

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ БОРИДОВ ТИТАНА В СВС ПРОЦЕССЕ**Клубович В.В., Кулак М.М., Хина Б.Б.***Институт технической акустики НАН Беларуси,**г. Витебск, Беларусь, E-mail: mmk_vit@mail.ru**Физико-технический институт НАН Беларуси,**г. Минск, Беларусь, E-mail: khina@tut.by*

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является эффективным, ресурсо- и энергосберегающим способом получения различных соединений, в том числе наноразмерных, например, карбидов, боридов, интерметаллидов, а также композиционных материалов. СВС протекает в узкой области параметров и плохо поддается контролю после инициирования; управление обычно сводится к изменению состава и начальной температуры шихты. В связи с этим актуальной проблемой является разработка контролируемых СВС-процессов. Для изменения условий взаимодействия в волне СВС используют как традиционные, так и относительно новые, нетрадиционные методы. К традиционным относятся такие методы, как: 1) изменение химического состава исходной шихты, в том числе разбавление инертным веществом (часто – конечным продуктом) для снижения температуры горения T_c или введение реагентов, обеспечивающих дополнительные экзотермические реакции (для повышения T_c); 2) добавление небольших количеств летучих добавок для инициирования газотранспортных процессов в волне горения; 3) подогрев шихты для внесения дополнительной энтальпии в систему с целью повышения T_c , и 4) механоактивация порошковой смеси в энергонагруженной шаровой мельнице, что уменьшает характерный размер реагентов, повышает площадь контакта и создает большое количество дефектов в кристаллической структуре исходных веществ. Все эти методы изменяют состав, структуру и свойства реакционной шихты и не позволяют воздействовать на волну СВС после поджига.

К нетрадиционным методам можно отнести те, при которых внешнее воздействие прикладывается непосредственно во время протекания СВС, или *in situ*: 1) пропускание сильного электрического тока через реакционноспособную шихту, часто с наложением высокого давления, т.е. сочетание СВС с электроразрядным спеканием; 2) проведение СВС во внешнем магнитном или электрическом поле (стационарном или переменном); 3) воздействие лазерного излучения на образец, т.е. сочетание СВС с селективным лазерным спеканием и 4) наложение мощных ультразвуковых колебаний (УЗК) на СВС-процесс.

Исследованию влияния УЗК на СВС в различных системах посвящены работы, выполненные в СССР и России с конца 1970-х до начала 1990-х годов. В последнее время возобновился интерес к этой проблеме в связи с необходимостью получать этим экономичным методом материалы на основе тугоплавких соединений, структура и свойства которых были бы “подстроены” под конкретные условия работы конечного изделия – детали или инструмента. Так, авторами данной работы выполнено исследование влияния УЗК на СВС в системе на основе Ti-C с добавлением никеля и молибдена (инертных компонентов) для получения кермета, состоящего из зерен твердого тугоплавкого продукта (карбида титана TiC_x) с металлической связкой Ni-Mo. Показано, что влияние УЗК на СВС связано как с тепловыми эффектами (усилением теплообмена с окружающей средой из-за осцилляций образца и возникновением вынужденной конвекции газа, приводящей к снижению температуры и скорости горения), так и с физическим (нетепловым) воздействием УЗК на механизмы взаимодействия в высокотемпературной зоне волны СВС – в частности, на кристаллизацию зерен тугоплавкого продукта из металлического расплава.

Совсем недавно зарубежные исследователи стали применять СВС в ультразвуковом поле для получения тройных MAX-фаз в системе Ti-C-Al в режиме теплового взрыва при различных составах. Установлено, что наложение УЗК на СВС приводит к изменению соотношения фаз TiC и Ti_3Al в продукте и более быстрому растворению исходных частиц графита в расплавленном титане. Было показано сильное влияние УЗК на фазовый состав СВС-продукта в данной системе при мольном

соотношении компонентов 2:1:1: без УЗК формируется преимущественно МАХ-фаза Ti_3AlC_2 , а при УЗК-СВС существенно возрастает доля тройной фазы Ti_2AlC . В обоих случаях наблюдалась сильная деформация (сжатие) образца при СВС под действием УЗК.

Целью данной работы является анализ материаловедческих аспектов влияния УЗК на СВС, т.е. изменение структуры и фазового состав продукта. В качестве предмета исследования нами выбрана классическая СВС-система «титан-бор». Бори́ды титана являются весьма твердыми и тугоплавкими соединениями, обладающими металлической проводимостью, и композиты на основе TiB_2 представляют собой перспективные материалы для изготовления особого шлифовального инструмента. В отличие от ранее изученной системы на основе $Ti-C$, где имеется только одна фаза – карбид титана, в данной системе на равновесной диаграмме состояния присутствуют пять фаз: Ti_2B , TiB , Ti_3B_4 , TiB_2 , Ti_2B_5 . В связи с этим можно ожидать, что при наложении УЗК на СВС изменится соотношение фаз в продукте из-за физического воздействия мощного ультразвука на процессы конкурирующего зародышеобразования и роста твердых фаз из высокотемпературного расплава на основе титана, существующего короткое время в волне СВС.

Для приготовления шихты использовали порошковый титан с размером частиц менее 100 мкм и порошок бора аморфного с удельной поверхностью 16,5 м²/г (размер частиц около 1 мкм). Мольное отношение бора к титану (параметр β) в шихте варьировали от 0,75 до 2,25, что соответствует области составов от 42,9 до 69,2 ат. % В. Шихту прессовали в цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 20-25 мм и просушивали в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Относительная плотность образцов составляла 55–60 %.

СВС проводили в атмосфере аргона при давлении 0,98 МПа (10 атмосфер) в установке собственной конструкции. Состав и структуру синтезированных материалов исследовали с помощью оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE и сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss LEO1455VP). Для количественного металлографического анализа использовали программный комплекс «Image SP». При этом определяли средний размер зерен продукта и их статистическое распределение по размерам.

Для сравнения с экспериментальными данными было проведено термодинамическое моделирование (ТМ) по программе «Terra» (разработка МГТУ им. Н.Э.Баумана), представляющей собой Windows-версию известной программы «АСТРА-4» с термодинамической базой данных (ТБД), содержащей большое число неорганических веществ. С помощью ТМ рассчитывали адиабатическую температуру горения T_{ad} и равновесный состав продуктов при T_{ad} . Из-за отсутствия в ТБД программы «Terra» фазы Ti_3B_4 , ее характеристики определяли на основе работы, в которой выполнен расчет равновесной диаграммы состояния $Ti-B$ по методу CALPHAD. Для термодинамического описания высокотемпературного расплава $Ti-B$ при ТМ использовали модель идеального раствора продуктов взаимодействия. Причина использования такого подхода состоит в следующем. Фазы TiB и Ti_3B_4 плавятся неконгруэнтно (по перитектической реакции), и поэтому в справочной литературе отсутствуют данные по их энтальпии плавления. В термодинамических расчетах с использованием программы Terra невозможно, в силу особенностей этой программы, учесть избыточную энтальпию образования бинарного расплава $Ti-B$, которая в CALPHAD-подходе описывается с помощью полинома Редлиха-Кистера-Муггиану.

Сравнение результатов ТМ с экспериментальными данными по количественному фазовому составу системы после СВС позволяет определить (методом «от противного»), являются ли процессы фазообразования в волне СВС равновесными или же существенно неравновесными, и делать выводы о возможном механизме процесса.

При проведении СВС измеряли основные характеристики горения – скорость и температуру – для различных составов шихты и амплитуд приложенных ультразвуковых колебаний. Установлено, что наложение ультразвуковых колебаний на процесс СВС приводит к изменениям характеристик процесса горения (скорости и

максимальной температуры) и параметров кристаллических решеток синтезированных фаз. Температура и скорость горения при наложении ультразвуковых колебаний уменьшаются, а с увеличением амплитуды УЗК параметры кристаллических решеток приближаются к эталонным значениям. Из сопоставления экспериментальных и теоретических данных по температуре горения видно, что расчетные значения выше экспериментальных, причем различие возрастает с увеличением мольного соотношения компонентов β . Это может быть связано с двумя факторами: а) неполным (т.е. неравновесным) реагированием – отличием расчетного равновесного фазового состава системы при T_{ad} от реального, и б) с охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего газа.

Из вышеизложенного следует, что даже в отсутствии УЗК при СВС в данной системе не достигается равновесное содержание продуктов, что приводит к более низкому тепловыделению (без учета охлаждения реагирующей системы за счет конвективного теплоотвода от поверхности образца) и снижению величины T_{ad} по сравнению с теоретическими значениями.

Согласно одному из ключевых положений синергетики, в случае, если система находится в неравновесном состоянии, даже слабое внешнее воздействие может существенно изменить ее состояние. В связи с этим следует ожидать, что наложение УЗК на СВС-систему, в которой протекают неравновесные процессы химического взаимодействия и структурообразования, приведет к изменению ее фазового состава и структуры.

В результате проведенных исследований установлено, что наложение УЗК на СВС-процесс позволяет *insitu* изменять фазовый состав и микроструктуру продукта в системах Ti-B и Ti-C-Ni-Mo (форму зерен фаз, их размер и статистическое распределение зерен по размеру). Показано, что для состава Ti-2B (т.е. $\beta=2$) имеется оптимальная амплитуда УЗК ($\xi=10$ мкм), обеспечивающая получение весьма однородной мелкозернистой структуры однофазного продукта (TiB_2) синтеза. Полученные результаты открывают перспективу создания СВС-технологий синтеза новых материалов на основе боридов титана, позволяющих получать изделия с заданной микроструктурой.