

Материаловедение

УДК. 621.762+621.793+666.7

А.П. Амосов

РАЗВИТИЕ ПОРОШКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС В САМАРЕ

В связи с 40-летием выдающегося российского изобретения – порошковой технологии синтеза разнообразных материалов в режиме горения – в настоящей статье приводится обзор вклада ученых, производственников и студентов вузов и предприятий города Самары в становление и развитие этой технологии.

Введение

В 2007 г. исполняется 40 лет замечательному технологическому процессу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) твердых химических соединений (карбидов, боридов, нитридов, оксидов и др.), изобретенному российскими учеными академиком А.Г. Мержановым и профессорами И.П. Боровинской и В.М. Шкиро в академгородке (Черноголовка) под Москвой при изучении горения смесей порошков металлов и неметаллов [1, 2].

Главный принцип – «не греть порошки, а сжигать их», отличающий технологию СВС от технологии традиционной порошковой металлургии, обеспечил в сравнении с ней большие преимущества и оказался очень плодотворным. В технологии СВС отсутствуют затраты электроэнергии для нагрева до высоких температур (работает тепло, выделяемое реакцией горения), используется простое малогабаритное оборудование, реализуются большие скорости процесса и др. К настоящему времени создано около 100 конкретных разновидностей технологии СВС, позволивших синтезировать свыше тысячи веществ и материалов, наносить покрытия, сваривать детали. Материалы и технологии СВС имеют самое широкое применение: в машиностроении (абразивные, лезвийные и штамповые инструменты, высокотемпературные и износостойкие детали), металлургии (огнеупоры, наплавки, электроды, ферросплавы, металлопроводы), электротехнике и электронике (ферриты, сегнетоэлектрики, изоляторы, нагревательные элементы, высокотемпературные сверхпроводники), химической промышленности (катализаторы), медицине (эндопротезы из сплавов с памятью формы). Оказалось, что процесс СВС является весьма перспективным и для получения наноматериалов: наноразмерных порошков, волокон и пленок, а также наноструктурных компактных материалов, что приобретает особое значение в наше время, которое называют временем начала третьей научно-технической революции – индустрии наносистем [3]. Технология СВС может внести важный вклад в решение проблемы наноматериалов.

После изобретения в 1967 г. способа СВС его технологические достоинства были достаточно быстро оценены и получили государственную поддержку в СССР. Были установлены хорошие контакты с промышленностью, организован целый ряд СВС-производств. Однако распад СССР помешал реализации больших планов по промышленному освоению материалов и технологий СВС в различных отраслях народного хозяйства. Важная задача специалистов по порошковым и композиционным материалам и покрытиям – наверстать упущенное в условиях подъема промышленности России.

Высоко оценивается перспективность и эффективность технологии СВС и за рубежом. В настоящее время работы по исследованию процесса СВС ведутся почти в 50 странах, в ряде стран уже действуют СВС-производства. Но необходимо отметить, что при этом за рубежом признается пионерская и лидирующая роль России в развитии и освоении технологии СВС. Изобретение СВС – одно из немногих российских изобретений, получивших мировое признание.

Ученые, производственники и студенты Самары внесли весомый вклад в становление и развитие технологии СВС.

Начало работ по СВС

Работы по СВС в Самаре (тогда Куйбышеве) были начаты в 1970 г. в Куйбышевском политехническом институте (КПТИ), ныне Самарском государственном техническом университете (СамГТУ), на кафедре «Химия и технология органических соединений азота», руководимой профессором В.Т. Косолаповым. На этой кафедре активно проводились работы по новым методам синтеза и прогрессивным технологиям получения неорганических и органических азидов, т.е. солей азотистоводородной кислоты HN_3 [4]. Поэтому вскоре после открытия процесса СВС различных тугоплавких соединений, в том числе азотсодержащих (нитридов, карбонитридов и др.), В.Т. Косолаповым и А.Г. Мержановым была обсуждена идея использования в процессах СВС в качестве азотирующего реагента не газообразного или жидкого азота, а твердых неорганических азидов, так как известно, что неорганические азиды могут служить эффективными источниками высокочистого азота.

Такое совместное исследование было начато в КПТИ в 1970 г., и завершилось оно изобретением нового способа получения нитридов тугоплавких элементов [5]. Авторами изобретения являлись профессор А.Г. Мержанов и три сотрудника КПТИ: В.Т. Косолапов, В.В. Шмельков, А.Ф. Левашев. Это изобретение и последовавшие за ним еще несколько изобретений сотрудников КПТИ были доступны только для служебного пользования. То же касалось первой кандидатской диссертации, защищенной по этой тематике А.Ф. Левашевым [6]. Часть полученных результатов была опубликована в открытой печати в 1978, 1980 и 1983 гг. в работах [7-9].

Позже Джозеф Холт из Ливерморской национальной лаборатории Лоуренса Калифорнийского университета США опубликовал в 1983 и 1984 гг. работы [10, 11], в которых предложил использовать неорганические азиды для синтеза горением тугоплавких соединений, в том числе нитридов.

Процессы СВС с применением неорганических азидов обозначаются как СВС-Аз, а основанная на них технология получения порошков нитридов и карбонитридов называется азидной технологией СВС.

На рубеже восьмидесятых годов на другой кафедре КПТИ – «Химия и технология высокомолекулярных соединений» (ХТВМС), руководимой профессором С.М. Муратовым, начали развиваться следующие направления СВС:

- чувствительность СВС-составов к механическим воздействиям (удару и трению);
- фильтрационная технология СВС.

Кафедра ХТВМС была известным в стране научным центром по экспериментальному и теоретическому исследованию опасности воздействия ударом и трением на взрывчатые вещества, пороха и пиротехнические смеси. Вполне закономерно, что здесь начали исследовать чувствительность исходных компонентов и шихт, используемых в СВС-процессах, к механическим воздействиям [12]. Под влиянием теоретических работ Б.С. Сеплярского, который в это время вернулся из аспирантуры из Черногловки в Куйбышев и стал работать на кафедре ХТВМС, были начаты экспериментальные исследования процессов СВС в режиме фильтрационного горения (СВС-ФГ) [13].

Инженерный центр СВС СамГТУ

В конце 1985 г. проректором по научной работе КПТИ стал профессор А.П. Амосов, который до этого 7 лет проработал в Черногловке в лаборатории профессора А.Г. Мержанова. А.П. Амосов в 1986 г. организовал научно-исследовательский отдел СВС, куда были переведены исследовательские группы по СВС с указанных выше кафедр КПТИ. В 1988 г. приказом Минвуза РСФСР отдел СВС был преобразован в Инженерный центр СВС КПТИ, директором которого был назначен А.П. Амосов. В том же году КПТИ был включен в состав Межотраслевого научно-технического комплекса «Термосинтез». Инженерный центр СВС СамГТУ успешно работает и в настоящее время.

Работы в Инженерном центре СВС СамГТУ ведутся по следующим направлениям:

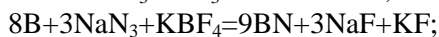
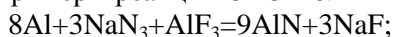
- 1) азидная технология СВС керамических азотсодержащих порошков;
- 2) фильтрационная технология СВС керамических и композитных порошков;
- 3) абразивные материалы и инструменты марки СВС;
- 4) технология СВС-прессования твердых сплавов;
- 5) СВС-лигатуры для алюминиевых сплавов;

- 6) сварочные стержни марки СВС;
- 7) газогенерирующие и аэрозолеобразующие составы для средств пожаротушения;
- 8) чувствительность СВС-составов к механическим воздействиям.

Результаты разработок технологий и материалов СВС по некоторым из этих направлений описаны в обзорной статье [14].

Приведем кратко важнейшие результаты исследований.

1. *Азидная технология* СВС [15-18]. Основана на использовании азиды натрия NaN_3 и галогенидных солей для синтеза порошков азотсодержащих соединений (нитридов и карбонитридов). Примеры реакций СВС-Аз:



Побочные продукты реакции NaF и KF легко отделяются от целевых продуктов водной промывкой.

Исследование закономерностей образования нитридов в режиме горения в системах «Элемент-азид-галогенид» выявило следующие замечательные особенности процесса СВС-Аз:

1) использование в процессах горения твердых азотсодержащих соединений позволяет достичь высокой концентрации реагирующих веществ в зоне синтеза, в результате чего фильтрационный подвод газа не лимитирует процесс азотирования, и целевые продукты синтеза имеют высокую степень превращения и чистоты;

2) образование в процессе синтеза большого количества газообразных продуктов приводит к разрыхлению реакционной массы и целевых продуктов, предотвращая спекание последних и позволяя сразу после синтеза получать порошкообразные материалы;

3) низкие температуры горения затрудняют процессы рекристаллизации и агломерации частиц продукта горения; наличие побочных продуктов синтеза – как газов, так и конденсированных веществ – разделяет частицы целевого продукта, препятствуя увеличению их размера; в итоге после синтеза целевой продукт представляет собой очень мелкий неспеченный порошок нитрида с размером частиц, близким к размеру частиц порошка азотируемого элемента. В частности, так получается нанопорошок нитрида бора марки СВС-Аз;

4) использование в качестве галогенидов комплексных солей, содержащих в своем составе азотируемый элемент, приводит к образованию нитридов в газовой фазе и, в частности, к образованию нановолокон нитрида кремния марки СВС-Аз;

5) волокнистая структура нитрида кремния марки СВС-Аз позволяет получать плотную горячепрессованную керамику без активаторов спекания с высокой вязкостью разрушения и термостойкостью.

Таким образом, отличительной чертой азидной технологии СВС является то, что она позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов высокого качества и является весьма перспективной для производства наноматериалов, что приобретает особое значение в наше время развития нанотехнологий [3, 18].

По азидной технологии СВС в СамГТУ в 2003 г. Г.В. Бичуровым защищена докторская диссертация [17], а в 2007 г. издана монография [18].

2. *Фильтрационная технология* СВС [19-21]. Эта технология предполагает, что реактор СВС не закрыт, и имеет место направленное течение газа, т.е. организована вынужденная фильтрация реагирующих либо примесных газов через пористую порошковую засыпку в реакторе. Следовательно, данный способ может быть назван СВС-ФГ, т.е. СВС с фильтрацией газов. При этом в реакторе СВС реализуется режим фильтрационного горения пористой порошковой засыпки.

Проведены исследования и отработаны технологические параметры процесса СВС-ФГ для получения порошков нестехиометрического нитрида титана (из стружки), карбида титана, карбонитрида титана, двойного карбида титана-хрома, композиционных металлокерамических порошков на никелевой связке. Показано, что принципиальную роль в реализации процессов СВС-ФГ может играть гранулирование исходной смеси порошковых реагентов. Выявлено, что технология СВС-ФГ имеет следующие достоинства:

- открытый реактор и возможность удаления растворенных и адсорбированных газов, повышенная чистота продукта синтеза;

- возможность утилизации отходов металлообработки (стружки, шламов и т.п.) без предварительной очистки;
- низкое давление в реакторе во время синтеза, в связи с этим – простая конструкция реактора и повышенная безопасность процесса;
- снятие фильтрационных затруднений для реакционных газов, высокая степень превращения;
- повышенная пористость продукта, отсутствие сильного спекания продукта, получение рыхлого, легко перерабатываемого в порошок материала;
- возможность использования слабозкотермических смесей;
- получение готовых прочных пористых материалов;
- получение керамических и композиционных материалов.

По фильтрационной технологии СВС в 2007 г. подготовлена к защите докторская диссертация сотрудником СамГТУ А.Г. Макаренко [21].

3. *Абразивы марки СВС* [22, 23]. В СамГТУ были разработаны технологические процессы СВС с фильтрацией газов (СВС-ФГ) для получения абразивных порошков нестехиометрического нитрида титана из стружки титановых сплавов и карбида титана из титанового порошка. Продукты синтеза дробились и размалывались до фракции микропорошков, которые поставлялись на подшипниковые заводы для предварительной доводки шаров. Более высокоабразивными свойствами обладает микропорошок карбида титана, который заменил, например, на Самарском подшипниковом заводе более дорогой микропорошок карбида титана украинского производства.

Вторая разработка – абразивные инструменты (шлифовальные круги на керамической связке, хонинговальные брусочки на вулканитовой связке) на основе зерна розового корунда, получаемого методом СВС-литья и имеющего высокую прочность. Разработанные инструменты показали повышенные характеристики производительности, стойкости, чистоты обработки поверхности. Шлифовальные круги с зерном марки СВС по сравнению со стандартными кругами на основе электрокорунда белого 24А имеют увеличенные на 40% производительность, в 1,5-1,7 раза – стойкость, на 50-100% – предельно допустимую подачу и уменьшенную в 1,2-1,3 раза шероховатость поверхности. Эффект достигается за счет внутреннего шлифования дорожек качения шарошки бурового долота. Хонбрусочки с зерном марки СВС при обработке гильз цилиндров автомобильных и тракторных двигателей показывают производительность, на 30-40% более высокую, чем брусочки на основе электрокорундов 25А и 91А, и соответствуют брусочкам на основе карбидов кремния черного и зеленого, но срок службы СВС-брусочков в 3-5 раз выше, чем последних.

По СВС-абразивам в 1997 г. в СамГТУ была защищена докторская диссертация Н.В. Носовым [23].

4. *СВС-прессование* [24-26]. Технология СВС-прессования разработана в ИСМАН. В СамГТУ исследования в области СВС-прессования проводятся по четырем направлениям:

- 1) металлургическое – разработка (синтез) новых материалов на основе продуктов СВС;
- 2) конструкторско-технологическое – разработка новых технических решений, улучшающих метод СВС-прессования;
- 3) математическое моделирование процесса СВС-прессования – аналитическое исследование процессов теплообмена и пластического деформирования продуктов синтеза с целью предсказания распределения плотности и формы заготовки из этих продуктов;
- 4) технология обработки прессованных СВС-материалов – разработка технологических режимов переработки заготовки из продуктов СВС-прессования в изделия заданной формы и размеров различными методами (шлифовка, резка, заточка и т.п.).

Работы по первым трем направлениям ведутся под руководством А.Ф. Федотова, защитившего в 2004 г. докторскую диссертацию [25] и выпустившего в 2005 г. монографию [26]. По первому направлению методами планирования эксперимента установлены количественные связи между содержанием компонентов в исходной шихте и свойствами СВС-прессованных твердых сплавов на основе карбида титана с никелевой связкой при их легировании молибденом, кобальтом и алюминием. По второму направлению разработаны и запатентованы новые технические решения, позволяющие повысить размерную точность синтезируемой твердосплавной заготовки. По третьему направлению осуществлено математическое моделирование процесса СВС-прессования. Разработана модель формирования структурного состояния, по которой задаются начальные условия при решении краевых задач не-

стационарной теплопроводности и пластичности сжимаемых сред. Построены реологические модели и определяющие соотношения для песчаной оболочки и твердо-жидких продуктов СВС, в которых учтены особенности деформирования сыпучих и твердо-жидких дисперсных сред. Методом конечных элементов решена краевая задача неизотермического пластического деформирования в закрытой матрице пористой заготовки из горячих продуктов синтеза и сыпучей оболочки конечных размеров. Впервые показано, что наличие и деформирование сыпучей оболочки значительно влияет на закономерности уплотнения и формообразования синтезированной заготовки.

По четвертому направлению под руководством доцента М.А. Аранзона был разработан технологический процесс изготовления многогранных режущих пластин из заготовки компактированного твердого сплава СТИМ-5.

5. СВС-лигатуры для алюминиевых сплавов [21, 27].

Лигатурой называют вспомогательный промежуточный сплав, применяемый для введения легирующих элементов в жидкий металл или для модифицирования (измельчения зерна) структуры получаемых сплавов. Использование СВС-процесса позволило разработать новые технологии производства нескольких высококачественных модифицирующих лигатур для алюминиевых сплавов:

Al+5%Ti; Al+10%Zr; Al+5%Ti+1%B.

СВС-лигатуры для алюминиевых сплавов показали следующие преимущества:

- 1) микроструктура отливок – снижение в 1,5-3 раза размера дендритов и других структурных составляющих;
- 2) макроструктура отливок – снижение в 2-3 раза размера макрозерна;
- 3) литейные свойства сплавов:
 - увеличение жидкотекучести на 10-15%;
 - снижение объемной усадки на 20-30%;
 - снижение склонности к образованию трещин и дефектов усадки;
- 4) механические свойства – увеличение предела прочности на 10-20% и относительного удлинения в 1,5-2,5 раза;
- 5) эксплуатационные свойства – возрастание высокотемпературной прочности и герметичности;
- 6) расход лигатуры – снижение в 2-4 раза;
- 7) свойства отливок – устранение дефектов объемной усадки (раковин и пористости);
- 8) технология плавки – снижение времени обработки расплава на 10-15%;
- 9) экономика – увеличение выхода годных отливок на 5-10%;
- 10) экология – безвредность производства СВС-лигатур.

Исследования по СВС-лигатурам выполнены под руководством профессора В.Н. Никитина и доцента А.Г. Макаренко [21, 27].

6. *Сварочные стержни марки СВС* [28]. В Инженерном центре СВС СамГТУ разработан оригинальный универсальный сварочный стержень марки СВС и новый способ термитной сварки на его основе, защищенные патентом России [28]. Сварочный стержень представляет собой стальной стержень, обмазанный СВС-смесью с воспламенительным составом на конце. Стержень не содержит дефицитных компонентов и является недорогим. При горении СВС-обмазки получается расплавленная сталь, которая формирует сварочный шов. Вес одного стержня – всего 200 граммов, время его горения – 20-25 секунд, длина шва – 80-100 мм.

Новая технология предназначена для сварки стальных изделий толщиной 2-7 мм; листов, пластин, уголков, прутков и т.п. Главные достоинства сварки с использованием стержней марки СВС – простота, оперативность, дешевизна, широкая область применения.

Работы по термитной сварке выполнены профессором А.Р. Самбуром.

7. *Газогенерирующие и аэрозолеобразующие составы для средств пожаротушения* [29, 30]. Эти разработки выполнены также А.Р. Самбуром, защитившем в 2006 г. докторскую диссертацию по данной тематике [30].

Разработан способ получения чистых газов с температурой менее 150 °С без применения охладителей при фильтрации продуктов горения через пористый заряд. Разработаны рецептуры и отработана технология изготовления низкотемпературных газогенерирующих составов, устойчиво работающих в фильтрационном режиме горения. Созданы газогенерирующие элементы для порошковых огнетушителей ОП-2(г) и ОП-5(г), надежные в работе и позволяющие полностью автоматизировать их производство. Газогенерирующие элементы ЭГ-2 изготавли-

ваются с 1987 г. на опытном производстве Инженерного центра СВС СамГТУ для Тольяттинского завода противопожарного оборудования, где выпущено более 500 тыс. порошковых огнетушителей, снаряженных разработанными газогенераторами.

Разработана рецептура аэрозолеобразующего огнетушащего состава, генерирующая при горении хлориды щелочных металлов в инертном газе с минимальной токсичностью и максимальной огнетушащей способностью ($27-30 \text{ г/м}^3$), позволяющая тушить в присутствии людей все основные классы пожаров (А,В,С,Е), в том числе тлеющие очаги. Разработаны и изготовлены натурные образцы генераторов огнетушащего аэрозоля, успешно прошедшие испытания на Тольяттинском заводе противопожарного оборудования и в Испытательной пожарной лаборатории МЧС России.

8. *Чувствительность СВС-составов к механическим воздействиям* [12, 31]. Данное направление развивалось под руководством профессоров С.М. Муратова и С.П. Бажанова.

Изучена чувствительность более 30 шихт составов для СВС при воздействии на них ударом на копре К-44-II по ГОСТ 4545-80 и трением на копре К-44-III. Чувствительность характеризуется минимальной энергией механического воздействия, инициирующего воспламенение шихты. Оказалось, что в стандартных условиях испытания ударом инициируются только наиболее чувствительные СВС-смеси на основе окислителей CrO_3 и V_2O_5 , а большинство смесей не инициируются даже при максимальной энергии удара 100 Дж. Если же отойти от стандартных условий (диаметр бойка 10 мм, толщина слоя СВС-смеси 0,55-0,70 мм), то при уменьшении диаметра бойка до 1,6 мм и увеличении толщины слоя до 1-3 мм энергия инициирующего удара существенно уменьшается (на несколько порядков) и может снизиться до 0,1 Дж. Таким образом, стандартные испытания не всегда позволяют дать достоверную оценку чувствительности СВС-составов и могут приводить к принципиальным ошибкам в оценке их пожароопасности. Для наиболее достоверной оценки пожароопасности СВС-составов к удару необходимо проводить испытания при различных толщинах слоев СВС-составов и диаметрах бойка, что позволяет находить действительно минимальную энергию инициирования ударом и характеризовать чувствительность к механическим воздействиям практически всех СВС-составов.

Работы по СВС в других организациях города Самары

Сотрудники Куйбышевского политехнического института (КПТИ), а также его выпускники, которые прошли обучение по системе «Академвуз» в Черноголовке, на базовой кафедре «Инженерная химическая физика», руководимой профессором А.Г. Мержановым, положили начало развитию СВС в нескольких организациях города Куйбышева:

- Куйбышевское агрегатно-производственное объединение (КАПО);
- Куйбышевский филиал Научно-исследовательского института двигателестроения (КФ НИИД);
- Куйбышевское моторостроительное производственное объединение имени Фрунзе (КМПО);
- Всесоюзный институт технологии строительного и дорожного машиностроения (ВИТстройдормаш).

Кратко охарактеризуем результаты работ в этих организациях.

КАПО. Здесь в 1982 г. совместно с КПТИ была разработана и изготовлена установка для электроконтактной сварки авиационной конструкционной стали 30ХГСА с использованием процесса СВС. Были также проведены технологические исследования по СВС-сварке пар: сталь-быстрорез, сталь-твердый сплав, сталь-минералокерамика. Нагрев осуществляли джоулевым теплом, ТВЧ, печным способом (Г.А. Кулаков, В.И. Ермаков, В.Ю. Надеин, А.И. Кутузов).

В последующие годы в КАПО совместно с КПТИ проводились работы по использованию материалов и процессов СВС для нанесения защитных покрытий (В.Д. Нуяндин, А.И. Кутузов). Методом СВС получались изделия типа «катод» для использования их в установках ионно-плазменного напыления покрытий на инструмент (резцы и штампы). Стойкость инструмента при этом была повышена в 2-3 раза. Освоено также получение хромовых покрытий методом СВС на изделиях взлетно-посадочных устройств, позволившее заменить технологию гальванического покрытия хромом.

КФ НИИД. Здесь на рубеже восьмидесятых годов прошлого века были начаты работы по использованию материалов и процессов СВС в технологии авиационного двигателестроения. В 1985-1986 гг. были созданы два технологических участка по наработке тугоплавких соединений по азидной и фильтрационной технологиям СВС. Порошки нитридов и карбонитридов марки СВС-Аз были использованы для упрочнения инструментов из быстрорежущей стали методом динамического микролегирования (Г.Р. Маеров, В.П. Киреев). Технология СВС-ФГ была использована для прямого получения гидромониторных насадок из бинарного карбида титана-хрома и карбонитрида титана. Из отходов металлообработки титановых сплавов (стружки и шламов электрохимической обработки) были получены композиционные абразивные порошки $TiC-Al_2O_3$, $TiC-MgO$, $TiC_{0,1}N_{0,6}-AlN_{0,3}$, $TiC-WC-NiAl$, не уступающие по абразивным характеристикам карбиду титана (А.А. Борзунов, В.П. Скобельцов, И.А. Лазунин, И.А. Фролов). В конце 1987 г. на базе КФ НИИД был создан Средневолжский НТЦ СВС МАП СССР (руководитель – к.т.н. А.А. Борзунов) и введен в состав МНТК «Термосинтез».

КМПО. В 1984 г. здесь совместно с ОИХФ АН СССР были начаты работы по изготовлению методом газостатного СВС-спекания электроизоляционных втулок из нитрида бора для печей направленной кристаллизации лопаток ГТД. В 1985 г. был осуществлен полный перевод печей ПМП-2 на эти втулки, так как их ресурс работы более чем в два раза превысил ресурс работы серийных втулок из карбонитрида бора, получаемых методом печного синтеза. В 1986 г. было изготовлено 3 тыс. втулок, в 1987 году – 6 тыс. втулок. Фактический экономический эффект в 1987 г. составил 640 тыс. руб. (Е.В. Околович, В.И. Ермаков, А.М. Павлов, В.И. Курчаткин).

В 1986 г. совместно с ОИХФ в КМПО были начаты работы по нанесению хромборидных покрытий методом газотранспортных реакций на кондукторные втулки из стали ХВГ. Стойкость втулок увеличилась в 4-6 раз. В последующие годы был расширен ассортимент покрываемых деталей, а технология СВС-покрытий внедрена в производство.

Также совместно с ОИХФ в 1986 г. была разработана, изготовлена и впоследствии внедрена установка для СВС-сварки пары «сталь 45 – быстрорежущая сталь». В 1987 г. на этой установке было изготовлено 1500 отрезных резцов. При этом была получена экономия от 70 до 90% быстрореза.

Наконец, в 1987 г. совместно с ОИХФ была отработана и внедрена технология СВС-спекания пористых плит из оксидной керамики $TiB_2-Al_2O_3$ и $VB_2-Al_2O_3$ с максимальной пористостью и газопроницаемостью для турбоабразивной установки.

ВИТстройдормаш. В конце 80-х годов здесь были начаты разработки по использованию технологии СВС-наплавки для упрочнения деталей строительных и дорожных машин (А.В. Стопневич, В.Ю. Постников, К.И. Изотов). В начале 90-х годов была разработана технология литья, совмещенного с СВС, деталей, которые при эксплуатации подвергаются абразивному или гидроабразивному износу (В.Е. Крашенников, С.А. Рязанов). В литейную форму устанавливались СВС-брикеты в местах расположения рабочих поверхностей деталей. От контакта с жидким металлом в брикетах начиналась реакция СВС, сопровождающаяся пропиткой пористых тугоплавких продуктов реакции жидким металлом. Образующийся композиционный сплав был прочно связан с отливкой и имел твердость до 60 HRC. Было организовано предприятие для производства лопаток смесителей, роторов шламовых насосов и др. Замена лопастей, изготовленных из стали с твердостью 50-55 HRC, на литые из серого чугуна, упрочненного СВС-технологией, позволило повысить стойкость в 2,6-3,0 раза в условиях перемешивания песчано-известковой смеси и тяжелого бетона.

В начале 90-х годов также была освоена и развита разработанная в ИСМАН и Казахском МНТЦ СВС технология изготовления СВС-огнеупоров марки «Фурнон» с использованием отходов производства (В.В. Свищев, А.Н. Карманов, В.Е. Крашенников). Затем развитие этой технологии и промышленное производство СВС-огнеупоров, главным образом, в виде кладочного раствора для футеровки нагревательных и плавильных печей и установок, шло уже в ЗАО «Волгаогнеупор», организованном в 1995 г. сотрудниками ВИТстройдормаш (Е.И. Латухин, С.А. Рязанов) и работающим по настоящее время. В 2005 г. С.А. Рязанов защитил кандидатскую диссертацию [32].

Академ-втуз

«Академ-втуз» – получившая известность в нашей стране форма обучения студентов, позволяющая готовить в периферийном техническом вузе кадры инженеров-исследователей с использованием возможностей центральных академических институтов. Выпускники системы «Академ-втуз» имеют фундаментальную физико-математическую подготовку и прочные навыки выполнения современной научно-исследовательской работы. «Академ-втуз» аналогична широко известной системе подготовки научно-инженерных кадров в Московском физико-техническом институте и отличается от последней технологической направленностью.

Система «Академ-втуз» разработана и осуществлена совместно Куйбышевским политехническим институтом (КПТИ), ныне Самарским государственным техническим университетом (СамГТУ), и Отделением Института химической физики АН СССР (ОИХФ), ныне Институтом проблем химической физики РАН (ИПХФ) в академгородке Черноголовка Московской области. Впервые описана в журнале «Вестник высшей школы» №2 за 1980 г. в статье «По системе «Академ-втуз» заместителя директора ИХФ АН СССР член-корреспондента АН СССР Ф.И. Дубовицкого и ректора КПТИ профессора С.М. Муратова [33].

Начало работы системы «Академ-втуз» было положено в 1972 г., когда по приказу Минвуза РСФСР от 21.01.72 г. №21 в Отделении ИХФ АН СССР была образована базовая кафедра КПТИ, названная кафедрой инженерной химической физики, которую возглавил зав. лабораторией теории горения ИХФ АН СССР, доктор физико-математических наук А.Г. Мержанов, ныне академик РАН, директор Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН).

Для обучения по системе «Академ-втуз» в КПТИ ежегодно после пятого семестра формировалась специальная группа в среднем в 10 человек из наиболее успевающих студентов инженерно-технологического факультета. В 6-8 и 10-11 семестрах обучение проводилось на базовой кафедре ИХФ в Черноголовке, а на девятый семестр студенты возвращались в Куйбышев, где на профилирующих кафедрах КПТИ проходили специальную технологическую подготовку.

Преподавателями базовой кафедры ИХФ работали по совместительству ведущие ученые Института химической физики АН СССР. В 1979 г. Занятия вели 13 преподавателей, из которых 7 – докторов, а 6 – кандидатов наук, а в 1989 г. – 18 преподавателей, из которых 15 – докторов наук. Такой сильный преподавательский состав позволял на самом высоком уровне осуществлять подготовку по математической и теоретической физике, теоретическим основам химии и химической технологии, вести специальные курсы. Наряду с учебными занятиями студенты выполняли настоящие НИР в лабораториях академического института, на которые отводилось более трети учебного времени. С самого начала большое внимание уделялось развитию навыков самостоятельной работы.

Длительные сроки выполнения НИР позволяло студентам к концу обучения, к защите дипломных исследовательских работ получать такие результаты, что большинство из них публиковалось в виде статей в центральных научных журналах. В итоге выпускники системы «Академ-втуз» показывали себя сложившимися научными сотрудниками, и большинство из них получало рекомендацию ГЭК для поступления в аспирантуру.

В 1978 г. Минвуз РСФСР в Инструктивном письме №109 одобрил и рекомендовал к распространению систему «Академ-втуз», с помощью которой, в частности, можно усилить научно-педагогические кадры профилирующих кафедр специалистами с глубокой общенаучной подготовкой.

Система «Академ-втуз» активно участвовала в становлении и развитии такой новой научно-технической области, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), базирующейся на отечественном научном открытии, которое сделали в 1967 г. профессор А.Г. Мержанов с сотрудниками.

С течением времени все большее число студентов КПТИ вовлекалось в исследование процессов СВС. В 1981 г. письмом Минвуза РСФСР №09-36-1772/09-1-6 от 30.06.81. Куйбышевскому политехническому институту было разрешено обучение студентов специальности 0407 «Металловедение и термическая обработка металлов» по специализации СВС. В 1984/85 учебном году было начато раздельное обучение студентов инженерно-технологического и механического факультетов КПТИ на базовой кафедре по двум специализациям:

- инженерная химическая физика;

- самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР от 12.12.85. №1230 «О создании Межотраслевых научно-технических комплексов и мерах по обеспечению их деятельности» был создан МНТК «Термосинтез» для развития и расширения масштабов промышленного использования новейших прогрессивных ресурсосберегающих технологий межотраслевого характера на основе процессов СВС. Генеральным директором МНТК «Термосинтез» был назначен профессор А.Г. Мержанов

В 1987 г. в качестве головной организации МНТК «Термосинтез» был образован Институт структурной макрокинетики АН СССР (ИСМАН) на основе научного отдела А.Г. Мержанова в отделении ИХФ АН СССР. Среди первых научных сотрудников ИСМАН были десятки выпускников системы «Академ-втуз», оставшиеся работать в Черноголовке. Они внесли большой вклад в развитие теории и практики СВС, защитили кандидатские и докторские диссертации.

В результате сотрудничества в рамках системы «Академ-втуз» в КПТИ появилось новое научное направление – СВС, развиваемое в Куйбышеве десятками учеников профессора Мержанова. Было разработано несколько приоритетных направлений в рамках проблемы СВС, охарактеризованных выше.

Постановлением Совета Министров СССР от 12 января 1987 г. №47 Куйбышевский политехнический институт был введен в число организаций, участвующих в работе МНТК «Термосинтез».

Приказом Минвуза РСФСР от 13.09.88. №430 в КПТИ в качестве структурного подразделения НИЦ был создан Инженерный центр СВС для разработки и внедрения СВС-технологий и материалов. И такая работа была успешно проведена с несколькими предприятиями и организациями г. Куйбышева: КМПО, КАПО, ГПЗ-4, КФ НИИД, Витстройдормаш.

Под влиянием работ по проблеме СВС в КПТИ в 1988 г. была открыта новая специальность «Порошковые и композиционные материалы, покрытия», а в 1989 г. – новый факультет, названный физико-технологическим.

В 1989 г. профессор А.Г. Мержанов попросил освободить его от заведования базовой кафедрой КПТИ в связи с его новой большой нагрузкой в качестве директора ИСМАН и генерального директора МНТК «Термосинтез». Одновременно с этим был подписан совместный приказ КПТИ и ИСМАН от 07.07.89. от 05.07.89. №1/201 и №46 «Об организации учебно-научного комплекса «КПТИ-ИСМАН», по которому в ИСМАН была организована базовая кафедра КПТИ «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез» для обучения студентов физико-технологического факультета КПТИ по специализации СВС. Заведующим кафедрой СВС был избран по совместительству профессор Ю.М. Григорьев, зав. лабораторией ИСМАН.

Базовая кафедра «Инженерная химическая физика» была сохранена в отделении ИХФ АН СССР для обучения студентов инженерно-технологического факультета КПТИ по специализации «Инженерная химическая физика». Этой кафедрой руководили директор Отделения ИХФ АН СССР профессор С.М. Батурин, а затем профессор С.М.Алдошин, ныне директор Института проблем химической физики РАН, образованного на базе Отделения ИХФ РАН в Черноголовке.

Однако в 90-х годах высшая школа России столкнулась с финансовыми трудностями, и КПТИ, преобразованный в СамГТУ, фактически лишился возможности направлять своих студентов для обучения на базовые кафедры в Черноголовке: оплачивать их проезд и проживание, а также работу профессорско-преподавательского состава базовых кафедр. В 1992 г. впервые спецгруппа 3-го курса ФТФ не была отправлена на базовую кафедру СВС в Черноголовку. Последняя защита дипломных работ на этой кафедре была проведена в 1993 г.

Базовая кафедра ИХФ продержалась еще три года за счет работы ее преподавателей на общественных началах и за счет сокращения численности студентов в спецгруппе до 3-4 человек.

Всего за время существования системы «Академ-втуз» выпущено 242 инженера-исследователя, шестеро из них защитили докторские диссертации, а более 80 – кандидатские.

К сожалению, в период с 1995 по 2001 гг. обучение студентов по системе «Академ-втуз» приостановилось из-за финансовых трудностей, хотя базовые кафедры СамГТУ в Черноголовке и учебно-научные комплексы были сохранены.

Возобновление их деятельности произошло в 2002 г., когда четверо студентов СамГТУ поехали в Академгородок в ИСМАН для обучения на базовой кафедре СВС по системе «Академ-втуз» согласно заключенным договорам о целевой подготовке специалистов для ФГУП «Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют». Это предприятие приняло решение о широком внедрении прогрессивной технологии и материалов СВС в производство авиационных двигателей нового поколения. Для реализации данного решения потребовалась целевая подготовка специалистов по СВС в ИСМАН, где отрабатывается применение технологий СВС для решения проблем производства на предприятии «Салют». Предприятие купило в Черноголовке две квартиры под общежитие студентов и заключило в 2002 г. 4 договора с СамГТУ о целевой подготовке специалистов по системе «Академ-втуз». Планируется ежегодно заключать такие договора в течение ряда лет, так что можно говорить о восстановлении обучения студентов по системе «Академ-втуз».

Преподавание СВС в СамГТУ

Как уже отмечалось выше, в 1981 г. Минвузом РСФСР дало разрешение Куйбышевскому политехническому институту вести обучение студентов специальности «Металловедение и термическая обработка металлов» по специализации СВС. Первые годы такое обучение было построено по системе «Академ-втуз», когда студенты-политехники направлялись на обучение в Черноголовку. Но затем в 1988 г. в КПТИ была открыта новая специальность «Порошковые и композиционные материалы, покрытия», и специализация СВС вошла в состав этой специальности. В начале 90-х годов специалисты по СВС в КПТИ защитили кандидатские и докторские диссертации и могли уже в Куйбышеве вести обучение по специализации СВС. В 1994 г. из-за финансовых трудностей КПТИ уже не смог направлять студентов в Черноголовку. В том же году заведующим кафедрой «Материаловедение в машиностроении» в СамГТУ стал профессор А.П. Амосов, который и организовал ежегодное обучение по специализации СВС подгруппы численностью 10-12 человек. В таком виде специализация СВС и по сегодняшний день сохраняется на кафедре «Металловедение и порошковая металлургия», которая была выделена в 2004 г. из кафедры «Материаловедение в машиностроении» (зав. кафедрой – А.П. Амосов).

В настоящее время учебный план предусматривает следующие дисциплины специализации СВС:

- теория СВС;
- технология СВС;
- материалы СВС;
- оборудование СВС;
- пожаровзрывобезопасность СВС.

Преподавание ведут три доктора и два кандидата наук – специалисты по СВС. По этим дисциплинам написано более 10 учебных и методических пособий. Ежегодно по специализации СВС студентами защищается 10-12 выпускных квалификационных работ. По специализации СВС работают также аспирантура и докторантура. По тематике СВС в СамГТУ защищено 6 докторских и 20 кандидатских диссертаций. В 2007 г. А.П. Амосовым, И.П. Боровинской, А.Г. Мержановым издано большое учебное пособие «Порошковая технология самораспространяющегося синтеза материалов» [34], которое было допущено Учебно-методическим объединением по металлургическим специальностям страны для обучения студентов вузов по направлению «Металлургия».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.с. 255221 (СССР). Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская. 1967; Пат. 2088668 (Франция). 1972; Пат. 3726643 (США). 1973; Пат. 1321084 (Англия). 1974; Пат. 1098939 (Япония). 1982.
2. Открытие 287 (СССР). Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро. Зарег. в Гос. реестре открытий СССР 7 марта 1984 г. за № 287 с приоритетом 5 июля 1967 г.
3. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е.* Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов. Цветная металлургия. 2006. № 5. С. 9-22.
4. Взрывчатые вещества, пиротехника, средства инициирования в послевоенный период: Люди, наука, производство. М.-СПб.: Гуманистика, 2001. С. 889-890.

5. А.с. №658084(СССР). Способ получения нитридов тугоплавких элементов / В.Т. Косолапов, В.В. Шмельков, А.Ф. Левашев, А.Г. Мержанов, 1978.
6. *Левашев А.Ф.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов переходных металлов IV группы и алюминия с применением неорганических азидов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Куйбышев: КИТИ, 1983. 20 с.
7. *Косолапов В.Т., Шмельков В.В., Левашев А.Ф., Марков Ю.М.* Синтез нитридов алюминия, титана, циркония и гафния в режиме горения // Тез. докл. Второй всесоюз. конф. по технолог. горения. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1978. С.129-130.
8. *Бичуров Г.В., Левашев А.Ф., Косолапов В.Т., Марков Ю.М.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов и карбонитридов элементов с применением твердых азотирующих реагентов // Молодые ученые и специалисты на рубеже X пятилетки: Тез. докл. Обл. науч.-техн. конф. Куйбышев, 19-21.11.1980. Куйбышев: ОДТ НТО, 1980. С. 58-59.
9. *Косолапов В.Т., Левашев А.Ф., Бичуров Г.В., Марков Ю.М.* Синтез тугоплавких нитридов в режиме горения с применением твердых азотирующих реагентов // Тугоплавкие нитриды. Киев: Наукова думка, 1983. С. 27-30.
10. Patent №4-459-363 (USA). Synthesis of refractory materials / Joseph B.Holt.- Aug.6.1983. Int.Cl.CO4B 35/58.
11. *J.B. Holt, D.D. Kingman.* Combustion synthesis of transition metal nitrides. Mater. Sci. Reports. Vol.17. 1984. P.167-175.
12. *Муратов С.М. и др.* Чувствительность составов для СВС к удару и трению // Первый Всесоюзный симпозиум по макрокинетической кинетике и химической газодинамике: Тез. докл. Октябрь 1984 г., Алма-Ата. Черногловка, 1984. Т. II. Ч. 2. С. 128-129.
13. *Скобельцов В.П., Сеплярский Б.С., Лазунин И.А., Харитонов Е.В.* Закономерности фильтрационного горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе карбонитрида титана // Первый Всесоюзный симпозиум по макрокинетической кинетике и химической газодинамике: Тез. докл. Октябрь 1984 г., Алма-Ата. Черногловка, 1984. Т. II. Ч. 1. С. 102-103.
14. *Амосов А.П.* Разработки Инженерного центра СВС в Самаре // Техника машиностроения. 2003. №1(41). С. 95-102.
15. *Amosov A.P., Bichurov G.V. et al.* Azides as reagents in SHS processes // Int. Journal of SHS. Vol 1. No. 2. 1992. P. 239-245.
16. *Амосов А.П., Бичуров Г.В. и др.* Азидные технологии СВС // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черногловка: Территория, 2001. С. 314-332.
17. *Бичуров Г.В.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов с применением неорганических азидов и галлоидных солей: Автореф. дис. ... д-ра. техн. наук / Самара: СамГТУ, 2003. 42 с.
18. *Амосов А.П., Бичуров Г.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007. 526 с.
19. *Amosov A.P., Makarenko A.G. et al.* SHS filtration combustion techniques of ceramic powders // Int. Journal of SHS, 1998. Vol. 7. No. 4. P. 423-438.
20. *Амосов А.П., Макаренко А.Г. и др.* Технология СВС с фильтрацией газов для получения керамических порошков // Вестник СамГТУ. Вып. 5. Сер. Техн. науки. 1998. С. 92-103.
21. *Макаренко А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических порошков и алюминиевых лигатур и сплавов в гранулированных средах: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Самара: СамГТУ, 2007. 44 с.
22. *Носов Н.В., Кравченко Б.А., Юхвид В.И., Китайкин В.Л.* Абразивные СВС материалы и инструменты. Самара: СамГТУ, 1997. 400 с.
23. *Носов Н.В.* Повышение эффективности и качества абразивных инструментов путем направленного регулирования их функциональных показателей: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Самара: СамГТУ, 1997. 46 с.
24. *Amosov A.P., Fedotov A.F.* Energy method simulation of SHS pressing process of Ti-C-Ni system // Int. Journal of SHS. 2001. Vol. 10. No. 4. P. 387-402.
25. *Федотов А.Ф.* Механика и теплофизика процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Пермь: ПГТУ, 2004. 34 с.
26. *Федотов А.Ф., Амосов А.П., Радченко В.П.* Моделирование процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Машиностроение-1, 2005. 282 с.
27. *Nikitin V.I., Amosov A.P., Merzhanov A.G, Luk`yanov G.S.* Research and production of SHS master alloys // Int. Journal of SHS. 1995. Vol. 4. No.1. P.105-112.
28. Патент 2039639 России. Способ термитной сварки и термостержень для термитной сварки /А.П. Амосов, А.Р. Самборук и др.
29. *Amosov A.P., Samboruk A.R. et al.* Pollution-free generator of fire-extinguishing aerosol // VI Int. Symp. on SHS (Haifa, Israel, 2002): Book of abstracts. P.35.
30. *Самборук А.Р.* Горение пористых газогенерирующих и аэрозолеобразующих составов для средств пожаротушения: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Самара: СамГТУ, 2006. 42 с.
31. *Бажанов С.П., Лапина И.А., Амосов А.П.* Чувствительность и пожароопасность смесей для СВС при воздействии ударом // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28. №3. С. 54-58.
32. *Рязанов С.А.* Разработка технологии производства огнеупорных изделий из алюмотермитных композиционных материалов с использованием вторичного сырья: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Самара: СГАСУ, 2005. 16 с.
33. *Дубовицкий Ф.И., Муратов С.М.* По системе «Академ-втуз» // Вестник высшей школы. 1980. №2. С. 18-21.
34. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособ. для студентов вузов. М.: Машиностроение-1, 2007. 568 с.

Статья поступила в редакцию 19 сентября 2007 г.

Г.В. Бичуров, Л.А. Шиганова

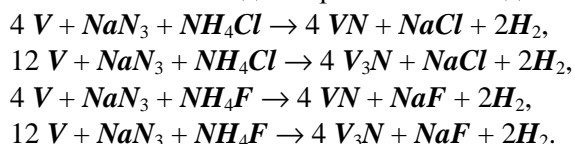
О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ V И VI ГРУПП ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС¹

Представлены результаты экспериментов по синтезу порошков нитридов ванадия, ниобия, тантала, хрома, вольфрама и молибдена при горении порошковых смесей "металл - азид натрия - галоидная соль"

С 1970 г. в Самарском государственном техническом университете проводятся работы по исследованию процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) порошков нитридов с использованием неорганических азидов и галоидных солей (СВС-Аз) [1-2]. В настоящее время синтезированы нитриды кремния, бора, алюминия, титана, циркония, гафния, железа, кобальта и никеля. С целью расширения класса тугоплавких соединений марки СВС-Аз в настоящей работе приводятся результаты исследований по синтезу нитридов металлов V и VI групп, таких как нитриды ванадия, ниобия, тантала, хрома, вольфрама и молибдена.

Нитрид ванадия

Стехиометрические уравнения реакций СВС получения нитрида ванадия составов VN и V_3N с использованием азиды натрия и галогенидов имеют вид:



Согласно термодинамическим расчетам, адиабатические температуры горения при использовании системы $V-NaN_3-NH_4Cl$ составляют значения 2000-2300 °С, и нитрид ванадия, теоретически, должен образовываться. В то же время в электропечах нитрид ванадия получают при температуре 900 °С (V_3N) и 1300 °С (VN) в течение 1-3 часов [4-5]. В связи с этим в настоящей работе проведена серия экспериментов по исследованию возможности синтеза нитрида ванадия в системе $V-NaN_3-NH_4Cl$ в зависимости от содержания в ней ванадия (табл. 1) и давления азота в реакторе (табл. 2). В этих и последующих таблицах приняты следующие обозначения: T_g – температура горения, U_g – скорость горения, P – давление азота в реакторе, δ – относительная плотность смеси, N – содержание азота в нитриде, A – содержание основного вещества в продукте, pH – кислотно-щелочной баланс, РФА – результаты рентгенофазового анализа.

Т а б л и ц а 1

Зависимость параметров горения и состава продуктов от содержания ванадия в системе $V-NaN_3-NH_4Cl$

Система	T_g , °С	U_g , см/с	pH	РФА
1 $V - NaN_3 - NH_4Cl$	800	0,62	9	$V, NaCl$
2 $V - NaN_3 - NH_4Cl$	770	0,62	10	$V, NaCl$
3 $V - NaN_3 - NH_4Cl$	730	0,58	10	$V, NaCl$
4 $V - NaN_3 - NH_4Cl$	680	0,54	12	$V, NaCl$
8 $V - NaN_3 - NH_4Cl$	670	0,51	12	$V, NaCl$
12 $V - NaN_3 - NH_4Cl$	650	0,50	14	$V, NaCl$

Анализируя экспериментальные результаты, приведенные в табл. 1, можно сделать вывод о том, что реальные температуры горения значительно ниже адиабатических, рассчитанных термодинамически. При этом с увеличением содержания ванадия в смеси температура горения падает с 800 до 650 °С, равно как и скорость горения – с 0,62 до 0,5 см/с. Это обусловлено тем, что с увеличением содержания ванадия в шихте с 4 молей до 12 молей исходная шихта

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 07-08-12241-офи.

разбавляется инертным при этих температурах ванадием. Поэтому такое снижение температуры становится очевидным, если учесть также и то, что при содержании ванадия в шихте, составляющем 20 молей, горение смеси $V-NaN_3-NH_4Cl$ вообще становится невозможным.

Т а б л и ц а 2

Зависимость параметров горения и состава продуктов от давления азота в реакторе при использовании системы $V-NaN_3-NH_4Cl$

Система	P , МПа	$T_{г}$, °С	$U_{г}$, см/с	pH
4 $V-NaN_3-NH_4Cl$	4	680	0,54	12
4 $V-NaN_3-NH_4Cl$	6	700	0,54	12
4 $V-NaN_3-NH_4Cl$	8	760	0,56	11
4 $V-NaN_3-NH_4Cl$	10	820	0,55	11
4 $V-NaN_3-NH_4Cl$	12	830	0,56	9
1 $V-NaN_3-NH_4Cl$	12	850	0,67	8

При стехиометрическом содержании ванадия в смеси (4 моля) и при содержании ванадия в смеси (1 моль), где наблюдаются максимальные температуры горения, была проведена серия экспериментов по исследованию синтеза нитрида ванадия в зависимости от давления азота в реакторе (табл. 2). Из табл. 2 видно, что даже при повышенных давлениях азота $P_N = 12$ МПа в обоих случаях нитрид ванадия также не образуется.

Итак, нитрид ванадия составов VN и V_3N при использовании обычных технологических условий, свойственных для азидной технологии СВС, в системе $V-NaN_3-NH_4Cl$ не образуется.

Была предпринята попытка поднять температуру горения до 900-1000 °С, т.е. до значений, достаточных для азотирования ванадия, за счет использования другой галоидной соли – фторида аммония. В работе была проведена серия экспериментов по синтезу нитрида ванадия в системе $V-NaN_3-NH_4F$ в зависимости от содержания в ней ванадия (табл. 3) и давления азота в реакторе (табл. 4).

Т а б л и ц а 3

Зависимость параметров горения и состава продуктов от содержания ванадия в системе $V-NaN_3-NH_4F$

Система	$T_{г}$, °С	$U_{г}$, см/с	pH	РФА
1 $V-NaN_3-NH_4F$	950	0,91	10	V, NaF
2 $V-NaN_3-NH_4F$	870	0,83	11	V, NaF
3 $V-NaN_3-NH_4F$	800	0,78	12	V, NaF
4 $V-NaN_3-NH_4F$	700	0,70	14	V, NaF
8 $V-NaN_3-NH_4F$	не горит	не горит	не горит	не горит
12 $V-NaN_3-NH_4F$	не горит	не горит	не горит	не горит

Т а б л и ц а 4

Зависимость параметров горения и состава продуктов от давления азота в реакторе при использовании системы $V-NaN_3-NH_4F$

Система	P , МПа	$T_{г}$, °С	$U_{г}$, см/с	pH
4 $V-NaN_3-NH_4F$	4	700	0,70	14
4 $V-NaN_3-NH_4F$	6	750	0,73	13
4 $V-NaN_3-NH_4F$	8	780	0,78	12
4 $V-NaN_3-NH_4F$	10	830	0,85	11
4 $V-NaN_3-NH_4F$	12	880	0,89	10
1 $V-NaN_3-NH_4F$	12	950	0,93	9

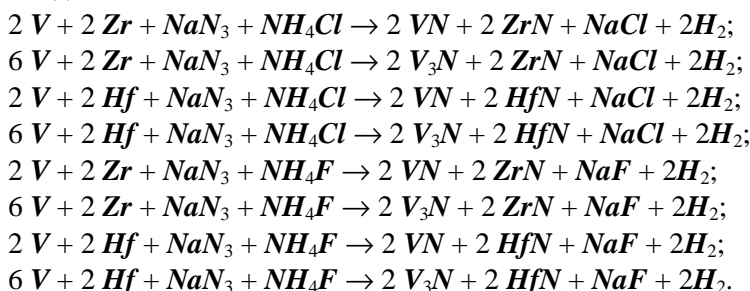
Анализируя экспериментальные результаты, приведенные в табл. 3, можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания ванадия в смеси температура горения падает с 950 до 700 °С, равно как и скорость горения – с 0,9 до 0,7 см/с. Это объясняется теми же положениями, что и при использовании систем, содержащих хлорид аммония. Отличие состоит лишь в следующем: если при использовании системы $V-NaN_3-NH_4Cl$ горение прекращается при содержании ванадия в шихте 20 молей, то в данном случае, несмотря на более высокие температуры горения смеси $V-NaN_3-NH_4F$, горение становится невозможным уже при 8 молях.

Аналогично, из результатов табл. 4 следует, что даже при повышенных давлениях азота $P_N = 12$ МПа в случаях использования ванадия в количестве 1 и 4 моля нитрид ванадия также не образуется.

Подводя итог, можно сказать, что нитрид ванадия составов VN и V_3N при использовании обычных технологических условий, свойственных процессам СВС-Аз, в системе $V-NaN_3-NH_4F$ также не образуется.

Поднять температуру горения до значения, достаточного для азотирования ванадия, можно также за счет введения в исходную систему дополнительного нитридообразующего металла, способного повысить температуру процесса до необходимого уровня. При варьировании содержания или химической природы дополнительного нитридообразующего металла появляется возможность синтеза нитрида ванадия различного состава. Но при этом получится композиция нитрида ванадия и нитрида дополнительного металла.

В качестве таких дополнительных металлов в работе были выбраны цирконий и гафний. При этом стехиометрические уравнения реакций СВС получения нитрида ванадия составов VN и V_3N в композициях при использовании азиды натрия и галогенидов аммония имеют следующий вид:



В табл. 5 показаны сравнительная оценка по качеству синтезируемого нитрида ванадия в композициях и технологические особенности горения исходных систем в зависимости от природы галоидной соли и состава нитрида ванадия при использовании стехиометрического соотношения компонентов в системе и одинаковых условий синтеза (диаметр образцов 30 мм, давление азота в реакторе – 4 МПа, относительная плотность шихты – насыпная, порошок ванадия фракции 80/0, порошки циркония и гафния фракции 45/0).

Т а б л и ц а 5

Сравнительная оценка параметров горения и состава продуктов, полученных из систем СВС-Аз, содержащих галогенид различной химической природы

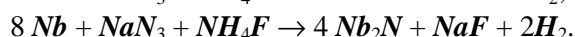
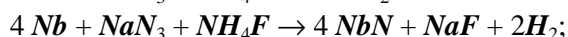
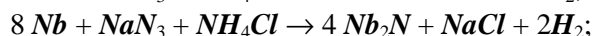
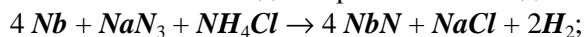
Целевые продукты композиций по реакции	$T_g, ^\circ C$	$U_g, \text{см/с}$	Наличие спека	Фактический состав продуктов, мас. %
<i>V-Zr-NaN₃-NH₄Cl</i>				
<i>V₃N-ZrN</i>	2000	1,40	нет	<i>V₃N-ZrN, V</i>
<i>VN-ZrN</i>	2250	1,90	нет	<i>V₃N-ZrN</i>
<i>V-Hf-NaN₃-NH₄Cl</i>				
<i>V₃N-HfN</i>	1850	0,80	нет	<i>V₃N-HfN, V</i>
<i>VN-HfN</i>	1900	0,85	нет	<i>V₃N-HfN</i>
<i>V-Zr-NaN₃-NH₄F</i>				
<i>V₃N-ZrN</i>	2100	1,5	нет	<i>V₃N-ZrN, V</i>
<i>VN-ZrN</i>	2300	2,4	нет	<i>V₃N-ZrN</i>
<i>V-Hf-NaN₃-NH₄F</i>				
<i>V₃N-HfN</i>	1900	1,10	нет	<i>V₃N-HfN, V</i>
<i>VN-HfN</i>	2000	1,35	нет	<i>V₃N-HfN</i>

Как видно из результатов, представленных в табл. 5, при введении в состав шихты для синтеза нитрида ванадия дополнительного нитридообразующего металла образование нитрида ванадия в композициях возможно, причем независимо от содержания ванадия в исходной шихте. При этом в обоих случаях температура горения повышается и становится достаточной для образования нитрида ванадия.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что нитрид ванадия в композициях соответствует составу V_3N . Причем при использовании шихты, рассчитанной на получение композиции, содержащей нитрид ванадия состава V_3N , конечный продукт синтеза кроме двух нитридов содержит свободный ванадий в количестве до 8-10 мас.%.
 При введении в исходную шихту других нитридообразующих элементов, например, титана или тантала, температура реакции образования ванадийсодержащей композиции будет меньше, чем при использовании циркония или гафния. Поэтому получение нитрида ванадия состава VN становится еще более проблематичным.

Нитрид ниобия

Стехиометрические уравнения реакций СВС получения нитрида ниобия составов NbN и Nb_2N с использованием азиды натрия и галогенидов имеют вид



Несмотря на то, что адиабатические температуры горения систем составляют значения 2100-2200 °С, нитрида ниобия в указанных системах не образуется. С учетом того, что в электропечах возможно получение нитрида ниобия состава Nb_2N при температуре 900 °С, в работе проведена серия экспериментов по синтезу нитрида ниобия в системе $Nb-NaN_3-NH_4Cl$ в зависимости от содержания в ней ниобия (табл. 6) и давления азота в реакторе (табл. 7).

Таблица 6

Зависимость параметров горения и состава продуктов от содержания ниобия в системе $Nb-NaN_3-NH_4Cl$

Система	$T_{г}$, °С	$U_{г}$, см/с	pH	РФА
1 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	810	0,64	9	$Nb, NaCl$
2 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	760	0,63	10	$Nb, NaCl$
3 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	730	0,59	11	$Nb, NaCl$
4 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	680	0,54	12	$Nb, NaCl$
8 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	650	0,50	12	$Nb, NaCl$
12 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	-	-	-	-

Таблица 7

Зависимость параметров горения от давления азота в реакторе при использовании системы $Nb-NaN_3-NH_4Cl$

Система	P , МПа	$T_{г}$, °С	$U_{г}$, см/с	pH
4 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	4	680	0,54	12
4 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	6	700	0,56	12
4 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	8	780	0,57	11
4 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	10	840	0,59	10
4 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	12	890	0,62	9
1 $Nb - NaN_3 - NH_4Cl$	12	920	0,65	8

Анализируя экспериментальные результаты, приведенные в табл. 6, можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания ниобия в смеси температура горения падает с 800 до 650 °С равно как и скорость горения – с 0,64 до 0,5 см/с. Это обусловлено тем, что при увеличении содержания ниобия с 4 молей до 8 исходная шихта разбавляется инертным при этих температурах ниобием. Поэтому такое снижение температуры становится очевидным, если учесть также и то, что при содержании ниобия в шихте, составляющем 12 молей, горение смеси $Nb-NaN_3-NH_4Cl$ вообще становится невозможным. Из табл. 7 видно, что даже при повышенных давлениях азота ($P_N = 12$ МПа) в обоих случаях нитрид ниобия также не образуется.

В заключение можно констатировать, что нитрид ниобия составов NbN и Nb_2N при использовании обычных технологических условий, свойственных процессам СВС-Аз, в системе $Nb-NaN_3-NH_4Cl$ не образуется.

Как и при синтезе нитрида ванадия, в этом случае также была предпринята попытка поднять температуру горения до 1200-1400 °С, т.е. до значений, достаточных для азотирования ниобия. В этом случае хлорид аммония, содержащийся в шихте, был заменен на другую галогидную соль – NH_4F . В настоящей работе была проведена серия экспериментов по синтезу нитрида ниобия в системе $Nb-NaN_3-NH_4F$ в зависимости от содержания в ней ниобия (табл. 8) и давления азота в лабораторном реакторе постоянного давления (табл. 9). Химический анализ на содержание азота в нитриде ниобия, приведенный в табл. 9, проводился по методике Кьельдаля.

Анализируя экспериментальные результаты, приведенные в табл. 8, можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания ниобия в смеси, в отличие от использования системы $Nb-NaN_3-NH_4Cl$, температура образования нитрида ниобия растет в интервале содержания ниобия в шихте 2-4 моля с 1200 до 1800 °С. Причем наивысшие показатели по качеству нитрида ниобия достигаются при содержании ниобия в системе, составляющем 4 моля, о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа, которые показывают, что конечный продукт синтеза в этом случае представлен единственной фазой нитрида ниобия состава NbN . Содержание азота в нитриде при этом составляет 12,2 мас.%, что соответствует содержанию основного вещества в продукте, составляющему 94%. При увеличении содержания исходного ниобия в системе $Nb-NaN_3-NH_4F$ с 4 до 8 молей температура горения падает до значения 1450 °С и конечный продукт синтеза помимо нитрида ниобия состава NbN содержит низший нитрид ниобия состава Nb_2N и свободный непроазотированный ниобий.

Т а б л и ц а 8

Зависимость параметров горения и состава продуктов от содержания ниобия в системе $Nb-NaN_3-NH_4F$

Система	$T_{Г}$, °С	$U_{Г}$, см/с	pH	РФА
1 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	1150	1,10	12	Nb, NaF
2 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	750/1200	0,61/0,34	11	Nb, Nb_2N
3 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	740/1700	0,4/0,2	10	NbN, Nb_2N, Nb
4 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	760/1800	025/0,072	8	NbN
8 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	800/1450	0,4/0,2	10	NbN, Nb_2N, Nb
12 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	-	-	-	-

Т а б л и ц а 9

Зависимость параметров горения и содержания азота в продукте от давления азота в реакторе при использовании системы $Nb-NaN_3-NH_4F$

Система	P , МПа	$T_{Г}$, °С	$U_{Г}$, см/с	pH	N , мас.%
4 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	4	760/1800	025/0,072	7	12,2
4 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	6	780/1800	025/0,082	7	12,4
4 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	8	760/1850	025/0,11	7	12,5
4 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	10	770/1850	025/0,14	8	12,9
4 $Nb - NaN_3 - NH_4F$	12	770/1900	025/0,21	8	12,8

Из результатов табл. 9 следует, что параметры горения (температура и скорость горения) с увеличением давления азота в реакторе с 4 до 12 МПа растут, равно как и содержание азота в нитриде ниобия, а зависимость $N = f(P_N)$ насыщается при давлении азота 10 МПа. В этом случае содержание основного вещества в продукте синтеза составляет 98% при нейтральном кислотно-щелочном балансе. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о синтезе нитрида ниобия состава NbN кубической структуры.

В работе использовалась марка полидисперсного порошка ниобия М-13, просеянного через сито 0080. Содержание фракции 80/0 составляло 75-80%, в которой фракции 45/0 содержалось порядка 25%. Исследования зависимости выходных параметров горения и синтеза от размера частиц исходного порошка ниобия проводились на образцах системы $4Nb-NaN_3-$

NH_4F диаметром 30 мм при давлении азота 4 МПа и насыпной плотности шихты. Результаты исследований сведены в табл. 10.

Как видно из табл. 10, размер частиц ниобия в интервале 22-72 мкм слабо влияет на выходные параметры горения и синтеза. При увеличении среднего размера частиц исходного порошка ниобия до 72 мкм (фракция 125/80) все выходные параметры резко снижаются, за исключением скорости горения, которая начинает приближаться к скорости горения двойной смеси $NaN_3 + NH_4F$.

Т а б л и ц а 10

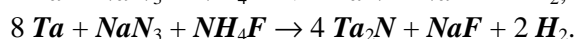
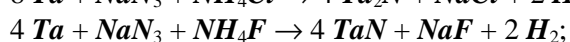
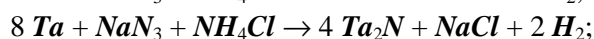
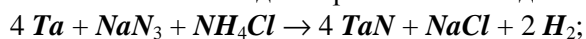
Зависимость выходных параметров горения и синтеза от размера частиц исходного ниобия при образовании NbN в системе $Nb-NaN_3-NH_4F$

Входные параметры Фракция Nb , мкм	Выходные параметры				
	T , °C	U , см/с	N , мас.%	A , %	pH
45/0	760/1800	0,25/0,072	12,5	>97	7
63/45	760/1800	0,28/0,082	12,4	>97	7
80/63	760/1800	0,27/0,080	12,2	>97	7
125/80	780/1550	0,32/0,19	5,9	≈45	10

На основании результатов проведенных исследований по синтезу нитрида ниобия в режиме СВС с использованием систем $Nb-NaN_3-NH_4Cl$ и $Nb-NaN_3-NH_4F$ можно сделать заключение о том, что, применяя технологические режимы, свойственные технологическим процессам СВС-Аз, нитрид ниобия в системе $Nb-NaN_3-NH_4Cl$ получить нельзя. Напротив, использование системы $Nb-NaN_3-NH_4F$ приводит к высоким и стабильным показателям по качеству целевого продукта. В этом случае установлено, что нитрид ниобия состава NbN можно получить, используя в исходной шихте 4 моля ниобия, давление азота в реакторе 4 МПа и размер частиц исходного порошка ниобия, соответствующий фракции 80/0. Относительная плотность загрузки реактора соответствует значению $2,18 \times 10^{-3}$. В этом случае, как свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа, образуется нитрид ниобия состава NbN кубической структуры.

Нитрид тантала

Стехиометрические уравнения реакций СВС получения нитрида тантала составов TaN и Ta_2N с использованием азидов натрия и галогенидов имеют вид



В табл. 11 приведены результаты исследования зависимости образования нитрида тантала от давления азота в реакторе постоянного давления.

Т а б л и ц а 11

Зависимость параметров горения и состава продуктов от давления азота в реакторе при использовании системы $4Ta-NaN_3-NH_4Cl$

Система	P , МПа	T_T , °C	U_T , см/с	pH	N , мас.%	РФА
$4 Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	1	1680	0,28	10	6,25	$TaN_{квб}$
$4 Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	2	1850	0,25	8	7,00	$TaN_{квб}$
$4 Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	3	1900	0,24	7	7,18	$TaN_{квб}$
$4 Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	4	1900	0,24	7	7,18	$TaN_{квб}$
$4 Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	5	1900	0,22	7	7,18	$TaN_{квб}$
$4 Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	10	1950	0,25	7	7,18	$TaN_{квб}$

Из результатов, приведенных в табл. 11, видно, что при увеличении значения азота в реакторе температура горения заметно растет в интервале давлений азота $P_N = 1-2$ МПа. Дальнейшее увеличение давления азота практически не вызывает роста T_T в пределах ошибки эксперимента. Скорость же горения не зависит от давления азота в интервале $P_N = 2-10$ МПа, за исключением участка $P_N = 1-2$ МПа, где она составляет значение 0,28 см/с. Анализируя ре-

зультаты, приведенные в табл. 11, можно сделать вывод о том, что выходные параметры горения и синтеза насыщаются начиная с $P_N = 3-4$ МПа. При этом содержание азота в нитриде тантала становится стехиометрическим и составляет значение $N = 7,18$ мас.%, а кислотно-щелочной баланс становится нейтральным. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании нитрида тантала кубической структуры.

В табл. 12 приведены результаты исследования зависимости образования нитрида тантала от относительной плотности смеси исходных компонентов. Условия экспериментов: диаметр образцов – 30 мм, давление азота в реакторе – 4 МПа, размер частиц исходного порошка тантала – менее 63 мкм.

Т а б л и ц а 12

Зависимость параметров горения и состава продуктов от относительной плотности смеси исходных компонентов

Система	δ	$T_{Г}$, °C	$U_{Г}$, см/с	pH	N , мас.%	РФА
$4Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	0,40	1900	0,24	7	7,18	$TaN_{куб}$
$4Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	0,50	1950	0,25	7	7,18	$TaN_{куб}$
$4Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	0,60	1950	0,24	7	7,18	$TaN_{куб}$
$4Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	0,70	1900	0,23	7	7,18	$TaN_{куб}$
$4Ta - NaN_3 - NH_4Cl$	0,80	1950	0,22	7	7,18	$TaN_{куб}$

Из результатов, приведенных в табл. 12, видно, что зависимость $T_{Г}, U_{Г}, N, pH = f(\delta)$ насыщена при любых значениях относительной плотности образцов от насыпной ($\delta = 0,4$) до пресованных ($\delta = 0,8$). С учетом упрощения технологического процесса, исключающего дополнительную операцию прессования шихты, оптимальной относительной плотностью при синтезе нитрида тантала в системе $4Ta-NaN_3-NH_4Cl$ является насыпная ($\delta = 0,4$).

Исследование влияния размера частиц исходного порошка тантала и избытка окислителя ($NaN_3 + NH_4Cl$) на процесс синтеза нитрида тантала в режиме СВС-Аз в настоящей работе не рассматривалось.

На основании результатов проведенных исследований по синтезу нитрида тантала в режиме СВС с использованием систем $Ta-NaN_3-NH_4Cl$ и $Ta-NaN_3-NH_4F$ можно сделать заключение, согласно которому технологически более выгодно и безопасно использовать систему $Ta-NaN_3-NH_4Cl$. Установлено, что давление в реакторе, как и для всех систем, содержащих в качестве азотируемого элемента переходный металл, должно составлять среднее значение $P_N=4$ МПа, плотность смеси исходных компонентов – насыпная, размер частиц порошка тантала марки 5А – менее 63 мкм. На основе использования перечисленных технологических параметров возможно получение порошка нитрида тантала состава TaN кубической структуры с теоретическим содержанием азота $N = 7,18$ мас.%.

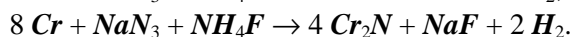
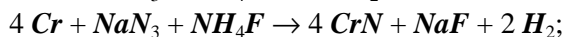
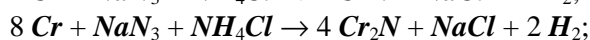
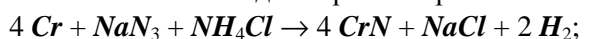
Нитрид хрома

В настоящее время синтез нитрида хрома проводится по печной технологии синтеза. Нитрид хрома обычно готовят азотированием металлического хрома в среде азота или аммиака. Скорость азотирования хрома подчиняется параболическому закону и увеличивается с повышением температуры. Однако выше 1250 °C влияние температуры становится менее заметным. При температурах до 1000 °C на поверхности хрома образуются два нитридных слоя – Cr_2N и CrN , а выше 1100 °C один слой – Cr_2N . Было проведено систематическое исследование азотирования порошка хрома для получения нитридов. Максимальное поглощение азота хромом происходит в интервале температур 800-1000 °C. Температура 900-950 °C является оптимальной для получения фазы CrN . Выше 1000 °C фаза CrN неустойчива, превращается в Cr_2N . Нитриды хрома также получают обработкой борида аммиаком: при температуре 735 °C образуется фаза CrN , между 800 и 1000 °C – смесь фаз CrN и Cr_2N , а при 1180 °C – Cr_2N [4, 5].

Температурный режим образования нитрида хрома по технологии СВС в литературе не описан. По результатам термодинамических расчетов адиабатическая температура горения системы $4Cr - NaN_3 - NH_4Cl$ составляет значение 1500 °C при 100 %-ном выходе нитрида хрома. Теоретическое содержание азота в нитридах хрома, мас. %: $CrN = 21,22$; $Cr_2N = 11,87$.

В качестве галоидных солей при синтезе нитрида хрома в работе были выбраны фторид аммония и хлорид аммония. Использование комплексных галоидных солей хрома, таких как, например, аммоний-хром фтористый $(NH_4)_3CrF_6$, нецелесообразно из-за отсутствия их сырьевой базы.

Стехиометрические уравнения реакций СВС получения нитрида хрома составов CrN и Cr_2N с использованием азиды натрия и перечисленных галогенидов имеют вид



В табл. 13 показана сравнительная оценка по качеству синтезируемого нитрида хрома и технологических особенностей горения исходных систем в зависимости от природы галоидной соли при использовании стехиометрического соотношения компонентов в системе и одинаковых условий синтеза (диаметр образцов – 30 мм, давление азота в реакторе – 5 МПа, относительная плотность шихты – насыпная, порошок хрома марки ПХ2М с содержанием основного вещества 99,0%, просеянный через сито 0063).

Т а б л и ц а 13

Сравнительная оценка параметров горения и состава продуктов, полученных из систем СВС-Аз, содержащих галогенид различной химической природы

Нитрид	$T_{г}$, °С	$U_{г}$, см/с	Химический состав, мас.%	РФА
<i>Cr-NaN₃-NH₄Cl</i>				
Cr_2N	580	0,18	$N = 12,1$	$Cr, Cr_2N,$
CrN	780	0,25	$N = 13,4$	Cr_2N, Cr
<i>Cr-NaN₃-NH₄F</i>				
Cr_2N	900	0,40	$N = 16,6$	CrN, Cr_2N, Cr
CrN	950	0,45	$N = 20,85$	CrN

На основании результатов проведенных исследований по синтезу нитрида хрома в режиме СВС с использованием систем $Cr-NaN_3-NH_4Cl$ и $Cr-NaN_3-NH_4F$ можно сделать заключение, согласно которому по азидной технологии СВС нитрид хрома способен образовываться при использовании обеих систем. Низкие температуры и скорости горения создают все предпосылки для создания технологического процесса синтеза нитрида хрома в режиме СВС-Аз. Для получения однофазного нитрида хрома состава CrN целесообразнее использовать систему $Cr-NaN_3-NH_4F$ при давлении азота в реакторе постоянного давления не менее 5 МПа.

Нитриды вольфрама и молибдена

Синтез нитридов вольфрама и молибдена в промышленности осуществляется по печной технологии синтеза. Как утверждают авторы [4, 5, 12, 13], получить соединения вольфрама с азотом при обработке вольфрама аммиаком весьма трудно, а по мнению некоторых исследователей – вообще невозможно. Установлено, что аммиак реагирует с вольфрамом уже при температуре 140 °С, но при 200 °С соединение снова разлагается на азот и вольфрам. По мнению тех же авторов, нитрид вольфрама можно получить действием азота на вольфрам уже при обычном давлении и температуре 550-600 °С, но в присутствии катализаторов. Без катализаторов азот слабо действует на вольфрам практически до 900 °С. Нитрид образуется только на активных местах поверхности, покрывая около 20% ее площади мономолекулярным слоем. По данным [4, 5, 12, 13], при обработке порошка молибдена азотом получение нитридов также затруднено. Нитрид Mo_2N образуется при обработке порошкообразного молибдена аммиаком при 700 °С в течение 4 часов. Нитрид молибдена Mo_2N может быть также получен путем прокалывания молибдата аммония в среде аммиака при температуре 1100 °С в течение 1 часа. При этом образуются нитриды, содержащие от 0,77 до 7,15% азота. Выше 725 °С эти нитриды диссоциируют.

Теоретическое содержание азота в нитриде вольфрама состава W_2N составляет 3,66 мас.%, в нитриде молибдена состава Mo_2N – 6,79 мас.%.

Классическая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием газообразного азота в качестве азотирующего реагента не способна синтези-

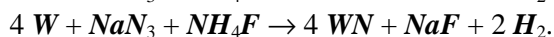
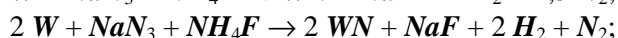
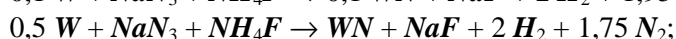
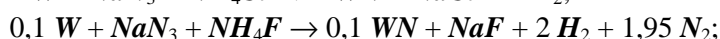
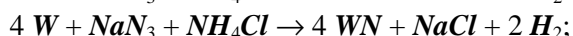
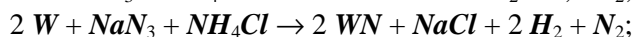
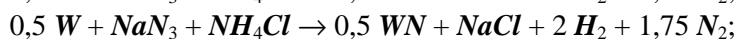
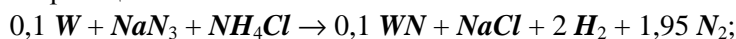
ровать нитриды вольфрама и молибдена, так как реакция их образования в системах "W-N" и "Mo-N" слабоэкзотермична или эндотермична, т.е. идет с поглощением тепла [9-11, 14, 15].

С целью исследования возможности синтеза нитридов вольфрама и молибдена методом СВС, а также расширения номенклатуры тугоплавких соединений марки СВС-Аз, в настоящей работе приводятся результаты исследований по синтезу нитридов таких металлов VI группы, как вольфрам и молибден. Эта возможность обусловлена тем, что реакция азида натрия с хлоридом аммония экзотермична и развивает температуру горения в 880 °С, а с фторидом аммония –1150 °С. При этих температурах и были синтезированы нитриды железа, кобальта и никеля [1-3, 6, 7], и благодаря этим температурам появляется возможность синтеза таких нитридов, как нитриды вольфрама и молибдена.

Результаты исследований по синтезу нитридов вольфрама и молибдена в режиме СВС-Аз ранее не публиковались и приводятся в данной работе впервые. Синтез нитридов вольфрама и молибдена в режиме горения дополняет номенклатуру нитридов [8], синтезированных по азидной технологии СВС.

Нитрид вольфрама

Для синтеза нитрида вольфрама предлагается использовать следующие уравнения химических реакций:



Представленные уравнения отличаются содержанием исходного вольфрама и классом галогенидной соли (хлориды или фториды).

Результаты термодинамического анализа возможности синтеза нитрида вольфрама из предложенных систем представлены в табл. 14.

Т а б л и ц а 14

Термодинамический анализ параметров реакции в системах СВС-Аз для получения нитрида вольфрама

Система	Адиабатическая температура реакции, К	Тепловой эффект реакции, кДж
$W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow WN + NaCl + 2 H_2 + 1,5 N_2$	680.5	-336.0
$2 W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 2 WN + NaCl + 2 H_2 + N_2$	639.3	-335.7
$3 W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 3 WN + NaCl + 2 H_2 + 0,5 N_2$	659.1	-671.6
$4 W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 4 WN + NaCl + 2 H_2$	577.4	-335.7
$W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow WN + NaF + 2 H_2 + 1,5 N_2$	742.0	-489.3
$2 W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow 2 WN + NaF + 2 H_2 + N_2$	694.7	-488.8
$3 W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow 3 WN + NaF + 2 H_2 + 0,5 N_2$	718.0	-977.7
$4 W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow 4 WN + NaF + 2 H_2$	623.0	-488.7

Результаты экспериментального исследования зависимости параметров горения и состава продуктов от содержания вольфрама в системе "W-NaN₃-NH₄Cl" представлены в табл. 15, в системе "W-NaN₃-NH₄F" – в табл. 16. Давление азота в лабораторном реакторе при этом составляло 5 МПа.

Из результатов, приведенных в табл. 15 и 16, видно, что при использовании системы $W-NaN_3-NH_4Cl$ нитрид вольфрама не образуется. Реальные температуры горения при этом составляют 630-760 °С. Рентгенофазовый анализ показывает в продуктах горения наличие только хлорида натрия и непроазотированного вольфрама. В этом случае имеет место единственная реакция: $NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow NaCl + NH_3 + 0,5 H_2$. В случае же использования фторида аммония NH_4F продукты реакции уже содержат нитрид вольфрама состава W_2N .

Таблица 15

Зависимость параметров горения и состава продуктов от содержания вольфрама в системе $W-NaN_3-NH_4Cl$

Система	$T_{г}$, °С	$U_{г}$, см/с	pH	РФА
0,1 $W - NaN_3 - NH_4Cl$	880	0,33	9-10	$W, NaCl$
0,5 $W - NaN_3 - NH_4Cl$	860	0,33	9-10	$W, NaCl$
1 $W - NaN_3 - NH_4Cl$	760	-	7	$W, NaCl$
2 $W - NaN_3 - NH_4Cl$	670	0,28	7	$W, NaCl$
3 $W - NaN_3 - NH_4Cl$	630	-	7	$W, NaCl$
4 $W - NaN_3 - NH_4Cl$	не горит	не горит	-	-

Таблица 16

Зависимость параметров горения и состава продуктов от содержания вольфрама в системе $W-NaN_3-NH_4F$

Система	$T_{г}$, °С	$U_{г}$, см/с	pH	РФА
0,1 $W - NaN_3 - NH_4F$	750	0,4	10	$W_2N, W, NaCl$
0,5 $W - NaN_3 - NH_4F$	800	0,33	10	$W_2N, W, NaCl$
1 $W - NaN_3 - NH_4F$	1130	0,14	10	$W_2N, W, NaCl$
2 $W - NaN_3 - NH_4F$	1340	0,16	12	$W_2N, W, NaCl$
3 $W - NaN_3 - NH_4F$	не горит	не горит	-	-
4 $W - NaN_3 - NH_4F$	не горит	не горит	-	-

Обобщенные результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из систем "Вольфрам – азид натрия – галогенид" представлены в табл. 17.

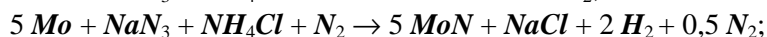
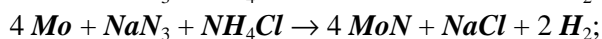
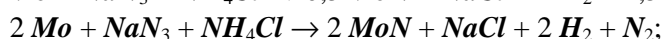
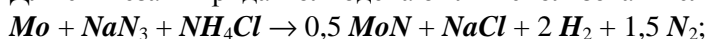
Таблица 17

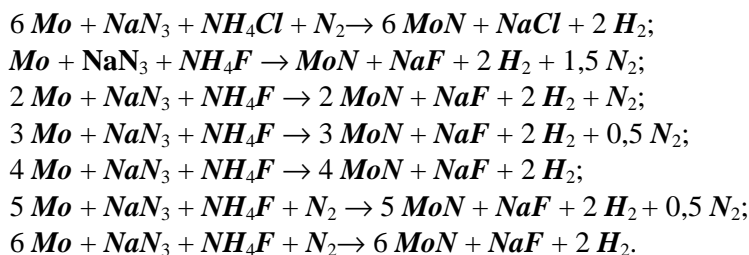
Состав продуктов реакции СВС-Аз в системах " $W - NaN_3$ - галогенид"

Уравнение химической реакции	Фазовый состав продуктов горения
0,1 $W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 0,1 WN + NaCl + 2 H_2 + 1,95 N_2$;	$W, NaCl$
0,5 $W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 0,5 WN + NaCl + 2 H_2 + 1,75 N_2$;	$W, NaCl$
$W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow WN + NaCl + 2 H_2 + 1,5 N_2$	$W, NaCl$
2 $W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 2 WN + NaCl + 2 H_2 + N_2$	$W, NaCl$
3 $W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 3 WN + NaCl + 2 H_2 + 0,5 N_2$	$W, NaCl$
4 $W + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 4 WN + NaCl + 2 H_2$	не горит
0,1 $W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow 0,1 WN + NaF + 2 H_2 + 1,95 N_2$;	$W_2N, W, NaCl$
0,5 $W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow 0,5 WN + NaF + 2 H_2 + 1,75 N_2$;	$W_2N, W, NaCl$
$W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow WN + NaF + 2 H_2 + 1,5 N_2$	$W_2N, W, NaCl$
2 $W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow 2 WN + NaF + 2 H_2 + N_2$	$W_2N, W, NaCl$
3 $W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow 3 WN + NaF + 2 H_2 + 0,5 N_2$	не горит
4 $W + NaN_3 + NH_4F \rightarrow 4 WN + NaF + 2 H_2$	не горит

Нитрид молибдена

Для синтеза нитрида молибдена были использованы следующие уравнения реакций:





Результаты исследования зависимости параметров горения и состава продуктов от содержания молибдена в системе "*Mo-NaN₃-NH₄Cl*" представлены в табл. 18, в системе "*Mo-NaN₃-NH₄F*" – в табл. 19. Обобщенные результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из систем "*Mo-NaN₃ – галогенид*", представлены в табл. 20. Давление азота в лабораторном реакторе при этом составляло 5 МПа, диаметр образцов – 30 мм, относительная плотность исходной шихты – насыпная.

Таблица 18

Зависимость параметров горения и состава продуктов от содержания молибдена в системе *Mo-NaN₃-NH₄Cl*

Система	<i>T_г</i> , °С	<i>U_г</i> , см/с	<i>pH</i>	РФА
1 <i>Mo – NaN₃ – NH₄Cl</i>	610	0,10	7	<i>Mo, NaCl</i>
2 <i>Mo – NaN₃ – NH₄Cl</i>	620	0,14	7	<i>Mo, NaCl</i>
3 <i>Mo – NaN₃ – NH₄Cl</i>	690	0,15	7	<i>Mo, NaCl</i>
4 <i>Mo – NaN₃ – NH₄Cl</i>	710	0,15	7	<i>Mo₂N, Mo, NaCl</i>
5 <i>Mo – NaN₃ – NH₄Cl</i>	660	0,12	7	<i>Mo₂N, Mo, NaCl</i>
6 <i>Mo – NaN₃ – NH₄Cl</i>	не горит	не горит	-	-

Таблица 19

Зависимость параметров горения и состава продуктов от содержания молибдена в системе *Mo-NaN₃-NH₄F*

Система	<i>T_г</i> , °С	<i>U_г</i> , см/с	<i>pH</i>	РФА
1 <i>Mo – NaN₃ – NH₄F</i>	1310	0,22	7	<i>Mo₂N, Mo, NaF</i>
2 <i>Mo – NaN₃ – NH₄F</i>	1510	0,24	7	<i>Mo₂N, Mo, NaF</i>
3 <i>Mo – NaN₃ – NH₄F</i>	1530	0,24	7	<i>Mo₂N, Mo, NaF</i>
4 <i>Mo – NaN₃ – NH₄F</i>	1530	0,28	7	<i>Mo₂N, Mo, NaF</i>
5 <i>Mo – NaN₃ – NH₄F</i>	500	0,063	7	<i>Mo₂N, Mo, NaF</i>
6 <i>Mo – NaN₃ – NH₄F</i>	не горит	не горит	-	-

Таблица 20

Состав продуктов реакции в системах "*Mo – NaN₃ - галогенид*"

Уравнение химической реакции	Фазовый состав продуктов реакции
1 <i>Mo + NaN₃ + NH₄Cl → MoN + NaCl + 2 H₂ + 1,5 N₂;</i> 2 <i>Mo + NaN₃ + NH₄Cl → 2 MoN + NaCl + 2 H₂ + N₂;</i> 3 <i>Mo + NaN₃ + NH₄Cl → 3 MoN + NaCl + 2 H₂ + 0,5 N₂;</i> 4 <i>Mo + NaN₃ + NH₄Cl → 4 MoN + NaCl + 2 H₂;</i> 5 <i>Mo + NaN₃ + NH₄Cl + N₂ → 5 MoN + NaCl + 2 H₂ + 0,5 N₂;</i> 6 <i>Mo + NaN₃ + NH₄Cl + N₂ → 6 MoN + NaCl + 2 H₂;</i>	<i>Mo, NaCl</i> <i>Mo, NaCl</i> <i>Mo, NaCl</i> <i>Mo₂N, Mo, NaCl</i> <i>Mo₂N, Mo, NaCl</i> не горит
1 <i>Mo + NaN₃ + NH₄F → MoN + NaF + 2 H₂ + 1,5 N₂;</i> 2 <i>Mo + NaN₃ + NH₄F → 2 MoN + NaF + 2 H₂ + N₂;</i> 3 <i>Mo + NaN₃ + NH₄F → 3 MoN + NaF + 2 H₂ + 0,5 N₂;</i> 4 <i>Mo + NaN₃ + NH₄F → 4 MoN + NaF + 2 H₂;</i> 5 <i>Mo + NaN₃ + NH₄F + N₂ → 5 MoN + NaF + 2 H₂ + 0,5 N₂;</i> 6 <i>Mo + NaN₃ + NH₄F + N₂ → 6 MoN + NaF + 2 H₂;</i>	<i>Mo₂N, Mo, NaF</i> <i>Mo₂N, Mo, NaF</i> <i>Mo₂N, Mo, NaF</i> <i>Mo₂N, Mo, NaF</i> <i>Mo₂N, Mo, NaF</i> не горит

Видно, что нитрид молибдена состава *Mo₂N* может образовываться в системах с хлоридом аммония только при содержании молибдена в системе не менее 4 молей. В этом случае, как показывают результаты экспериментов, приведенные в табл. 18, температура горения

превышает 700 °С. При использовании в системах фторида аммония нитрид молибдена образуется при любом мольном содержании молибдена в системе.

Проведенные результаты исследований говорят о высоких потенциальных возможностях азидной технологии СВС, применение которой позволило синтезировать нитриды ванадия, ниобия, хрома, вольфрама и молибдена, реакции азотирования которых являются эндотермическими или слабоэкзотермическими. Получение этих нитридов расширяет номенклатуру продуктов марки СВС-Аз. В дальнейшем запланировано использование комплексных галоидных солей, содержащих металлы V и VI групп в своем составе, которые позволят провести реакцию азотирования в газовой фазе и получить микро- и нанопорошки нитридов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Марков Ю.М., Макаренко А.Г. Получение порошков нитридов и карбонитридов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием неорганических азидов // Огнеупоры и техническая керамика. М.: Metallurgia. №11. 1997. С. 22-26.
2. George Bichurov. The use of halides in SHS azide technology // International Journal Of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Vol. 9. №2. 2000. P. 247-268.
3. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007. 526 с.
4. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. 380 с.
5. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наукова думка, 1978. 320 с.
6. Майдан Д.А., Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов металлов IV, V и VIII групп с использованием азидов натрия и галоидных солей аммония // Изв. вузов. Цветная металлургия. №2. 2001. С. 76-80.
7. Майдан Д.А., Бичуров Г.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов металлов IV, V и VIII групп с использованием азидов натрия и галоидных солей аммония // Вестник Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. Вып. 14. Самара: СамГТУ, 2002. С. 116-121.
8. Бичуров Г.В. Классификация систем порошковой технологии СВС нитридов с применением неорганических азидов и галоидных солей. В кн.: Порошковые и композиционные материалы, структура, свойства, технологии получения. Новочеркасск: НПИ, 2002. С. 40-42.
9. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // ВХО, 1979. Т. XXIV. №3. С.223-227.
10. Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А.Г. Мержанова; Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. 290 с.
11. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 240 с.
12. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Metallurgia, 1969. 264 с.
13. Самсонов Г.В., Лютая М.Д., Гончарук А.Б. Физика и химия нитридов. Киев: Наук. думка, 1968. 180 с.
14. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика: Сб. науч. статей / Под ред. Е.А. Сычева; Черноголовка: Территория, 2001. 432 с.
15. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1999. 512 с.

Статья поступила в редакцию 16 октября 2007 г.

УДК 621.755

В.П. Киреев, Г.Р. Маёров, С.М. Ушеренко

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ ПРИ УПРОЧНЕНИИ ДИНАМИЧЕСКИМ МИКРОЛЕГИРОВАНИЕМ

Представлены результаты исследований структуры и свойств быстрорежущих сталей, подвергнутых динамическому микролегированию (ДМ) и последующей термической обработке. Установлено, что в сталях, подвергнутых ДМ, происходят структурные изменения, приводящие к изменению их твёрдости и микротвёрдости. При этом не обнаружено существенного изменения таких свойств, как прочность при изгибе и удельная работа разрушения.

Применение в машиностроении труднообрабатываемых и специальных сталей и сплавов предопределяет разработку новых и совершенствование существующих инструментальных материалов. В последние десятилетия в машиностроении находит применение широкий спектр различных инструментов, режущая часть которых оснащена быстрорежущими сталями, твёрдыми сплавами, сверхтвёрдыми материалами и др. При этом быстрорежущие стали, несмотря на долгие годы их применения, продолжают оставаться основным материалом при

изготовлении режущей части сложно-фасонного и осевого режущего инструмента. Использование новых технологических приёмов в процессе изготовления быстрорежущих сталей и режущей части инструмента из них определяет их качество и эксплуатационные свойства, а также перспективы развития технологии изготовления инструмента в целом [1]. Одним из многочисленных способов повышения износостойкости режущей части инструмента из быстрорежущей стали является объёмное упрочнение путём воздействия на заготовку потоком микрочастиц с размерами до 100 мкм, разогнанных кумулятивной струёй до скоростей 1500...2000 м/с (динамическое микролегирование – ДМ) [2]. При этом микрочастицы, проникая в преграду на глубины порядка $h/R \leq 10^3$ (где h – глубина проникновения, а R – радиус микрочастицы), на пути своего движения воздействуют на структуру материала, изменяя её в прилегающих к следу микрообластях [2, 3, 4]. С учётом вышеизложенного в настоящей работе исследовано влияние ДМ на структуру и свойства быстрорежущих сталей, используемых для изготовления осевого режущего инструмента, который применяется при обработке труднообрабатываемых материалов.

При выполнении экспериментальных работ были использованы быстрорежущие стали, применяемые в машиностроении для изготовления режущего инструмента марок Р6М5, Р6М5К5, Р9К5, Р9М4К8 с химическим составом по ГОСТ 19265-73 и марки Р12М3К8Ф2 – МП по ТУ14-1-3647-83, относящиеся к ледебуритному классу. Кроме того, прутки из стали Р12М3К8Ф2 по ТУ-1-691-73 переплавляли в индукционной печи с защитной атмосферой из аргона. Отливки подвергали изотермическому отжигу при 850 °С с выдержкой 3 часа, затем охлаждали до 720 °С и выдерживали при этой температуре 4 часа, после чего до 500 °С охлаждали вместе с печью, а затем на воздухе. Обезуглероженный слой удаляли путем механической обработки и затем из отливок диаметром 88 мм вырезали образцы для исследований размером 8x8x20 мм. Образцы диаметром 8 мм и длиной 20 мм из порошковой быстрорежущей стали Р12М3К8Ф2-МП изготавливали из катаных прутков диаметром 35 мм в состоянии поставки (НВ 255...285). Из катаных прутков быстрорежущих сталей изготавливали образцы для определения механических свойств и металлографических исследований. Для определения прочности при статическом изгибе изготавливали образцы диаметром 4 мм и длиной 50 мм (база 40 мм), а из сталей Р6М5К5 и Р9М4К8 эти образцы изготавливали из прутков, полученных горячим выдавливанием [5] с последующим изотермическим отжигом в чугунной стружке. Отжиг выполняли в одной садке. Удельную работу разрушения определяли на образцах диаметром 8 мм и длиной 55 мм. Технология изготовления образцов аналогична. При исследовании величины аустенитного зерна, твёрдости HRC, теплостойкости (красностойкости), микротвёрдости, остаточного аустенита и металлографии были использованы образцы диаметром 8 мм и длиной 20 мм с лысками, выполненными параллельными оси. Термическую обработку образцов осуществляли в следующих режимах: закалка в масло с различных температур – в диапазоне от 1170 до 1255 °С; закалка и карбидный отпуск – при 725 ± 15 °С; закалка и трёхкратный отпуск – при различных температурах от 540 °С до 580 °С по 1 часу за каждый раз с охлаждением на воздухе. При испытаниях на теплостойкость (красностойкость) закалённые и трёхкратно отпущенные образцы дополнительно подвергали четырёхчасовой выдержке при различных температурах (600 °С, 625 °С и 650 °С), при которых ожидается необратимое разупрочнение, с последующим охлаждением на воздухе [6]. Нагрев под закалку осуществляли в соляной ванне с расплавом из смеси хлористого бария – 95% и фтористого магния – 5%. Температуру контролировали при помощи платинородиевой термопары. Нагрев под закалку выполняли в три ступени. Первая ступень – подогрев до 400 °С в камерной печи, вторая ступень – нагрев до температуры 850 °С, окончательный нагрев – до температуры аустенизации и необходимая выдержка при этой температуре. Охлаждение выполняли в масляной ванне с перемешиванием масла сжатым воздухом до температуры 100...150 °С и далее на воздухе.

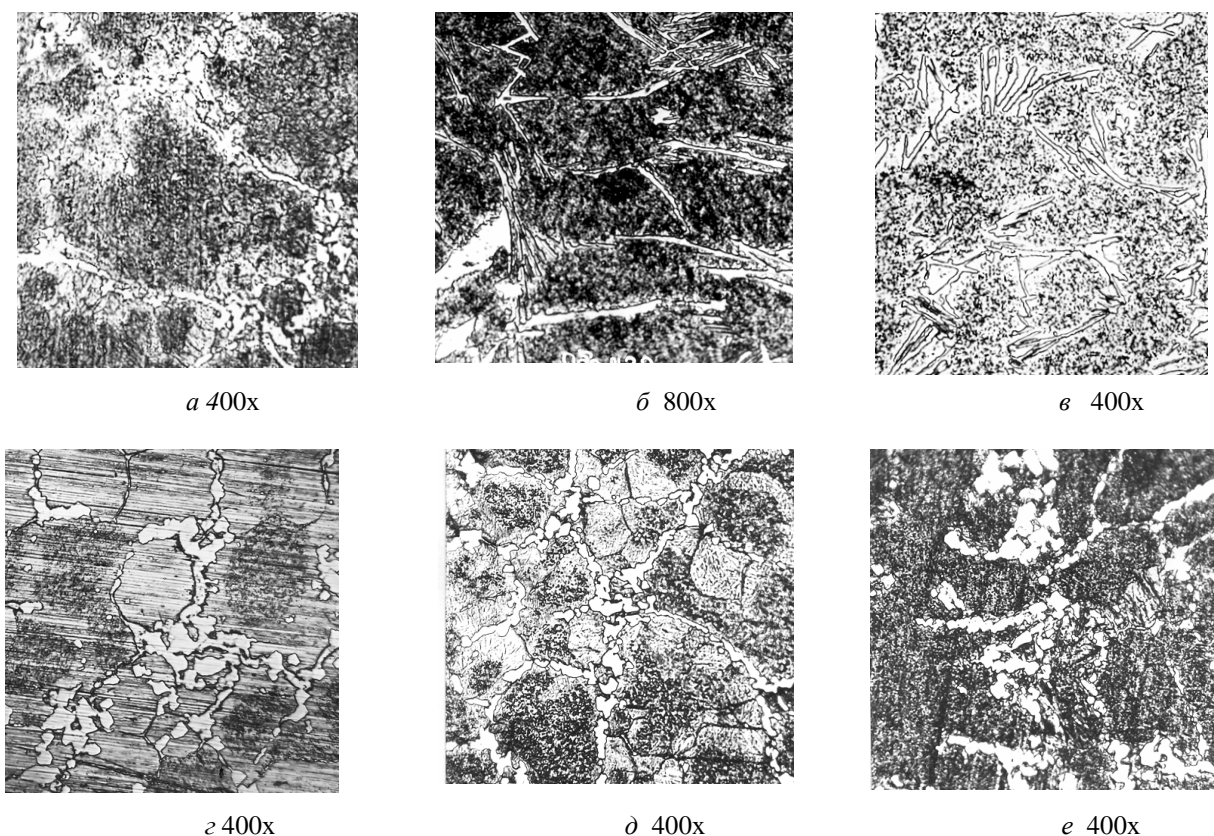
ДМ выполняли в специальном приспособлении [7], разгоняя кумулятивным зарядом порошковую смесь гранулометрического состава менее 63 мкм на основе карбонитрида титана до скоростей 1,5...2,0 км/с с направлением движения потока порошковых микрочастиц перпендикулярно к торцу образца.

Микроструктуру сталей (рис. 2) изучали при помощи светового микроскопа МИМ – 8М и растрового электронного микроскопа «Nanolab-7» с использованием рентгеновской приставки EDS 860 фирмы Link System. Определение остаточного аустенита выполняли на дифрактометре ДРОН-3М в FeK_{α} монохроматизированном излучении. Содержание остаточного аусте-

нита определяли при сравнении интегральных интенсивностей линий (111) аустенита и (110) мартенсита.

Прочность быстрорежущих сталей при изгибе ($\sigma_{\text{н}}$) определяли на разрывной машине в специальном приспособлении [8], а удельную работу разрушения (КС), микротвёрдость (H_{\square}) и твёрдость (HRC) – по стандартным методикам [9, 10, 11]. Теплостойкость определяли измерением твёрдости HRC [6].

Установлено, что в структуре литой быстрорежущей стали P12M3K8Ф2 присутствует ледебуритная эвтектика, состоящая из аустенита и сложных карбидов и располагающаяся по границам зёрен (рис. 1, а). В центре зёрен кристаллизуется δ -эвтектоид (ферритокарбидная смесь тёмного цвета), по периферии которого присутствуют светлые γ -кристаллы. При измерении микротвёрдости $H_{\square 50}$ в центре зерна и на его периферии наблюдается её существенное отличие. На периферии микротвёрдость составляет 412...559 кгс/см², а в центре – 382...412 кгс/мм². Эта неоднородность не устраняется ни закалкой (рис. 1, в), ни закалкой в сочетании с трёхкратным отпуском (рис. 1, д), однако разница в микротвёрдости между центром и периферией в результате термообработки уменьшается в силу диффузии углерода из аустенита и карбидов в феррит (табл. 1). Образец отливки при закалке от 1240 °С приобретает твёрдость до HRC 68; при последующем карбидном отпуске при температуре 725 °С твёрдость уменьшается до HRC 47,5...57,5, а при сочетании закалки с последующим трёхкратным отпуском образец приобретает твёрдость HRC 64...65.



Р и с. 1. Микроструктура литой стали P12Ф2К8М3:
а – без закалки в исходном состоянии, *б* – ДМ в исходном состоянии, *в* – закалка с 1240 °С, *г* – ДМ + закалка 1240 °С, *д* - закалка с 1240 °С + трёхкратный отпуск, *е* – ДМ + закалка с 1240 °С + трёхкратный отпуск

Применение ДМ приводит к существенным изменениям структуры стали по всему объёму образца. Этот факт свидетельствует о проникновении микрочастиц на глубину более 20 мм, что согласуется с результатами работ [2, 3, 4, 6, 7]. Из анализа микрофотографий (рис. 1, б) видно, как сильно уменьшается при ДМ периферийная светлая область γ -кристаллов. Это подтверждается уменьшением значений твёрдости и микротвёрдости (табл. 2). После закалки и трёхкратного отпуска на образцах из отливки, подвергнутых ДМ, зафиксировано изменение формы карбидов эвтектики из скелетообразной в округлую (рис. 1, д) и уменьшение их размеров, в результате чего сплошные цепочки карбидов превращаются в прерывистые. При этом наблюдается увеличение твёрдости на HRC 3...4 и микротвёрдости $H_{\square 50}$ (табл. 1). Такое значительное увеличение твёрдости и микротвёрдости связано с изменениями в

Таблица 1

Твёрдость и микротвёрдость контрольных образцов из быстрорежущих сталей, не обработанные ДМ

Исследуемые образцы	Термо-обработка	Температура закалки, °С	Температура отпуска, °С	HRC	H _{т50} , кгс/мм ²	
					Центр зерна	Периферия зерна
Отливки из стали Р12МЗК8Ф2	Без термо-обработки	-	-	47,0...48,0	382,0...412,0	412,0...559,5
	Закалка	1170	-	58,5...62,0	797,0...1145,0	947,0...1245,0
		1195		57,5...62,5	845,0...1079,0	893,0...1670,0
		1210		56,0...62,5	797,0...947,0	893,0...1145,0
		1225		61,0...63,5	681,0...1079,0	717,0...947,0
		1240		62,5...68,0	893,0...1145,0	893,0
		1255		47,0...59,0	845,0...1079,0	753,0...1079,0
	Закалка + высокий отпуск в течение 1 часа	1170	725	43,0...52,5	307,0...341,5	448,5...559,5
		1195		43,5...57,0	307,0...397,0	448,5...616,5
		1210		42,5...56,5	317,5...397,0	382,0...448,5
		1225		44,0...56,0	329,2	353,5...447,0
		1240		47,5...57,5	320,0...397,0	397,0...448,5
		1255		45,0...50,0	397,0...430,0	511,5...616,5
	Отливка после закалки и трёхкратного отпуска по 1 часу	1195	560	61,5...64	478...534	645...681
1240		64...65		478...588	717...753	
Прутки из порошковой стали Р12МЗК8Ф2 - МП	Сталь в состоянии поставки	-	-	24,0	210...268	
	Закалка	1170	-	65,0	797...947	
		1195		66,0	797...893	
		1210		64,0	753...893	
		1225		62,0...64,5	681...893	
		1240		62,0	645...753	
		1255		62,5	681...797	
	Закалка + высокий отпуск в течение 1 часа	1170	725	42,0...43,0	466,0...511,5	
		1195		41,0...42,5	397,0...430,3	
		1210		41,5...43,0	353,8...412,0	
		1225		41,0...41,5	412,0...430,3	
		1240		40,0...41,5	397,0...466,9	
		1255		42,5...43,5	397,0...478,4	
	Закалка + трёхкратный отпуск по 1 часу	1195	560	38,0...39,5	1079...1145	
1240		43,0...45,0		947...1145		
Прокат из стали Р6М5	Закалка + трёхкратный отпуск по 1 часу	1170	560	62	-	
		1195		63,5		
		1210		64,5		
		1225		65		
		1240		65		
Прокат из стали Р6М5К5	Закалка + трёхкратный отпуск по 1 часу	1195	560	64,5	-	
		1210		64,5		
		1225		65		
		1240		64,5		
		1255		63		
Прокат из стали Р9М4К8	Закалка + трёхкратный отпуск по 1 часу	1195	560	67,5	-	
		1210		67,5		
		1225		67,5		
		1240		65		
		1255		64		

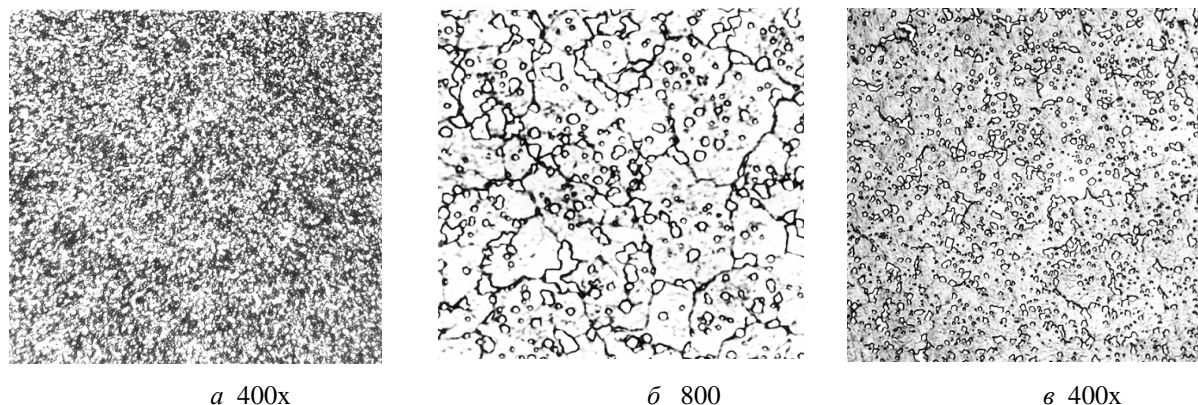
Твёрдость и микротвёрдость быстрорежущих сталей после ДМ и термообработки

Исследуемые образцы	Вид термообработки	Температура закалки, °С	Температура отпуска, °С	Твёрдость, HRC	Микротвёрдость на периферии зерна, H ₀₅₀ , кгс/мм ²
Отливки из стали Р12МЗК8Ф3	Закалка	-	-	42,5...46,0	382...488,4
		1170		51,5...57,5	775...980
		1195		50,0...53,5	739...872
		1210		50,5...52,0	727...850
		1225		50,5...52,5	684...870
		1240		48,5...53,0	753...947
		1255		44,5...50,5	588...717
	Закалка + высокий отпуск при температуре 725 °С	1170	725	45,5...48,0	347...387
		1195	-	-	-
		1210		48,0...51,5	489...557
		1225		44,5...46,5	496...586
		1240	-	-	-
		1255		56,0...59,0	548...612
	Закалка + трёхкратный отпуск при 560 °С	1195	560	64...66	645...845
		1240		68...68	717...753
Прутки из стали Р12МЗК8Ф2-МП	Закалка	-	-	17...21	329...390
		1170	-	59...63	823...1079
		1195		60...62	794...1057
		1210		57...60	763...1012
		1225		59...61	821...1046
		1240		59	753...1017
		1255		45...46	753...1079
	Закалка + высокий отпуск при температуре 725 °С	1170	725	50,5...54,5	617...681
		1195		54,0...60,0	631...920
		1210		57,0...61,0	736...821
		1225		55,0...60,0	699...920
		1240		63,0...64,0	681...753
		1255		55,0...58,0	717...753
	Закалка + трёхкратный отпуск по 1 часу	1195	560	64...66	947...1145
		1240		61...62	1013...1145
Прокат из стали Р6М5	Закалка + трёхкратный отпуск по 1 часу	1195	560	64	-
		1210		65,5	
		1225		66,5	
		1240		67,5	
Прокат из стали Р6М5К5	Закалка + трёхкратный отпуск по 1 часу	1195	540	63,5	867
			560	64,5	857
			580	63	841
			540	65	918
			560	65,5	847
		1240	580	64	897
			540	65	921
			560	65	908
			580	64	907
Прокат из стали Р9М4К8	Закалка + трёхкратный отпуск по 1 часу	1195	540	68,5	928
			560	68	938
			580	67	923
			540	68	969
			560	67	964
		1225	680	67	979
			540	67	979
			560	66	938
			580	65	1071

структуре, обусловленными округлением и уменьшением размеров карбидов эвтектики, расщеплением и исчезновением границ кристаллов и сильным дисперсным распадом внутри зёрен с образованием мартенсита отпуска (рис. 1, е). Микротвёрдость центра зерна увеличивается на 170...180 кгс/мм². Эти изменения структуры, в основе которых лежат процессы диффузии углерода и других легирующих элементов, с ростом температуры закалки интенсифицируются, в результате чего увеличивается и степень упрочнения. Теплостойкость отливок, подвергнутых ДМ, существенно уменьшается (на HRC 8...9) с увеличением температуры четырёхчасовой выдержки от 600 до 650 °С (табл. 5), но в то же время превышает на HRC 5...7 теплостойкость контрольных образцов. Структура образцов из прутков порошковой стали P12M3K8Ф2-МП в состоянии поставки характеризуется дисперсными вторичными карбидами, равномерно распределёнными в среднedisперсном перлите (рис. 2, а). После закалки такой перлит образует мелкое аустенитное зерно (рис. 1, б), сохраняющее мелкодисперсные карбиды и минимальный балл карбидной неоднородности.

При анализе микроструктуры порошковой быстрорежущей стали существенных изменений её не отмечено. Однако следует обратить внимание на то, что при карбидном (высоком – 725 °С) отпуске и при трехкратном по одному часу отпуске после ДМ по сравнению с контрольными образцами твёрдость повышается (табл. 1 и 2). Это можно объяснить интенсивным образованием мартенсита отпуска (рис. 1, в) без коагуляции вторичных карбидов, которая преобладала к контрольных образцам, не подвергавшихся ДМ.

Определение объёмного содержания основных фаз и структурных составляющих по методу Глаголева [12,13] позволяет установить, что ДМ значительно увеличивает количество остаточного аустенита при закалке; последующее при отпуске превращение остаточного аустенита в мартенсит у образцов, подвергнутых ДМ, интенсифицируется, приводя к упрочнению материала.



Р и с. 2. Микроструктура стали P12M3K8Ф2 – МП:
а – без закалки в состоянии поставки, *б* – ДМ + закалка от 1255 °С, *в* – закалка от 1240 °С + трёхкратный отпуск при 560 °С по 1 часу

Т а б л и ц а 3

Балл аустенитного зерна по ГОСТ 5639-82 в зависимости от температуры закалки в образцах, подвергнутых ДМ

Материал	Обработка	Температура закалки, °С					
		1170	1195	1210	1225	1240	1255
P12M3K8Ф2-МП	ДМ	11	11	10...11	10...11	10	10
P9K5 (прокат)	контр.	-	-	11...12	10...11	9	-
	ДМ	-	-	11...12	10...11	10	-
P6M5 (прокат)	контр.	-	10...11	10	9...10	-	-
	ДМ	-	11	10	9...10	-	-
P9M4K8 (прокат)	контр.	-	11...12	11	10...11	9	-
	ДМ	-	11...12	11	10...11	9...10	-

Видоизменение и уменьшение площади ледебуритной эвтектики в образцах, подвергнутых ДМ, происходит в основном при нагреве под закалку. Температуры отпуска, очевидно, недостаточны для процессов диффузии легирующих элементов из эвтектики в феррит. В отличие от отливок в прутках во время отпусков происходят значительные структурные изменения. Так, после ДМ, закалки и трёхкратного отпуска количество вторичных карбидов уменьшается в два раза. К сожалению, методом оптической металлографии не удалось определить содержание вторичных карбидов дисперсионного твердения. Размеры карбидов эвтектики в отливках позволили в отдельных случаях замерить их микротвёрдость и идентифицировать фазовый состав. Микротвёрдость 1670 кгс/мм² имеют карбиды состава (W,Mo)C [14], – 947...1079 кгс/мм² – промежуточные карбиды W₂C и Mo₂C, – 1145 кгс/мм² – карбиды Cr₃C₂.

Т а б л и ц а 4

Фазы и структурные составляющие (объёмные %) после ДМ и термообработки

Структурная составляющая	Отливки и прутки из стали P12M3K8Ф2: закалка от 1240 °С + трёхкратный отпуск при 560 °С по 1 часу				
	Вид обработки	Отливки		Прутки из порошковой стали	
		ТО	ТО + ДМ	ТО	ТО + ДМ
Ледебуритная эвтектика	Закалка	25	10 – 15	-	-
	Закалка + высокий отпуск	20 – 25	10	-	-
	Закалка + трёхкратный отпуск	20 – 25	10	-	-
Вторичные карбиды	Закалка	-	-	40	40
	Закалка + высокий отпуск	-	-	35	25
	Закалка + трёхкратный отпуск	-	-	35	20
Остаточный аустенит	Закалка	22	43	15	46
	Закалка + высокий отпуск	17	24	11	16
	Закалка + трёхкратный отпуск	9	12	8	14
	Прокат из стали P6M5K5: закалка от 1225 °С + трёхкратный отпуск при 560 °С по 1 часу				
	Вид обработки	После закалки	Первый отпуск	Второй отпуск	Третий отпуск
	Закалка + отпуск	31	18	8	3
	Закалка + ДМ + отпуск	29	12,6	5,8	2,7

Микротвёрдость мартенсита в стали зависит от содержания в нём легирующих компонентов и количества растворённого углерода [13, 14, 16, 17], которое находится в прямой зависимости от вида и режима обработки материала. Микротвёрдость отливок, подвергнутых ДМ, на 138...165 кгс/мм² выше, чем у отливок, не подвергавшихся ДМ, что свидетельствует об упрочнении быстрорежущей стали за счёт структурных изменений, происходящих при проникновении порошковых микрочастиц в объём исследуемых образцов (табл. 1 и 2). Кроме того, анализ твёрдости показывает, что наибольшие её значения в исследованных образцах достигнуты на отливках, прокате и прутках, подвергнутых ДМ, после закалки и отпуска.

Однако следует отметить, что существенного изменения микротвёрдости в порошковой стали, подвергнутой ДМ и последующей термообработке, не зафиксировано.

Таким образом, увеличение теплостойкости и микротвёрдости твёрдого раствора в образцах, подвергнутых ДМ, указывает на повышение легированности аустенита, что способствует повышению работоспособности быстрорежущей стали.

Структура образцов из проката быстрорежущей стали Р6М5К5, подвергнутых ДМ, и закалке с трёхкратным отпуском, состоит из мартенсита, остаточного аустенита и карбидов. Рентгеновской съёмкой на дифрактометре ДРОН-3М установлено, что с увеличением температуры закали количество остаточного аустенита изменяется, возрастая с 13% при закалке от температуры аустенизации 1160 °С до 29% при закалке от температуры аустенизации 1240 °С.

Т а б л и ц а 5

Теплостойкость (красностойкость) $K_{рт}$ [17] быстрорежущих сталей после ДМ с последующей термообработкой (ТО), характеризуемая твёрдостью HRC после четырёхчасовой выдержки при $T_{выд}$, °С

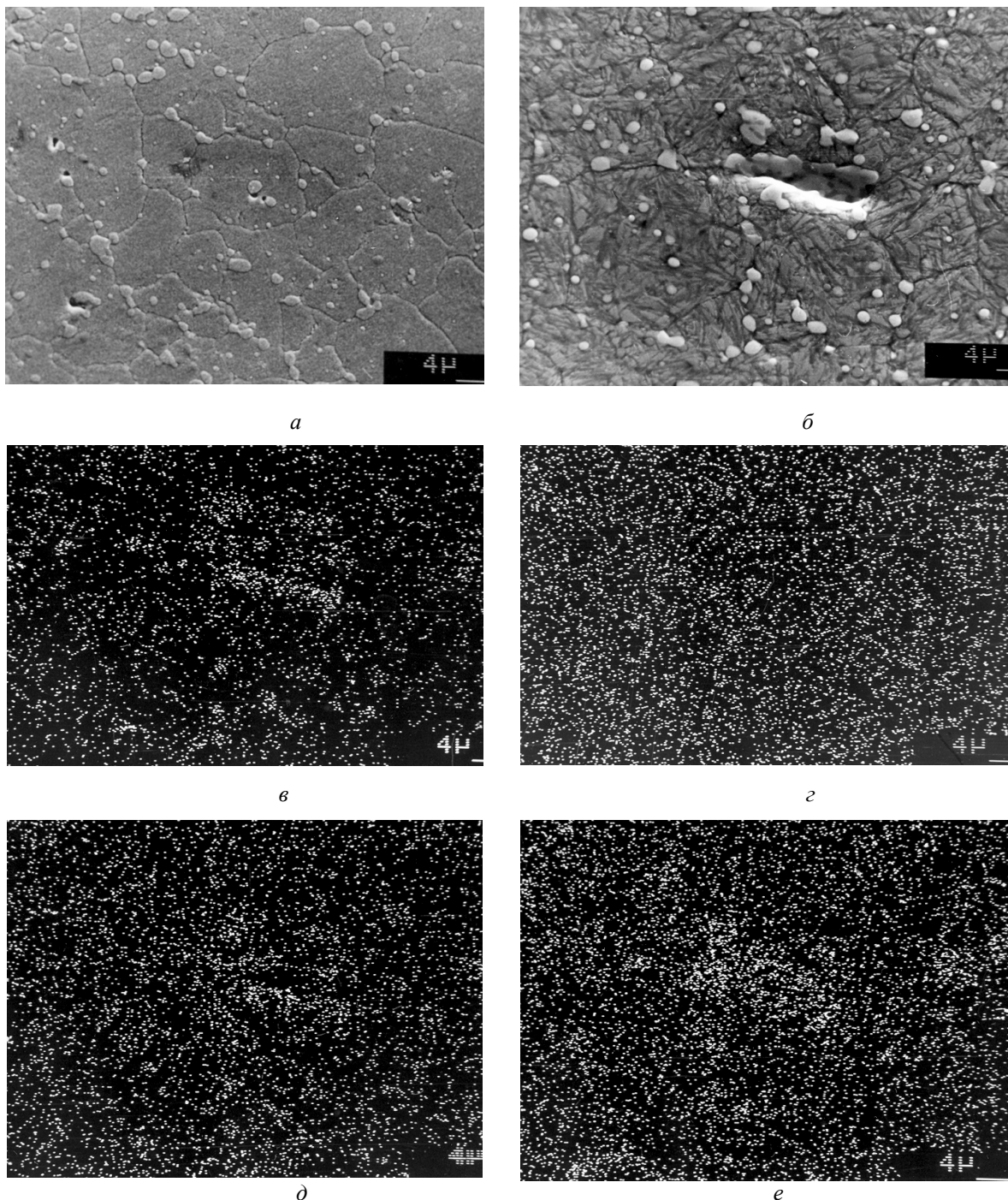
Исследуемые образцы	Вид термообработки	Температура закали, °С	Температура трёхкратного отпуска по одному часу, °С	Температура четырёхчасовой выдержки, °С	Твёрдость HRC после четырёхчасовой выдержки
Отливки из стали Р12М3К8Ф2	Закалка + отпуск	1225	560	600 625 650	60,6 54,4 50,9
	ДМ + закалка + отпуск	1225	560	600 625 650	60,6 59,2 51,9
Прутки из порошковой стали Р12М3К8Ф2-МП	Закалка + отпуск	1225	560	600 625 650	58,4 54,8 52,5
	ДМ + закалка + отпуск	1225	560	600 625 650	60,0 55,9 53,4
Прокат из стали Р6М5К5	Закалка + отпуск	1210 1225 1240	560	645	57,0 57,0 57,5
	ДМ + закалка + отпуск	1210 1225 1240	560	645	57,4 58,0 58,5
Прокат из стали Р9М4К8	Закалка + отпуск	1210 1225 1240	560	645	57,0 58,0 59,0
	ДМ + закалка + отпуск	1210 1225 1240	560	645	58,0 59,0 59,6

При этом ДМ не оказывает заметного влияния на количество остаточного аустенита после закалки. Однако при отпуске процесс распада остаточного аустенита у образцов, подвергнутых ДМ, несколько ускоряется (табл. 4). При закалке от 1225 °С и однократном отпуске при температуре 560 °С сталь, подвергнутая ДМ, имеет 13% остаточного аустенита, в то время как после стандартной обработки – 18%. После закалки от температуры 1225 °С и трёхкратного отпуска при температуре 560 °С сталь Р6М5К5, подвергнутая ДМ, имеет параметр решетки $a = 0,28769$ нм, а без ДМ $a = 0,28753$ нм.

После закалки от температуры 1225 °С и однократного отпуска при температуре 560 °С в течение 1 часа в стали Р6М5К5, подвергнутой ДМ, на поверхности шлифа (рис. 1, а) хорошо просматриваются микроканалы в виде микропор с размерами в поперечном сечении около 0,5...1,5 мкм. При большем увеличении (рис. 1, б) в области, прилегающей к микроканалу, наблюдаются зоны, которые отличаются по травимости и химсоставу. Съёмка на фотопластину поверхности шлифа в характеристическом рентгеновском излучении, генерируемом скоплениями атомов соответствующих элементов под воздействием электронного пучка, позволяет видеть качественную картину распределения легирующих элементов (рис. 3, в, г, д, е) в виде белых точек. Каждая точка имеет размер 0,1 мкм и соответствует скоплению атомов определённого вида. Как можно видеть (рис. 3, в и д), в приканальной области наблюдается повышение концентрации вольфрама и ванадия и в несколько меньшей степени – молибдена (рис. 3, д). При этом хром (рис. 3, г) распределяется практически равномерно. Количествен-

ный анализ при помощи микроанализатора показывает, что в структуре стали, подвергнутой ДМ, наблюдаются области, которые наряду с основными легирующими элементами (Cr – 16,14%; Mo – 0,9%; W – 6,51%; V – 1,69%) содержат до 7,23% титана и до 0,91% алюминия.

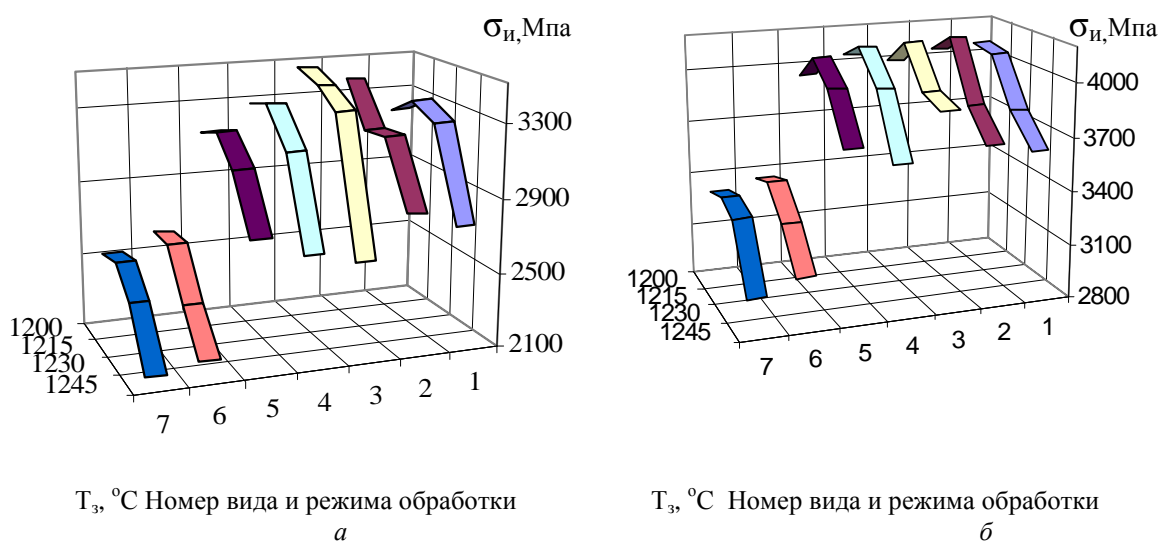
Таким образом, ДМ способствует концентрации элементов вблизи треков микрочастиц, которые при своём движении в материале основы создают поля напряжений и повышенную плотность точечных и линейных дефектов. Это способствует диффузии легирующих элементов, повышению их концентрации в этих областях и образованию упрочнённых зон, радиус которых оценивается приблизительно в 15 мкм.



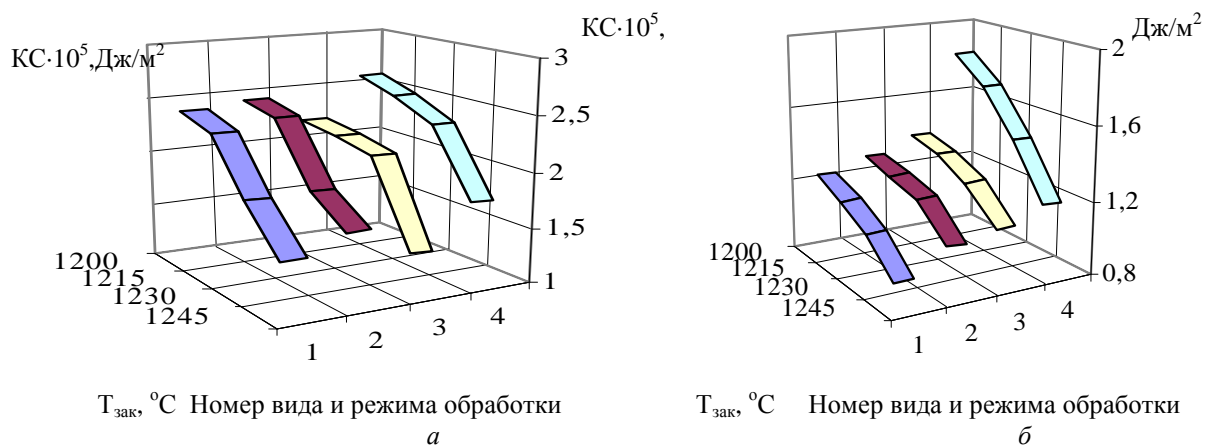
Р и с. 3. Микроструктура: *а* – стали Р6М5 после ДМ и закалки от 1220°С (2000х); *б* – приканальной зоны в быстрорежущей стали Р6М5К5 после закалки от 1225 °С (2500х); *в, г, д, е* – соответственно её изображение в характеристическом рентгеновском излучении W, Cr, Mo, V

При исследовании механических свойств быстрорежущих сталей Р6М5К5 и Р9М4К8, подвергнутых ДМ, было выявлено, что максимальную прочность приобретают исходные и деформированные при горячем выдавливании стали, закалённые с температуры 1200...1225 °С и отпущенные при температуре 580 °С. При этом, как и у контрольных образ-

цов, с увеличением температуры закалки и снижением температуры отпуска прочность быстрорежущих сталей $\sigma_{и}$ уменьшается (рис. 4, а, б). Прочность у образцов, подвергнутых ДМ, выше, чем у контрольных, хотя и в незначительной степени. Аналогичная тенденция сохраняется при определении работы разрушения в процессе испытания на ударный изгиб КС в зависимости от температуры закалки. С её увеличением величина работы разрушения уменьшается. Быстрорежущая сталь Р9М4К8, содержащая высокое количество кобальта, будучи подвергнутой ДМ, после термообработки приобретает вязкость, близкую по значению вязкости стали, деформированной при горячем выдавливании со степенью обжатия $\psi = 0,75$. Напротив, быстрорежущая сталь Р6М5К5, сохраняя тенденцию уменьшения работы разрушения КС с увеличением температуры закалки, при увеличении температуры отпуска приобретает более высокие значения КС. Выбирая температуру закалки быстрорежущих сталей, необходимо учитывать, что при повышении температуры закалки у сталей, подвергнутых ДМ, увеличивается твёрдость и теплостойкость (табл. 2 и 5).



Р и с. 4. Зависимость прочности сталей Р9М4К8 (а) и Р6М5К5 (б) при статическом изгибе от температуры закалки, отпуска и вида обработки: горячее выдавливание ($\psi = 0,75$) + отжиг + закалка + ДМ (Ti CN + Ni) + трёхкратный отпуск при $T_{отп} = (1 - 540, 2 - 560, 3 - 580) ^\circ\text{C}$ по одному часу; горячее выдавливание при $\psi = 0,75$ (4) и $\psi = 0,84$ (5) + отжиг + закалка + трёхкратный отпуск при $T_{отп} = 560 ^\circ\text{C}$ по одному часу; закалка + ДМ (Ti CN + Ni) + трёхкратный отпуск при $560 ^\circ\text{C}$ по одному часу (6); закалка + трёхкратный отпуск при $560 ^\circ\text{C}$ по одному часу (7)



Р и с. 5. Зависимость удельной работы разрушения сталей Р9М4К8 (а) и Р6М5К5 (б) при испытаниях на ударный изгиб от закалки, отпуска и вида обработки: закалка + ДМ (Ti CN + Ni) + трёхкратный отпуск при $T = (1 - 540, 2 - 560, 3 - 580) ^\circ\text{C}$ по одному часу; горячее выдавливание ($\psi = 0,75$) + отжиг + трёхкратный отпуск при $560 ^\circ\text{C}$ по одному часу (4)

**Твёрдость НРС отливок и порошковых прутков из стали P12M3K8Ф2
при различных температурах закалки**

Исследуемые образцы	Наличие и вид ТО	Температура закалки, °С						
		Температура закалки, °С	-		1170		1255	
			Контрольные *	ДМ	Контрольные *	ДМ	Контрольные *	ДМ
Отливки	Без ТО	45,9	43,8	-	-	-	-	
	Закалка	-	-	59,3	52,3	60,7	50,8	
	Закалка + высокий отпуск	-	-	46,7	55,1	45,9	55,8	
	Закалка + трехкратный отпуск при 560 °С	-	-	60,7	63,5	62,8	66,3	
Порошковые прутки	Без ТО	25	15	-	-	-	-	
	Закалка	-	-	65,7	61,4	62,9	45,7	
	Закалка + высокий отпуск	-	-	42,9	54,3	42,9	58,6	
	Закалка + трехкратный отпуск при 560 °С	-	-	32,9	64,3	43,6	60,7	

* Контрольные – образцы в состоянии поставки, не подвергнутые ДМ.

Результаты выполненной работы позволяют сделать следующие выводы.

1. В быстрорежущей стали после ДМ и последующей термической обработки происходят существенные структурные изменения, заключающиеся в уменьшении размеров аустенитного зерна после закалки, дроблении карбидной сетки и увеличении концентрации легирующих элементов в зоне треков микрочастиц.

2. Выявлено, что ДМ приводит к повышению микротвёрдости твёрдого раствора и к интенсификации распада остаточного аустенита при отпуске дисперсионного твердения. При этом содержание остаточного аустенита после третьего отпуска составляет 2,7%.

3. Стали, подвергнутые ДМ, приобретают повышенную твёрдость и теплостойкость, что, по мнению авторов, позволяет прогнозировать более высокую работоспособность режущего инструмента, изготовленного с применением ДМ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Прогрессивные режущие инструменты и режимы резания металлов: Справочник / В.И. Баранчиков, А.В. Жаринов, Н.Д.Юдина и др.; Под общ. ред. В.И. Баранчикова. М.: Машиностроение, 1990. 400 с.
2. Ушеренко С.М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. Минск: НИИ ИП с ОП БР ГНПК ПМ, 1998. 208 с.
3. Ноздрин В.Ф., Ушеренко С.М. Микроструктура канальной зоны при сверхглубоком проникании частиц // Порошковая металлургия. Минск: Высшая школа, 1990. С. 107-112.
4. Бекренёв А.Н., Кирсанов Р.Г., Кривченко А.Л. Особенности распределения вольфрама после высокоскоростной бомбардировки вольфрамовыми частицами. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 2. С. 87-89.
5. Северденко В.П., Мураш В.С., Суходрев Э.Ш. Горячее гидродинамическое выдавливание режущего инструмента. Минск: Наука и техника, 1974. 256 с.
6. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. 5-е изд. М.: Металлургия, 1983. 527 с.
7. Амосов А.П., Киреев В.П. Применение порошковых материалов при динамическом микролегировании режущей части инструмента из быстрорежущей стали. // Конструкции из композиционных материалов. Межотраслевой научно-технический журнал. М.: РАН, 2006. С. 100-103.
8. Амосов А.П., Киреев В.П. Упрочнение динамическим микролегированием режущей части инструмента из быстрорежущей стали для обработки деталей авиадвигателей // Вестник Самар. гос. аэрокос. ун-та. 2006. №2(10). Ч. 1. С. 132-135.
9. ГОСТ 9454-78 (СТ СЭВ 472-77, СТ СЭВ 473-77). Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженной, комнатной и повышенной температурах. Госкомитет стандартов Совмина СССР.
10. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвёрдости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Госкомитет стандартов Совмина СССР.
11. ГОСТ 9013-59. Металлы. Методы испытаний. Измерение твёрдости по Роквеллу. М.: Госкомитет стандартов Совмина СССР.
12. Панченко Е.В. и др. Лаборатория металлографии. М.: Металлургия, 1985. 296 с.
13. Металловедение и термическая обработка стали. Справочное изд. В 3-х т. / Под ред. М.Л. Бернштейна,

- А.Г. Рахштадта 4-е изд., перераб. и доп. Т. 1. Методы испытания и исследования. В 2-х кн. Кн. 1. М.: Металлургия, 1991. 304 с.
14. Артингер И. Инструментальные стали и их термическая обработка. М.: Металлургия, 1982. 312 с.
15. Ермаков С.С., Вязников Н.Ф. Порошковые стали и изделия. Л.: Машиностроение, 1990. С. 213-215.
16. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1990. 527 с.
17. Гуляев А.П. Инструментальные стали. Справочник. М.: Машиностроение, 1975. С. 235-239.

Статья поступила в редакцию 29 мая 2007 г.

УДК 546

А.Р. Луц, А.Г. Макаренко

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ЛИГАТУРЫ Al-5%Ti-1%В В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ

Приведены результаты исследования синтеза модифицирующей лигатуры Al-5%Ti-1%В методом СВС в расплаве алюминия на основе экзотермических шихт, состоящих из различных порошковых составов, с применением неорганических флюсов.

Сплавы на алюминиевой основе нашли применение во многих отраслях промышленности и на сегодняшний день занимают II место в мире по объемам производства. Однако проблема повышения механических и эксплуатационных свойств литых изделий из алюминиевых сплавов до сих пор остается актуальной.

Один из путей решения данной проблемы – модифицирование, для осуществления которого применяются, главным образом, лигатуры. Наиболее востребованными среди модифицирующих лигатур ввиду высокой эффективности и относительно небольшой стоимости являются лигатуры Al-Ti и Al-Ti-B, содержащие в качестве модификаторов зародышевого действия интерметаллидную фазу Al_3Ti и, во втором случае, кроме этого – керамическую фазу TiB_2 . В результате многочисленных исследований структуры данных лигатур установлено, что для получения максимального модифицирующего эффекта частицы Al_3Ti и TiB_2 должны быть, по возможности, сферическими и иметь размер: первые – не более 150 мкм, а вторые – 1-2 мкм. Связано это с тем, что крупные кристаллы Al_3Ti , имеющие ослабленные адсорбционные связи с алюминиевым раствором в результате накопления на его поверхности атомов водорода и других примесей, располагаются по границам зерен, тогда как они же, но в мелкодисперсной форме, находятся преимущественно в центре зерен, вызывая измельчение последних.

Однако существующие на сегодняшний день три основных способа получения лигатур: сплавление чистых компонентов, алюмотермическое восстановление из солей и оксидов, а также электролизное восстановление не способны обеспечить требуемую морфологию целевых фаз. Помимо этого, каждый из них имеет ряд серьезных технологических недостатков, как, например, большой угар металла, вредные экологические последствия производства или дороговизна оборудования.

Открытый в 60-х гг. прошлого века академиком А.Г. Мержановым и его коллегами новый способ получения тугоплавких соединений, названный «самораспространяющийся высокотемпературный синтез» (СВС) [1], происходит за счет собственного тепловыделения, без подвода энергии извне, и его главным преимуществом является отсутствие длительного и энергоемкого нагрева в печи. Однако при том, что к началу нового тысячелетия была накоплена обширная база научно-исследовательских и научных разработок СВС, для модернизации литейных технологий этот метод не применялся. В 90-е гг. в Самарском государственном техническом университете были проведены первые экспериментальные исследования по СВС-синтезу модифицирующих лигатур Al-Ti и Al-Ti-B непосредственно в расплаве алюминия [2, 3]. Была показана принципиальная возможность получения лигатур путем введения компонентов в виде экзотермической шихты, но только при условии добавления фторсодержащих флюсов криолит (Na_3AlF_6) или NOCOLOCK™ ($K_{1-3}AlF_{4-6}$). В рамках данных работ исследовались литейные свойства лигатур и модифицированных ими сплавов, при этом закономерности протекания процесса СВС в расплаве алюминия, влияние на синтез неорганических флюсов и различных составов исходной шихты потребовали более глубокого изучения.

Расчеты производились исходя из условий синтеза лигатуры Al-5%Ti-1%B с добавлением 0,1% флюсов от массы плавки с учетом экзотермического эффекта реакций.

В табл. 1-3 представлен химический состав порошков исходных компонентов: алюминия, титана трех марок с различной степенью дисперсности и порошков бора различной степени чистоты, применяемых в ходе экспериментальных исследований.

В ходе проведения эксперимента фиксировались СВС-параметры: максимальная температура расплава, температура заливки расплава (после 5-минутной выдержки), время задержки реакции (время между вводом последней навески и началом активного искро- и газовыделения, что свидетельствует о прохождении СВС-реакции), технологические параметры реакции: выход годного продукта, масса остатка в тигле. Также после приготовления шлифов анализировались структурные параметры: количество синтезированных частиц интерметаллидной фазы $TiAl_3$ на mm^2 и фактор формы – отношение длины частиц $TiAl_3$ к их ширине.

Т а б л и ц а 1

Химический состав и дисперсность порошка алюминия

Марка алюминия	Содержание элементов, %				Размер частиц, мкм
	Al	Fe	Si	Cu	
ПА-4	≥98,00	0,35	0,40	0,02	≤140

Т а б л и ц а 2

Химический состав и дисперсность порошков титана

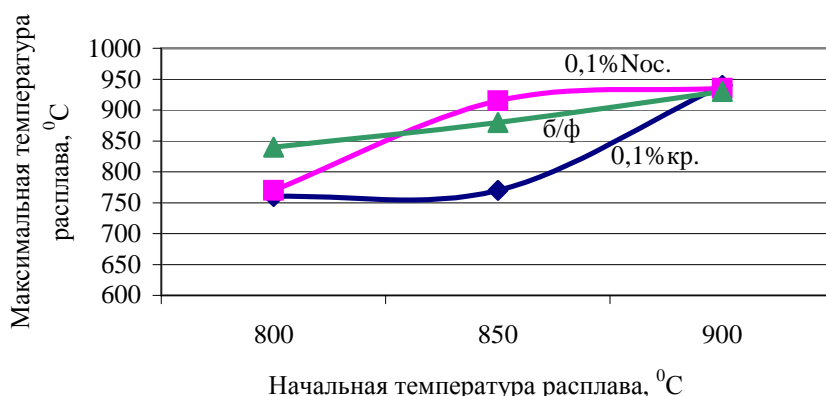
Марка титана	Содержание элементов, %						Размер частиц, мкм
	Ti	N	Fe	Si	H	Cl	
ПТМ	98,93	--	0,40	0,10	0,35	--	≤80
ПТХ6-1	98,50	--	0,80	--	0,20	0,09	≤180
ТПП-7	97,95	0,5	1,1	--	--	0,45	≤280

Т а б л и ц а 3

Химический состав порошков бора

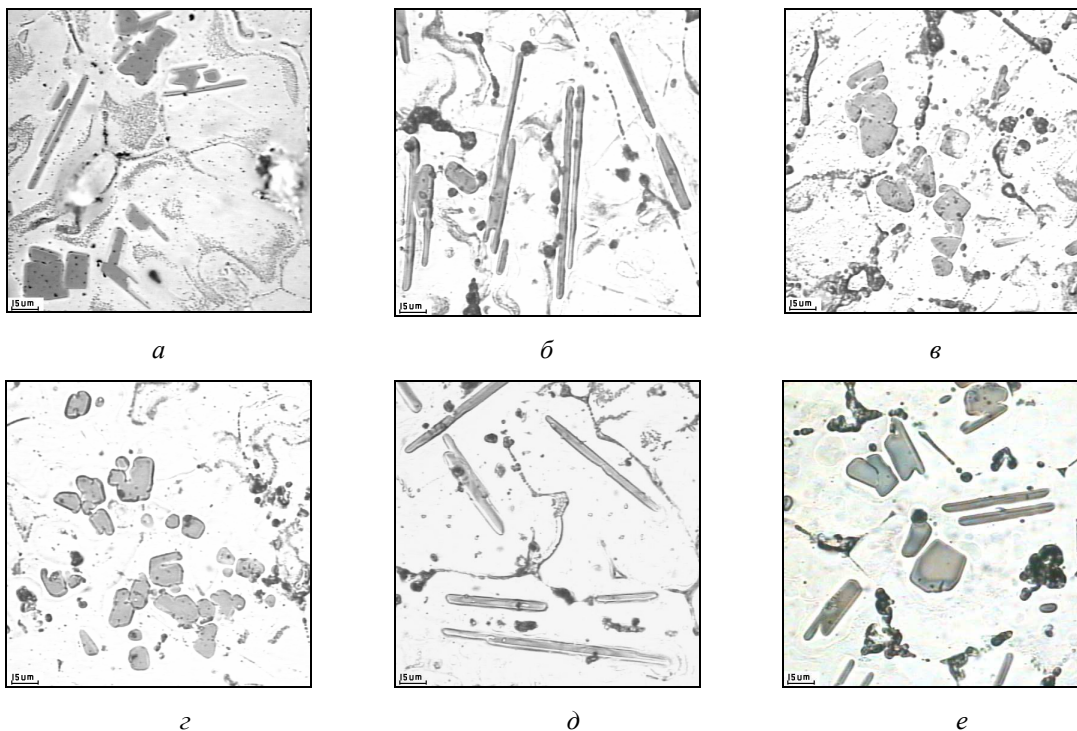
Марка бора	Содержание элементов, %		
	B	Fe	Si
Б-92	92,50	≤0,70	≤0,30
Б-99	99,50	Суммарное содержание Fe, Cu, Sn, Al, Mg, Si ≤0,50; Cl – 0,03	

На рис. 1 представлена максимальная температура расплава, определенная в ходе экспериментальных исследований синтеза лигатуры Al-5%Ti-1%B на основе состава порошков (ПТХ6-1 и Б-99) с применением флюсов и без них при различных начальных температурах расплава ($T_{н.р.}$).



Р и с. 1. Изменение максимальной температуры расплава на составе (ПТХ 6-1, Б-92) в зависимости от начальной температуры и наличия флюса

Очевидно, что в данном случае с повышением температуры расплава повышается и максимальная температура реакции. При начальной температуре расплава 800 °C в связи с отсутствием повышения температуры расплава можно предположить отсутствие СВС-реакции, что подтверждается минимальным количеством синтезированных частиц, а также грязным изломом, содержащим остатки непрореагировавшей шихты.



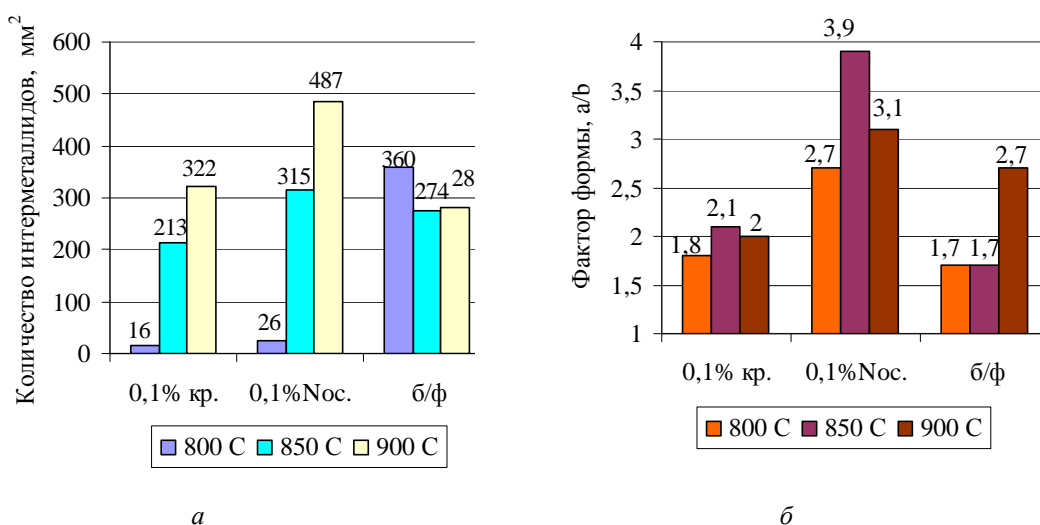
Р и с. 2. Структура СВС-лигатуры Al-5%Ti-1%B (ПТХ6-1, Б-92) при различных начальных температурах расплава, $\times 400$:

$T_{н.р.}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$; а - с флюсом (0,1% Na_3AlF_6);
 б - с флюсом (0,1% $\text{K}_{1-3}\text{AlF}_{4-6}$); в - без флюса

$T_{н.р.}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$; г - с флюсом (0,1% Na_3AlF_6);
 д - с флюсом (0,1% $\text{K}_{1-3}\text{AlF}_{4-6}$); е - без флюса

Несмотря на относительно низкие показатели фактора формы интерметаллидной фазы в образцах без флюса, излом в них при всех начальных температурах расплава оставался грязным, а также отмечались скопления диборидной фазы, что отрицательно влияет на модифицирующие свойства (рис. 2).

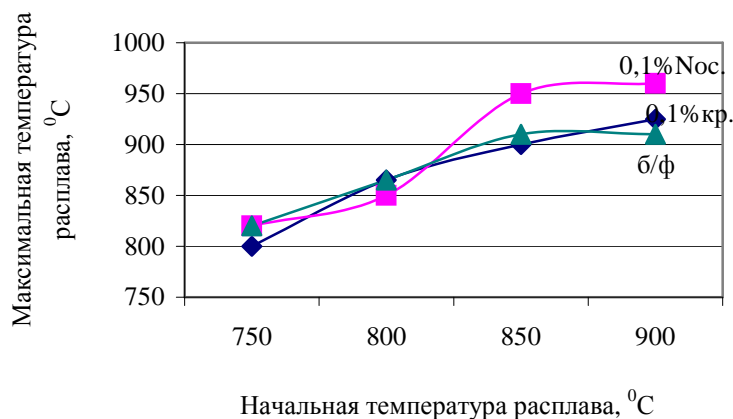
При температурах $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ количество синтезированных частиц интерметаллида во всех образцах с флюсами возрастает, причем, как и фактор формы (рис. 3), керамическая фаза TiB_2 также равномерно распределена по границам матричного зерна. Поскольку наиболее благоприятной для последующего модифицирования является блочная морфология частиц, то оптимальную структуру имеют интерметаллиды в образце лигатуры, полученной при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ с флюсом криолит.



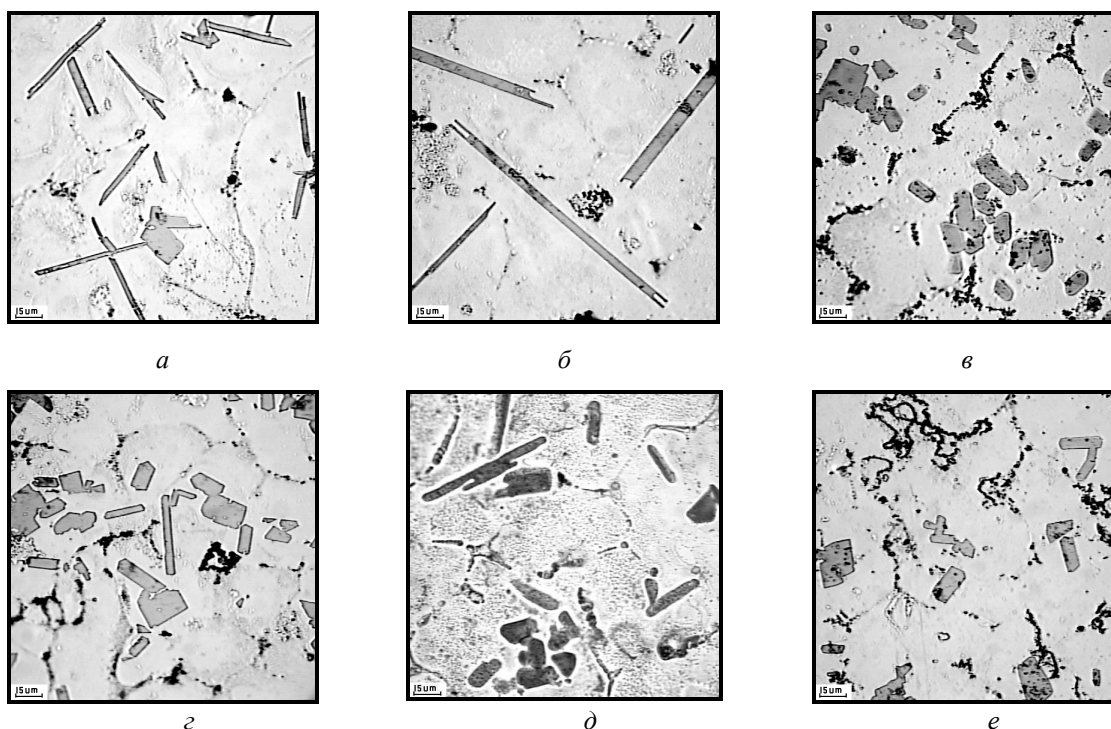
Р и с. 3. Изменение структурных параметров лигатуры Al-5%Ti-1%B (ПТХ6-1, Б-92) в зависимости от вида и наличия флюса и начальной температуры расплава

Проведенный локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) образцов с флюсами Na_3AlF_6 и $\text{K}_{1-3}\text{AlF}_{4-6}$ при 900°C показал, что состав интерметаллидной фазы соответствует соотношению элементов фазы TiAl_3 ; результат химического анализ показал содержание по титану в лигатурах 3,9 и 3,6% соответственно.

На рис. 4-6 представлены результаты плавок на составе порошков ПТМ и Б-99. В связи с мелкодисперсностью частиц титана данной марки максимальная температура реакции была выше, чем в случае с ПТХ6-1. Однако снижение температуры расплава до 750°C дало грязный излом с флюсом криолит (Na_3AlF_6) и грубую интерметаллидную структуру в случае с NOCOLOK™ ($\text{K}_{1-3}\text{AlF}_{4-6}$).



Р и с. 4. Изменение максимальной температуры расплава на составе (ПТМ, Б-99) в зависимости от начальной температуры расплава и наличия флюса



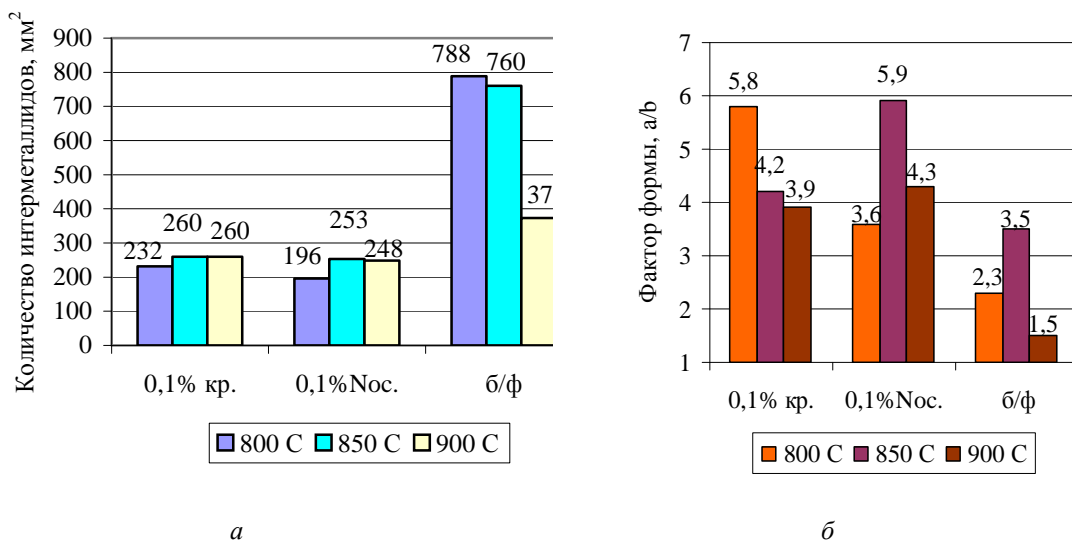
Р и с. 5. Структура СВС-лигатуры Al-5%Ti-1%B (ПТМ, Б-99) при различных начальных температурах расплава, $\times 400$:

$T_{\text{н.р.}}=850^\circ\text{C}$; а - с флюсом (0,1% Na_3AlF_6); б - с флюсом (0,1% $\text{K}_{1-3}\text{AlF}_{4-6}$); в - без флюса
 $T_{\text{н.р.}}=900^\circ\text{C}$; г - с флюсом (0,1% Na_3AlF_6); д - с флюсом (0,1% $\text{K}_{1-3}\text{AlF}_{4-6}$); е - без флюса

Очевидно, в связи с повышенной реакционной способностью ПТМ реакции протекали чрезвычайно бурно, с выплеском части металла вместе с шихтой из тигля, в результате чего наблюдается пониженное количество синтезированных частиц с выраженной игольчатой структурой при всех температурах синтеза. ЛРСА образцов с флюсами, полученных при

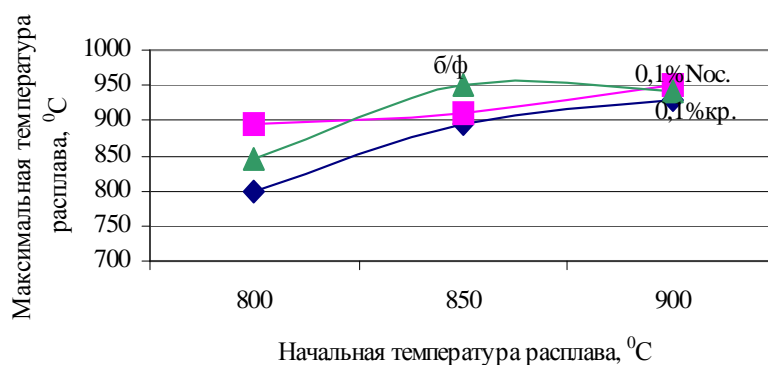
900 °С, также подтвердил, что интерметаллидная фаза представляет собой соединение $TiAl_3$, а химический анализ показал содержание лишь 3,2 и 2,8% титана соответственно.

На рис. 7-9 представлены результаты экспериментальных исследований на третьем составе порошков ТПП-7 и Б-92. Характерным свойством протекания реакций при данном составе является отсутствие признаков СВС-реакции, что не дало возможности зафиксировать время задержки реакции, как в предыдущих случаях. Однако повышение температуры расплава и наблюдаемое газовыделение свидетельствуют о прохождении полноценной СВС-реакции.

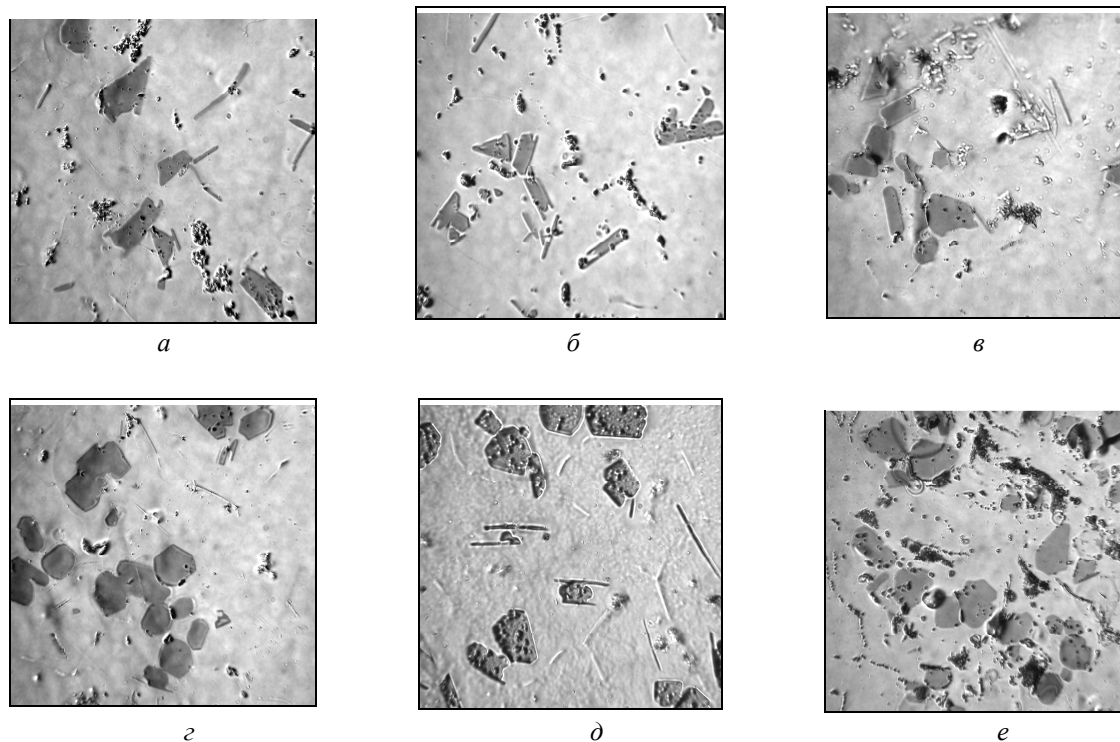


Р и с. 6. Изменение структурных параметров лигатуры Al-5%Ti-1%В (ПТМ, Б-99) в зависимости от вида и наличия флюса и начальной температуры расплава

Более того, при данном составе фиксируется наибольшее количество синтезированных интерметаллидов (чем выше температура расплава, тем больше их количество), а также наименьший фактор формы при 900 °С. Как и в предыдущих случаях, в образцах без флюса наблюдаются темные включения остатков шихты. ЛРСА образцов с флюсами, полученных при 900 °С, показал соответствие интерметаллидной фазы составу $TiAl_3$, а химический анализ – усвоение 4,0 и 3,9% по титану соответственно. Очевидно, из крупнодисперсных порошков образуется более благоприятная, «блочная» структура интерметаллидов. Это связано с тем, что в крупных частицах титана в силу большого количества составляющих их атомов кинетическая стадия растворения (разрыв связей в кристаллической решетке и образование новых с атомами жидкого металла и атомами бора) занимает намного больше времени, диффузионная стадия также значительно затруднена. Поэтому, возможно, крупные частицы порошка титана не успевают вступить в реакцию до конца, и целевая фаза $TiAl_3$ частично синтезируется по гетерогенной реакции, которая протекает медленнее, при этом образовавшиеся интерметаллиды остаются в первоначальной «блочной» форме.



Р и с. 7. Изменение максимальной температуры расплава на составе (ТПП, Б-92) в зависимости от начальной температуры расплава и наличия флюса

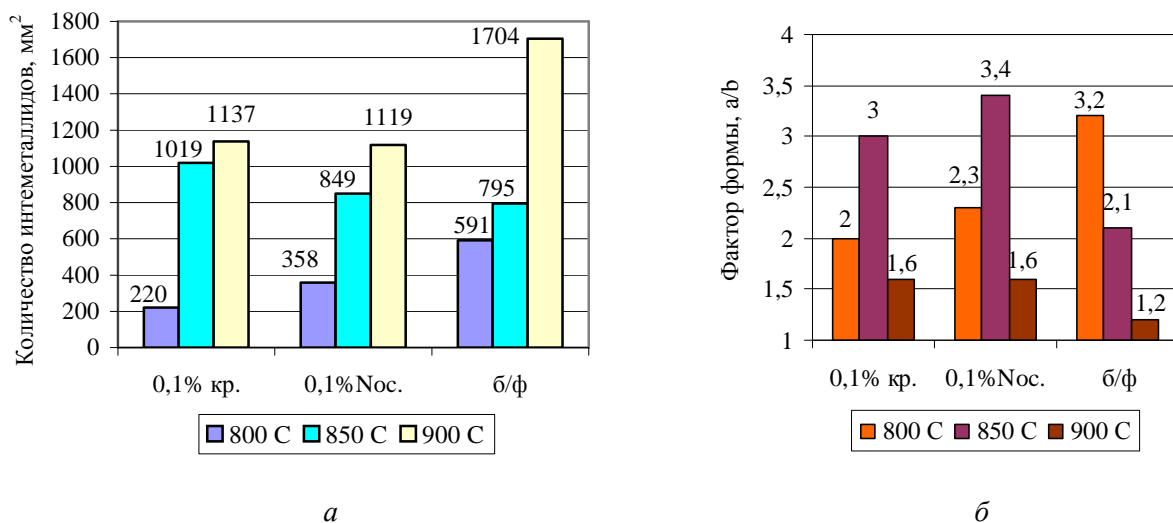


Р и с. 8. Структура СВС-лигатуры Al-5%Ti-1%B (ТПП, Б-92) при различных начальных температурах расплава, $\times 400$:

$T_{н.р.}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$; а - с флюсом (0,1% Na_3AlF_6);
 б - с флюсом (0,1% $\text{K}_{1-3}\text{AlF}_{4-6}$); в - без флюса

$T_{н.р.}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$; г - с флюсом (0,1% Na_3AlF_6);
 д - с флюсом (0,1% $\text{K}_{1-3}\text{AlF}_{4-6}$); е - без флюса

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, согласно которому использование флюсов в технологии приготовления СВС-лигатуры Al-5%Ti-1%B действительно приводит к увеличению активности СВС-реакции. В плавках, проведенных с применением флюсов, отмечается увеличение температуры расплава в процессе синтеза, уменьшение времени задержки СВС-реакции и более полное ее прохождение, что сказывается, в первую очередь, на технологических параметрах лигатур. Помимо этого в случае применения флюсов в ходе использования метода СВС в расплаве становится возможным получать лигатуру с благоприятной структурой, с высокой степенью усвоения компонентов и при меньшей начальной температуре расплава, чем в традиционных технологиях. Анализ структурных данных образцов, полученных с применением флюсов криолит и NOCOLOK™ на различных исходных шихтах, практически во всех случаях показал преимущество использования отечественного флюса криолит.



Р и с. 9. Изменение структурных параметров лигатуры Al-5%Ti-1%B (ТПП, Б-92) в зависимости от вида и наличия флюса и начальной температуры расплава

Принимая во внимание эффективность применения исходных порошков титана и бора, а также их стоимость, для получения лигатуры Al-5%Ti-1%B методом СВС предпочтение следует отдать сочетанию порошков ТПП-7, Б-92 с добавлением флюса криолит (Na_3AlF_6).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов // Черноголовка: ИСМАН, 1998. С. 512.
2. А.с. 1759930 СССР, МКИ³ С22 С 1/03, 1/04. Способ получения лигатур для производства алюминиевых сплавов / А.П. Амосов, В.И. Никитин, А.И. Хмелевских, А.Г. Мержанов, Л.Б. Скиба (СССР). - №4860085/02; заявл. 15.08.90; опубл. 07.09.92, Бюл. №33. 2 с.: ил.
3. Пат. 2138572 Российская Федерация, МПК⁷ Б С 22 С 1/02, 21/00. Способ приготовления лигатуры алюминий-титан-бор / Никитин В.И., Макаренко А.Г., Кандалова Е.Г.; заявитель и патентообладатель Самарский гос. техн. ун-т, НПП «Интерметсервис»; заявл. 20.10.97; опубл. 27.09.99, Бюл. №27. 5 с.

Статья поступила в редакцию 20 мая 2007 г.