

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СВС–ПРОДУКТА В СИСТЕМЕ Ti–B ПРИ НАЛОЖЕНИИ МОЩНОГО УЛЬТРАЗВУКА

¹Кулак М. М., ²Хина Б. Б., ¹Клубович В. В.

¹Институт технической акустики НАН Беларуси

г. Витебск, Беларусь, E-mail: mmk_vit@mail.ru

²Физико-технический институт НАН Беларуси,

г. Минск, Беларусь, E-mail: khina@tut.by

Целью работы является исследование влияния мощных ультразвуковых колебаний (УЗК), подводимых к образцу во время самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), на фазовый состав и структуру продукта в системе Ti–B. Ранее в данной системе изучали только изменение скорости и температуры гетерогенного горения под действием УЗК [1], что связывали с изменением условий капиллярного растекания расплава в волне СВС [2], однако фазовый состав продукта не исследовали. Эксперименты для составов Ti+βB, где $\beta=0,75-2,25$ – мольное соотношение, проводили на разработанной в Институте технической акустики (ИТА) НАН Беларуси установке, которая была использована нами для изучения влияния УЗК на СВС в системе Ti–C–Ni–Mo применительно к получению кермета типа “TiC – металлическая связка” [3]. Для СВС использовали порошковый титан с размером частиц <100 мкм и порошок бора аморфного с размером частиц около 1 мкм и удельной поверхностью 16,5 м²/г. Относительная плотность цилиндрических образцов диаметром 15 мм и высотой 15–20 мм составляла 55–60%.

Термодинамическое моделирование (ТМ) по программе «Тетга» (разработка МГТУ им. Н.Э.Баумана) проводили для оценки адиабатической температуры СВС T_{ad} и равновесного состава продуктов. Поскольку в базе данных программы «Тетга» отсутствует фаза Ti₃B₄, то ее характеристики определяли на основе работы [4]. При расчетах для высокотемпературного расплава Ti–B принимали модель идеального раствора продуктов взаимодействия [6]. По данным ТМ, величина T_{ad} для всех составов высока (рис. 1,а) – она превышает точки плавления титана ($T_m=1941$ К), кристаллического бора ($T_m=2365$ К), фаз TiB ($T_m=2453$ К) и Ti₃B₄ ($T_m=2473$ К), и только при $\beta=2$ $T_{ad}>T_m(TiB_2)=3498$ К. На рисунке 1,б показано содержание тугоплавкой фазы TiB₂ (твердой для $\beta\leq 1,75$ и $\beta=2,25$ и жидкой для $\beta=2$) при T_{ad} по данным ТМ.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) в составе СВС–продукта, полученного без УЗК, имеются фазы TiB (орторомбическая и кубическая модификации), Ti₃B₄, TiB₂ и при $\beta<1$ – непрореагировавший титан (рис. 2).

В равновесных условиях состав продукта синтеза должен соответствовать равновесной диаграмме Ti–B [5]. Однако, по данным РФА (рис. 2), при $\beta<2$ фазовый состав СВС–продукта существенно отклоняется от равновесного: при $\beta<1$ должна присутствовать только фаза TiB, а в интервале $1<\beta<1,33$ – только TiB и Ti₃B₄, причем при $\beta=1,25$ должна преобладать фаза Ti₃B₄. Но, по данным РФА, доля фазы Ti₃B₄ мала – не более 10% (рис. 2). Поскольку фазы TiB и Ti₃B₄ образуются по перитетическим реакциям, разница в температуре которых составляет 20 К [5], то в волне СВС имеется конкуренция зародышеобразования фаз TiB и Ti₃B₄ из расплава в неизотермических условиях, и в отсутствие УЗК преобладает фаза TiB.

Согласно РФА, наложение УЗК на СВС–процесс в системе Ti–B при том же составе шихты приводит к изменению соотношения фаз в продукте синтеза, при этом также изменяются доли кубической и орторомбической модификаций фазы TiB (рис. 3). С увеличением амплитуды УЗК ξ его влияние усиливается, и это проявляется в наибольшей степени для состава Ti–1,5B (рис. 3,б).

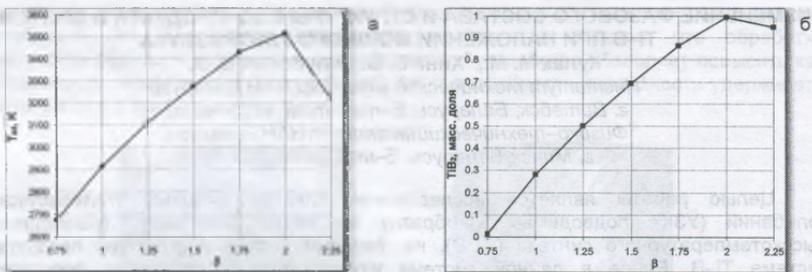


Рисунок 1 – Расчетная адиабатическая температура взаимодействия T_{ad} (а) и массовая доля фазы TiB_2 при T_{ad} (б) для составов $Ti+\beta V$

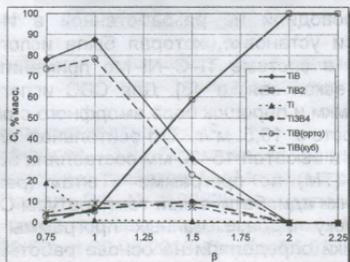


Рисунок 2 – Фазовый состав СВС–продукта в зависимости от мольного соотношения V/Ti (по данным РФА)

Кроме изменения фазового состава СВС–продукта, наложение УЗК влияет и на его микроструктуру: размер зерен боридов становится более однородным и их форма приближается к равноосной (рис. 4). Видно, что при оптимальной амплитуде УЗК (10 мкм) формируется однородная мелкозернистая структура продукта (TiB_2).

По–видимому, УЗК имеет как тепловое влияние на СВС (снижение температуры горения из–за вынужденной конвекции окружающего газа вследствие осцилляций образца) [3], так и физическое (нетепловое) – на растекание высокотемпературного расплава в зоне реакции волны СВС [1,2] и зародышеобразования фаз Ti_3V_4 и TiB в расплаве на основе титана.

Таким образом, нами показано, что наложение УЗК на СВС–процесс позволяет *in situ* изменять фазовый состав и микроструктуру продукта в системе $Ti-V$ (средний размер зерен и их распределение по размерам). Это открывает перспективу создания СВС–технологий получения новых пористых материалов на основе боридов титана с целью «подстройки» микроструктуры материала под его конкретную функцию.

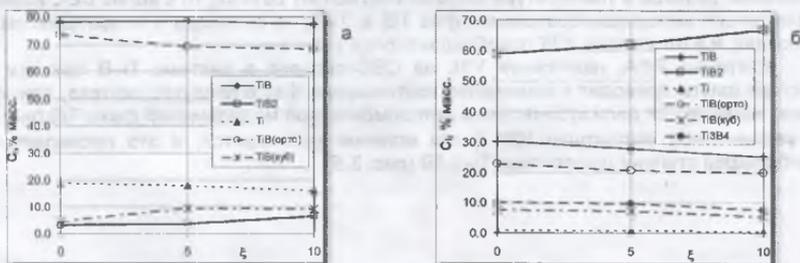


Рисунок 3 – Влияние амплитуды УЗК ξ , мкм, на фазовый состав СВС–продуктов в системе $Ti-\beta V$: а – $\beta=0,75$, б – $\beta=1,5$

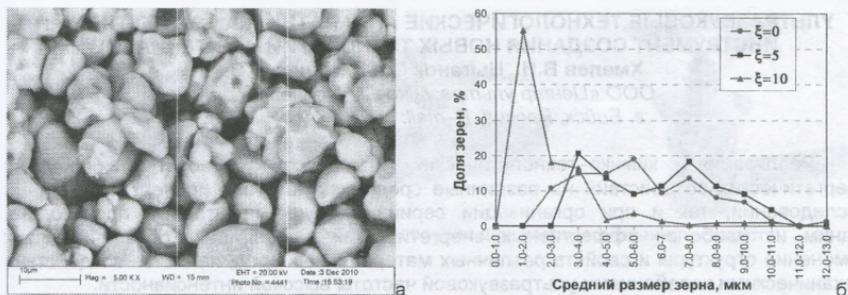


Рисунок 4 – Микроструктура синтезированного материала состава Ti+2B при $\xi=5$ мкм (а) и гистограмма среднего размера зерен продукта при разных амплитудах УЗК (б)

Список литературы:

1. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мержанов А.Г. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем // ФГВ. – 1981. – Т.17, № 6. – С.10–15.
2. Андреев В.А., Левашов Е.А., Мальцев В.М., Хавский Н.Н. Особенности капиллярного массопереноса в волне горения многокомпонентных гетерогенных систем // ФГВ. – 1988. – Т.24, № 2. – С.73–77.
3. Khina B.V., Kulak M.M. Effect of ultrasound on combustion synthesis of composite material «TiC–metal binder» // J. Alloys Compounds. – 2013. – V.578. – P.595–601.
4. Ma X., Li C., Du Z., Zhang W. Thermodynamic assessment of the Ti–B system // J. Alloys Compounds. – 2004. – V.370, No.1–2. – P.149–158.
5. Murray J.L., Liao P.K., Spear K.E. The B–Ti (boron–titanium) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1986. – V.7, No.6. – P.550–555, 587–588.
6. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И., Зайцева С.И. Определение равновесных характеристик расплавов Fe–Si с использованием модели идеальных растворов продуктов взаимодействия методами термодинамического моделирования // ДАН (России). – 1994. – Т.337. – С.775–778.