и поверхностью (переходные режимы от самовоспламенения к зажиганию, некоторые режимы фильтрационного самовоспламенения). В любом из этих случаев температурная (и концентрационная) неоднородность формирует один или два фронта горения И В дальнейшем процесс протекает В самораспространяющемся режиме. Если же создать условия, обеспечивающие равномерность температуры после окончания стадии прогрева и отсутствие теплообмена с окружающей средой во время периода индукции, то можно организовать процесс в режиме, близком к адиабатическому, завершающемся

объемным горением. Такие методы преимущественно применяют для синтеза с использованием слабоэкзотермических исходных смесей.

В работе [97] с целью сопоставления результатов был проведен синтез системы Cu-Al в режиме CBC с предварительным нагревом и в режиме теплового взрыва. Измеренные экспериментально максимальные температуры, развивающиеся при горении и при тепловом взрыве, близки и в интервале концентраций 15-65 масс.% Al меняются подобно линии ликвидуса на диаграмме состояния, хотя и расположены несколько ниже этой линии. Фазовый, химический состав и структура продуктов полностью совпадают. Авторы дали рекомендации, при каких начальных пористостях целесообразно вести синтез в режиме CBC, а при каких (более широкий интервал) – в режиме теплового взрыва.

Одним из важных параметров динамического теплового взрыва является скорость нагрева. Экспериментально показано [98], что она довольно существенно влияет на развитие процесса и свойства получаемых продуктов. Так, при образовании конечного продукта с участием твердой и жидкой фазы в системе Ni–Al, его состав существенно зависит от скорости нагрева, а небольшие добавки бора существенно влияют на пористость продукта.

На примере систем Ni–Al и Cu–Al был установлен механизм протекания реакции в условиях теплового взрыва [99]. Экзотермический процесс развивается от стадии, контролируемой диффузией в твердой фазе, к стадии, в которой участвует жидкая фаза, образующаяся за счет основной реакции горения. Поскольку диффузионный процесс зависит от скорости нагрева, скорость нагрева существенно влияет на состав интерметаллических фаз, образующихся при синтезе. В работе [100] особое внимание уделено влиянию скорости нагрева на ход процесса и результаты синтеза. Было обнаружено отсутствие зависимости температуры горения и слабая зависимость температуры воспламенения от скорости нагрева при реакции смеси Ti+Ni на воздухе.

Методами динамической рентгенографии, сканирующей дифференциальной калориметрии, электронной металлографии и микроанализа были проведены
подробные исследования динамики фазообразования при тепловом взрыве ряда интерметаллидных систем (Nb–Al, Ni–Al, Ti–Al, Cu–Al) при различном соотношении компонентов и дисперсности исходных порошков [101, 102]. Химическое взаимодействие реагентов начинается после плавления алюминия. При этом наблюдается миграция расплава от центра образца в приповерхностные слои. Реакция во время теплового взрыва происходит по механизму растворения и кристаллизации в расплаве. Отмечена высокая равномерность температурного поля по объему образца, обусловленная высокой теплопроводностью составов и мягким режимом нагрева. В условиях эксперимента фронты горения не обнаружены. Полученные результаты продемонстрировали принципиальную возможность определения основных физико-химических стадий теплового взрыва в интерметаллидных системах с помощью метода динамической рентгенографии.

1.5.4. Соединение (сварка) интерметаллидов с металлами и сплавами

В настоящее время сварка является основным способом соединения деталей при изготовлении металлоконструкций. Так, широкое применение для соединения однородных материалов нашла термитная сварка [103], основы которой были заложены Н.Н. Бекетовым, который впервые открыл алюминотермию и дал описание алюминотермитной реакции. Позже этот процесс был отработан в промышленных масштабах и приспособлен для сварки рельсов. Второе важное направление в развитии машиностроения связано со снижением металлоемкости конструкций и аппаратов при одновременном улучшении их технических характеристик и повышении надежности в работе, что ведет к необходимости широкого применения различных сталей и цветных металлов. Как правило, из более дорогих и дефицитных материалов рационально изготавливать не все изделие, а лишь те узлы и участки, которые непосредственно испытывают воздействие определенных нагрузок, температур или сред. Поэтому во многих отраслях промышленности широкое применение находят композитные

конструкции, а сварка разнородных металлов относится к числу наиболее важных проблем сварочной науки и техники [7, 104-112].

За последние годы номенклатура сочетаний разнородных металлов, используемых в сварных конструкциях, резко возросла и продолжает расширяться. Наряду со сваркой различных марок сталей между собой, которая применяется сравнительно давно, требуется соединять сочетания меди и ее сплавов (латуни, бронзы) со сталями; титана со сталью, алюминием, медью; ниобия и молибдена с коррозионно-стойкой сталью, ванадием, медью и ее сплавами, циркония со сталью и другими металлами и многие другие.

СВС-технологий Длительное целью получение время оставалось однородность СВС-продуктов однородных изделий, И именно служила доказательством того, что СВС-технология не уступает по качеству материалов обычным, печным методам порошковой металлургии. Однако в последнее время стало ясно, что получение СВС-материалов c заранее планируемой неоднородностью представляет собой еще более интересную и важную задачу. Большим успехом в этой области стало получение российскими и японскими исследователями различных функционально-градиентных материалов. Новое достижение в этой области заключается в том, что удалось получить многослойные материалы, используя в качестве реагентов фольги вместо порошков [113-115].

СВС-сварка включает в себя подготовку поверхности, размещение экзотермической смеси между поверхностями двух разнородных материалов и их последующее сваривание либо в режиме СВС, либо в режиме электротеплового взрыва. СВС-сварка тугоплавких и разнородных материалов основана на взаимодействии экзотермическом реакционной компонентов смеси, расположенной зазоре материалами. Сварка В между соединяемыми осуществляется в режиме электротеплового взрыва, когда реакционную смесь нагревают до температуры, при которой начинается взаимодействие реагентов. В ходе реакции развивается высокая удельная мощность тепловыделения и скорость нагрева [7, 9, 108, 110, 116, 117].

38

При создании определенных условий метод позволяет осуществлять прочное неразъемное соединение тугоплавких деталей из разнородных или однородных материалов.

В большинстве случаев при выполнении сварки разнородных металлов и сплавов материалом промежуточного слоя служит никель, что обусловлено его благоприятными физико-химическими свойствами и хорошей металлургической совместимостью с другими металлами.

Никель, относящийся к переходным *d*-металлам, обладает высокими прочностными характеристиками и пластичностью, которые сохраняются при низких температурах. С большинством применяемых в промышленности металлов (Au, Co, Cr, Cu и др.) он образует непрерывный ряд твердых растворов или упорядоченные стабильные фазы, что важно при сварке разнородных металлов.

Ограниченная взаимная растворимость никеля в других металлах объясняется различием в их атомных радиусах. При взаимной диффузии это различие служит причиной заметного изменения периода кристаллической решетки никеля, приводящего к формированию нестабильных промежуточных фаз. Тем не менее, использование промежуточных слоев никеля не вызывает образования в сварном шве зоны интерметаллидов, обладающей чрезвычайно высокой хрупкостью и твердостью.

Процессам спекания порошковых частиц и припекания их плоской поверхности посвящены исследования [118] по порошковой металлургии. Основываясь на трудах Я.И. Френкеля и Б.Я. Пинеса, авторы тщательно и всесторонне изучили процесс спекания порошковых тел и показали, что уплотнение пористого тела обусловливается тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии. При этом кинетика процесса определяется скоростью вязкого течения среды.

Всю сложную последовательность процессов, происходящих при спекании порошковых тел, Я.Е. Гегузин [119] условно разделил на три стадии, положив в основу деления исключительно геометрический признак и оставив без внимания такую существенную характеристику реального порошкового тела, как наличие искажений кристаллической решетки.

Механоактивационный метод предварительного твердофазного нанесения металлических покрытий. Методы поверхностного деформирования металлов [120] известны уже довольно давно. В результате такой обработки благодаря наноструктурному состоянию и высокой плотности дислокаций достигают увеличения твердости прочности поверхности, значительного И однако термическая стабильность и коррозионная устойчивость таких относительно неравновесных состояний поверхности оказываются невысокими. Нанесение покрытий традиционными методами с участием металлов, имеющих высокое сродство к кислороду – очень непростая задача. Одним из преимуществ метода механолегирования по сравнению с напылением, является механическая деформация и нарушение сплошности оксидной пленки на поверхности легко окисляемых металлов одновременно с диффузионным свариванием «свежих» металлических поверхностей.

Механоактивационные технологии позволяют осуществлять нанесение интерметаллидных покрытий на металлические подложки. При нанесении покрытия в шаровой планетарной мельнице при определенных условиях (времени и интенсивности обработки, соотношении масс шаров и шихты) уже в процессе механохимического синтеза происходит образование интерметаллических соединений, при этом по сравнению с вибрационной мельницей получаемое покрытие более однородно и имеет большую адгезию с поверхностью подложки.

<u>Электротепловой взрыв</u>. Для нагрева вещества до воспламенения используется электрический ток, который пропускается непосредственно через вещество [62]. Среди систем, использовавшихся для синтеза в режиме электротеплового взрыва, известны Ta–C, Ti–C, Si–C, Ti–B, Ni–Al.

При осуществлении электротеплового взрыва [121] удается добиться практически равномерного по объему распределения температуры (за исключением незначительного градиента температур за счет теплопотерь в зоне электрического контакта) при весьма высоких темпах нагрева (10²-10⁵ K/c). С

увеличением мощности электронагрева расширяется область, в которой температура при самовоспламенении растет почти синхронно, т.е. происходит переход от режима с локальным воспламенением в центральной части образца к режиму, в котором саморазогрев происходит без заметного распределения температуры практически во всем объеме образца, за исключением узких граничных зон. Это представляет удобство, как для синтеза, так и особенно для кинетических исследований, существенно упрощая обработку получаемых из эксперимента данных. Критическое условие, полученное В.А. Князиком и А.С. Штейнбергом [122], выражает зависимость критерия Франк-Каменецкого от безразмерной мощности источника.

Близкая по замыслу идея состоит в том, что для объемного нагрева используется СВЧ [123]. Образец прогревается почти однородно, однако поскольку с поверхности образца имеет место теплоотвод излучением, температура в центре образца была выше, что порождало радиальную волну горения из центра к поверхности образца. Этим способом синтез осуществлен в системах Ti–C, Si–C, 4B–C, Ti–2B, Mo–2Si, 5Ti–3Si, 2Al–N₂, 3TiO₂–4Al–3C.

В ряде случаев для получения требуемых веществ используется комбинированный принцип. Синтез проводится в самораспространяющемся режиме, но исходное вещество либо предварительно подогревается до определенной начальной температуры, либо используется принцип химической печки, когда применяется высококалорийная система для инициирования или для изменения режима осуществления реакций СВС.

1.5.5. Диффузионная сварка материалов

Диффузионная сварка в твердом состоянии позволяет получать монолитные соединения, образовавшиеся вследствие возникновения связей на атомном уровне, появившихся в результате максимального сближения контактных поверхностей за счет локальной пластической деформации при повышенной

41

температуре, обеспечивающей взаимную диффузию в поверхностных слоях соединяемых материалов [124]. Диффузионная сварка обладает целым рядом достоинств: не требует дорогостоящих припоев, электродов, флюсов, защитных газов; отпадает необходимость в последующей механической обработке, что исключает потерю ценного металла; масса конструкции не увеличивается, что неизбежно при других видах сварки. пайке и склеивании; детали не коробятся, свойства металла в зоне соединения не изменяются, поскольку нагрев локален; сварка происходит при невысоких температурах и давлениях; отпадает необходимость в термообработке; повышается качество изделий и увеличивается срок их службы [125].

<u>Особенности сварки никеля и его сплавов.</u> Технически чистый никель не удается сварить без пор и трещин с достаточно высокими показателями механических и коррозионных свойств шва, если его химический состав и структура идентичны основному металлу. В зависимости от метода сварки никеля необходимы различные способы легирования металла шва [126, 127].

Одним из способов сварки никеля и его сплавов, позволяющих получить сварные конструкции с заданными эксплуатационными характеристиками, является диффузионная сварка в вакууме.

Сварка алюминия и его сплавов со сталью. Сварка алюминия и его сплавов со сталью [127, 128] затруднена из-за резкого различия физико-химических свойств этих металлов. При взаимодействии алюминия с железом образуется ряд интерметаллидов: FeAl₃, Fe₂Al₇, Fe₂Al₅, FeAl₂, FeAl и др., которые обусловливают хрупкость соединения [129].

Большое различие в температурах плавления затрудняет сварку алюминия или его сплавов со сталью путем расплавления соединяемых металлов. При сварке плавлением, взрывом и контактной сваркой возможно образование соединения алюминия или его сплавов с образованием слоя интерметаллидов.

Диффузионной сваркой не удается получить достаточно прочное соединение непосредственно алюминия и его сплавов со сталью в связи с образование интерметаллидов. Прочное соединение алюминия и его сплавов со сталями получают посредством диффузионной сварки с применением промежуточных прослоек. Прослойки можно наносить гальваническим путем, в виде фольги и т.п. Состав прослойки выбирают с учетом возможности появления новых фаз в зоне контактирования из диаграмм равновесного состава.

Сварка тугоплавких и активных металлов и их сплавов [127]. Тугоплавкие металлы обладают рядом общих химико-металлургических и технологических свойств: высокой химической активностью по отношению к атмосферным газам как в расплавленном, так и в твердом состоянии при повышенных температурах; высокой чувствительностью к теплофизическому воздействию сварочного процесса; склонностью к порообразованию, образованию трещин и др.

Сварка титана. Трудности сварки титана и его сплавов [127] вызываются в основном поглощением газов, их диффузией в зону сварки из основного металла, повышенным содержанием газов В металле, а также структурными превращениями в металле шва и околошовной зоны. Большая химическая активность титана при высоких температурах по отношению к кислороду, азоту и водороду снижает пластические свойства и вязкость титана, а в сварных швах заметно повышает склонность к хрупкому разрушению и образованию трещин. В связи с этим сварка титана методом плавления возможна только при условии ОТ окружающей атмосферы. Такая защита наиболее защиты надежно осуществима при дуговой сварке в среде аргона или гелия (или их смеси) и электронно-лучевой сварке. Для титана положительные результаты дает также контактная сварка. Газовая, атомно-водородная и дуговая сварка металлическими электродами для титана неприменима.

Диффузионная сварка в вакууме – один из наиболее перспективных методов для создания соединений титана и его сплавов, равнопрочных основному металлу, в случае, если формы и размеры деталей позволяют создать разреженное пространство вокруг места соединения и передать усилие для обеспечения плотного контакта свариваемых плоскостей.

<u>Сварка ниобия.</u> Свариваемость ниобия и его сплавов [127] зависит от содержания в них элементов внедрения. Десятые и сотые доли процента этих

элементов резко снижают пластичность и деформируемость, ухудшают коррозионную стойкость, свариваемость и обрабатываемость на станках. Пластичность сварных соединений зависит от чистоты свариваемого металла по элементам внедрения, особенно азота.

Сварка в вакууме позволяет получать качественные пластичные соединения ниобия и его сплавов.

1.5.6. Сварка пористых материалов

Возможности сварки плавлением и пайки при соединении пористых материалов на основе различных систем металл-металл, металл-неметалл весьма ограничены, так как при наличии жидкой фазы последняя затекает в поры и под действием капиллярных сил может проникать на значительную глубину, нарушая исходную проницаемость пористого материала. Кроме того, при сварке плавлением в процессе кристаллизации шва происходит значительная усадка литого металла, приводящая к образованию трещин [127, 130].

Для соединения пористых материалов весьма перспективна диффузионная сварка, при которой путем варьирования технологическими параметрами процесса можно получить качественное соединение. Однако проведение сварочного цикла без учета специфики пористых металлов может привести к изменению размеров и пористости.

Диффузионную сварку пористых материалов следует проводить при тщательном контроле основных технологических параметров процесса [127]. Увеличение сжимающего давления выше допустимого может привести к уменьшению пористости в зоне контакта и даже полному ее исчезновению. Температура сварочного цикла должна быть строго лимитирована даже при весьма низких давлениях, так как в области высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов и упругость паров металла достаточно велики, может произойти самопроизвольный процесс коагуляции пор. Поскольку образцы из пористых материалов, в отличие от компактных, вследствие пористости имеют развитую поверхность, покрытую окислами и адсорбированными газами, они в большей степени (чем компактные) нуждаются в удалении поверхностных пленок, препятствующих образованию металлических связей и протеканию во время сварки диффузионных процессов.

1.6. Заключение

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что, несмотря на практическую необходимость управления процессами нанесения покрытий и соединения (сварки или пайки) разнородных материалов (металлов) методами СВС, в том числе в режиме теплового взрыва, на сегодняшний лень экспериментальные методики, дающие такие возможности, (например, CBCнаплавка), разработаны в недостаточной степени. Это обусловлено тем, что СВС рассматривался, прежде всего, как метод синтеза порошков и компактных материалов, а его «энергетическая» и технологическая составляющие играли, как правило, второстепенную роль, и, более того, чрезмерное выделение тепловой усложняло и удорожало производство энергии часто продуктов из-за необходимости охлаждения реакторов. Удачным сочетанием синтетических и энергетических возможностей СВС стали методы СВС-металлургии (наплавка), но покрытия, получаемые с их помощью, достаточно толстые (несколько миллиметров) и имеют, как минимум, двухслойную структуру вследствие фазоразделения. Ранее разработанные методы СВС-сварки имеют ограниченную область применения, обусловленную необходимостью прямого пропускания электрического тока (в несколько сотен или тысяч ампер) через свариваемые образцы и по сравнению с электроэнергией, вкладываемой в процесс сварки, химическая энергия СВС составляла незначительную часть.

Логика научного исследования поставленных в данной работе задач заключается в анализе (начальный этап) вклада или роли отдельных составляющих процесса формирования соединения и последующем синтезе (конечный этап) полученных данных для оптимизации этого процесса. Очевидно, что формирование соединения идет по многим механизмам, каждый из которых превалирует на том или ином этапе процесса. Так, на начальной стадии взаимодействия материала и переходного слоя, основную роль играет контактное формирующее «мостики», по которым происходит тепло- и плавление, массообмен между элементами системы. Эта стадия характеризуется низкими скоростями и важна при относительно низких температурах, но она приводит к резкому «взрывному» ускорению реакции, в результате которой повышается температура и появляется значительное количество расплава. На этом этапе происходит конвективный перенос элементов и образующихся промежуточных химических соединений с одновременным образованием конечных химических соединений или сплавов и их кристаллизацией. Несмотря на то, что кристаллизация дает дополнительное тепло, разогревающее образец, она же замедляет процесс массообмена, и на последующей стадии основную роль начинает играть диффузионный перенос. В ряде случаев стадия конвективного переноса может отсутствовать, и массообмен будет осуществляться только диффузией. Теплоотдача в окружающую среду приводит к падению температуры и экспоненциальному уменьшению скорости процессов массообмена. Анализ роли этих стадий, их длительности и их зависимости от состава и условий теплообмена даст возможность сформулировать основные принципы выбора составов и условий проведения реакций и оптимизировать процесс соединения материалов, нанесения покрытий и формирования пористых материалов.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

2.1. Исходные компоненты и приготовление смесей и образцов

Для выполнения поставленных задач экспериментальную работу выполняли с использованием следующих материалов (объектов) и оригинальных стандартных методик.

Для приготовления исходных смесей использовали порошки различных металлов и неметаллов, основные характеристики которых приведены в табл. 2.1. Все порошки имеют определенное количество примесей (до 2 масс. %), распределение частиц по размерам в своем диапазоне.

№	Вещество	Марка	Размер частиц, мкм	Чистота,
				масс.%
1	Титан	ПТС, ТУ 14-1-958-74	80-120	99,0
2	Титан	Alfa Aesar	<45	99,5
3	Алюминий	АСД-4, СТУ 53-309-63	<40	99,1
4	Алюминий	АСД-1	20–40	98,0
5	Алюминий	ПА-4	<140	98,0
6	Алюминий	Prolabo	40-100	99,5
7	Никель	ПНЭ-1, ГОСТ 9722-97	<40	99,8
8	Никель	Aldrich	0.37–11	99,5
9	Ниобий	НбП, ГОСТ 26252-84	<50	99,6
10	Углерод (сажа)	П-804Т, ТУ 44-8-76-67	<55	99,75
11	Углерод	Alfa Aesar	<50	99,9
12	Кремний	Россия	<10	99,4

Таблица 2.1. Характеристика исходных порошков.

Из порошков исходных реагентов готовили смеси в мольных отношениях Ni+Al, Ti+Al, Ti+Si, 5Ti+3Si, Ti+0,5C, Ti+0,65C, 0,45Ti+0,3Al+0,25Nb+0,35C путем сухого смешения в фарфоровой ступке. Количество смешиваемых порошков не превышало 10÷20 г.

В работе при проведении экспериментов использовали следующие типы образцов:

 Цилиндрические (*h* = 9-15 мм; получали путем двухстороннего прессования исходных порошковых смесей в цилиндрической пресс-форме (*ø*=10 мм) до относительной плотности *ρ*_{отн} = 0.65-0.69).

2. Металлические подложки (характеристики приведены в табл. 2.2).

3. Слоевые сборки типа «сэндвич» (*h* = 10-15 мм; методика приготовления слоевых образцов описана в п. 2.1.3-2.1.4).

В качестве реперных меток использовались металлические проволоки и фольги: тантал (*d*=60 мкм), вольфрам-рений (WRe5/WRe20) (*d*=20 мкм), ниобий (*d*=60 мкм).

Перед экспериментами при необходимости металлические подложки шлифовались абразивной шкуркой для удаления неровностей и шероховатостей и протирались спиртом или ацетоном.

	· 1	1			
N⁰	Состав	Чистота, масс.%	<i>d</i> , мм	h, мм	Производитель
1	Никель	99.98	6.35	2.5	Alfa Aesar
2	Титан	99.99	6.35	2.5	Alfa Aesar

Таблица 2.2. Характеристика металлических подложек.

Для достижения максимально одновременного воспламенения образца по всей площади поверхности инициирование реакции осуществляли от ленты быстрогорящего состава Ti+2B, полученной прокаткой порошковой смеси Ti+2B через гладкие цилиндрические валки (аналогично методике п. 2.1.3).

2.1.1. Механообработка исходных смесей и нанесение их на поверхность образцов

Механическую обработку исходных смесей с одновременным нанесением их на поверхность металлических подложек осуществляли в активаторе



планетарного типа АГО-2 или виброситах (рис. 2.1).

Рисунок 2.1. Схема установки для механообработки металлических подложек с использованием вибросита.

Планетарные мельницы производят измельчение материала преимущественно за счет высокоэнергетического удара мелющими шарами во вращающихся размольных стаканах. Преимущество такой обработки заключается в короткой продолжительности измельчения порошков, тончайшей степени измельчения вплоть до наноразмера (в зависимости от выбранного режима обработки).

В помольную камеру (барабан) помещали порошковую смесь (С) и помольные шары (Ш) в необходимом массовом соотношении (обычно С:Ш = 1:10) и металлические подложки. Механообработку осуществляли в течение 30 мин. на воздухе до образования на поверхности металлических подложек различной формы и размеров наклепанного слоя порошковой смеси толщиной 50-100 мкм (рис. 2.2). Такой прием уже использовался в работах МИСиС [120, 131]. Механоактивацию некоторых исходных смесей с одновременным нанесением их на металлические подложки в активаторе АГО-2 [132, 133] проводили по методике [134]. В результате подобной механической обработки, благодаря высокой плотности дислокаций и наноструктурному состоянию достигают значительного повышения твердости и прочности поверхности. Механическая обработка приводит к деформации частиц и нарушению сплошности оксидной пленки на поверхности легко окисляемых металлов

одновременно с диффузионным свариванием металлических поверхностей. Кислород, неизбежно присутствующий в реакционной зоне, не сохраняет сплошных оксидных пленок, а образует оксидные включения при последующей термообработке.





Рисунок 2.2. Внешний вид медной подложки до (а) и после (б) механообработки, а также после термической обработки (в) и алюминиевой подложки (г-е)

Упрочняющий наклеп повышает поверхностную твердость и износоустойчивость деталей, увеличивает в несколько раз их долговечность. На практике наклепу подвергают стальные детали, а также изделия из чугуна и цветных металлов. Упрочняющий наклеп может быть также осуществлен обкаткой поверхностей валками, роликами или шариками, соприкасающимися с обкатываемой поверхностью под давлением. 2.1.2. Метод прокатки для получения пленок и лент с различным профилем поверхности

В работе использовали два метода получения лент [135]. Получение гофрированных лент. Схема метода показана на рис. 2.3.



Рисунок 2.3. Схема изготовления гофрированных лент: *1* – цилиндрические валки; *2* – плоская лента; *3* – шестеренчатые валки; *4* – гофрированная лента.

На первом этапе при пропускании исходных порошков через цилиндрические валки получали плоскую ленту. Из обычных цилиндрических валков ленту направляли в шестеренчатые валки. На выходе получали гофрированную ленту с определенным шагом (а) и глубиной гофра (b). Толщину плоской ленты регулировали зазором между валками, но основным критерием толщины ленты был угол или радиус изгиба, при котором лента не ломалась в шестеренчатых валках.

Использование этого метода позволяет получать ленты с большим шагом и глубиной гофра, однако этот метод применим лишь к достаточно пластичным лентам, получаемым прокаткой порошков металлов или смесей порошков различных металлов, и поэтому имеет ограниченные возможности. Ленты, получаемые из смесей порошков металлов с неметаллами, как правило, очень хрупкие, и такой метод получения гофрированных лент возможен только при введении в шихту соответствующего пластификатора, что не всегда допустимо. <u>Получение профилированных лент.</u> Получение профилированных лент возможно двумя методами. В первом случае в цилиндрических валках вначале прокатывали плоскую ленту, которую затем прокатывали второй раз в профильных валках с определенным шагом нарезки и глубиной. В этом случае достигалась высокая степень уплотнения исходных лент (до 80%), но они получались очень хрупкими вдоль линии профиля.

Во втором случае профилированные ленты получали в одну стадию – непосредственной прокаткой порошковой смеси в профильных валках. Такой подход позволяет получать более пластичные ленты, но с меньшей плотностью. В экспериментах использовали два типа профилированных лент – с односторонним профилем ленты, когда использовали один валок обычный, а второй – с нарезкой, и с двухсторонним профилем. В некоторых случаях профилированные ленты покрывали слоем никеля (толщиной до 30 мкм) электрохимическим осаждением из раствора NiSO₄ по методике [136] (рис. 2.4).



Рисунок 2.4. Схема установки для нанесения слоя никеля на поверхность профильных лент электрохимическим способом (а) и поперечное сечение ленты состава 5Ti+3Si с двухсторонним профилем (б, в).

Подобная подготовка лент повышает их реакционную способность, а также позволяет получать сварное соединение между лентами в слоевых системах за счет образования сварных «мостиков» из никеля.

Полученные гофрированные и профилированные ленты разрезали на фрагменты 20×20 мм и укладывали в «сэндвич» из 20 слоев. Различные способы укладки гофрированных лент, отличающиеся углом сдвига α между направлениями гофра, показаны на рис. 2.5.



Рисунок 2.5. Способы укладки гофрированных лент: а – угол сдвига 90°; б – угол сдвига 0°, с промежуточной плоской лентой.

Для обеспечения сквозной пористости образца при угле сдвига между слоями гофрированных лент 0° (при параллельном направлении волн гофрирования) между ними прокладывали плоские ленты (рис. 2.56).

Различные способы укладки профилированных лент позволяют в широких пределах варьировать размер пор. При укладке гофрированных лент с промежуточной плоской лентой, образцы получаются более прочные, т.к. процесс реакционного спекания происходит по всей длине волны гофра, в то время как при укладке лент по способу, показанному на рис. 2.5а, спекание (соединение, сварка) осуществляется лишь в точках контакта лент.

На рис. 2.6 показано поперечное сечение исходного образца, состоящего из профилированных лент с односторонним профилем (а) и спеченного образца со сквозной пористостью (б).



Рисунок 2.6. Поперечное сечение образцов из профилированных лент с односторонним профилем: исходного образца состава 0,45Ti+0,3Al+0,25Nb+0,35C (а), и образца Ti₅Si₃, после термической обработки (б).

2.2. Методы проведения CBC-экспериментов, сварки и анализа материалов и используемая аппаратура

2.2.1. Режим теплового взрыва и устройства для его проведения

Эксперименты по получению соединения между механообработанными NiAl титановыми подложками интерметаллидом проводили И В экспериментальной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 2.7. На платформу из нитрида бора помещали сэндвич, состоящий из цилиндрического образца ($\phi = 10$ мм, h = 10-15 мм, $\rho_{\text{отн}} = 0.65$ -0.69), представляющего собой спрессованную смесь Ni+Al, взятых в мольном соотношении 1:1, и титановых подложек, предварительно подвергнутых механообработке (по методике п. 2.1.1) со смесью Ni+Al (1:1). Сверху образцы поджимали с экспериментально подобранным усилием F = 62 кПа. Оптимальное F выбиралось таким образом, чтобы не разрушить образец и создать хороший

контакт между поверхностями. В некоторых случаях при больших *F* происходила сильная деформация образцов и вытекание продукта.



Рисунок 2.7. Схема установки для проведения синтеза в режиме теплового взрыва.

Нагрев проводили со скоростью 5 град/сек до момента самовоспламенения. Затем нагрев отключали. В ходе эксперимента фиксировали изменение температуры с помощью термопар WRe5/WRe20 (ø = 20 мкм), размещенных на границе металлических подложек, в центре образца Ni+Al, а также вблизи внутренней стенки печи.

2.2.2. Режим горения и устройства для его проведения

Для выполнения экспериментов в режиме горения был разработан и изготовлен ряд экспериментальных установок и оригинальных стендов (рис. 2.8). Для получения сварного соединения между металлическими подложками с интерметаллидами, образующимися из смеси порошков Ni+Al (1 : 1) и Ti+Al (1 : 1) прессовали методом двухстороннего прессования для получения образцов (d = 10 мм, $\rho_{\text{отн.}} = 0.65$ -0.69, h = 7-9 мм).



Рисунок 2.8. Экспериментальная установка для проведения синтеза в режиме горения.

На металлическую подложку (титан, никель, d = 6.35 мм, h = 2.5 мм) с нанесенным слоем интерметаллида (см. методику п. 2.1.1) помещали спрессованный образец. Сверху образец поджимали пуансоном из нитрида бора с усилием F = 6 кПа. Термопары WRe5/WRe20 помещали на границе слоев, а также в центр спрессованного образца. Зажигание образцов инициировали от ленты быстро горящего состава Ti+2B со стороны спрессованного образца (рис. 2.9).



Рисунок 2.9. Схема эксперимента по получению сварного соединения между металлической подложкой (титан, никель) и интерметаллидом (Ni–Al, Ti–Al) в режиме горения.

Для проведения экспериментов по получению сварного соединения в системе (Ti+ySi)/(Ti+xC) из исходных порошков состава 5Ti+3Si, Ti+Si, Ti+0.5C и Ti+0.65C прессовали образцы (d = 10 мм, $\rho_{oth} = 0.65$ -0.69, h = 5-8 мм). Предварительным отжигом образцов при 400 °C в течение 3 часов в вакууме достигалось снижение содержания газифицирующих примесей с целью получения беспористого неразъемного соединения. Образцы, состоящие из двух таблеток Ti+xC и Ti+ySi, устанавливали на столик из нитрида бора. Эксперименты проводили в режиме послойного горения – инициирование реакции осуществляли от ленты быстро горящего состава Ti+2B, чтобы обеспечить одновременное воспламенение поджигаемой таблетки Ti+xC по всей плоскости. Для регистрации изменения температуры образца в ходе эксперимента с верхнего и нижнего торцов исходного сэндвича помещали термопары (WRe5/WRe20) (рис. 2.10).



Рисунок 2.10. Схема эксперимента по получению сварного соединения в системе (Ti+ySi)/(Ti+xC).

Ряд экспериментов был выполнен с использованием порошка гафния в смеси Ti+Si+Hf (10 масс. % Hf). Высококонтрастные частицы гафния обеспечивают возможность более четкого контроля глубины диффузии элементов из слоя Ti+ySi в слой Ti+xC. Также между двумя слоями сэндвича помещали танталовую фольгу с отверстием в центре, что позволяло зафиксировать исходное

положение границы составов. Сверху образец поджимался с определенным усилием F (0,22-26 КПа). Реакционную камеру заполняли аргоном до P = 1 атм.

2.2.3. Методы укладки слоев в «сэндвич»

Для осуществления экспериментов по получению образцов с заданной структурой и пористостью использовали фрагменты профилированных лент (20×20 мм) состава 0,45Ti+0,3Al+0,25Nb+0,35C. Схема эксперимента показана на рис. 2.11.



Рисунок 2.11. Схема экспериментальной установки. 1, 4 – прижимная пластина и пьедестал из нитрида бора; 2 – сэндвич из профильных лент; 3 – инициирующая лента из смеси Ti+2B; 5 – электрический инициатор.

Слои укладывали двумя различными способами: в первом случае соблюдалось параллельное направление волн профиля двух соседних слоев, при этом получали образцы со сквозной пористостью. Во втором случае слои укладывали, соблюдая перпендикулярную направленность волн профиля двух соседних слоев. В центр слоевой системы помещали термопару. Так как спекание фрагментов «сэндвича» осуществляется лишь в точках контакта лент между

собой, то для обеспечения необходимой прочности получаемого после горения материала «сэндвич» сверху поджимали с усилием F=0.2-1.5 кПа. Величину усилия экспериментально подбирали для каждого состава, типа ленты и способа укладки. Реакционную камеру заполняли аргоном до P = 1 атм. Для инициирования реакции использовали ленту быстро горящего состава Ti+2B. Воспламенение образцов осуществляли сверху или снизу, что не влияло на скорость горения образца и прочность соединения элементов. Инициирование реакции с боковой поверхности образца не приводило к получению надежного соединения элементов из-за частичной деформации слоев в направлении распространения фронта горения и неоднородности распределения температуры в процессе горения.

2.2.4. Методы анализа продуктов синтеза

Полученные образцы распиливали поперек образовавшегося сварного соединения с целью дальнейшего исследования переходной зоны. Исследуемую поверхность шлифовали и полировали алмазными пастами. В некоторых случаях исследования проводили с поверхности излома. Для проведения РФА использовались порошковые образцы, полученные путем измельчения синтезированных образцов.

<u>Рентгенофазовый анализ.</u> Анализ фазового состава исходных порошков, промежуточных продуктов и полученных материалов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 [137]. Метод основан на том, что рентгенограмма каждой фазы характеризуется уникальным набором межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и интенсивностей (I_{hkl}). Рентгенограмма образца, состоящего из нескольких фаз, представляет собой сумму рентгенограмм этих фаз. Рентгенофазовый анализ образцов проводился с использованием международной базы дифракционных данных (ICDD).

Образец для исследования измельчали до порошкообразного состояния и помещали в кювету, которую затем помещали в дифрактометр.

59

Монохроматический рентгеновский луч, соответствующий медному излучению с длиной волны $\lambda = 1,54178$ нм, направлялся на образец. Отраженные дифракционные лучи попадали в рентгеновский детектор, соединенный с компьютером. Регистрация углов дифракции производилась в интервале от 20 до 80^{0} . Управляющий комплекс дифрактометра производил автоматический сбор, предварительную обработку и регистрацию информации в компьютере, являющимся центром управляющего комплекса.

<u>Метод динамической рентгенографии</u>. СВС характеризуется высокими скоростями протекания процесса. Метод динамической рентгенографии [138] позволяет изучать процессы образования новых фаз в условиях высоких температур и малых времен фазообразования непосредственно во время проведения синтеза.

Сущность этого метода заключается в регистрации дифракционной картины от горящего образца в широком угловом диапазоне за время, сопоставимое со временем протекания превращений в волне горения. В работе использовали лабораторную установку динамической рентгенографии c детектором рентгеновского излучения ЛКД-41 со стандартной рентгеновской трубкой типа БСВ-29, мощностью 2.5 кВт. Исследования проводили на медном излучении (λ=1.54178 Å), в качестве монохроматора использовали пиролитический графит. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга-Брентано. Образец помещали в камеру со специальной печью сопротивления, имеющей окна для прохода рентгеновских лучей и установленную на гониометре ГУР-5. Для предотвращения окисления поверхности образца эксперименты проводили в протоке гелия. Коллимированный пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом ~ 20° и освещал площадку сечением 2x10 мм². Для регистрации дифрактограмм использовался однокоординатный позиционно чувствительный детектор ЛКД-41. Количество каналов регистрации составляло 1024. Угловой интервал съемки был выбран в пределах $30^0 - 70^0$ по шкале 20, что обеспечивало регистрацию дифракционных линий исходных и образующихся фаз. Проводилась предварительная юстировка и эталонирование детектора по

60

известному угловому положению линий подложки АІ. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 2 секунды, а их количество в серии составляло 64. Получали 6 серий рентгенограмм, характеризующих динамику ДО фазообразования в течение всего процесса термообработки, вплоть до охлаждения образца. Регистрация температуры осуществлялась термопарой ТПП 10, которая находилась с задней стороны образца и была углублена на 2 мм. Сигнал от термопары через АЦП записывался с частотой 250 Гц и синхронизировался с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса. Скорость нагрева, вплоть до максимальной температуры составляла около 150 град/мин, далее внешний нагрев отключался или проводилась изотермическая выдержка при достигнутой температуре.

<u>Измерение механических свойств.</u> Механическую прочность полученных материалов и покрытий измеряли с помощью универсальной испытательной машины Instron-1195, Instron Ltd., Великобритания. Данная установка позволяет проводить механические испытания металлов, сплавов композиционных материалов на изгиб, растяжение и сжатие при комнатной и повышенной температурах.

Твердость и микротвердость измеряли по стандартным методикам на приборе TP5014-01, предназначенном для измерения твердости по методу Роквелла металлов и сплавов по ГОСТ 9013-59.

Также для измерения твердости и микротвердости использовали универсальный твердомер ИТ 5010-01, предназначенный для измерения твердости металлов и сплавов по методу Виккерса (ГОСТ 2999-75) и методу Бринелля (ГОСТ 9012-59) с электронной отсчетной системой.

<u>Метод растровой электронной микроскопии.</u> Микроструктуру и химический состав исходных порошков и отшлифованных образцов полученных материалов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа [139] JCXA-733 (JEOL) и автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55, Германия.

Для получения информации о химическом составе данной фазы анализ проводили в выбранной точке поверхности образца.

Для получения наглядной картины об изменении элементного состава при переходе от одного слоя к другому через образовавшуюся в результате сварки переходную зону анализ проводили в выбранной зоне шириной 50-100 мкм поперек образца. По полученным данным строили концентрационные профили распределения элементов (в отн. ед.), позволяющие оценить направленность диффузионных процессов того или иного элемента.

<u>Оптическая металлография.</u> Анализ полученных материалов проводили с помощью инвертированного универсального металлографического микроскопа Axiovert 200 MAT/M.

ГЛАВА 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ Ti–Al, Ni–Al С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОДЛОЖКАМИ Ti И Ni

3.1. Взаимодействие Ni-подложки с Ni–Al сплавом, образующимся в процессе горения [111]

Для сварки разнородных металлов и сплавов в качестве промежуточного материала часто выбирают припои на основе никеля. Это обусловлено тем, что никель реагирует с большинством используемых в машиностроении металлов (Co, Cr, Cu, Ti и др.) с образованием непрерывного ряда твердых растворов или упорядоченных стабильных фаз. Кроме того, никель обладает благоприятными физико-химическими свойствами – высокими прочностными характеристиками и пластичностью, которые сохраняются при низких температурах, повышенной деформационной способностью и сопротивлением ползучести по сравнению с другими металлами, коррозионной стойкостью и т.д. Все вышеперечисленные особенности никеля играют важную роль в процессе получения надежного неразъемного соединения между разнородными металлами.

Широкий спектр интерметаллидов и твердых растворов, образующихся между различными металлами, позволяет через ряд промежуточных слоев получить непрерывный переход между несовместимыми металлами. В настоящее время актуальной задачей является разработка методов сварки с использованием CBC [107, 108, 140-143]. Методика эксперимента описана в п. 2.2.2.

Изучены особенности соединения (наплавки) интерметаллидов на основе Ti-Al Ni-Al И с металлическими подложками титана И никеля с модифицированной поверхностью в режиме СВС. Для возможности реализации определенного режима синтеза и получения новых материалов нетепловая механическая обработка исходных порошковых смесей и поверхностей с целью реакционной способности компонентов повышения исследуемой системы является важным предварительным этапом обработки. Исследования влияния механической активации на реакционную способность в различных порошковых

системах [144-147] показали, что в ходе такой обработки достигается понижение эффективной энергии активации за счет высокого уровня диспергирования и перемешивания, повышения теплопроводности системы, пластической деформации частиц, внесения большого количества дефектов и дислокаций, а Bce также разрушения поверхностных оксидных пленок. ЭТИ факторы способствуют более полному протеканию диффузионных процессов.

Исследования в бинарной системе Ni–Al проводили применительно к соединению интерметаллидов на основе NiAl с металлическими подложками [112, 148-151]. Методика эксперимента описана в п. 2.2.2.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения таблетки из смеси Ni+Al показал наличие фазы NiAl и незначительного количества непрореагировавшего Ni (рис. 3.1). В результате зерно-граничной диффузии происходит проникновение атомов Ni и Al в подложку на глубину до 70-80 мкм.



Рисунок 3.1. Дифрактограмма прогреагировавшей таблетки Ni+Al.

При CBC-реакции в реакционной таблетке из смеси Ni+Al в первую очередь происходит плавление Al. C ростом температуры реакции увеличивается

текучесть Al, приводящая к смачиванию частиц Ni и растеканию по ним жидкого Al с дальнейшим формированием и ростом слоев продуктов реакции. При этом происходит растворение Ni в Al и насыщение раствора Ni вплоть до достижения концентрации, соответствующей на диаграмме состояния предельной растворимости Ni в Al. Улучшение смачивания жидким Al частиц Ni и Niподложки с ростом температуры приводит к более полному контакту между реагентами и металлической подложкой. Это в свою очередь приводит к ускорению процесса растворения Ni в расплаве Al, образованию продуктов реакции и формированию интерметаллидного покрытия.

Анализ микроструктуры в области соединения подложки с реакционной таблеткой показывает, что переходная зона состоит из нескольких слоев, образовавшихся взаимодействия В результате металлической подложки, наклепанного слоя из частиц Ni и Al и реакционной таблетки, спрессованной из порошков Ni и Al (рис. 3.2a). Тепло, выделившееся в реакционной таблетке в результате СВС-реакции, способствует протеканию процессов реакционной диффузии в металлической подложке и наклепанном слое и их взаимодействию с реакционной таблеткой. Толщина переходного слоя составляет примерно 70-80 мкм, при этом по результатам энерго-дисперсионного анализа концентрационные профили распределения Ni и Al в области переходной зоны имеют плавное изменение концентрации для Ni и резкое для Al. Концентрационный профиль несимметричен (рис. 3.2б), так как атомы Al перемещаются только в сторону Niподложки, а атомы Ni диффундируют в переходный слой, как со стороны подложки, так и со стороны реакционной смеси Ni+Al. Этим, в частности, объясняется образование в переходной зоне интерметаллида с наибольшим содержанием никеля — Ni₃Al. Кроме того, существенную роль играют различие коэффициентов диффузии Ni в Al и Al в Ni, эффект Киркендалла и тепловые параметры процесса (градиент температуры, высокие скорости нагрева и остывания).

65



Рисунок 3.2. Переходная зона между Ni-подложкой и таблеткой Ni+Al после термической обработки (а) и концентрационный профиль распределения элементов в ней (б).

Слои продукта реакции хорошо сформированы, их состав изменяется при переходе от металлической подложки к продукту реакции и зависит от глубины взаимной диффузии реагентов. Наблюдается незначительное проникновение атомов Al в Ni-подложку (рис. 3.3).



90 мкм

Рисунок 3.3. Микроструктура переходного слоя на границе Ni-подложки с Ni-Al сплавом.

Исходя из результатов энерго-дисперсионного анализа (табл. 3.1), можно сделать предположение об образовании со стороны никелевой подложки слоя твердого раствора (87,1 масс. % Ni). Со стороны таблетки из смеси Al+Ni формируется эвтектический слой. Между ними образуется слой практически стехиометрического Ni₃Al. Последовательность слоев в переходной зоне находится в соответствии с диаграммой состояния системы Ni-Al. Анализ металлической системы Al-Ni [152, 153] показывает, что она характеризуется низкой величиной растворимости никеля в твердом алюминии (~0,05 масс.% при 640 °C), образованием твердых растворов на основе никеля, наличием эвтектик и интерметаллидных фаз.

Точка	Al	Ni	Слой	
1	1.1	98.9	Ni подложка	
2	13.2	86.8	Параналиой одой	
3	13.3	86.7	Переходной слой	
4	20.7	79.3	Переходной слой	
5	29.5	70.5	Ni–Al слой	

Таблица 3.1. Данные ЭДА (масс.%) на границе Ni-подложки с Ni–Al сплавом (к рис. 3.3).

Растворимость алюминия в никеле уменьшается от 11 масс.% при 1385 °C до 5,2 масс.% при нормальной температуре. Растворимость никеля в жидком алюминии при 854 °C составляет 28,4 масс.% и повышается с ростом температуры.

В системе Ni–Al, согласно диаграмме состояния, существуют интерметаллиды NiAl₃ (42 масс. % Ni), Ni₂Al₃ (59,2 масс. % Ni), NiAl (68,5 масс. % Ni) и Ni₃Al (86,7 масс. % Ni). При повышении концентрации никеля до 78,8 масс.% образуется эвтектика с температурой плавления 1385 °C. На первой стадии реакции образуется слой интерметаллида NiAl₃, после чего через слой образовавшегося продукта происходит объемная диффузия элементов с образованием фаз Ni₂Al₃ и затем NiAl.

3.2. Взаимодействие Ті-подложки с Ni–Al сплавом, образующимся в процессе горения [111]

Методика эксперимента описана в п. 2.2.2.

При соединении титана и его сплавов с другими металлами необходимо учитывать, что титан обладает высокой удельной прочностью вплоть до 450 – 500 °C и хорошей коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. 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. Процессы взаимодействия в системе Ni–Al описаны в п. 3.1.1. и в этом случае по данным рентгенофазового анализа прореагировавшая таблетка также в основном содержит фазу NiAl (рис. 3.4).



Рисунок 3.4. Дифрактограмма прогреагировавшей таблетки Ni+Al.

Что касается взаимодействия титановой положки с Al, Ni и продуктами реакции Ni+Al, то известно, что растворимость титана в алюминии мала даже при максимальных температурах горения (адиабатическая температура горения системы Ni+Al составляет 1638 °C) и составляет десятые доли процента [153].

На рис. 3.5 представлены макроструктура переходной зоны и концентрационные профили Ti, Ni и Al. Атомы Ti из титановой подложки диффундируют в направлении реакционной таблетки на основе Ni и Al. При этом диффузионные затруднения возникают на границе подложка – наклепанный слой и переходной слой – реакционная таблетка Ni–Al. Толщина переходного слоя составляет около 135 мкм. Продукт горения в реакционной таблетке (Ni+Al) достаточно пористый. Поры на границе раздела подложка – таблетка достигают

100 мкм. Пористость может быть уменьшена приложением большей нагрузки и уменьшением дисперсности исходных реагентов.



Рисунок 3.5. Переходная зона между Ті-подложкой и таблеткой Ni+Al после термической обработки (а) и концентрационный профиль распределения элементов в ней (б).

В результате диффузии Al из расплава в частицы Ti и Ti-подложку происходит образование интерметаллидов различного состава. На первой стадии процесса образуется фаза TiAl₃ (37,2 масс.% Ti), которая находится в равновесии с расплавом Al. При дальнейшем протекании реакции возможно образование фаз с большим содержанием титана: TiAl₂ (47 масс. % Ti), TiAl (64 масс.% Ti), Ti₃Al (82,8 масс.% Ti).

Можно выделить ряд областей и слоев, отличающихся концентрацией образующих их элементов. Атомы Ni и Al проникают в материал подложки на незначительную глубину, по-видимому, в основном по межзеренным границам рекристаллизованного титана (рис. 3.6).



Рисунок 3.6. Микроструктура переходного слоя на границе Ті-подложки с Ni–Al сплавом.

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 (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Данные ЭДА (масс.%) на границе Ті-подложки с Ni–Al сплавом (к рис. 3.6).

Зона	Al	Ti	Ni	Слой
1	0.7	99.1	0.2	
2	0.6	99.1	0.3	Ті подложка
3	0.9	94.8	4.3	
4	5.9	87.9	6.2	Переходной слой
5	12.9	77.8	9.3	- I , ,
6	12.4	54.5	33.1	
7	7.2	54.7	38.1	Наклепанный слой
8	14.9	82.8	2.3	
9	19.4	60.0	20.6	

В матрице наклепанного слоя (Ті (54.4 масс.%), Ni (33.4 масс.%) и Al (12.2 масс.%)) из расплава кристаллизуются зерна, близкие по составу к Ti₂Ni (табл. 3.2, точка 7) и Ti₃Al (табл. 3.2, точки 8, 9).

3.3. Взаимодействие Ті-подложки с Ті–Аl сплавом, образующимся в процессе горения [111]

Методика эксперимента описана в п. 2.2.2. Рентгенофазовый анализ показал, что прореагировавшая таблетка имеет следующий фазовый состав: Ti₃Al, TiAl и Ti (рис. 3.7). Добиться более равномерного и гомогенного состава можно путем увеличения дисперсности исходных реагентов.



Рисунок 3.7. Дифрактограмма прореагировавшей таблетки Ti+Al.

Глубина диффузии Al в Ti-подложку невелика (20-30 мкм) (рис. 3.8б). На глубине около 3 мкм концентрация Al достигает 18 масс. %, а приповерхностный слой представляет собой фазу Ti₃Al. Концентрация Ti в мелких частицах, прилегающих к поверхности Ti, также находится в пределах области
гомогенности алюминида Ti₃Al. Концентрация Ti в центре крупных частиц соответствует исходному титану.



Рисунок 3.8. Переходная зона между Ті-подложкой и таблеткой Ті+Аl после термической обработки (а) и концентрационный профиль распределения элементов в ней (б).

Переходная зона имеет достаточно гладкий концентрационный профиль Ti и Al (рис. 3.86), который свидетельствует об отсутствии диффузионных барьеров на границах раздела подложка Ti – наклепанный слой Ti+Al – реакционная таблетка Ti–Al. При распространении процесса вглубь Ti-подложки или частицы Ti концентрация Al уменьшается, что приводит к образованию Ti₃Al. Более крупные зерна Ti не успевают полностью прореагировать с Al и после окончания реакции образуют кольцевые структуры на основе Ti–Al, в центре которых остается исходный Ti (рис. 3.9, табл. 3.3).



Рисунок 3.9. Микроструктура переходного слоя на границе Ті-подложки с Ті–Аl сплавом.

Система Ti–Al характеризуется наличием основных соединений: TiAl₃, TiAl и Ti₃Al [65]. Соединения TiAl и TiAl₃ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1460 и 1340 °C, соответственно, а Ti₃Al — по перитектоидной — при 1255 °C. Механизм структурообразования зависит от состава исходной реакционной смеси. Первая стадия структурообразования алюминидов титана — плавление Al и его растекание в пористой среде исходного образца. Диффузия

атомов Al в решетку Ti приводит к зарождению в диффузионной зоне интерметаллидного соединения TiAl₃. При образовании интерметаллида TiAl₃ возникают внутренние сжимающие и внешние стягивающие напряжения. В дальнейшем происходит образование TiAl.

Таблица 3.3. Данные ЭДА (масс.%) на границе Ті-подложки с Ті–Аl сплавом (к рис. 3.9).

Зона	Al	Ti	Слой
1	0.4	99.6	Ti HOLLONG
2	2.6	97.4	11 подложка
3	18.3	81.7	Переходной слой
4	26.2	73.8	
5	18.5	81.5	Слой Ti+Al
6	8.9	91.1	

3.4. Взаимодействие Ті-подложек между собой и с Ni–Al сплавом, образующимся в режиме теплового взрыва [154]

В данной части работы были изучены особенности соединения подложек титана с модифицированной поверхностью между собой и с интерметаллидом на основе Ni–Al в режиме теплового взрыва.

Обычно титановые сплавы сваривают с использованием дуговой сваркой в инертных газах неплавящимся и плавящимся электродом, дуговой сваркой под флюсом, электронным лучом, электрошлаковой и контактной сваркой. Основная трудность сварки титана – это необходимость надежной защиты металла, нагреваемого выше температуры 400 °C, от воздуха. Представленные в данном разделе результаты демонстрируют возможность использования метода CBC в сочетании с предварительной механической обработкой поверхности для соединения (сварки) титановых изделий различной формы и функционального назначения.

Методика эксперимента описана в п. 2.2.1. Механическая обработка подложек титана с порошковой смесью Ni+Al привела к образованию слоя Ni+Al на поверхности подложки толщиной 50-100 мкм, имеющего ламинатную структуру (рис. 3.10) В некоторых случаях поверхность титановых подложек шлифовали и обезжиривали. Темные полосы соответствуют алюминию, светлые – никелю. РФА и ЭДА анализы не обнаруживают образования новых фаз в ходе механической обработки.



Рисунок 3.10. Титановая подложка после механообработки со смесью Ni+Al.

Характерная термограмма процесса представлена на рис. 3.11. Температуру воспламенения слоя Ni+Al (540 °C) определяли по характерному излому на кривой разогрева (T_2) исследуемой системы. При этом температура воспламенения на границе слоев Ni+Al, наклепанных на титановые подложки (T_3) , также лежит в области, близкой к температуре воспламенения состава Ni+Al. Измеренная максимальная температура горения на границе слоя Ni+Al и металлической подложки ($T_2=1600$ °C) близка к температуре, развиваемой во фронте горения при послойном режиме [111] и к расчетной адиабатической температуре горения (T_{ad} = 1639 °C). Это связано со сравнительно низкой теплоотдачей в стенки печи при тепловом взрыве по сравнению с теплоотдачей от

поверхности фронта реакции в область холодных компонентов исходной смеси при синтезе в режиме послойного горения. Повышение начальной температуры образцов до температуры самовоспламенения приводит также к увеличению доли расплавленных продуктов реакции. В свою очередь, это уменьшает градиент распределения температуры в объеме реагирующей системы, обеспечивает высокую степень гомогенизации продукта и приводит к образованию однородной переходной зоны.



Рисунок 3.11. Характерная термограмма процесса синтеза. Т₁ – кривая разогрева печи, Т₂ – изменение температуры на границе металлических подложек, Т₃ – изменение температуры на границе металлической подложки и спрессованного образца Ni+Al.

Исследования [155] показали, что температура воспламенения смеси Ni+Al после механоактивации ниже, чем для исходной смеси. Однако в условиях данного эксперимента предварительная обработка титановых подложек со смесью Ni+Al не дает понижения температуры воспламенения, наблюдаемого в [155]. Это объясняется более хорошим контактом и теплопередачей между подложкой и наклепанным слоем, чем между подложкой и прессованной смесью. Вместе с тем,

в результате механической обработки подложек с порошковой смесью достигался лучший физический контакт частиц никеля и алюминия между собой, а также разрушение поверхностных оксидных пленок на них, создавало что благоприятные условия ДЛЯ формирования переходного слоя между металлической подложкой и образующимся интерметаллидом.

<u>Формирование переходной зоны на границе между титановой подложкой и</u> <u>наклепанным слоем Ni+Al</u>. На границе контакта титановых подложек с наклепанным слоем Ni+Al протекают параллельные реакции между Ni и Al в наклепанном слое, а также между промежуточными и конечными продуктами реакции в наклепанном слое с металлической Ti-подложкой. На рис. 3.12 показан общий вид сформировавшегося узкого сварного соединения титановых подложек через промежуточный наклепанный слой Ni+Al. В результате синтеза получено практически беспористое соединение двух подложек с толщиной переходной зоны 270-290 мкм.



Рисунок 3.12. Общий вид сварного соединения между титановыми подложками после термической обработки.

Растворимость титана в никеле уменьшается с 12,5 масс. % при эвтектической температуре до 8 масс. % при 750 °C [153]. Диффузионные затруднения возникают на границе титановая подложка – наклепанный слой NiAl,

концентрация титана резко снижается (рис. 3.13, табл. 3.4). Тем не менее, титан проникает вглубь наклепанного слоя на максимальную глубину, в результате чего образуется неразъемное соединение без видимой границы в области контакта исходных слоев.



Рисунок 3.13. Концентрационный профиль распределения элементов вдоль линии сканирования на границе Ті-подложки и наклепанного слоя Ni–Al.

Таблица 3.4. Данные ЭДА (масс. %) на границе титановой подложки и наклепанного слоя Ni+Al.

Зона	Al	Ti	Ni
1	13.80	74.8	11.4
2	11.0	55.7	33.3
3	17.6	80.6	1.8
4	12.4	53.8	33.8
5	5.7	94.3	
6	0.3	92.8	6.9
7	0.3	99.7	-
8	0.4	99.6	
9	13.2	53.2	33.6

На процесс структурообразования в наклепанном слое влияет предварительная механическая обработка подложек с исходной порошковой смесью Ni+Al, приводящая к уменьшению размера частиц и увеличению площади

контакта компонентов порошковой смеси. Влияние размера частиц на механизм образования интерметаллидов в системе Ni-Al в режиме теплового взрыва подробно исследован в [156]. Механообработка смеси Ni+Al приводит к деформации исходных частиц, их уплощению, что оказывает существенное влияние на процессы структурообразования. Механизм взаимодействия в этом случае во многом определяется следующими факторами: (1) большая площадь поверхности частиц за счет деформации приводит к лучшему контакту, что в свою очередь способствует протеканию реакции, (2) присутствует большое количество поверхностных химически активных атомов, повышающих скорость протекания процесса, (3) образуются ламинатные структуры из слоев алюминия и никеля, за счет чего уменьшаются диффузионные расстояния. Это приводит к тому, что атомы алюминия диффундируют даже при сравнительно низких температурах. С повышением температуры они быстро перемещаются к поверхности частиц никеля и взаимодействуют с ними в результате твердофазной взаимной диффузии. Процессы диффузии развиваются очень быстро из-за уменьшения диффузионных расстояний в ходе механообработки.

Инициирование реакции в системе Ni+Al приводит к образованию на первом этапе NiAl₃. Эта реакция достаточно экзотермична ($\Delta H_{oбp}$ =-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. При этом, как видно из рис. 3.13, титан проникает 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.%) (точки 2 и 9 в табл. 3.4), в которой формируются зерна Ti₃Al в форме дендритов (точка 3, табл. 3.4) в результате наличия градиента температур на границе металлической подложки и расплава Ni–Al.

На границе между титановыми подложками можно выделить ряд слоев, отличающихся концентрацией образующих их элементов. Атомы Ni и Al проникают в материал подложки на незначительную глубину, по-видимому, в основном по межзеренным границам рекристаллизованного титана. Никель диффундирует в титановую подложку на глубину до 40 мкм, в результате чего приповерхностный слой титана имеет ламинатную структуру, состоящую из слоев чистого титана и титана с примесью никеля до 6,9 масс.% (точки 7 и 6, табл. 3.4). В приповерхностном слое подложки сформирован слой с ламинатной структурой (около 10 мкм), ориентированной перпендикулярно поверхности подложки (зона 5, табл. 3.4), с концентрацией алюминия до 5,7 масс.%. Затем при перемещении от титановой подложки вглубь переходной зоны наблюдается рост концентрации алюминия и никеля и снижение концентрации титана. Переходная зона (5 мкм) между подложкой и наклепанным слоем имеет состав, близкий к Ti_3Al с примесью Ni до 11,4 масс.% (точка 1, табл. 3.4).

<u>Формирование переходной зоны на границе между титановой подложкой с</u> <u>наклепанным слоем Ni+Al и прессованной смесью Ni+Al.</u> Микроструктура переходной зоны на границе между титановой подложкой с наклепанным слоем Ni+Al и прессованной смесью Ni+Al показана на рис. 3.14.



Рисунок 3.14. Микроструктура переходной зоны на границе титановой подложки и слоя Ni-Al.

В целом, механизм реакции в наклепанном и в прессованном слоях одинаков. Первая стадия формирования алюминидов – плавление алюминия и его растекание в пористой среде исходного образца с образованием NiAl₃, 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.

Можно предположить, что длина диффузионного пути атомов Ni и Al в спрессованном образце больше, а скорость тепловыделения меньше, чем в наклепанном слое за счет различия плотностей и геометрии частиц. При этом привести наличие достаточно крупных частиц алюминия может к неравномерному распределению жидкой фазы и неравномерному в следствии теплопотерь прогреву образца, в результате чего в структуре данного слоя наблюдаются крупные поры в слое Ni-Al и в переходной зоне вплоть до границы наклепанным слоем. В переходной зоне можно выделить несколько С характерных слоев, не имеющих четких границ между собой, но отличающихся структурой. Со стороны титановой подложки формируется слой толщиной около 100-200 мкм, что соответствует толщине исходного наклепанного слоя. Структура этого слоя аналогична структуре переходной зоны, образовавшейся между титановыми подложками с наклепанным слоем, и содержит все наблюдаемые на рисунке 3.12б особенности ее строения и состава: матрица с содержанием Ti (59.3 масс.%), Ni (32.0 масс.%) и Al (8,7 масс.%) (табл. 3.5, зона 8) и дендриты Ti₃Al (табл. 3.5, зона 7). Следующий слой толщиной до 100 мкм содержит более мелкие дендриты Ti₃Al в матрице того же состава (табл. 3.5, зона 6). Далее следует слой 300-400 котором происходит толщиной МКМ, В постепенное снижение концентрации титана и увеличение концентраций алюминия и никеля. Этот слой состоит из матрицы с содержанием Ті (38.1 масс.%), Ni (36.9 масс.%) и Al (25.0 масс.%) и включений в виде дендритов на основе никеля (до 61.5 масс.%) с содержанием Al (16.8 масс.%) и Ti (21.7 масс.%). На границе переходной зоны и слоя NiAl происходит рост зерен аналогичного состава (зона 2 табл. 3.5). Наряду с

небольшим растрескиванием в переходной зоне наблюдается остаточная пористость.

Таблица 3.5. Данные ЭДА (масс. %) на границе титановой подложки и сплава Ni– Al.

Зона	Al	Ti	Ni
1	28.4	2.7	68.9
2	16.8	21.7	61.5
3	25.0	38.1	36.9
4	20.8	41.7	37.5
5	16.4	47.8	35.8
6	19.2	44.3	36.5
7	15.9	82.8	1.3
8	8.7	59.3	32.0
9	12.4	76.6	11.0
10	0.3	99.7	_

ГЛАВА 4. СВС-СВАРКА МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННОЙ СТРУКТУРОЙ И ПОРИСТОСТЬЮ НА ОСНОВЕ Ті–А1–Nb–С

Среди пористых металлических и керамических материалов для различных областей применения особый интерес представляют собой материалы с открытой пористостью, которые могут использоваться в качестве фильтров, носителей катализаторов, имплантатов, звукоизолирующих элементов и т.д. В настоящее время основным способом получения таких материалов является спекание, но этот метод требует больших энергетических затрат, длительного времени и оборудования. специального При синтезе материалов режиме В самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) продукты обычно представляют спеченную пористую массу. Однако регулирование пористости (соотношения открытой и закрытой пористости, распределения пор по размерам) в условиях СВС достаточно сложно [157-159]. Поэтому одним из путей получения методом СВС пористых материалов с заданными свойствами является исходное структурирование образцов [160].

<u>Механизм распространения волны горения в слоевых системах.</u> Методика приготовления лент описана в п. 2.1.2. Схема эксперимента описана в п. 2.2.3.

В слоевых системах на нижнем или верхнем торце образца нагретой спиралью инициировали горение, которое распространялось от слоя к слою по эстафетному механизму (рис. 4.1), при котором передача горения от слоя к слою происходит с индукционным периодом, в течение которого происходит прогрев последующего слоя и следующая за ним «вспышка» [161-163]. При этом в случае укладки слоев в «сэндвич» с параллельным направлением профиля двух соседних слоев (рис. 2.56, 2.6) прогрев образца осуществляется в зонах контакта соседних слоев вдоль всего профиля (преимущественно кондуктивный прогрев). В случае же перпендикулярного направления профиля двух соседних слоев (рис. 2.5а) имеет место как кондуктивный прогрев образца (осуществляется лишь в точках

контакта соседних слоев с незначительной площадью контакта), так и конвективный прогрев (через поровое пространство).



Рисунок 4.1. Видеокадры процесса горения слоевой системы 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb по эстафетному механизму: (а) исходный образец, (бг) горение системы, (д) остывание образца.

При инициировании горения на боковой поверхности образца движение фронта было плавным, но из-за неоднородности распределения температуры и различных деформаций в направлении распространения фронта горения между лентами не образовывалось надежных соединений.

На рис. 4.2 изображена типичная термограмма процесса горения образца системы 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb (спай термопары помещался в центр образца между двумя соседними фрагментами профильных лент).



Рисунок 4.2. Характерный температурный профиль горения образца системы 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb.

Момент времени t* соответствует моменту воспламенения профилированных лент, находящихся в непосредственном контакте с термопарой. Температура горения достигает 2000 °C (T_{max1}), затем наблюдается небольшое понижение температуры и следующий за ним второй температурный максимум (T_{max2}), который соответствует прогреву прореагировавшего слоя вследствие воспламенения последующих слоев.

<u>Формирование контактов (сварка) при образовании пористых материалов с</u> заданной структурой. На рис. 4.3 приведены фотографии фрагментов поперечного сечения пористых материалов, сформировавшихся при горении «сэндвича» из профилированных лент, полученных прокаткой смесей 5Ti+3Si и 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb.



(a)

(б)



Рисунок 4.3. Поперечное сечение пористых материалов из Ti₅Si₃ (a, б) и 0,45Ti-0,3Al-0,25Nb-0,35C (в, г). (б, г) – область сварки лент.

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 материала. Распространение процесса горения в «сэндвиче» от слоя к слою происходит не по всей поверхности двух соседних слоев, а только через точки или зоны контакта, что препятствует тепло- и массообмену между ними и приводит к задержке передачи горения (эстафетный механизм), а также затрудняет взаимную диффузию элементов и миграционный (капиллярный) перенос образующихся в ходе горения расплавов исходных, промежуточных или конечных продуктов.

В работе [163] показано, что при горении образцов, составленных из фрагментов одинакового состава, в продуктах горения сохраняются следы границ, которые могут исчезать в процессе горения только при приложении значительных усилий, сжимающих фрагменты в зоне контакта. Увеличение нагрузки обеспечивает более плотный контакт между фрагментами «сэндвича» и лучшую В процессе Временной теплопередачу горения. участок кристаллизации контактной зоны целесообразно увеличивать, чтобы за время существования жидкой фазы увеличилась глубина взаимопроникновения элементов И сформировалась достаточно широкая переходная зона. Однако приложение больших сжимающих напряжений неприемлемо при горении предварительно структурированных образцов, так как приводит к вытеканию более легкоплавких реагентов, частичной деформации профилей, «схлопыванию» порового пространства и нарушению структуры получаемых образцов. В связи с этим, для получения материала с заданной пористостью и прочностью для каждого состава необходимо подбирать определенное усилие поджатия. Как видно из рис. 4.3 а-б, в результате оптимизации условий эксперимента были получены образцы с заданной пористостью, характеризующиеся однородной структурой в области сварки фрагментов «сэндвича» без видимой границы в области контакта исходных слоев.

87

При получении данным способом пористых материалов существенное значение имеют такие параметры исходных лент, как их плотность и наличие газифицирующих примесей. Если исходная плотность ленты высокая (>0,8), то имеющиеся в исходных порошках газифицирующие примеси в волне горения имеют затрудненный выход из ленты и разрывают ее или образуют внутри ленты большие поры, и, таким образом, нарушают заданную структуру. В случае малой исходной плотности образцов (<0,6) газы легко выходят, но при этом прочность получающегося образца мала. Одним из методов регулирования количества выделяющихся в процессе горения газов (для титана это в основном водород) является предварительная термовакуумная обработка (ТВО) исходных лент. Сущность этой обработки состоит в непрерывной откачке выделяющихся газов при нагреве образцов до 700 – 800 °C. В ходе ТВО происходит также упрочнение лент за счет частичного спекания частиц металла. В то же время удалять все примесные газы из образца не всегда целесообразно, т.к. при горении они создают внутри образца некоторое избыточное давление, препятствующее схлопыванию «искусственных» пор.

<u>Формирование микроструктуры и фазовый состав материала.</u> Значения концентрации титана (72-75 масс.%) и кремния (28-25 масс.%) в продуктах горения системы 5Ti+3Si, определенные методом ЭДА, соответствуют силициду титана Ti₅Si₃ (Ti-74.0 масс. %, Si-26.0 масс. %).

Дифрактограмма продуктов, образующихся в системе 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb, показана на рис. 4.4. Материал образца представляет собой композит с низким содержанием матричной фазы TiAl₃. Частицы ниобия, наиболее тугоплавкого металла в этой системе, при горении не плавятся, и их взаимодействие с другими компонентами смеси происходит по твердофазному диффузионному механизму.



Рисунок 4.4. Дифрактограмма продукта горения смеси 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb.

Состав продуктов горения системы 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb (рис. 4.3г, табл. 4.1) в различных точках образца отличается от исходного состава смеси, что обусловлено формированием многофазного продукта и перераспределением элементов между фазами.

Таблица 4.1. Элементный состав продукта горения смеси 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb (масс.%) (к рис. 4.3г).

Зона	С	Al	Ti	Nb
1	20.2	3.6	0.9	75.3
2	14.9	4.8	18.7	61.6
3	23.5	1.6	41.4	33.5
4	37.4	9.4	20.6	32.6

Частицы ниобия, составляя «каркас» образующегося материала, насыщаются из окружающего расплава углеродом, образуя зерна карбида NbC_x, которые при дальнейшем протекании процесса насыщаются алюминием из

89

расплава. Это приводит к формированию зерен игольчатой формы, имеющих состав AlCNb₂.



Рисунок 4.5. Эволюция изменения формы зерен по мере удаления от зерна NbC в образце системы 0.45Ti-0.3Al-0.35C-0.25Nb.

Крупные частицы ниобия не успевают прореагировать полностью, в результате чего в структуре материала остается незначительное количество зерен NbC_x (до 5 масс.%) (рис. 4.5а). Вокруг них образуется зона, в которой по мере удаления от зерна карбида ниобия формируются зерна TiC глобулярной формы и AlCNb₂ игольчатой формы. При удалении от частицы карбида ниобия наблюдается постепенное повышение содержания титана и алюминия и снижение концентрации ниобия (табл. 4.2). Эволюция изменения формы зерен по мере удаления от зерна NbC_x показана на рис. 4.5 и в табл. 4.2, 4.3, 4.4.

Таблица 4.2. Состав продуктов горения смеси 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb, масс.% (к рис. 4.5а).

Точка	C	0	Al	Ti	Nb
1	17.6	1.7	0.5	—	80.2
2	12.5	—	11.2	9.7	66.6
3	24.8	—	4.3	20.7	50.2
4	12.6	_	12.5	25.2	49.7
5	16.6	_	11.2	22.5	49.7

Таблица 4.3. Состав продуктов горения смеси 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb, масс.%

(к рис. 4.5в).

Точка	С	0	Al	Ti	Nb
1	18.7	1.3	10.9	19.3	49.8
2	19.7	0.7	11.4	22.5	45.6
3	18.4	1.7	11.9	17.7	50.2
4	15.4	1.4	12.1	14.1	57.0

Таблица 4.4. Состав продуктов горения смеси 0.45Ti+0.3Al+0.35C+0.25Nb, масс.%

(к рис. 4.5г)

Точка	С	Al	Ti	Nb
1	17.0	11.0	26.3	45.7
2	19.4	10.8	25.8	44.0
3	25.3	10.2	27.8	36.7
4	22.9	11.2	28.3	37.6
5	26.1	0.9	35.2	37.82
6	25.6	1.1	35.1	38.2
7	25.0	1.3	38.3	35.4

Механическими испытаниями пористых образцов системы 0.45Ti-0.3Al-0.35C-0.25Nb (табл. 4.5) показано, что наибольшей прочностью обладают образцы, нагруженные сонаправленно ориентации профилей (ребер жесткости) исходных «сэндвичей» (σ_{c*} =130 МПа).

Таблица 4.5. Результаты механических испытаний пористых образцов системы 0.45Ti-0.3Al-0.35C-0.25Nb.

Серия испытаний	Укладка слоев и направление приложенной нагрузки	σ _{сжатие} , МПа
1		18
2		130
3		32

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СВС ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) выделяется значительное количество тепла, которое может быть использовано не только для дальнейшей переработки синтезируемого материала или формирования его структуры, но и в качестве источника дополнительного тепла для соединения (сварки) разнородных материалов [65, 164-166]. Для образования надежного соединения (сварки) между разнородными материалами, трудно поддающимися пайке или сварке обычными методами, СВС дает возможность подобрать переходные, в том числе градиентные переходные составы.

B данном разделе представлены результаты исследований по формированию сварного соединения на основе MAX-фаз (Ti₂AlC, Ti₃SiC₂). В последние годы возрос интерес к этому классу тугоплавких бескислородных соединений, обладающих слоистой структурой и уникальным сочетанием свойств металла и керамики (малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, легкой механической обработкой) [167-172]. Благодаря таким свойствам материалов на основе МАХфазы, большой интерес представляет получение функциональных слоев на основе МАХ-фаз на поверхности деталей, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например, электрических контактах, подшипниках, форсунках, теплообменниках и пр.

В системах Ti–Si–C и Ti–Al–C проведены эксперименты в режиме CBC с целью исследования взаимодействия различных составов на границе раздела образцов, рассмотрены термодинамические особенности процесса, микроструктура переходной зоны в области формирования неразъемного соединения на границе слоев (Ti–Si) и (Ti–C), а также (Ti–Al) и (Ti–C).

5.1. Синтез градиентных материалов на основе Ti-Si-C [173]

С целью исследования механизма структуро- и фазообразования тройных фаз на основе Ti–Si–C был использован прием по проведению CBC в слоевых образцах типа «сэндвич», спрессованных из смесей Ti+ySi и Ti+xC, и оценен вклад диффузии в процесс формирования переходной зоны между ними. В результате CBC в слоевых образцах типа «сэндвич» тройная фаза Ti–Si–C может быть образована только в переходной зоне между слоями Ti+ySi и Ti+xC. Рассчитаны возможные температуры реакций в переходной зоне при различных условиях их протекания для двух исследованных систем (Ti+0.5C)/(Ti+Si) и (Ti+0.65C)/(5Ti+3Si). Методика эксперимента описана в п. 2.2.2, рис. 2.10.

Распространение волны горения в слоевой системе типа «сэндвич» (Ti+ySi)/(Ti+xC) было реализовано в случае инициирования процесса горения со стороны таблетки более экзотермичного состава Ti+xC. На рис. 5.1 показана типичная термограмма горения при различном усилии поджатия образцов *F*. При более высоком значении F=26.0 кПа (рис. 5.16) процесс протекает с большей скоростью (0.49 сек при нагрузке F = 26.0 кПа и 1.50 сек при нагрузке F = 0.22кПа) благодаря лучшей теплопередаче. Показания термопары T₁ немного завышены из-за влияния высокоэкзотермичного состава поджигающей ленты Ti+2B. Временной интервал $t_{\rm MH1}$ соответствует периоду индукции при воспламенении таблетки Ti+xC; t_{ин2} – периоду индукции при воспламенении таблетки Ti+vSi. С Fнаблюдается увеличением сглаживание пиков, соответствующих передаче фронта горения от слоя к слою (кривые 1 и 2 на рисунке 5.1a, б). Временной интервал между откликами термопар T₁ и T₃ соответствует общей продолжительности горения образца *t*_{обш}.

Как известно, наличие достаточного количества жидкой фазы способствует взаимопроникновению расплавов в поровое пространство исходных образцов и образованию прочного соединения. Увеличение *F* улучшает контакт поверхностей, но при этом сокращает время реакции и время существования жидкой фазы (от 1.17 сек до 0.30 сек). Таким образом, оптимальные усилия

поджатия должны подбираться индивидуально для каждой пары соединяемых слоев.



Рисунок 5.1. Термограммы горения для: (a) системы (Ti+0.5C)/(Ti+Si), F = 0.22 кПa; и (б) системы (Ti+0.65C)/(5Ti+3Si), F = 26.0 кПa. Кривые 1, 2, и 3 соответствуют показаниям термопар T₁, T₂, и T₃, соответственно (см. п. 2.2.2, рис. 2.10).

<u>Термодинамический расчет.</u> Реальные процессы изменения состояния системы всегда происходят с конечной скоростью, поэтому не могут быть равновесными. Реальный процесс изменения состояния системы будет тем ближе к равновесному, чем медленнее он совершается, поэтому равновесные процессы называют квазистатическими [69, 174, 175].

Термодинамические расчеты проводятся при равновесных условиях, к которым процесс CBC нельзя отнести, тем не менее, для примерной оценки термодинамических параметров процесса без учета теплопотерь были проведены следующие расчеты с помощью программы TEPMO [176] с учетом следующего механизма реакции. Независимо от того, со стороны какого образца (Ti+xC или Ti+ySi) инициируют горение, на границе образцов происходит конвективный перенос [177] соответствующего расплава (Ti+xC или Ti+ySi) из горячей зоны в холодную. Температура расплава в горящем образце близка к адиабатической температуре горения. В то же время температура образца, в который втекает расплав, близка к комнатной из-за малой толщины прогретого слоя *r*. Толщина прогретого слоя *r* может быть оценена по формуле: *r* \approx *a* / *U*, где *a* – температуропроводность образца (см²/с), *U* – скорость горения (см/с), и составляет около 100 мкм (1-2 средних диаметра частиц титана). Таким образом, по программе TEPMO считались термодинамические параметры реакции при смешении двух компонентов, имеющих разную температуру.

При исходных условиях (T = 25 °C, P = 1 атм) горение в каждой таблетке протекает в соответствии со схемой:

$$Ti + 0.5C = 0.5TiC(s) + 0.5Ti(l)$$
 $T_{ad} = 1955 \,^{\circ}C$ (1)

$$Ti + Si = 0.56TiSi(l) + 0.44TiSi(s)$$
 $T_{ad} = 1570 \text{ °C}$ (2)

где (l) и (s) – жидкая и твердая фазы, соответственно.

При инициировании горения со стороны слоя Ti + Si условия на границе составов следующие: T(Ti+Si) = 1570 °C, T(Ti+0.5C) = 25 °C, P = 1 атм. В этом случае схема реакции может быть представлена в следующем виде:

$$TiSi + (Ti+0.5C) \rightarrow 0.5TiC(s) + 0.04Ti_5Si_3(s) + + 0.21Ti_5Si_3(l) + 0.25TiSi(l) T_{ad} = 2130 \text{ °C} (3)$$

В случае же инициирования процесса горения со стороны таблетки Ti+0.5C условия на границе составов: $T(Ti+0.5C) = 1955 \,^{\circ}C$, $T(Ti+Si) = 25 \,^{\circ}C$, P = 1 атм. Соответственно схема реакции приобретает вид:

$$(0.5\text{TiC} + 0.5\text{Ti}) + (\text{Ti} + \text{Si}) \rightarrow 0.5\text{TiC}(s) + 0.05\text{Ti}_5\text{Si}_3(s) + 0.2\text{Ti}_5\text{Si}_3(l) + 0.25\text{TiSi}(l) \qquad T_{ad} = 2130 \text{ °C}$$
(4)

Горение смеси всех трех исходных компонентов (Ti+Si+C) при $T = 25 \,^{\circ}$ C и P = 1 атм может быть представлено в виде:

$$(Ti + Si) + (Ti + 0.5C) \rightarrow 0.5TiC(s) + 0.15Ti_5Si_3(s) + 0.1Ti_5Si_3(l) + 0.25TiSi(l) \qquad T_{ad} = 2130 \text{ °C}$$
(5)

Из приведенных расчетов видно, что независимо от того, со стороны какого слоя 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 в реакциях (3)–(5) происходит образование продукта Ti₅Si₃ с высокой энтальпией образования (исходные условия T(5Ti+3Si)=25 °C, *P*=1 атм), что приводит к более высокой температуре на границе:

 $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow 0.85\text{Ti}_5\text{Si}_3(s) + 0.15\text{Ti}_5\text{Si}_3(l)$ $T_{ad} = 2130 \text{ °C}$ (6)

Дополнительное повышение температуры в зоне контакта исходных слоев (Ti+xC) и (Ti+ySi) в ходе реакции за счет образования высокоэкзотермичного продукта создает благоприятные условия (увеличение времени существования жидкой фазы, необходимой для протекания диффузионных процессов) для формирования переходной зоны между слоями (Ti+xC) и (Ti+ySi) с образованием на границе слоев дисперсноупрочняющей тройной фазы на основе Ti–Si–C, которая относится к так называемым MAX-фазам.

В результате СВС получены двухслойные образцы с переходной зоной в области контакта исходных слоев. Нежелательная остаточная пористость,

характерная для полученных образцов, может быть снижена в результате предварительного отжига образцов при T = 400 °C в течение 3 часов в вакууме за счет удаления газифицирующихся примесей из исходных порошковых смесей.

Анализ поверхности раздела таблеток (рис. 5.2) показал наличие фаз Ti_5Si_3 и TiC_x со стороны каждого слоя, что говорит об образовании сварного соединения в результате взаимного проникновения расплава и диффузии элементов между слоями (Ti+0.65C) и (5Ti+3Si).



Рисунок 5.2. Дифрактограммы с поверхности раздела сгоревших образцов, полученных после разделения сэндвича (Ti+0.65C)/(5Ti+3Si); (a) с поверхности (Ti+0.65C), (б) с поверхности (5Ti+3Si).

Также по данным РФА на поверхности раздела таблеток обнаружена тройная фаза с составом (18.57 масс. % Si, 7.47 масс. % С и 74.11 масс. % Ti), близким к Ti₃SiC₂. Тройные соединения типа M_{n+1}AX_n (где М – переходный металл, А – элемент А-подгруппы периодической таблицы, Х – углерод или азот) обладают весьма специфическими свойствами. Подобно керамике они обладают высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и жаростойкостью. Кроме того, таким материалам свойственно высокое сопротивление циклическим нагрузкам, легкость формообразования и низкий удельный вес [178-180]. Кристаллическая структура Ti_3SiC_2 характеризуется слабыми связями между слоями $[Ti_3C_2]_x$ и $[Si]_y$. Подобная наноламинатная структура обеспечивает высокую прочность материала без его макроскопического разрушения [181].

Рентгенофазовый анализ порошков продуктов горения сэндвича (Ti+0.65C)/(5Ti+3Si) после разделения таблеток показал наличие фаз TiC в слое Ti+0.65C и Ti₅Si₃ в слое 5Ti+3Si и незначительное количество тройной фазы, что говорит о незначительной глубине взаимной диффузии элементов при переходе от одного слоя к другому.

<u>Модель процесса формирования переходной зоны</u>. По данным ЭДА был построен концентрационный профиль распределения элементов на границе слоев TiC_x и (Ti+Si+Hf (10 масс. %)). Мелкодисперсный Hf, являющийся тугоплавким и медленно реагирующим, был введен в качестве меток для того, чтобы понять механизм движения элементов на межфазной границе (в качестве контрольного элемента). Пунктирная линия (рис. 5.3а) находится в области термопары T_2 (две белые области) и соответствует исходному положению границы образцов. Для анализа были выбраны точки в беспористых областях образца от исходного положения границы в слой TiC_x на глубину 2700 мкм и от исходного положения границы в слой Ti-Si на глубину 2200 мкм. На концентрационном профиле (рис. 5.3б) положение 0 мкм соответствует исходному положению границы, пунктирные линии – рассчитанному содержанию элементов в исходных смесях.





Рисунок 5.3. Макроструктура переходной зоны (а) и концентрационный профиль распределения элементов (б) на границе образцов (Ti+0.5C)/(Ti+Si+Hf (10 масс. %)).

Из полученных концентрационных профилей следует, что вдали от границы слоев концентрации элементов, определенные по результатам ЭДА, такие же, как в исходных смесях. По мере приближения к границе слоев (положение 0 мкм) наблюдается постепенное снижение концентрации титана и углерода в слое TiC_x и кремния в слое (TiSi+Hf (10 масс. %)). Также наблюдается проникновение Si и Hf в слой TiC_x на глубину до 1000 мкм.

Наряду 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. Затем жидкая фаза, образовавшаяся в процессе горения слоя (TiSi+Hf (10 масс. %)), пропитывает приграничный слой твердого TiC_x (на глубину до 1000 мкм) за счет капиллярного эффекта. Таким образом, сварное соединение практически полностью лежит в области быстро кристаллизующегося слоя TiC_x. Об этом соответствующая свидетельствует И кривая, содержанию гафния. его концентрация практически не меняется в слое (TiSi+Hf (10 масс. %)) вплоть до границы раздела и постепенно снижается от исходного положения границы в сторону слоя TiC_x на 1000 мкм.

Оценка роли диффузии в процессе формирования неразъемных соединений. Во многих технологиях создания неразъемных соединений основную роль играют процессы взаимной диффузии, протекающих длительное время при высоких температурах. СВС характеризуется высокими температурами и скоростями прохождения волны горения, а вследствие малых размеров образцов - коротким временем существования в них жидкой фазы на границе раздела исходных слоев. Процесс кристаллизации происходит достаточно быстро и зависит от состава смеси, а коэффициенты диффузии в твердой фазе малы, вследствие чего состояние термодинамического равновесия на границе "твердое – жидкость" может достигаться лишь при достаточно длительном высокотемпературном отжиге. Исходя из того, что наряду с взаимным проникновением (фильтрацией) расплавов при протекании реакций в слоях (Ti+xC) и (Ti+ySi) имеет место также и взаимная диффузия атомов исходных компонентов между слоями, оценим величину ее вклада в формирование переходной зоны на границе образцов.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры в простейшем случае выражается законом Аррениуса [40]:

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \tag{7}$$

где D – коэффициент диффузии [см²/с]

*Е*_{*a*} – энергия активации[Дж]

R – универсальная газовая постоянная [Дж/К]

Т-температура [К]

Однако в условиях данного эксперимента целесообразно рассматривать диффузионные процессы только при температуре кристаллизации продукта реакции (T=const). Соответственно, оценку коэффициента диффузии проводили с учетом выражения для расчета коэффициента диффузии в конденсированной среде:

$$D \approx x^2/t \tag{8}$$

Для системы (Ti+0.65C)/(5Ti+3Si) время существования жидкой фазы длится около t = 0.3 с (рис. 5.16). Глубина проникновения кремния в слой TiC+Ti составляет $x \approx 0.03$ см. Тогда из выражения (8) получаем:

$$D \approx 3 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{c} \tag{9}$$

Изменение концентрации титана и кремния в слое Ti_5Si_3 наблюдается от границы раздела вглубь образца до $x \approx 0.02$ см. Соответственно:

$$D \approx 1.3 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{c}$$
 (10)

Для системы (Ti+Si)/(Ti+0,5C) время существования жидкой фазы длится около t = 1,17 с (рис. 5.1a). Проникновение кремния и гафния в слой TiC+Ti составляет $x \approx 0.09$ см (рис. 5.3б). Тогда:

$$D \approx 7 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{c} \tag{11}$$

Изменение концентрации кремния в слое TiSi наблюдается от границы раздела вглубь образца до $x \approx 0.02$ см (рис. 5.36). Тогда:

$$D \approx 3.4 \cdot 10^{-4} \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{c}$$
 (12)

Полученные данные коэффициентов диффузии представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Рассчитанные данные коэффициентов диффузии для систем (Ti+0.65C)/(5Ti+3Si+Hf (10 масс. %)) и (Ti+0.5C)/(Ti+Si+Hf (10 масс. %)).

Система	Проникновение	Рассчит. значение <i>D</i> , см ² /с	Лит. данные <i>D</i> , см ² /с [40]
(Ti+0.65C)/(5Ti+3Si+Hf	Si в слой (TiC+Ti)	$3 \cdot 10^{-3}$	
(10 масс. %))	Ті и Si в слое Ті ₅ Si ₃	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4} \div 10^{-5}$
(Ti+0.5C)/(Ti+Si+Hf (10	Si и Hf в слой (TiC+Ti)	$7 \cdot 10^{-3}$	10 ÷10
масс. %))	Si в слое TiSi	$3.4 \cdot 10^{-4}$	

Как видно из табл. 5.1, рассчитанные значения коэффициентов диффузии значительно превышают значения коэффициентов диффузии элементов в расплавах, составляющих, как правило, $D_{\rm L} = 10^{-4} - 10^{-5}$ см²/с [40]. Таким образом, расчеты подтверждают, что основной вклад в формирование переходной зоны вносит конвективный массоперенос.

Для образцов системы (Ti+0.65C)/(5Ti+3Si+Hf (10 масс. %)) была определена микротвердость в переходной зоне, данные которой представлены на рис. 5.4.



Рисунок 5.4. Микротвердость в переходной зоне образца системы (Ti+0.65C)/(5Ti+3Si).

По литературным данным [182], микротвердость карбида титана TiC_x (*x*=0.49-1.00) уменьшается от 31.5 до 15 ГПа при увеличении дефектности TiC по

углероду. Измеренная микротвердость для слоя на основе Ti₅Si₃ составляет 12.6-15.2 ГПа.

5.2. Синтез градиентных материалов на основе Ti-Al-C [183]

Процесс соединения различных материалов может быть легко выполнен при комнатной температуре без использования печей. Компакты разнородных материалов или преформы могут выступать в качестве высокоэкзотермичного источника для соединения широкого спектра различных материалов. При этом, благодаря узкой локализации зоны нагрева В процессе соединения, чувствительные к высоким температурам компоненты или материалы могут быть соединены без термического разрушения. Однако при соединении материалов с разными коэффициентами расширения возможно появление трещин, ЧТО приводит к ослаблению связей между соединяемыми элементами. СВС позволяет получать наиболее подходящие (в том числе градиентные) переходные слои для максимально эффективного соединения материалов. Соединение двух элементов может быть выполнено путем прямой СВС реакции разнородных материалов с инфильтрацией (проникновением) расплава сквозь поры слоев в результате воздействия внешних сил или капиллярного давления, возникающего при смачивании твердой фазы жидкостью [184]. Взаимодействие и соединение разнородных материалов также может приводить к реакционной инфильтрации и реакционной диффузии. В данном разделе представлены данные по СВС в однородной смеси (Ti+Al+C) и в слоевой системе (Ti+Al)/(Ti+C) с целью изучения механизма структуро- и фазообразования МАХ-фазы в области формирования переходной зоны образцов типа «сэндвич».

С целью изучения эволюции фазообразования в системе Ti–Al–C были проведены эксперименты с помощью динамической рентгенографии (по методике п. 2.2.4) (рис. 5.5).



Рисунок 5.5. Дифракционная картина фазовых превращений смеси Ti–Al–C во времени в процессе ее нагрева до 755 °C с последующим охлаждением.

Анализ показал, что 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 начинает растворяться в алюминии с образованием твердого раствора в алюминии. В результате образуются интерметаллиды, обогащенные алюминием Al₃Ti, и остается свободный Ti и Al. Полученные данные были использованы для построения кинетических кривых изменения интенсивности дифракционных пиков (рис. 5.6).

Экзотермический эффект при максимальной температуре (700–755 °C) довольно низкий, что можно объяснить двумя основными причинами: тепловые потери в данном эксперименте довольно высоки вследствие того, что образец имеет небольшой размер, а также из-за проведения эксперимента в атмосфере гелия. 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 TiAl₃, и заканчивается в процессе охлаждения и кристаллизации непрореагировавшего алюминия при температуре ниже 650 °C.



Рисунок 5.6. Изменение интенсивности дифракционных пиков при нагревании образца однородной смеси Ti–Al–C до 760 °C и последующем охлаждении.

Таким образом, можно сделать вывод, что при температуре выше 500 °C титан начинает растворяться в алюминии с образованием твердого раствора в алюминии. Титан, как элемент с более высокой температурой плавления, не имеет достаточного времени для растворения. В результате могут образоваться только интерметаллиды, обогащенные алюминием, что соответствует Al₃Ti на рис. 5.6.

В поверхностном слое образца толщиной до 200 мкм (область проведения дифракционного анализа во времени) продуктов реакции углерода с титаном с образованием карбида титана не обнаружено. Однако при анализе фазового состава в объеме синтезированного материала дифракционная картина (рис. 5.7) показала наличие TiC, TiAl₃ и малых количеств Ti₂AlC.



Рисунок 5.7. Дифрактограмма синтезированного образца системы Ti-Al-C.

 Ti_2AlC образуется при взаимодействии Ti, C и интерметаллидов, обогащенных алюминием. Тот факт, что динамическая рентгенография не обнаружила формирование тройной фазы на поверхности образца можно объяснить теплопотерями, ведущими к быстрому охлаждению продукта горения с поверхности, и короткому времени существования жидкой фазы, что влияет на процесс фазообразования в приповерхностном слое толщиной до 200 мкм (глубина проникновения рентгеновского излучения).

Типичная микроструктура переходной зоны синтезированного образца между слоями (Ti+Al) и (Ti+C) с удлиненными зернами Ti₂AlC, сферическими зернами TiC в матрице, обогащенной алюминием, представлена на рис. 5.8. В результате экспериментов в слоевой системе (Ti+Al)/(Ti+C) было установлено формирование переходного слоя на основе MAX-фазы Ti₂AlC между исходными слоями (Ti+Al) и (Ti+C), состоящими из фаз TiAl₃ и TiC, упрочняющего полученное соединение.



Рисунок 5.8. Микроструктура переходного слоя в области тройной фазы Ti_{*x*}AlC.

По данным ЭДА (масс.%) (табл. 5.2) обнаружено образование переходного слоя (150-200 мкм) в зоне контакта исходных слоев Ti–Al и Ti–C. Структура материала представляет собой сферические зерна TiC в матрице интерметаллида, обогащенного алюминием. Переходный слой содержит удлиненные игольчатые зерна фазы Ti₂AlC.

Таблица 5.2. Данные ЭДА (масс.%) в области формирования переходной зона на границе слоев (Ti+Al) и (Ti+C) (к рисунку 5.8).

Точка	С	Al	Ti
1	17.6	17.1	65.3
2	12.7	23.2	64.1
3	16.3	18.0	65.7
4	4.8	57.5	37.7
5	4.0	55.3	40.7

Концентрационные профили распределения элементов в переходной зоне (рис. 5.9) подтверждают перераспределение реагентов в результате взаимной диффузии элементов на границе слоев исходных составов.


Рисунок 5.9. Концентрационный профиль (а) и анализ распределения элементов Ti, Al и C в характеристическом излучении в переходном слое (б).

Взаимная диффузия Al и C наблюдается по всему поперечному сечению образца. Предположительно связывание между слоями в ходе CBC 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.

Структура материала представляет собой сферические зерна TiC в матрице интерметаллида, обогащенного алюминием. Переходный слой содержит удлиненные зерна MAX-фазы Ti₂AlC.

Реакция в слое Ті–С очень экзотермична, что вызывает дополнительное повышение температуры в слое Ті–Аl, приводящее к плавлению реагентов. В связи с этим между слоями Ti–Al и Ti–C происходит взаимная диффузия и проникновение расплава. Образование соединения между частицами Ti–Al и Ti–C указывает на значительную смачиваемость TiC интерметаллидом на основе алюминия.

По данным [185-188] и результатам данного исследования механизм реакции в системе Ti–Al–C на границе реакционных слоев Ti–Al и Ti–C следующий. На начальном этапе температура инициирования данной реакции близка к температуре плавления алюминия. Смесь Ti, Al и C участвует в процессе горения, которое распространяется через образец [189]. Основная стадия процесса – растворение тугоплавких реагентов (Ti и C) в расплаве алюминия и кристаллизация конечного продукта из расплава. С повышением температуры горения CBC реакция на границе слоев Ti–Al и Ti–C начинается с образования промежуточного слоя на основе Ti_xAlC и образования тройного соединения, TiC и интерметаллида на основе алюминия. Время существования расплава зависит от температуры горения, теплопотерь, температуры кристаллизации и т.д., и имеет ключевое значение для достижения полного превращения исходных реагентов.

Механические испытания полученных образцов показали, что при нагружении слоевых образцов (Ti-Al)/(Ti-C) и (Ti-Si)/(Ti-C), содержащих в



Рисунок 5.10. Микроструктура поверхности излома образцов после механического нагружения: (a) образец системы (Ti–Al)/(Ti–C) и (б) образец системы (Ti–Si)/(Ti–C).

Это результат указывает на то, что сформировавшийся переходной слой, содержащий МАХ-фазу на основе Ti₂AlC или Ti₃SiC₂, имеет более высокие прочностные характеристики и высокую адгезию со слоем Ti–Al для системы (Ti–Al)/(Ti–C) и со слоем Ti–C для системы (Ti–Si)/(Ti–C). Характер разрушения образцов также является следствием более низкой пористости переходного слоя,

сформировавшегося в результате реакционного взаимодействия слоев, пропитки расплавами на основе (Ti–Al) для системы (Ti–Al)/(Ti–C) и (Ti–Si) для системы (Ti–Si)/(Ti–C) бысрокристаллизующегося слоя на основе (Ti–C), по сравнению с исходными слоями систем (Ti–Al)/(Ti–C) и (Ti–Si)/(Ti–C).

5.3. Математическое моделирование и анализ тепловых режимов горения слоевых систем [190]

Исследование процесса горения систем типа "сэндвич", спрессованных из смесей Ti+ySi и Ti+xC [173] показал, что в процессе горения в переходной зоне между реакционными слоями может быть образована тройная фаза Ti₃SiC₂. В исследовании гетерогенного взаимодействия большое значение имеет изучение процессов на границе раздела исходных реагентов. В случае плавления поверхностного слоя образца в зоне контакта разнородных составов возможно возникновение конвективных течений расплавов, что существенно может изменить кинетику экзотермического превращения в переходной зоне [75, 76]. Поэтому анализ температурных характеристик горения гетерогенных систем в способствует пониманию переходной зоне процессов экзотермического взаимодействия реагентов на границе контакта. В данном разделе представлены результаты численного моделирования и анализа переходных режимов горения в зависимости от параметров, определяющих масштаб сверхадиабатического разогрева у границы раздела реакционных слоев на основе Ti+ySi и Ti+xC, а также исследования влияния газовой прослойки на режимы горения слоевых систем типа «сэндвич».

Конструктивные особенности (сборка) слоевых образцов могут быть причиной нестационарных эффектов переходе горения от одного реакционного слоя к другому. Если готовый к синтезу образец состоит из нескольких слоев, то качество контакта между ними может повлиять на закономерности распространения волны горения при переходе от одного слоя к другому. Так, при горении двухслойных систем необходимо учитывать, что на границе раздела слоев возможно формирование газовой прослойки, толщина которой зависит не только от шероховатости контактирующих поверхностей, но и степени их поджатия F. Несмотря на то, что теплоемкостью и энергоемкостью газовой прослойки можно пренебречь, существенное отличие теплопроводных свойств пористых гетерогенных сред и инертного газа (например, аргона) оказывает влияние на характер развития переходных процессов. Также можно ожидать, что усилие поджатия F реакционных слоев влияет на теплопередачу между ними при прохождении волны экзотермического превращения.

Рассмотрим математическую модель гетерогенной системы типа "сэндвич", которая состоит из двух реакционных слоев, разделенных тонкой газовой прослойкой. Схематически такая система представлена на рис. 5.11.



Рисунок 5.11. Схематическое изображение двухслойной системы с газовым зазором на границе слоев.

Стрелкой указано направление распространения горения, $\Delta = l_2 - l_1$ – ширина газовой прослойки, l_1 – ширина первого химически активного слоя, $L - l_2$ – ширина второго слоя. Тепловая волна горящего первого слоя приближается к месту контакта и инициирует процесс во втором слое. Распределение температур по диаметру образцов не учитывается. Предполагается, что тепловой обмен с окружающей средой через боковую поверхность отсутствует.

Система уравнений, описывающая процессы зажигания и горения слоевой системы, в безразмерном виде имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + (1 - \eta) \exp[\Theta/(1 + \beta \Theta)] \qquad x \in (0, l_1)$$
$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \delta_1 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} \qquad x \in (l_1, l_2)$$
$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \delta_2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \delta_3 \delta_4 \exp[\delta_5(\Theta/(1 + \beta \Theta))] \qquad x \in (l_2, L)$$

Уравнения макрокинетики экзотермического превращения слоев:

$$\begin{split} \frac{\partial \eta}{\partial t} &= \gamma (1 - \eta) \exp[\Theta / (1 + \beta \Theta)] & x \in (0, \, l_1) \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} &= 0 & x \in (l_1, \, l_2) \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} &= \gamma \delta_3 (1 - \eta) \exp[\Theta / (1 + \beta \Theta)] & x \in (l_2, \, L) \end{split}$$

Начальные условия: 0 < $\xi \leq L; \tau = 0; \Theta = \Theta_0, \eta = 0$

Граничные условия:

$$\begin{split} \xi &= 0: \quad \Theta = \Theta_i; \quad \left(\tau < \tau_{imp}\right) \\ \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} &= 0, \quad \left(\tau \geq \tau_{imp}\right) \\ \xi &= L: \qquad \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0 \end{split}$$

Граничные условия на границе контакта 1-го слоя и газовой прослойки:

$$\xi = l_1: \quad \Theta|_{l1-} = \Theta|_{l1+}, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \xi}\Big|_{l1-} = \delta_{\lambda 1} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi}\Big|_{l1+}$$

Граничные условия на границе контакта газовой прослойки и 2-го слоя:

$$\xi = l_2 \colon \Theta|_{l2-} = \Theta|_{l2+}, \ \delta_{\lambda 2} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi}\Big|_{l2-} = \frac{\partial \Theta}{\partial \xi}\Big|_{l2+}$$

Безразмерные переменные:

$$t_* = [RT_*^2 \exp(-E_1/RT_*)]/[E_1(Q_1/c_1)k_1] -$$
характерное время,

 $x_* = \sqrt{\varkappa_1 t_*} -$ характерный пространственный масштаб,

 $T_* = T_0 + (Q_1/c_1) -$ характерная температура процесса,

 $\kappa_1 = \lambda_1 / (c_1 \rho_1)$ – температуропроводность 1-го реакционного слоя, параметры: $\delta_{\lambda 1} = \lambda_{\rm r} / \lambda_1$,

$$\begin{split} \delta_{\lambda 2} &= \lambda_{\Gamma} / \lambda_{2}, \\ \delta_{1} &= [(\lambda_{\Gamma} / c_{\Gamma} \rho_{\Gamma})] / [(\lambda_{1} / c_{1} \rho_{1})], \\ \delta_{2} &= [(\lambda_{2} / c_{2} \rho_{2})] / [(\lambda_{1} / c_{1} \rho_{1})], \\ \delta_{3} &= (k_{2} / k_{1}) \exp[(E_{2} - E_{1}) / RT_{*}], \\ \delta_{4} &= (Q_{2} / c_{2}) / (Q_{1} / c_{1}), \\ \delta_{5} &= E_{2} / E_{1}, \\ \gamma &= [(RT_{*}^{2}) / E] (c_{1} / Q_{1}), \\ \beta &= (RT_{*}) / E_{1}. \\ \theta &= (T - T_{*}) / (RT_{*}^{2} / E), \\ \theta_{0} &= (T_{0} - T_{*}) / (RT_{*}^{2} / E). \end{split}$$

Здесь c_i , c_{Γ} – удельные теплоемкости реакционных слоев и газа; ρ_i , $\rho_{\Gamma_i} \lambda_i$, λ_{Γ} – плотности и теплопроводности реакционных слоев и газа; Q_i – тепловые эффекты экзотермических реакций при горении реакционных слоев; k_i , E_i – предэкспоненты и энергии активаций химических реакций, T_0 – начальная температура, η – глубина превращения реакционных слоев, R – газовая постоянная, τ_{imp} – время действия теплового импульса, i=1,2.

Переходной процесс горения через границу контакта слоев в общем случае целесообразно рассматривать в три этапа. Первый этап: приближение фронта горения к границе между слоями; горение на этом участке определяется соотношением теплофизических параметров контактирующих составов (слоев).

Второй этап: зажигание следующего реакционного слоя либо тепловым потоком от ещё горящего предыдущего слоя, либо тепловым потоком от продуктов его горения.

Третий этап: выход на установившийся волновой режим горения второго слоя.

Характер зажигания можно определить на основе метода «критического условия» дающего хорошую точность как раз для случая нарастающих тепловых потоков [191]. Если расчётное значение теплового потока от фронта горения в момент достижения им границы контакта равно или уже меньше, чем расчётное значение скорости тепловыделения в поджигаемом слое, то зажигание осуществляется волной горения. В противном случае зажигание осуществляется после депрессии горения тепловым потоком от горячих продуктов реакции предыдущего состава.

Кроме создания условий для устойчивого распространения волны синтеза по слоевой системе особый интерес вызывает возможность управления температурным режимом вблизи границы контакта реакционных слоёв. Величина температуры и ширины высокотемпературной приграничной области определяют тепло-массообмена соседними интенсивность между слоями продукта, надёжность их сварки (соединения). В связи с этим целесообразно подробнее рассмотреть переходной режим горения в зависимости от параметров, определяющих температурный характер горения двухслойной системы у границы контакта свариваемых слоёв. В первую очередь к таким определяющим величинам можно отнести теплофизические параметры и условия контакта реакционных слоёв.

<u>Горение при идеальном контакте между слоями ($\Delta \rightarrow 0$).</u> Для анализа переходного процесса при горении двухслойной системы в отсутствии газовой прослойки ($\Delta = 0$), воспользуемся теоретическими результатами, представленными в [71, 77] [3, 4]. Предполагаем, что реакционные слои реагируют в безгазовом режиме, не меняя своих теплофизических характеристик и размеров. Рассмотрим

116

более детально процессы горения двухслойной системы. При подходе фронта экзотермической реакции к границе раздела двух реакционных слоев, тепловой поток от фронта вглубь реагирующей системы зависит от соотношения теплофизических параметров контактирующих реакционных слоев. С помощью численного анализа задачи было установлено, что характер нестационарного протекания горения перед границей раздела слоев определяется соотношением тепловых активностей систем $b = \sqrt{(\lambda_i c_1 \rho_1)/(\lambda_2 c_2 \rho_2)}$. Если b > 1, то температура и скорость горения нарастают по мере приближения фронта реакции ко второму слою, при b < 1 температура и скорость горения снижаются. Существует критическое значение $b = b_{sp} < 1$, ниже которого происходит срыв горения (потухание) 1-го реакционного слоя (воспламенителя). Закономерности развития процесса зажигания волной горения определяются соотношениями между избытками энтальпий в первом слое ΔH_1 и поджигаемой системе ΔH_2 (втором слое). При $\Delta H_1 > \Delta H_2$ реализуется индукционный режим зажигания, при $\Delta H_1 < \Delta H_2$ режим сжигания.

Ha рис. 5.12а представлена пространственно-временная зависимость температуры при распространении горения в двухслойной системе (b>1). Координата $\xi = 500$ соответствует границе раздела двух слоев. Коэффициенты теплопроводности и плотности реакционных слоев различны, $\lambda_1 \neq \lambda_2 \rho_1 \neq \rho_2$. температуры горения Заметный рост ДО сверхадиабатического значения наблюдается по мере приближения к границе контакта на расстояние ширины зоны прогрева того слоя $(\lambda_1/c_1\rho_1)/v$, где v – скорость распространения фронта в первом слое. Температура на границе слоёв в момент подхода к ней волны $T_s \approx T_0 + \frac{2b}{1+b}(T_1 - T_0)$ [77], где $T_1 = T_0 + Q_1 / c_1$. Эффект достижения сверхадиабатических температур связан с накоплением тепла перед границей раздела реакционных слоев – $b = \sqrt{\lambda_1 c_1 \rho_1 / \lambda_2 c_2 \rho_2} \approx 1.6$.



Рисунок 5.12. (а) – Пространственно-временное распределение температуры при горении двухслойной системы: θ₀ = -4.65, γ = 0,2116, β = 0,184, θ₀ = -4.65, λ₂/λ₁ = 0.5, δ₂ = 0.714, δ₃ = 1.0, δ₄ = 1.0, δ₅ = 1.0; Координата границы ξ = 500.
(б) – Изменение температуры во времени на границе контакта реакционных слоев.

При докритических значениях параметра $b = \sqrt{\lambda_1 c_1 \rho_1 / \lambda_2 c_2 \rho_2} < 1$, температура и скорость горения по мере приближения фронта реакции ко 2-му слою резко падают. На рис. 5.13а представлено пространственно-временное распределение температуры при распространении горения в двухслойной системе ($b \approx 0.6$).



Рисунок 5.13. Распространение волны горения (а) и изменение температуры во времени на границе контакта реакционных слоев (б) b < 1, $\theta_0 = -4.65$, $\gamma = 0,2116$, $\beta = 0,184$, $\theta_0 = -4.65$, $\lambda_2/\lambda_1 = 3.0$, $\delta_2 = 3.0$, $\delta_3 = 1.0$, $\delta_4 = 1.0$, $\delta_5 = 1.0$. Координата границы $\xi = 500$.

Перед границей контакта реакционных слоев наблюдается резкое падение температуры и скорости распространения фронта горения (депрессия). При длительной депрессии горения температура на границе контакта слоёв устанавливается, как и при зажигании накалённым телом [192], равной $T_s \approx T_0 + \frac{b}{1+b}(T_1 - T_0)$.

При приближении фронта к границе реакционных слоев температура в зоне реакции 1-го слоя и скорость горения падают. Процесс передачи тепла от одного

слоя к другому происходит практически по законам инертного теплообмена. Во время процесса прогрева на достаточную глубину, поджигаемого слоя устанавливается квазистационарная температура Т, значение которой существенно ниже адиабатической температуры горения первого слоя (рис. 5.13б). Во время инертного прогрева химическая реакция во втором слое несущественна, слой нагревается за счет тепла от прореагировавшего первого слоя. Следующая стадия прогретого процесса – саморазогрев слоя характеризуется большим тепловыделением в результате химической реакции. Тепловой поток на границе слоев меняет знак, что приводит к отводу тепла из реагирующего объема. Интенсивный теплоотвод в сгоревший 1-й слой (воспламенитель) приводит к тому, что сверхадиабатические температуры достигаются внутри 2-го (поджигаемого) слоя. На границе реагирующих слоев максимальная температура не превышает равновесной (рис. 5.13б). После инициирования горения происходит формирование волны горения во 2-ом слое. Представленные температурные характеристики на границе двух сред качественно совпадают с экспериментально полученными данными в [173].

Горение двухслойной системы с учетом газовой прослойки на границе <u>раздела двух реакционных слоев ($\Delta > 0$).</u> При слабом поджатии двухслойной системы возможно наличие воздушной прослойки, которая может определять переходные режимы горения. Теплопередача между реакционноспособными слоями осуществляется через газовую среду, теплофизические свойства которой постоянные. В [193] при теоретическом анализе горения химически активных слоев разделенных газовой прослойкой показано, что при высоких температурах горения конденсированных слоев лучистый теплоперенос через газовую прослойку по величине сопоставим с кондуктивным теплопереносом. Для анализа процесса горения слоевых систем с "тонкой" газовой прослойкой ($\Delta < (\lambda_1 / c_1 \rho_1) / v$) можно эффективный коэффициент использовать теплопереноса. Отличия теплофизических свойств реакционных слоев и газовой прослойки приводят к

тому, что при приближении горения к границе раздела слоев температура в зоне реакции начинает "отрываться" от равновесной температуры горения 1-го реакционного слоя.

На рис. 5.14а видно резкое увеличение температуры горения из-за аккумуляции тепла, имеющегося в зоне перед фронтом горения, (*b* ≈ 316 > 1).



Рисунок 5.14. Пространственно-временное распространение температуры горения (а) и изменение температуры во времени на границе контакта реакционных слоев (б) при ширине газовой прослойки $\Delta = 0.1$. $\theta_0 = -4.65$, $\gamma = 0.2116$, $\beta = 0.184$, $\theta_0 = -4.65$, $\delta_{\lambda 1} = 0.01$, $\delta_{\lambda 2} = 0.0123 \delta_1 = 1.0$, $\delta_2 = 0.81$, $\delta_4 = 1.0$, $\delta_5 = 1.0$; Координата границы $\xi = 500$.

121

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 слоя, который сопровождается интенсивным выделением тепла. С резким ростом температуры во втором слое происходит формирование потока тепла к поверхности раздела. На рис. 5.146 представлены зависимости изменения температуры на границе раздела реакционных слоев перед зазором (1), в середине зазора (2) и за зазором (3). Хорошо видно, что после воспламенения второго слоя тепло начинает поступать в ранее сгоревший первый слой, что фиксируется подъёмом температуры (кривая 1). Из-за вторичным отвода тепла сверхадиабатические температуры при горении второго слоя достигаются не на границе, а в глубине слоя. В отличие от систем с идеальным контактом, сверхадиабатические температуры в процессе перехода горения через границу контакта достигаются в обоих реагирующих слоях. Можно ожидать, что при сварке слоёв тепло- и массообмен будет ещё более интенсивен. Если хотя бы один реагент успевает расплавиться на границе при температуре, меньше температуры горения и взаимное растворение происходит значительно быстрее химической реакции, то их горение может быть охарактеризовано как горение гомогенных Наличие обнаруженных пульсаций температур, обусловленных сред. существованием газовой прослойки в зоне контакта, способствует формированию упрочняющей тройной фазы Ti₃SiC₂. Необходимо учесть, что в зоне контакта возможно изменение эффективных значений теплофизических и кинетических Это параметров нестационарном горении. при может отразиться на количественной оценке переходных процессов горения. Тем не менее, представленные исследования позволяют установить оптимальные условия протекания горения в слоевых системах.

Таким образом, в данном разделе показано, что характер нестационарного процесса горения в слоевой системе определяется соотношением тепловых активностей слоев. При идеальном контакте в зависимости от соотношения тепловых активностей двух слоев, сверхадиабатическое значение температуры

122

может достигаться только в воспламенительной (1-й слой) или поджигаемой системе (2-й слой). Наличие газовой прослойки на границе контакта может привести к достижению сверхадиабатических температур в обоих слоях. В результате интенсифицируются процессы конвективного и диффузионного массообмена между слоями, изменяется кинетика экзотермического превращения многокомпонентной смеси в переходной зоне. Возможность формирования новых химических соединений на границе контакта (например, МАХ-фаз) может повысить надежность и качество сварки гетерогенных слоев. Выбор оптимальной толщины зазора, от которого зависят переходные процессы горения двухслойных систем, требует дополнительного анализа.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Исследованы структуры переходных зон слоевых и градиентных материалов, полученных методом CBC 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 CBC-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 механообработки 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 предварительно механообработанными металлическими 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 CBC 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» (σ_{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 MAX-фаз Ti₂AlC и Ti₃SiC₂ соответственно, что повышает прочностные характеристики полученного неразъемного соединения и адгезию сформировавшейся в результате реакционного взаимодействия слоев переходной зоны с исходными слоями.

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 (интерметаллидов), синтеза материалов с регулярной пористостью, а также градиентных материалов, содержащих МАХ-фазу, с использованием CBC.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Карабасов, Ю.С. Новые материалы / Под научной редакцией Ю.С. Карабасова — М.: МИСИС, 2002. — 736 с.

2. Петрунин, И.Е. Справочник по пайке / Под ред. И.Е. Петрунина — М.: Машиностроение, 2003. — 480 с.

Мержанов, А.Г. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений.
 Авт. свид. № 255221 / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // заявка № 1170735. Бюлл. изобр; № 101971. — 1967.

4. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 204. — № 2. — С. 366-369.

5. Hardt, A.P. Propagation of gasless reactions in solids – I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rate / A.P. Hardt, P.V. Phung // Combustion and Flame. — 1973. — V. 21. — N_{2} 1. — P. 77-89.

6. Hardt, A.P. Propagation of gasless reactions in solids – II. Experimental study of exothermic intermetallic reaction rate / A.P. Hardt, R.W. Holsinger // Combustion and Flame. — 1973. — V. 21. — N_{2} 1. — P. 91-97.

Shcherbakov, V.A. SHS welding of refractory materials / V.A. Shcherbakov, A.S.
 Shteinberg // Int. Journ. of SHS. — 1993. — V. 2. — № 4. — P. 357-369.

Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровнская // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 255. — № 1. — С. 120-124.

9. Мержанов, А.Г. Способ соединения материалов, авт. свид. № 747661 / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, А.С. Штейнберг и др. // бюлл. изобр. № 26. — 1980. — С. 55.

Серков, Б.Б. Горение конденсированных систем в поле массовых сил / Б.Б.
 Серков, Э.И. Максимов, А.Г. Мержанов // ФГВ. — 1968. — № Ж. — С. 600-606.

 Каратасков, С.А. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил / С.А. Каратасков, В.И. Юхвид, А.Г. Мержанов // ФГВ. — 1985. — № 6. — С. 41-43.

Yukhvid, V.I. Centrifugal SHS surfacing of refractory inorganic materials / V.I.
Yukhvid, A.R. Kachin, G.V. Zakharov // Int. J. of SHS. — 1994. — V. 3. — № 4. — P.
321-332.

13. Санин, В.Н. Влияние массовых сил на процессы СВС в высококалорийных элементных и оксидных системах [Текст]: автореферат диссертации на соискание ученой степени д-ра техн. наук: 01.14.17 / В.Н. Санин // 2007. — Черноголовка.

14. Питюлин, А.Н. Силовое компактирование в CBC-процессах / А.Н. Питюлин
 в сб. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / А.Е. Сычев — Черноголовка: Территория, 2001. — С. 333-353.

15. Богатов, Ю.В. Закономерности структурообразования сплавов СТИМ на основе карбида титана / Ю.В. Богатов, Е.А. Левашов, А.Н. Питюлин — Черноголовка: Препринт ОИФХ АН СССР, 1987. — 34 с.

16. Pityulin, A.N. Gradient hard alloys / A.N. Pityulin, Yu.V. Bogatov, A.S. Rogachev // Int. J. of SHS. — 1992. — V. 1. — N_{2} 1 — C. 111-118.

17. Макаров, Э.Л. Сварка и свариваемые материалы. Т. 1. Свариваемость материалов / Под ред. Э.Л. Макарова — М.: Металлургия, 1991. — 528 с.

Ахкубеков, А.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе / А.А. Ахкубеков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 152 с.

 Петрунин, И.Е. Металловедение пайки / И.Е. Петрунин, И.Ю. Маркова, А.С. Екатова — М.: Металлургия, 1976. — 264 с.

 Бадьянов, Б.Н. Сварочные процессы в электронном машиностроении: Учебное пособие / Б.Н. Бадьянов, В.А. Давыдов, С.Г. Паршин — Ульяновск: УлГТУ, 2007. — 268 с.

21. Atkinson, A. Grain-boundary diffusion: an historical perspective / A. Atkinson //
J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1990. — V. 86. — № 8. — P. 1307-1310.

22. Баранов, А.А. О контактном плавлении металлов / А.А. Баранов // Физика мет. и металловед. — 1990. — № 4. — С. 202-204.

23. Физическое металловедение, пер с англ. // М.: Металлургия, 1967-1968. — В. 1–3.

24. Брандон, Д. Микроструктура материалов / Д. Брандон, У. Каплан — М.: Техносфера, 2004. — 384 с.

25. Френкель, Я.И. О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественной шероховатости кристаллических граней / Я.И. Френкель // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1946. — Т. 16. — В. 1. — С. 39-52.

26. Павлов, П.В. Физика твердого тела / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов — М.: Высшая школа, 2000. — 494 с.

27. Гуревич, А.Г. Физика твердого тела / А.Г. Гуревич — Санкт-Петербург: Невский Диалект, 2004. — 320 с.

28. Пичугин, В.Ф. Материаловедение поверхности и тонких пленок / В.Ф. Пичугин — Томск: Изд-во ТПУ, 2008. — 173 с.

29. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма — М.: Наука, 2006. — 490 с.

Плещев, В.Г. Дефекты атомного строения кристаллов. Учеб.пособие / В.Г.
 Плещев — Екатеринбург, 1997. — 129 с.

31. Воскобойников, В.Г. Общая металлургия - 6-изд., перераб. и доп. / В.Г. Воскобойников и. др. —. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. — 768 с.

Лившиц, Б.Г. Металлография / Б.Г. Лившиц — М.: Металлургия, 1990. —
 236 с.

33. Вегман, Е.Ф. Металлургия чугуна. З-изд., переработанное и дополненное / Е.Ф. Вегман и др. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — 774 с.

Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д.
 Сумм, Ю.В. Горюнов — М.: Химия, 1976. — 232 с.

35. Алексеенко, М.П. Когезия и адгезия горячего стекла / М.П. Алексеенко —
 М.: Машиностроение, 1969. — 176 с.

 Джейкок, М. Химия раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит — М.: Мир, 1984. — 269 с.

37. Гуров, К.П. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова
— М.: Наука, 1973. — 358 с.

38. Герцрикен, С.Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр — М.: Государственное издательство физикоматематической литературы, 1960. — 564 с.

Кристиан, Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1 / Дж.
 Кристиан — М.: МИР, 1978. — 806 с.

40. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн — М.: Металлургия, 1978. — 248 с.

41. Бугаков, В.З. Диффузия в металлах и сплавах / В.З.Бугаков — Л.: Гостехиздат, Ленингр. отд-ние, 1949. — 212 с.

42. Лариков, Л.Н. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке / Л.Н. Лариков, В.Р. Рябов, В.М. Фальченко — М.: Машиностроение, 1975. — 192 с.

43. Поут, Дж. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. Пер.с англ. — М.: Мир, 1982. — 576 с.

44. Маннинг, Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Дж. Маннинг — М.: Мир, 1971. — 277 с.

45. Старк, Дж.П. Диффузия в твердых телах / Дж.П. Старк — М.: Энергия, 1980. — 240 с.

46. Прокошкин, Д.А. Диффузия элементов в твердое железо / Д.А. Прокошкин
// Сб. Химические и термические методы обработки стали — М.: Труды
Московского института стали, 1938. — 223 с.

47. Fisher, J.C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion / J.C. Fisher // J. Appl. Phys. — 1951. — V. 22. — № 1. — P. 74-77.

48. Мишин, Ю.М. Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах / Ю.М. Мишин, И.М. Разумовский — М.: Наука, 1988. — 272 с.

49. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б.С. Бокштейн, Б.С. Копецкий, Л.С. Швиндерман — М.: Наука, 1986. — 272 с.

Ворошнин, Л.Г. Многокомпонентная диффузия в гетерогенных сплавах / под ред. М.Н. Бодяко, Л.Г. Ворошнин, П.А. Витязь, А.Х. Насыбулин, Б.М. Хусид — Минск: Высшая школа, 1984. — 142 с.

51. Ворошнин, Л.Г. Диффузионный массоперенос в многокомпонентных системах / Л.Г. Ворошнин, Б.М. Хусид — Минск: Наука и техника, 1979. — 256 с.
52. Овидько, И.А. Переползание зернограничных дислокаций и диффузия в нанокристаллических твердых телах / И.А. Овидько, А.Б. Рейзис // ФТТ — 2001. — Т. 43. — № 1. — С. 35-38.

53. Глецтер, Г. Большеугловые раницы зерен / Г. Глецтер, Б. Чалмерс. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975. — 376 с.

54. Бокштейн, С.З. Особенности диффузии в границах зерен никелевых сплавов, полученных методом направленной кристаллизации / С.З. Бокштейн, Е.В. Болберова, С.Т. Кишкин, Е.П. Костюкова, Ю.М. Мишин, И.М. Разумовский // Физика металлов и металловедение — 1984. — Т. 58. — № 1. — С. 189-191.

55. Овчинников, А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов / А.А. Овчинников, С.Ф. Тимашев, А.А. Белый — М.: Химия, 1986. — 288 с.

56. Лахтин, Ю.М. Термическая обработка в машиностроении / Ю.М. Лахтин, А.Г. Рахштадт — М.: Машиностроение, 1980. — 783 с.

57. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.

58. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия, Т. 1 / А. Уэллс — М.: Мир, 1987. — 408 с.

59. Банных, О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. — М.: Металлургия, 1986. — 440 с.

60. Шухардин, С.В. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / Под ред. С.В. Шухардина — М.: Наука, 1979. — 248 с.

61. Pascal, C. Combustion synthesis: a new route for repair of gas turbine components – principles and metallurgical structure in the NiAl/RBD61/superalloy junction / C. Pascal, R.M. Marin-Ayral, J.C. Terdenac, C. Merlet // Materials Science and Engineering A — 2003. — V. 341. — $N_{\rm P}$ 1-2. — P. 144-151.

62. Сычев, А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Сб. науч. статей под ред. А.Е. Сычева — Черноголовка: Территория, 2001. — 432 с.

63. Merzhanov, A.G. The self-propagation high-temperature synthesis in the field of centrifugal forces / A.G. Merzhanov, V.I. Yukhvid // In: Proc. of the First US-Jap. Workshop on Combustion Synthesis,11-12 Jan., 1990, Ibaraki, Japan/ Eds. Y. Kaieda, J.B. Holt. Tokyo: Nat. Res. Inst. Metals Publ. — 1990. — P. 1-21.

64. Merzhanov, A.G. Self-propagating high temperature synthesis: twenty years of search and findings. Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials / edited by Z.A. Munir, J.B. Holt et al. — New York: VCH, 1990. — P. 1-53.

65. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений /
В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко — Томск: Изд. Томского Унив-та, 1989. — 210 с.

66. Столин, А.М. О методе СВС-экструзии / А.М. Столин // В сб.: Технология. Оборудование, материалы, процессы — 1988. — В. 1. — С. 50-57.

67. Питюлин, А.М. СВС-прессование / А.М. Питюлин // В сб.: Технология. Оборудование, материалы, процессы — 1988. В. 1. — С. 34-44.

68. Войтович, Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики / Р.Ф. Войтович — Киев: Наукова думка, 1971. — 220 с.

69. Новиков, Н.П. Термодинамический анализ реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии —Черноголовка, 2000. — 239 с.

70. Маслов, В.М. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.М.

Маслов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Физ. горения и взрыва — 1978. — Т. 14. — № 5. — С. 79-85.

71. Strunina, A.G. Transition modes in the combustion of heterogeneous systems with solid-phase products / A.G. Strunina, A.N. Firsov, S.V. Kostin // Combustion, Explosion, and Shock Waves — 1981. — V. 17. — N_{2} 5. — P. 500-505.

72. Kostin, S.V. Influence of thermophysical parameters on the stability of a combustion wave on passing through an interface between gasless systems / S.V. Kostin, A.G. Strunina, V.V. Barzykin // Combustion, Explosion, and Shock Waves — 1987. — V. 23. — N_{2} 6. — P. 715-720.

73. Strunina, A.G. Influence of heat losses and thermophysical parameters on the ignition process of gasless systems of wave combustion / A.G. Strunina, V.I. Ermakov, V.V. Barzykin // Combust. Explos. Shock Waves — 1978. — V. 14, № 4. — P. 441-447.

74. Strunina, A.G. Limiting conditions of ignition of gasless systems by a combustion
/ A.G. Strunina, V.I. Ermakov, E.A. Averson // Combust. Explos. Shock Waves —
1979. — V. 15. — № 4. — P. 484-489.

75. Maksimov, Yu.M. Interphase convection in the contact interaction of metals under nonisothermal conditions / Yu.M. Maksimov, A.I. Kirdyashkin, M.Kh. Ziatdinov, V.D. Kitler // Combust. Explos. Shock Waves — 2000. — V. 36. — № 4. — P. 462-469.

Kirdyashkin, A.I. Capillary hydrodynamic phenomena in gas-free combustion /
A.I. Kirdyashkin, V.D. Kitler, V.G. Salamatov, R.A. Yusupov, Yu.M. Maksimov //
Combust. Explos. Shock Waves — 2007. — V. 43. — № 6. — P. 645-653.

77. Kostin, S.V. Influence of thermophysical parameters on the stability of a combustion wave on passing through an interface between gasless systems / S.V. Kostin, A.G. Strunina, V.V. Barzykin // Combustion, Explosion, and Shock Waves — $V 23. - N_{\rm P} 6. - P.715-720.$

78. Чейлытко, А.А. Исследование влияния пор на теплопроводность материалов
/ А.А. Чейлытко // Технологический аудит и резервы производства — 2013. — №2/2(10). — С.14-17.

79. Чудновский, А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов [Текст] / А.Ф. Чудновский — М.: Государственное издательство физику-математической литературы, 1962. — 456 с.

80. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы: Пер. с яп. / Под ред. Х. Фунакубо. К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки — М.: Металлургия, 1990. — 224 с.

81. Журавлев, В.Н. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине / В.Н. Журавлев, В.Г. Пушин — Екатеринбург: УрО РАН, 2000. — 151с.

 Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов — Черноголовка: изд. ИСМАН, 1998. — 511 с.

Поварова, К.Б. Получение композиционных материалов TiAl-TiB₂ методами реакционного спекания и сплавления / К.Б. Поварова, Ю.О. Толстобров, А.В. Антонова // Металлы — 2000. — № 6. — С. 100-107.

84. Анташев, В.Г. Технология получения литых деталей из интерметаллидного сплава TiAl и их использование в конструкциях / В.Г. Анташев, В.В. Иванов, К.К. Ясинский // Технология легких сплавов — 1996. — № 3. — С. 20-23.

85. Григорьева, Т.Ф. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и механическое сплавление при получении монофазных высокодисперсных интерметаллидов / Т.Ф. Григорьева, М.А. Корчагин, А.П. Баринова, Н.З. Ляхов // Материаловедение — 2000. — № 5. — С. 49-53.

Черняк, С.С. Металловеды / С.С. Черняк — Иркутск: Изд-во ИрГУ, 2000. —
 532 с.

87. Пленер, Ю.Л. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур / Ю.Л. Пленер, С.И. Сучильников, Е.А. Рубинштейн — М.: Металлургия, 1963. — 175 с.

88. Дзнеладзе, Ж.И. Порошковая металлургия сталей и сплавов / Ж.И. Дзнеладзе, Р.П. Щеголева, Л.С. Голубева и др. — М.: Металлургия, 1978. — 264 с.

Merzhanov, A.G. Worldwide evolution and present status of SHS as a branch of modern R&D / A.G. Merzhanov // Int. J. of SHS — 1997.— V. 6. — № 2. — P. 119-163.

 Боровинская, И.П. Газостатическая технология керамических изделий / И.П.
 Боровинская, В.Э. Лорян, А.С. Мукасьян // В сб.: Технология. Оборудование, материалы, процессы. — 1988. — В. 1. — С. 16-20.

91. Мукасьян, А.С. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте / А.С. Мукасьян, А.Г. Мержанов, В.М. Мартыненко, И.П. Боровинская, М.Ю. Блинов // ФГВ — 1986. — № 5. — С. 43-49.

92. Максимов, Ю.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез:
Сборник статей / Под ред. Ю.М. Максимова — Томск: Изд-во Том. ун-та — 1991.
— 198 с.

93. Юхвид, В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах / В.И. Юхвид // Изв. АН СССР. Металлы — 1980. — № 6. — С. 61-64.

94. Юхвид, В.И. Динамическое взаимодействие высокотемпратурного многофазного расплава с металлической основой / В.И. Юхвид // Изв. АН СССР. Металлы. — 1988. — № 6. — С. 130-135.

95. Мержанов, А.Г. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Под. ред. А.Г. Мержанова — Черноголовка: Территория, 2003. — 368 с.

96. Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович,
Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе — М.: Наука, 1980. — 478с.

97. Итин, В.И. Использование горения и теплового взрыва для синтеза интерметаллических соединений и лигатур на их основе / В.И. Итин, А.Д. Братчиков, Л.Н. Постникова // Порошковая металлургия — 1980. — № 5. — С. 24-28.

 Philpot, K.A. An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion / K.A. Philpot, Z.A. Munir, J.B. Holt // J. Mater. Sci. — 1987. — V.
 22. — P. 159-169. 99. Wang, L.L. The combustion synthesis of copper aluminides / L.L. Wang, Z.A.
Munir, J.B. Holt / Metalurg. Trans — 1990. — V. 21. — № B. — P. 567-577.

100. Yi, H.C. A novel technique for producing NiTi shape memory alloy using the thermal explosion mode of combustion synthesis / H.C. Yi, J.J. Moore // Scr. Metallurg — 1988. — V. 22. — P. 1889-1892.

101. Kachelmyer, C.R. Mechanistic and processing studies of niobium aluminides /
C.R. Kachelmyer, A.S.Rogachev, A. Varma // J. Mater. Res. Soc. — 1995. — V. 10. —
№ 9. — P. 2260-2270.

102. Мержанов, А.Г. Динамическая рентгенография фазовых превращений при синтезе интерметаллидов в режиме теплового взрыва / А.Г. Мержанов, Е.Б. Письменская, В.И. Пономарев, А.С. Рогачев // ДАН — 1998. — Т. 363. — № 2. — С. 203-207.

103. Малкин, Б.В. Термитная сварка / Б.В. Малкин, А.А. Воробьев — М.: Издательство МКХ РСФСР, 1963. — 104 с.

104. Рябов, В.Р. Сварка разнородных металлов и сплавов / В.Р. Рябов, Д.М. Рабкин, Р.С. Курочко, Л.Г. Стрижевская — М.: Машиностроение, 1984. — 239 с.

105. Merzhanov, A.G. A Method for materials joining, USSR inventor's certificate 747 661; Byull. Izobret / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, A.S. Shteinberg, et al. — 1980. — N_{2} 26. — P. 55.

106. Shcherbakov, V.A. Interaction of SHS-produced melt with a Ti surface in microgravity conditions / V.A. Shcherbakov, A.E. Sytschev, N.V. Sachkova // Int. J. SHS — 2010. — V. 19. — N_{2} 2. — P. 141-149.

107. Mukasyan, A.S. Combustion joining of refractory materials / A.S. Mukasyan, J.D. White // Int. J. of SHS — 2007. — V. 16. — N_{2} 3. — P. 154-168.

108. Pascal, C. Joining of nickel monoaluminide to a superalloy substrate by high pressure self-propagating high-temperature synthesis / C. Pascal, R.M. Marin-Ayral, J.C. Tedenac // J. Alloys Compd. — 2002. — V. 337. — № 1, 2. — P. 221-225.

109. Matsuura, K. In situ joining of nickel monoaluminide to iron by reactive sintering
/ K. Matsuura, K. Ohsasa, N. Sueoka, M. Kudoh // Int. ISIJ — 1998. — V. 38. — № 3.
— P. 310-315.

110. Pascal, C. Simultaneous synthesis joining of a nickel layer to a superalloy substrate by self-propagating high-temperature synthesis / C. Pascal, R.M. Marin-Ayral, J.C. Tedenac // J. Mater. Synth. Process. $-2001. - V. 9. - N_{2} 6. - P. 375-381.$

111. Sytschev, A.E. SHS Joining of Intermetallics with Metallic Substrates / A.E.
Sytschev, S.G. Vadchenko, O.D. Boyarchenko, D. Vrel, N.V. Sachkova // Int. J. of SHS
— 2011. — V. 20. — № 3. — P. 185-190.

112. Sytschev, A.E. Simultaneous synthesis and joining of a Ni–Al-based layer to a Mo foil by SHS / A.E. Sytschev, S.G. Vadchenko, O.K. Kamynina, N.V. Sachkova // Int. J. of SHS — 2009. — V. 18. — N_{2} 3. — P. 213-216.

113. Rawers, J.C. Metal-intermetallic composites formed by reaction-sintering metal foils / J.C. Rawers, H.E. Maupin // J. Mater. Sci. Lett. — 1993. — V. 12. — № 9. — P. 637-639.

114. Wang, J. Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils / J.
Wang, E. Besnoin, A. Duckham, S.J. Spey, M.E. Reiss, O.M. Knio, T.P. Weihs // J.
Appl. Phys. — 2004. — V. 96. — P. 2336-2342.

115. Wang, J. Investigating the effect of applied pressure on reactive multilayer foil joining / J. Wang, E. Besnoin, O.M. Knio, T.P. Weihs // Acta Materialia. — V. 52. — N_{2} 18. — 2004. — P. 5265-5274.

116. Shcherbakov, V.A. SHS welding of hard alloy and steel / V.A. Shcherbakov / Eng. Mater. -2002. -V. 217. -N 215. -P. 465–469.

117. White, J.D.E. Novel apparatus for joining of carbon-carbon composites / J.D.E. White, A.S. Mukasyan, M.L. La Forest, A.H. Simpson // Review of Scientific Instruments. $-2007. - V.78. - N_{\rm P} 1. - P. 015-105.$

118. Скороход, В.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов / В.В. Скороход, Ю.М. Солонин, И.В. Уварова — Киев: Наукова думка, 1990. — 248 с.

119. Гегузин, Я.Н. Физика спекания / Я.Н. Гегузин — М.: Наука, 1976. — 360 с.

120. Kaevitser, E.V. Mechanically alloyed intermetallic coatings / E.V. Kaevitser,

S.D. Kaloshkin, V.Yu. Zadorozhny, S.E. Romankov, Yu.V. Borisova // III

Международная конференция "Фундаментальные основы механохимических технологий" FBMT — Новосибирск, 2009.

121. Улыбин, В.Б. Тепловой взрыв при наличии дополнительного (нехимического) источника тепла / В.Б. Улыбин, О.А. Кочетов, В.В. Шипилов, А.С. Штейнберг // В сб. Горение и взрыв. Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву — М.: Наука, 1977. — С. 269-272.

122. Князик, В.А. Закономерности теплового взрыва в системе с дополнительными (нехимическими) источниками тепла / В.А. Князик, А.С. Штейнберг // Докл. РАН — 1993. — Т. 328. — № 5. — С. 580-584.

123. Clark, D.E. Microwave ignition and combustion synthesis of composites / D.E.
Clark, I. Ahmad, R.C. Daiton // Mater. Sci. Eng. — 1991. — V. 144. — № A. — P. 91-97.

124. Казаков, Н.Ф. О процессе образования соединения материалов при диффузионной сварке / Н.Ф. Казаков // Сварочное производство — 1973. — № 9. — С. 48-50.

125. Казаков, Н.Ф. Диффузионная сварка в вакууме / Н.Ф. Казаков — М.: Машиностроение, 1968. — 332 с.

126. Квасницкий, Ф.А. Технология диффузионной сварки жаропрочных сплавов
 / Ф.А. Квасницкий, Б.А. Кох, А.И. Сафонов — Л.: Знание, 1969. — 24 с.

127. Казаков, Н.Ф. Диффузионная сварка материалов / Н.Ф. Казаков — М.: Машиностроение, 1976. — 312 с.

128. Чарухина, К.Е. Биметаллические соединения / К.Е. Чарухина, С.А. Голованенко, В.А. Мастеров, Н.Ф. Казаков — М: Металлургия, 1970. — 280с.

129. Конюшков, Г.В. Диффузионная сварка в электронике / Г.В. Конюшков,
Ю.Н. Копылов, под ред. проф. Н.Ф. Казакова — М.: Энергия, 1974. — 168 с.

130. Акулов, А.И. Технология и оборудование сварки плавлением и термической резки: учебник для вузов / А.И. Акулов, В.П. Алехин, С.И. Ермаков и др. — М.: Машиностроение, 2003. — 432 с.

131. Задорожный, В.Ю. Получение никель-алюминидных покрытий методом механохимического синтеза в вибрационном и планетарном механореакторах /

В.Ю. Задорожный, С.Д. Калошкин, Е.В. Каевицер, Ю.В. Борисова // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО2009) — Екатеринбург, 2009. — С. 47.

132. Авакумов, Е.Г. А.с. СССР № 975068. Планетарная мельница / Е.Г. Авакумов, А.Р. Поткин, О.И. Самарин // БИ № 43. — 1982.

133. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова, Н.З. Ляхов, отв. ред. Е.Г. Авакумов — Новосибирск: Параллель, 2008. — 310 с.

134. Активатор планетарный фрикционный дискретный типа АГО-2С.
Техническое описание, инструкция по эксплуатации [Текст] /
НОВИЦ2С.00.00.ПС. — 2006. — Новосибирск.

135. Вадченко, С.Г. Патент «Способ получения неорганических материалов в режиме горения» / С.Г. Вадченко, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов — (RU 2 277 031 C2). — 2006.

136. Данько, Е.Т. Электрохимия: учеб. пособие / Е.Т. Данько, Б.Б. Чернов — Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2009. — 54 с.

137. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ, 2-е издание / Л.М. Ковба, В.К. Трунов
— М.: Изд. Московского Университета, 1976. — 232 с.

138. Пономарев, В.И. Лабораторный метод динамической рентгенографии / В.И. Пономарев, И.О. Хоменко, А.Г. Мержанов // Кристаллография — 1995. — № 40. —С. 14-17.

139. Голдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1. [Текст] / Дж. Голдстейн, Д. Ньюберн, П. Эулин и др. — М.: Мир, 1984. — 301 с.

140. Cho, G.S. Effect of applied pressure on the joining of combustion synthesized Ni₃Al Intermetallics with Al alloy / G.S. Cho, J.H. Yang, K.H. Choe, K.W. Lee, A. Ikenaga // J. Mater. Sci. Technol. — 2008. — V. 24. — N_{2} 1. — C. 123-126.

141. Vadchenko, S.G. Deposition of composite metallic coating onto Al through Mechanical impregnation followed by thermal treatment / S.G. Vadchenko, D.Yu.

Kovalev, N.V. Sachkova, A.E. Sytschev // Int. J. of SHS — 2010. — V. 19. — № 3. — P. 178-185.

142. Pascal, C. Combustion synthesis a new route for repair of gas turbine components: principles and metallurgical structure in the NiAl/RBD61/superalloy junction / C. Pascal, R.M. Marin-Ayral, J.C. Tedenac, C. Merlet // Mater. Sci. Eng. A — 2003. — V. 341. — № 1-2. — P. 144-151.

143. Uenishi, K. Joining of the intermetallic compound TiAl using self-propagating hightemperature synthesis reaction / K. Uenishi, H. Sumi, K.F. Kobayashi // Z. Metallkd. — 1995. — V. 86. — N_{2} 1. — P. 64-68.

144. Meyers, M.A. Effect of shock pressure and plastic strain on chemical reactions in Nb-Si and Mo-Si systems / M.A. Meyers, S.S. Batsanov, S.M. Gavrilkin, H.C. Chen, J.C. LaSalvia, F.D. Marquis // Materials Science and Engineering A — 1995. — V. 201. — P. 150-158.

145. Nesterenko, V.F. Controlled high-rate localized shear in porous reactive media /
V.F. Nesterenko, M.A. Meyers, H.C. Chen, J.C. LaSalvia // Appl. Phys. Lett. — 1994.
— V. 65. — № 24. — P. 3069-3071.

146. Thadhani, N.N. Shock-induced chemical reactions and synthesis of materials / N.N. Thadhani // Progress in Materials Science (Editors J.W. Christian, P. Haasen and T. B. Massalski), Pergamon Press, Oxford, New York, Tokyo. — 1993. — V. 37. — № 2. — P. 117-226.

147. Thadhani, N.N. Shock-induced and shock-assisted solid-state chemical reaction in powder mixtures / N.N. Thadhani // J. Appl. Phys. — 1994. — V. 76. — № 4. — P. 2129-2138.

148. Thompson, R.J. Effect of ternary elements on a martensitic transformation in b-NiAl / R.J. Thompson, J.C. Zhao, K.J. Hemker // Intermetallics — 2010. — V. 18. — P. 796-802.

149. Филимонов, В.Ю. Особенности процессов структурообразования в бинарных системах, взаимодействующих по механизму реакционной диффузии / В.Ю. Филимонов // Ползуновский вестник — 2005. — № 4-1б. — С. 36-42.

150. Lo'pez, G.A. Phase characterization of diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections / G.A. Lo'pez, S. Sommadossi, W. Gust, E.J. Mittemeijer, P. Zieba // Interface science — 2002. — V. 10. — P. 13-19.

151. Khanna, P.K. Novel Ni/Al/Ni diffusion soldered joints for high temperature applications / P.K. Khanna, S. Sommadossi, G. Lo'pez, S.K. Bhatnagar, P. Zieba, J.A. Vivas Hohl, W. Gust, E.J. Mittemeijer // Jornadas SAM 2000, IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga — 2000. — P. 179-184.

152. Фриндляндер, И.Н. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов: Справочное руководство / И.Н. Фриндляндер — 1971. М.: Металлургия. — 352 с.

153. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 1,2. — 1487 с.

154. Sytschev, A.E. SHS welding by thermal explosion: Ti-Ti and Ti-NiAl joints / A.E. Sytschev, S.G. Vadchenko, O.D. Boyarchenko, D. Vrel, N.V. Sachkova / Int. J. of SHS — 2013. — V. 22. — N_{2} 1. — P. 52-55.

155. Kovalev, D.Y. Effect of Mechanical Activation on Thermal Explosion in Ni-Al Mixtures / D.Y. Kovalev, N.A. Kochetov, V.I. Ponomarev, A.S. Mukasyan // Int. J. SHS — 2010. — V. 19. — N_{2} 2. — P. 120-125.

156. Dong, S. Synthesis of intermetallic NiAl by SHS reaction using coarse-grained nickel and ultrafine-grained aluminum produced by wire electrical explosion / S. Dong,
P. Hou, H. Yang, G. Zou // Intermetallics — 2002. — V. 10. — P. 217-223.

157. Бабкин, С.В. Газодинамическая модель формирования открытой пористости
в CBC- материалах / С.В. Бабкин, В.А. Бокий, В.Н. Блошенко // ФГВ — 1993. — Т. 29. — № 1. — С. 67-71.

158. Руманов, Э.Н. Влияние газифицирующейся инертной добавки на волну самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Э.Н. Руманов, А.Г. Мержанов // ФГВ — 1997. — Т. 33. — № 5. — С. 25-32.

159. Боровинская, И.П. Фильтры для установок по получению воды для инъекционных растворов (апирогенной воды) / И.П. Боровинская, А.Г.Мержанов,

В.И. Уваров // Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов. III. Всеросс. Конф. — 2002. — С. 447-454.

160. Boyarchenko, O.D. SHS-based fabrication of inorganic materials with desired structure and porosity / O.D. Boyarchenko, V.Yu. Barinov, S.G. Vadchenko, A.E. Sytschev // Int. J. of SHS — 2011. — V. 20. — № 1. — P. 20-26.

161. Вадченко, С.Г. Гетерогенная модель распространения пламени / С.Г. Вадченко, А.Г. Мержанов // Докл. РАН — 1997. — Т. 52. — № 4. — С. 487-489.

162. Вадченко, С.Г. Безгазовое горение модельной многослойной системы (Горение дисков с зазором) / С.Г. Вадченко // Физика Горения и Взрыва — 2001.
— Т. 37. — № 2. — С. 42-50.

163. Вадченко, С.Г. Безгазовое горение модельной многослойной системы (Горение дисков без зазора) / С.Г. Вадченко // Физика Горения и Взрыва — 2002.
— Т. 38. — № 1. — С. 55-59.

164. Merzhanov, A.G. A new class of combustion processes / A.G. Merzhanov, I.P.
Borovinskaya // Combust. Sci. Technol. — 1975. — V. 10. — № 5-6. — P. 195-200.

165. Subrahmanyam, J. Review: self-propagating high-temperature synthesis / J.
Subrahmanyam, M. Vijayakumar // J. Mater. Sci. — 1992. — V. 27. — № 23. — P.
6249-6273.

166. Nigmatulin, R.I. Osnovy mekhaniki geterogennykh sred (Fundamentals of mechanics of heterogeneous media) / R.I. Nigmatulin — Moscow: Nauka, 1978. — 336 c.

167. Mukasyan, A.S. Combustion of heterogeneous systems: fundamentals and applications for materials synthesis / A.S. Mukasyan, K.S. Martirosyan // J. Alloys Comp. — 2005. — V. 393. — P. 81-92.

168. Khoptiar, Y. SHS synthesis of Ti_2AlC_2 and Ti_3AlC_2 machinable ceramics / Y. Khoptiar, I. Gotman, E.Y. Gutmanas // Int. J. of SHS. — 2002. — V. 11. — No 4. — P. 335-344.

169. Khoptiar, Y. Synthesis of dense Ti_3SiC_2 -based ceramic by thermal explosion under pressure / Y. Khoptiar, I. Gotman // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — V. 23. — P. 47-53. 170. Grigoryan, A.E. SHS and formation of structure in composite materials in three-component Ti-Si-C, Ti-Si-N, and Ti-B-N systems / A.E. Grigoryan, A.S. Rogachev, A.E. Sychev, E.A. Levashov // Refractories and Industrial Ceramics. — 1999. — V. 40. — № 40. — P. 484-488.

171. Grigoryan, H.E. Gasless combustion in the Ti-Si-C system / H.E. Grigoryan, A.S.
Rogachev, A.E. Sytchev // Int. J. SHS. — 1997. — V. 7. — № 1. — P. 29-39.

172. Grigoryan, H.E. Structure formation during gasless combustion in the Ti-Si-C System / H.E. Grigoryan, A.S. Rogachev, V.I. Ponomarev, E.A. Levashov // Int. J. SHS. — 1998. — V. 7. — № 4. — P. 507-556.

173. Vadchenko, S.G. SHS joining in the Ti-Si-C system: structure of transition layer / S.G. Vadchenko, O.D. Boyarchenko, A.E. Sytschev, N.V. Sachkova / Int. J. of SHS $-2013. - V. 22. - N_{2} 1. - P. 46-51.$

174. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. — М: Металлургия, 1974. — 280 с.

175. Мержанов, А.Г. Тепломассообмен в процессах горения / Под ред. А.Г. Мержанова — Черноголовка: 1980. — 152 с.

176. Levashov, E.A. Promissory materials and processes of self-propagating hightemperature synthesis) / E.A. Levashov, A.S. Rogachev, V.V. Kurbatkina, Yu.M. Maksimov, V.I. Yukhvid — Moscow: Izd. MISiS, 2011. — 377c.

177. Seplyarskii, B.S. Role of convective heat transfer in gasless combustion: the Ti–C system / B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko // Dokl. Akad. Nauk — 2004. — V. 399.
— № 1. — P. 72-76.

178. Jeitschko, W. Die kristallstructur Ti_3SiC_2 : ein neuer komplexcarbid-typ / W. Jeitschko, H. Novotny // Monatsh. Chem. — 1967. — V. 98. — P. 329-337.

179. Morgel, J. Microstructure of Ti_3SiC_2 -based ceramics / J. Morgel, J. Lis, R. Pampuch // Mater. Lett. — 1996. — V. 27. — P. 85-89.

180. Barsoum, M.W. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: $Ti_3SiC_2 / M.W.$ Barsoum, T. El-Raghy // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — V. 79. — N_2 7. — P. 1953-1956.

181. Barsoum, M.W. Ti₃SiC₂: a layered machinable ductile carbide / M.W. Barsoum,
T. El-Raghy, M. Radovic // Inter-Ceram: Int. Ceram. Rev. — 2000. — V. 49. — № 4.
— P. 226-233.

182. Кипарисов, С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров — М.: Металлургия, 1987. — 216 с.

183. Sytschev, A.E. SHS of graded Ti–Al–C ceramics: composition of transition layers / A.E. Sytschev, O.D. Boyarchenko, S.G. Vadchenko, D.Yu. Kovalev, N.V. Sachkova // Int. J. of SHS — 2012. — V. 21. — № 4. — P. 236-240.

184. Yin, X.W. Reactive infiltration processing of Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 based composites in MAX phases: microstructure, properties, and application / X.W. Yin, N. Travitzky, P. Greil — New York: Nova Science, 2012. — 282 c.

185. Hendaoui, A. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti–Al–C system / A. Hendaoui, M. Andasmas, A. Amara, A. Benaldjia, P. Langlois, D. Vrel // Int. J. SHS — 2008. — V. 17. — N_{2} 2. — P. 129-135.

186. Stolin, A.M. Hot forging of the MAX compounds SHS-produced in the Ti–Al–C system / A.M. Stolin, D. Vrel, S.N. Galyshev, A. Hendaoui, P.M. Bazhin, A.E. Sytschev // Int. J. SHS — 2009. — V. 18. — № 3. — P. 194-199.

187. Hendaoui, A. One-step synthesis and densification of Ti–Al–C based cermets by ETEPC / A. Hendaoui, D. Vrel, A. Amara, N. Fagnon, P. Langlois, M. Guérioune // Int. J. SHS — 2009. — V. 18. — № 4. — P. 263-266.

188. Vrel, D. Synthesis of Ti–Al–C MAX phases by aluminothermic reduction process (in MAX phases: microstructure, properties, and application, J. Low, Y.C. Zhou) / D. Vrel, A. Hendaoui, M. Andasmas — New York: Nova Science, 2012. — P. 29-52.

189. Khoptiar, Y. Pressure-assisted combustion synthesis of dense layered Ti_3AlC_2 and its mechanical properties / Y. Khoptiar, I. Gotman, E. Gutmanas // J. Am. Ceram. Soc. $-2005. - V. 88. - N_2 1. - P. 23-33.$

190. Сычев, А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системах Ti-Si-C и Ti-Al-C / А.Е. Сычев, С.Г. Вадченко, С.В. Коновалихин, Д.Ю. Ковалев, А.С. Щукин, О.Д. Боярченко // II Международная конференция

«Современные технологии и методы неорганического материаловедения», сборник докладов. — 2015. — Тбилиси, Грузия. — с. 99-106.

191. Averson, A.E. Approximate methods of calculating critical ignition conditions / A.E. Averson, V.I. Rosenband // Combustion, Explosion, and Shock Waves — 1968. — V. 4. — N_{2} 4. — P. 299-303.

192. Carslaw, H.S. Conduction of heat in solids / H.S. Carslaw, J.C. Jaeger — Oxford University Press, 1986. — 510 p.

193. Krishenik, P.M. Frontal transformation modes of structured energetic heterogeneous systems / P.M. Krishenik, A.G. Merzhanov, K.G. Shkadinskii // Combustion, Explosion, and Shock Waves — 2005. — V. 41. — № 2. — P. 164-173.