

# Материаловедение

УДК 536.21

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СВС-ПРЕССОВАННЫХ КАТОДОВ СИСТЕМ $TiC_{0,5}-Al$ и $TiC_{0,5}-Al-Si$ \*

**В.Н. Лавро, И.И. Орлов, А.Ф. Федотов**

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: a.fedotov50@mail.ru

*Приведена методика расчета и получены количественные оценки теплопроводности и среднеинтегральной температуры поверхности многослойных композиционных СВС-прессованных катодов для нанесения вакуумно-дуговых покрытий. Теплопроводность многослойных СВС-катодов в системах  $TiC_{0,5}-Al$  и  $TiC_{0,5}-Al-Si$  больше теплопроводности титанового катода. Однако за счет более высокого тока дуги температура СВС-катодов примерно равна температуре титанового катода. Установлено, что ведущим фактором, определяющим содержание микрокапельной фазы в вакуумно-дуговых покрытиях, является температура плавления испаряемого катодного материала.*

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговые покрытия, СВС-прессование, многослойные катоды, композиционный материал, теплопроводность

### Введение

Среди различных технологий поверхностного упрочнения важное место занимает нанесение вакуумно-дуговых покрытий на основе нитрида титана. Однако покрытия из одноэлементного нитрида титана практически исчерпали свой потенциал и не отвечают современным техническим требованиям. Существенное повышение физико-механических и эксплуатационных свойств достигается при введении в покрытие из нитрида титана алюминия и/или кремния. Соответственно востребованными становятся алюминий- и кремнийсодержащие катодные материалы.

Важной проблемой технологии вакуумного катодно-дугового испарения является снижение содержания микрокапельной фазы (МКФ) в покрытиях. Один из способов заключается в использовании разнообразных устройств для сепарации плазмы. Однако такой подход усложняет и удорожает вакуумно-дуговые установки. Количество МКФ уменьшается при росте температуры плавления катодного материала. Соответственно перспективным является вариант использования многокомпонентных

---

\* Работа проведена с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» Самарский государственный технический университет при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РОССИИ (№ 16.552.11.7076).

Виктор Николаевич Лавро, доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Иван Игоревич Орлов, студент.

Александр Федорович Федотов (д.т.н., доц.), профессор кафедры «Механика».

катодов на основе металлоподобных тугоплавких соединений. Задача повышения температуры плавления особенно актуальна при получении алюминийсодержащих покрытий. Низкая температура плавления и, соответственно, большой объем МКФ не позволяют использовать в качестве катодных материалов алюминий и сплавы на его основе. Поэтому катоды необходимо изготавливать из материалов, содержащих химические соединения алюминия с высокой температурой плавления.

Традиционные способы получения материалов на основе тугоплавких соединений (спекание, горячее прессование и др.) имеют серьезные недостатки: высокую энергоемкость и необходимость использования дорогого и сложного оборудования. Альтернативой технологиям печного синтеза и спекания служит самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Проведение в одной установке сначала СВС, а затем силового уплотнения горячих продуктов синтеза (технология СВС-прессования) позволяет в одну стадию получать высокоплотные заготовки из материалов на основе тугоплавких соединений. В работе [1] показана возможность получения вакуумно-дуговых (Ti, Al)N покрытий с использованием содержащих алюминий СВС-прессованных катодов на основе нестехиометрического карбида титана  $TiC_{0,5}$ . По сравнению с эталонным покрытием TiN, полученным из титанового катода, при использовании СВС-катодов происходит существенное уменьшение содержания МКФ в покрытиях без сепарации плазменного потока.

В научной литературе отмечается, что наряду с температурой плавления на количество МКФ оказывает влияние среднеинтегральная температура поверхности катода [2, 3]. При достижении среднеинтегральной температурой поверхности катода некоторого характерного значения количество МКФ резко возрастает. Средняя температура поверхности катода зависит от подводимого к катоду потока тепла и условий его охлаждения. Отметим, что внутренняя поверхность катода охлаждается проточной водой. Количество подводимого тепла и производительность процесса увеличиваются с увеличением тока вакуумной дуги. При стационарном тепловом режиме теплоотвод определяется теплопроводностью катодного материала и размерами катода. Ток дуги, теплопроводность и размеры катода функционально связаны между собой [2]. Соответственно информация о теплопроводности катодного материала позволяет найти размеры катода и максимальное значение тока дуги, при котором еще не наблюдается резкий рост МКФ. В настоящей работе рассмотрена методика расчета теплопроводности многослойных катодов и выполнена количественная оценка среднеинтегральной температуры поверхности СВС-прессованных катодов систем  $TiC_{0,5}-Al$  и  $TiC_{0,5}-Al-Si$ .

### Методика расчета

Согласно работе [2] поток тепла  $Q$ , подводимый к катоду от дугового разряда, составляет примерно 30 % от общего потока тепла, выделяемого в дуговом разряде:

$$Q = 0,3 \cdot I_d \cdot U_d, \quad (1)$$

где  $I_d$  – ток дуги;  $U_d$  – напряжение на дуге. Средняя плотность потока тепла на внешнюю поверхность катода будет равна

$$q = \frac{0,3 \cdot I_d \cdot U_d}{\pi R_k^2}, \quad (2)$$

где  $R_k$  – радиус испаряемой поверхности катода.

Охлаждение катода осуществляется за счет эмиссионных процессов на его внешней поверхности и охлаждения водой на его внутренней поверхности. При дос-

тижении стационарного состояния эмиссионное охлаждение автоматически учтено в (2), а температура внутренней поверхности катода принимает постоянное значение  $T_0$ . Тогда для плотности потока тепла, отводимого теплопроводностью, получим:

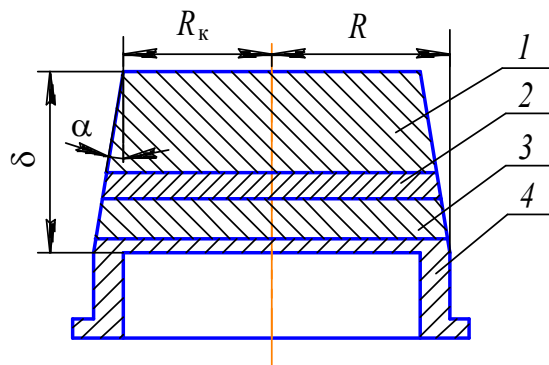
$$q = \lambda \frac{T_k - T_0}{\delta}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности катода;  $\delta$  – толщина катода;  $T_k$  – среднеинтегральная температура поверхности катода. Приравнявая соотношения (2) и (3), получим [2]:

$$T_k = T_0 + \frac{0,3I_d \cdot U_d \cdot \delta}{\pi R_k^2 \cdot \lambda}. \quad (4)$$

Таким образом, согласно (4) величина среднеинтегральной температуры катода зависит от диаметра и толщины катода, а также от теплопроводности катодного материала.

Многослойный СВС-пресованный катод состоит из трех слоев продуктов СВС (рабочий слой, промежуточный слой, слой СВС-припоя) и металлического основания (см. рисунок). В металлическом основании выполнена полость для охлаждения катода проточной водой.



Конструкция четырехслойного СВС-пресованного катода:

1 – рабочий слой; 2 – промежуточный слой; 3 – СВС-припой; 4 – металлическое основание

При оценке переноса тепла через многослойную стенку вводится эквивалентный коэффициент теплопроводности  $\lambda_{\text{эКВ}}$ . Для многослойной стенки, состоящей из  $N$  однородных слоев, при условии идеального контакта между слоями  $\lambda_{\text{эКВ}}$  определяется по формуле [4]:

$$\lambda_{\text{эКВ}} = \left( \sum_{i=1}^N \frac{\delta_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \sum_{i=1}^N \delta_i, \quad (5)$$

где  $\lambda_i$  – коэффициент теплопроводности  $i$ -го слоя;  $\delta_i$  – толщина  $i$ -го слоя.

Основание катода 4 изготавливается из нержавеющей стали 12Х18Н9Т, и этот слой будем считать однородным материалом. Промежуточный слой 3 формируется из порошка никеля и также является однородным по составу материалом. Материал остальных слоев состоит из нескольких фаз и представляет собой зернистый композит.

Коэффициент теплопроводности зернистого композита определяется теплопроводностью и объемной долей его компонентов. Если известна массовая концентра-

ция фаз, то объемная доля  $k$ -ой фазы  $m_k$  в композите, состоящем из  $N$  фаз, находится по следующей формуле:

$$m_k = \frac{x_k}{d_k} \left( \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{d_i} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где  $x_i$  – массовая концентрация  $i$ -ой фазы;  $d_i$  – плотность  $i$ -ой фазы.

Для расчета эффективного коэффициента теплопроводности зернистых композитов с изолированными включениями рекомендуется использовать формулу Оделевского [5]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_1 \left[ 1 - m_2 \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} - \frac{1 - m_2}{3} \right)^{-1} \right], \quad (7)$$

где  $\lambda_1$  – коэффициент теплопроводности матрицы;  $m_2$ ,  $\lambda_2$  – объемная доля и коэффициент теплопроводности включения. Эффективный коэффициент теплопроводности зернистых композитов с двумя взаимопроникающими компонентами можно найти по зависимости [5]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_1 \left[ c^2 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (1 - c)^2 + 2 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} c (1 - c) \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} c + 1 - c \right)^{-1} \right], \quad (8)$$

где  $c$  – положительный корень кубического уравнения:

$$2c^3 - 3c^2 + 1 = m_2. \quad (9)$$

Степень связности компонентов зернистого композита зависит от объемной концентрации, фракционного состава, формы частиц и других факторов. Для продуктов СВС примем модель матричного композита с хаотичным расположением сферических включений одинакового размера. Согласно теории перколяции (протекания) для неупорядоченной однофракционной смеси связность частиц появляется при достижении объемной концентрации определенного значения  $m_{\text{кр}}$ , называемого порогом перколяции. Для неупорядоченной однофракционной смеси сферических частиц значение порога перколяции составляет  $m_{\text{кр}} = 0,17$  [6, 7]. Если объемная доля включений  $m_k$   $k$ -го компонента будет меньше порога перколяции, то имеем композит с изолированными включениями; если  $m_k \geq m_{\text{кр}}$  – композит с взаимопроникающими компонентами.

Для композитов с числом компонентов больше двух часто используется метод последовательного приведения многокомпонентной смеси к бинарной, теплопроводность которой определяется по известным формулам [5]. Рассмотрим алгоритм этого метода для трехкомпонентной смеси. На первом этапе расчета мысленно удалим из смеси третий компонент и получим бинарную смесь, но уже с иным значением концентраций. Обозначим объемную концентрацию первого компонента в приведенной бинарной смеси через  $m'_1$ , второго –  $m'_2 = 1 - m'_1$ . Параметры  $m'_1$  и  $m'_2$  связаны с  $m_1$  и  $m_2$  зависимостями:

$$m'_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}; \quad m'_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}. \quad (10)$$

Эффективная теплопроводность  $\lambda_{12}$  приведенной бинарной смеси определяется по формуле (7) для модели с изолированными включениями и по формулам (8), (9) для модели с взаимопроникающими компонентами. В этих формулах вместо  $m_1$  и  $m_2$  должны фигурировать  $m'_1$  и  $m'_2$ . На втором этапе учитывается третий компонент, и система снова рассматривается как бинарная со связующим компонентом  $\lambda_{12}$  и кон-

центрацией  $m_{12} = m_1 + m_2$ ; в ней имеются включения с теплопроводностью  $\lambda_3$  и концентрацией  $m_3$ . Вторично используем формулы для бинарной смеси и получаем проводимость трехкомпонентной смеси.

Толщина дна стального основания катода известна. Толщина остальных слоев определяется следующим образом. Каждый  $i$ -й слой катода после СВС-прессования имеет форму цилиндра радиусом  $R$  толщиной  $\delta_i$ , и его объем равен

$$V = \pi R^2 \cdot \delta_i \quad (11)$$

При известной массе  $M_i$  отдельного  $i$ -го слоя получим

$$\delta_i = \frac{M_i}{\pi d_{\text{сл}} R^2}, \quad (12)$$

где  $d_{\text{сл}}$  – плотность материала  $i$ -го слоя. Плотность композиционных продуктов СВС, состоящих из  $N$  фаз, рассчитывается по зависимости

$$d = \sum_{i=1}^N m_i \cdot d_i, \quad (13)$$

где  $m_i$  – объемная доля  $i$ -й фазы;  $d_i$  – плотность  $i$ -й фазы. Суммарная толщина стенки катода  $\delta$  в зависимости (4) будет равна сумме толщин отдельных слоев четырехслойного СВС-катода:

$$\delta = \sum_{i=1}^4 \delta_i. \quad (14)$$

Зависимости (5)-(14) позволяют определить эквивалентный коэффициент теплопроводности  $\lambda_{\text{эКВ}}$ , толщину стенки  $\delta$  и по формуле (4) рассчитать среднюю интегральную температуру катода.

Многослойные катоды, используемые в вакуумно-дуговой установке «Юнион», получали по специально разработанной технологии СВС-прессования [8]. Фазовый состав продуктов СВС определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием автоматизированного дифрактометра ARL X'tra (Thermo Scientific). Морфологию поверхности покрытий изучали с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6390A. Для количественной характеристики МКФ использовали относительную площадь  $k_{\text{кф}}$ , занятую поверхностными микрокаплями:

$$k_{\text{кф}} = \frac{S_{\text{кф}}}{S_0} \cdot 100\%, \quad (15)$$

где  $S_{\text{кф}}$  – площадь, занятая микрокаплями;  $S_0$  – площадь анализируемой поверхности. Топологические характеристики определяли на трех произвольно выбранных участках поверхности покрытий размером  $8 \times 8$  мкм.

### Результаты расчета и их обсуждение

Катод вакуумно-дуговой установки «Юнион» имеет форму усеченного конуса (см. рисунок) с радиусом основания  $R = 27$  мм. СВС-прессованием получали катоды с массой рабочего слоя  $M_{\text{РС}} = 70$  г, массой промежуточного слоя  $M_{\text{ПС}} = 10$  г и массой СВС-припой  $M_{\text{Пр}} = 30$  г. Основание катода из нержавеющей стали 12Х18Н9Т и промежуточный слой из никеля являются однородными по составу материалами. СВС-припой состава  $\text{TiB}_2 + 45\%$  (мас.)  $\text{Cu}$  представляет собой двухкомпонентный зернистый композит, состоящий из тугоплавких частиц диборида титана  $\text{TiB}_2$  и медной связки. Коэффициенты теплопроводности при  $20^\circ\text{C}$  и плотность рассматриваемых веществ приведены в табл. 1.

Объемная доля медной связки в СВС-припое, рассчитанная по формуле (6), составляет  $m_{Cu} = 0,29$ . Так как объемная доля меди больше порога перколяции  $m_{кр} = 0,17$ , то при расчете теплопроводности СВС-припоя принимали модель композита с взаимопроникающими компонентами. Эффективный коэффициент теплопроводности СВС-припоя с взаимопроникающими компонентами рассчитывали по зависимостям (8), (9) методом простых итераций с точностью 0,1 %. Согласно результатам расчета коэффициент теплопроводности СВС-припоя равен  $\lambda_{Пр} = 118,6$  Вт/м·К. Толщина функциональных слоев, рассчитанная по зависимостям (12) и (13), составляет: для СВС-припоя  $\delta_{Пр} = 2,3$  мм; для промежуточного слоя  $\delta_{ПС} = 0,49$  мм. Толщина дна стального основания равна  $\delta_{осн} = 1,75$  мм.

Таблица 1

**Коэффициенты теплопроводности и плотность веществ**

Вещество	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , Вт/м·К	Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>
Сталь 12Х18Н9Т	15,1 [9]	7,90 [9]
Ni	61,6 [10]	8,90 [10]
Cu	393 [10]	8,96 [10]
TiB <sub>2</sub>	64,4 [11]	4,38 [11]
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	27,5 [12]	4,20 [12]
TiC	6,8 [11]	4,93 [11]
Al <sub>3</sub> Ti	33,5 [11]	3,31 [11]
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	26,8 [13]	4,30 [13]
TiSi <sub>2</sub>	45,9 [13]	4,13 [13]

Результаты количественного рентгенофазового анализа продуктов синтеза систем TiC<sub>0,5</sub>-Al и TiC<sub>0,5</sub>-Al-Si приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Коэффициент теплопроводности и толщина рабочего слоя**

Расчетный состав	Фазовый состав	Массовая доля фазы	Объемная доля фазы	Теплопроводность слоя $\lambda_{РС}$ , Вт/м·К	Толщина слоя $\delta_{РС}$ , мм
TiC <sub>0,5</sub> + 20 % Al	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	0,95	0,96	26,4	7,20
	TiC	0,05	0,04		
TiC <sub>0,5</sub> + 25 % Al	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	0,98	0,98	26,9	7,26
	TiC	0,02	0,02		
TiC <sub>0,5</sub> + 30 % Al	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	0,98	0,97	27,7	7,33
	Al <sub>3</sub> Ti	0,02	0,03		
TiC <sub>0,5</sub> + 20 % (Al + 10 % Si)	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	0,842	0,85	25	7,21
	TiC	0,120	0,100		
	Al <sub>3</sub> Ti	0,280	0,040		
	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0,100	0,010		
TiC <sub>0,5</sub> + 25 % (Al + 10 % Si)	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	0,834	0,835	25,5	7,26
	TiC	0,102	0,087		
	Al <sub>3</sub> Ti	0,050	0,064		
	TiSi <sub>2</sub>	0,014	0,014		
TiC <sub>0,5</sub> + 30 % (Al + 10 % Si)	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	0,816	0,810	26,2	7,33
	TiC	0,090	0,076		
	Al <sub>3</sub> Ti	0,078	0,098		
	TiSi <sub>2</sub>	0,016	0,016		

Продукты синтеза системы  $TiC_{0,5}-Al$  являются двухфазными, продукты синтеза системы  $TiC_{0,5}-Al-Si$  состоят из четырех фаз. Основной фазой является МАХ-фаза состава  $Ti_3AlC_2$ . Объемная доля остальных фаз меньше порога перколяции  $m_{кр} = 0,17$ , и материал рабочего слоя представляет собой композит, состоящий из матрицы (МАХ-фаза состава  $Ti_3AlC_2$ ) и изолированных включений. Коэффициенты теплопроводности отдельных фаз материала рабочего слоя, а также их плотности приведены в табл. 1. Расчет эффективного коэффициента теплопроводности  $\lambda_{эф}$  композитов с изолированными включениями выполняли по формуле Оделевского (7). При этом для четырехфазных продуктов синтеза системы  $TiC_{0,5}-Al-Si$  использовали метод последовательного приведения многокомпонентной смеси к бинарной. Результаты расчета коэффициентов теплопроводности  $\lambda_{РС}$  и толщины  $\delta_{РС}$  рабочего слоя при массе  $M_{РС} = 70$  г рассматриваемых СВС-систем представлены в табл. 2.

Рабочие слои исследованных составов характеризуются примерно одинаковой теплопроводностью и толщиной. Суммарная толщина стенки четырехслойных СВС-катодов при рассматриваемых массах функциональных слоев в зависимости от состава рабочего слоя составляет  $\delta = 11,7...11,9$  мм. Расчет среднеинтегральной температуры поверхности катода выполняли при условии одинаковой толщины стенки катодов, равной  $\delta = 12$  мм. При расчете эквивалентной теплопроводности многослойной стенки  $\lambda_{эКВ}$  толщина стального основания, СВС-припоя и промежуточного слоя была одной и той же для всех расчетных вариантов, а заданную толщину стенки  $\delta = 12$  мм обеспечивали за счет изменения толщины рабочего слоя. Ток дуги  $I_d$  и напряжение на дуге  $U_d$  определяли экспериментально. Для сравнения рассматривали вариант вакуумно-дугового испарения титанового катода марки ВТ1-00. СВС-прессованные катоды и штатный титановый катод имеют разные углы конуса  $\alpha$ . Для СВС-катодов угол конуса составляет  $\alpha = 30^\circ$ ; для титанового катода –  $\alpha = 10^\circ$ . Соответственно различаются радиусы испаряемой поверхности катодов:  $R_k = 21$  мм для СВС-катодов и  $R_k = 25$  мм для титанового катода. Результаты расчета эквивалентной теплопроводности многослойной стенки  $\lambda_{эКВ}$  и среднеинтегральной температуры поверхности катода приведены в табл. 3. Здесь же представлены значения относительной площади  $k_{кф}$ , занятой микрокапельной фазой.

Таблица 3

Расчетная среднеинтегральная температура поверхности катода ( $\delta = 12$  мм)

Расчетный состав рабочего слоя	$\lambda_{эКВ}$ , Вт/м·К	Ток дуги $I_d$ , А	Напряжение на дуге $U_d$ , В	$T_k$ , К	$k_{кф}$ , %
$TiC_{0,5} + 20\% Al$	28,2	130	26	640	14,6
$TiC_{0,5} + 25\% Al$	28,5	125	25	610	16,0
$TiC_{0,5} + 30\% Al$	29,1	110	22	545	20,0
$TiC_{0,5} + 20\% (Al + 10\% Si)$	27,2	125	25	625	21,4
$TiC_{0,5} + 25\% (Al + 10\% Si)$	27,5	110	22	550	13,6
$TiC_{0,5} + 30\% (Al + 10\% Si)$	28,0	100	20	510	20,0
Ti	21,9 [14]	80	22	475	37,6

Согласно зависимости (4) среднеинтегральная температура поверхности катода уменьшается с увеличением теплопроводности и уменьшением силы тока дуги. Результаты расчетов показали, что теплопроводность многослойных СВС-катодов больше, чем у титанового катода, и следует ожидать более низкой интегральной

температуры поверхности катода. Однако ток дуги у СВС-катодов больше, чем у титанового катода, и за счет этого расчетная среднеинтегральная температура поверхности СВС-катодов также больше, чем у титанового катода. Вместе с тем содержание микрокапельной фазы (МКФ) у покрытий, полученных из СВС-катодов, в 1,5...3 раза меньше, чем у покрытия из титанового катода (см. табл. 3). Этот результат следует связать с более высокой температурой плавления материала СВС-катодов по сравнению с титановым катодом. Количество микрокапель уменьшается с увеличением температуры плавления материала катода, но увеличивается с увеличением тока дуги [15]. Температура плавления титана равна 1670 °С. Температура плавления МАХ-фазы состава  $Ti_3AlC_2$ , из которой в основном состоит материал рабочего слоя СВС-катодов, составляет примерно 2100 °С (получено нами по температуре изотермических площадок на термограммах горения). В случае использования СВС-катодов повышаются как температура плавления материала катода, так и минимальный ток стабильного горения дуги. Первый процесс способствует уменьшению содержания микрокапель в покрытии, второй – увеличению. Результаты анализа характеристик МКФ показывают, что преобладает процесс уменьшения содержания микрокапельной фазы в покрытии. Таким образом, применительно к СВС-прессованным катодным материалам на основе тугоплавких соединений титана ведущим фактором, определяющим содержание микрокапельной фазы в вакуумно-дуговых покрытиях, является температура плавления испаряемого катодного материала.

### Заключение

Изложена методика расчета теплопроводности многослойных композиционных СВС-материалов и среднеинтегральной температуры поверхности катодов для нанесения вакуумно-дуговых покрытий. Получены количественные оценки теплопроводности и среднеинтегральной температуры многослойных СВС-прессованных катодов с рабочим слоем, синтезированных в системах  $TiC_{0,5}-Al$  и  $TiC_{0,5}-Al-Si$ . Результаты расчетов показали, что теплопроводность многослойных СВС-прессованных катодных материалов больше теплопроводности титанового катода. Однако за счет более высокого тока дуги среднеинтегральная температура СВС-катодов также больше температуры титанового катода. Установлено, что применительно к СВС-прессованным катодным материалам на основе тугоплавких соединений титана ведущим фактором, определяющим содержание микрокапельной фазы в вакуумно-дуговых покрытиях, является температура плавления испаряемого катодного материала.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Ермошкин А.А. и др. Получение вакуумно-дуговых Ti-Al-N-покрытий с использованием многокомпонентных СВС-прессованных катодов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 1. – С. 58-65.
2. Барвинок В.А., Богданович В.И. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления. – М.: Машиностроение, 1999. – 310 с.
3. Хороших В.М. Эрозия катода и расход массы катодного материала в стационарной дуге низкого давления // Физическая инженерия поверхности. 2004. – Т.2. – № 4. – С. 184-199.
4. Лыков А.В. Теплоперенос: Справочник. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.
5. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 258 с.
6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. – 1975. – Т. 117. – Вып. 3. – С. 4014-435.
7. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. – М.: Наука, 1982. – 264 с.



8. Получение многокомпонентных СВС-прессованных катодов на основе тугоплавких соединений титана для нанесения вакуумно-дуговых покрытий / А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Ф. Федотов и др. // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – №1. – С. 46-51.
9. Масленков С.Б., Масленкова Е.А. Стали и сплавы для высоких температур: Справочник. Кн. 1. – М.: Металлургия, 1991. – 383 с.
10. Пехович А.И., Жидких В.М. Расчеты теплового режима твердых тел. – Л.: Энергия, 1976. – 352 с.
11. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
12. Wang X.H., Zhou Y.C. Layered Machinable and Electrically Conductive  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  Ceramics: a Review // J. Mater. Sci. Technol. – 2010. – V. 26. – № 5. – P. 385-416.
13. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Гельд П.В. Силициды. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
14. Свойства элементов. Ч.1. Физические свойства: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
15. Хороших В.М. Капельная фаза эрозии катода стационарной вакуумной дуги // Физическая инженерия поверхности. 2004. – Т.2. – № 4. – С. 200-213.

*Статья поступила в редакцию 20 декабря 2012 г.*

## **THERMAL CONDUCTIVITY AND TEMPERATURE REGIMES OF VACUUM-ARC EVAPORATION OF MULTILAYER SHS-PRESSED CATHODE OF $TiC_{0,5}-Al$ и $TiC_{0,5}-Al-Si$ SYSTEM**

***V.N. Lavro, I.I. Orlov, A.F. Fedotov***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

*Calculation and quantitative evaluation of thermal conductivity and surface medium integral temperatures of multi-layer composite SHS pressed cathodes for deposition of vacuum-arc coatings were presented. Thermal conductivity of multilayer SHS cathode in  $TiC_{0,5}-Al$  and  $TiC_{0,5}-Al-Si$  systems is more than thermal conductivity of titanium cathode. However, due to the higher current of the arc temperature of SHS cathodes is approximately equal to the temperature of titanium cathode. It was found that the main factor determining the content of micro droplets phase of vacuum arc coatings is the fusion temperature of the evaporated cathode material.*

***Keywords:*** vacuum-arc coatings, SHS-pressing, multilayer cathodes, composite, thermal conductivity.

---

*Viktor N. Lavro, Associate Professor.  
Ivan I. Orlov, Student.  
Alexander F. Fedotov (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ РАФИНИРУЮЩЕГО ФЛЮСА НА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА AL-TiC\*

*А.Р. Луц, Анд. А. Ермошкин, И.Ю. Тимошкин, Ант. А. Ермошкин*

Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244  
E-mail: mtm@samgtu.ru

*Приведены результаты термодинамического анализа влияния рафинирующего флюса на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве алюминия при получении композиционного сплава Al-TiC.*

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиционный сплав, экзотермическая шихта, флюсы.

В течение последних лет в Самарском государственном техническом университете проводились исследовательские работы по изучению процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в расплаве алюминия, по результатам которых была показана принципиальная возможность получения данным способом литейных алюмоматричных лигатур *Al-Ti*, *Al-Ti-B* и композиционного сплава *Al-TiC* [1-3]. В настоящее время в рамках данного исследования поставлена задача по определению оптимального состава шихтовых компонентов с целью получения методом СВС композиционного сплава *Al-TiC*, армированного частицами фазы карбида титана микро- и наноразмерной величины.

Одним из существенных факторов, благоприятно влияющих на процесс образования керамической фазы в расплаве алюминия, является присутствие рафинирующего флюса в составе шихты. В предыдущих работах [1, 2, 4] было показано, что поверхность твердых частиц вводимых компонентов в результате взаимодействия с окружающей атмосферой в значительной степени оказывается окисленной и что при погружении шихты в алюминиевый расплав этот факт негативно сказывается на смачиваемости частиц жидким алюминием. Введение флюсового компонента в момент повышения температуры во всем объеме реакционной системы приводит к быстрому диспергированию его компонентов, что обеспечивает хорошее растворение

---

\* Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» по поддержке научных исследований, проводимых научными группами под руководством кандидатов наук по научному направлению «Металлургические технологии» (проект 14.В37.21.1614).

*Исследования выполнялись в ЦКП «Исследования физико-химических свойств и материалов» ФГБОУ «Самарский государственный технический университет».*

*Альфия Расимовна Луц (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*

*Андрей Александрович Ермошкин (к.т.н.), ассистент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*

*Иван Юрьевич Тимошкин (к.т.н.), инженер.*

*Антон Александрович Ермошкин, аспирант.*

благодаря большой площади взаимодействующих поверхностей. Основное же воздействие флюса происходит на заключительном этапе и осуществляется за счет рафинирования алюминиевого расплава активными газами, образующимися в результате термической диссоциации компонентов флюса. Однако в проведенных ранее исследованиях использовались исключительно фторидосодержащие флюсы (калиевый и натриевый криолиты) [2, 4]. Проведенный анализ литературы по данной тематике [5, 6] показал, что при прочих равных условиях расплавленные хлориды лучше смачивают твердые (и, очевидно, жидкие) поверхности, нежели фториды соответствующих металлов.

Это обусловливается большим размером радиуса  $Cl$  по сравнению с радиусом  $F$ , вследствие чего пограничный слой расплавленной соли в хлоридах не так прочно связан с внутренними частицами, как во фторидах. По возрастанию степени смачивания твердой поверхности фториды и хлориды щелочных металлов можно расположить в следующем порядке:  $LiF (LiCl) \rightarrow NaF (NaCl) \rightarrow KF (KCl)$ .

В связи с вышеизложенным в данной работе принято решение использовать флюс, представляющий смесь галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов. На современном рынке флюсовых материалов широко представлены солевые композиции  $NaCl - KCl$ ,  $KCl - MgCl_2$ ,  $NaF - AlF_3$  с различным соотношением компонентов. Рафинирующее действие таких флюсов, как уже отмечалось, состоит в адсорбции и растворении загрязнений или в химическом взаимодействии флюса с примесями. Чем ниже поверхностное натяжение флюса, тем лучше смачивает он оксидную пленку алюминия в расплаве, но наряду с этим смачивающая способность флюса в отношении расплава должна быть минимальной, чтобы обеспечить полное отделение расплава от флюса при разливке. В результате рассмотрения существующих предложений на рынке рафинирующих флюсов, а также их заявленной эффективности, стоимости, доступности и простоты применения для изучения рафинирующего воздействия флюсов на синтез композиционного сплава  $Al-TiC$ , получаемого методом СВС, был выбран флюс Менделеевского химического завода состава 30-35 %  $NaCl$ , 52-57 %  $KCl$ , 10-13 %  $Na_2SiF_6$ .

Существует множество методов расчета гетерогенных равновесий. Одним из возможных подходов к решению такой задачи является сведение ее математической формулировки к задаче минимизации термодинамического потенциала системы. Этот метод включен в комплекс программ «THERMO», разработанный в Институте структурной макрокинетики РАН (г. Черноголовка) [7, 8], который был использован в данной работе. Расчет температур горения смеси различных элементов или соединений проводился в предположении адиабатичности процесса, т. е. отсутствия теплотеря из зоны реакции для случая полного превращения реагентов.

В данной работе представлены результаты проведенного термодинамического расчета влияния флюса в концентрации 0,05-0,15 % от массы плавки на присутствующие в расплаве оксиды компонентов шихты исходя из условий синтеза композиционного сплава  $Al-TiC$  с массовой долей керамической фазы 5, 10 и 15 % стехиометрического состава. Расчеты производились в предположении образования карбидной фазы по экзотермической реакции



#### **Система $Al(ж)-5\%(Ti(m) - C(m)) - \text{флюс}$**

Так как общая масса плавки 400 г, то количество порошковой шихты составит 20 г. Молекулярные массы  $Ti$  и  $C$  соответственно равны 48 и 12 г/моль, поэтому из 20 г шихты 16 г составит порошок титана и 4 г – порошок углерода. Расчетное количество

во вводимого флюса составляет 0,05 % от массы плавки. Количество исходных компонентов в молях в данном случае будет следующим:

- $Al$  (ж) – 380 г : 27 г/моль = 14,074 моль;
- $Ti$  (т) – 16 г : 48 г/моль = 0,333 моль;
- $C$  (т) – 4 г : 12 г/моль = 0,333 моль;
- флюс:  $KCl$  – 0,066 г : 74,551 г/моль = 0,0089 моль;
- $NaCl$  – 0,110 г : 58,442 г/моль = 0,00148 моль;
- $Na_2SiF_6$  – 0,024 г : 188,046 г/моль = 0,00032 моль.

Результаты расчета приведены на рис. 1.

По результатам расчета очевидно, что при начальной температуре расплава 773 К алюминий находится в жидком состоянии лишь частично (12,631 моль), причем адиабатическая температура системы повышается и составляет 938 К, что примерно соответствует температуре плавления алюминия (665 °С). Повышение температуры объясняется локальным или точечным прохождением реакции синтеза карбида титана в жидких слоях алюминия. При достижении температуры 873 К алюминий расплавляется полностью (его количество достигает значения 14,07 моль), и в этот же момент в результате активного массопереноса происходит полноценное образование карбида титана (0,333 моль) в полном составе введенных реагентов, количество которого и при повышении температуры продолжает оставаться неизменным. К моменту достижения температуры 973 К, при которой адиабатическая температура системы достигает значения 1080 К (за счет протекания экзотермической реакции образования карбида титана), соединения кремнефторида натрия – одного из исходных компонентов флюса – в первоначальном состоянии уже не присутствуют. При этом отмечается появление новых фаз, по составу которых можно предположить, что они и являются продуктами реакции флюса с компонентами шихты.

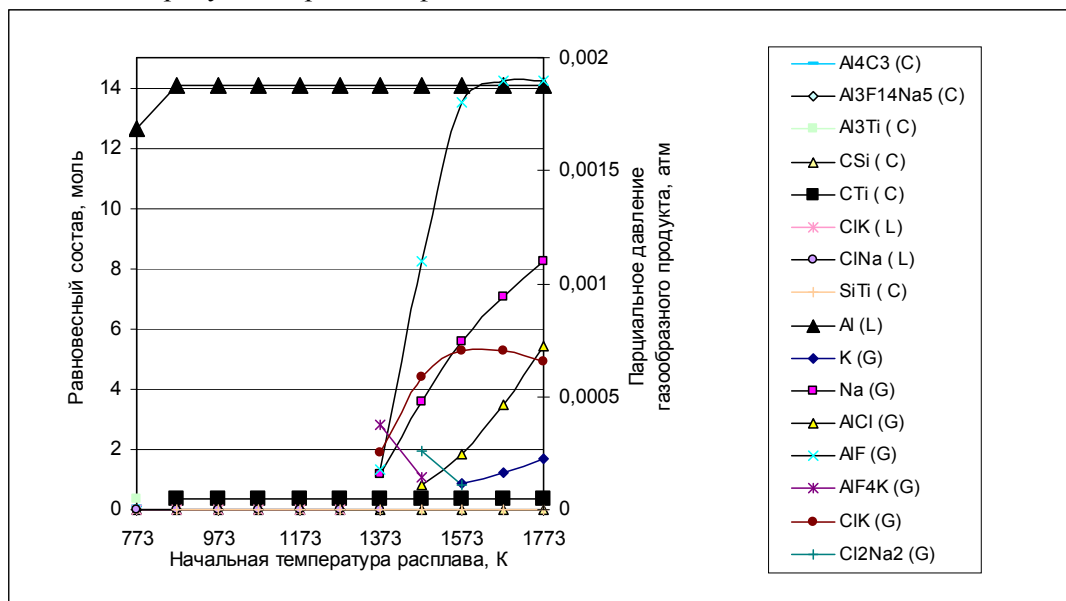


Рис. 1. Результаты термодинамического расчета взаимодействия флюса с компонентами шихты в системе  $Al-5\%(Ti-C)$

Две другие составляющие флюса – хлориды натрия и калия – начинают свое рафинирующее воздействие при достижении начальной температуры расплава 1173-1373 К, при которой адиабатическая температура системы за счет протекания экзо-

термической реакции (1) будет составлять 1310-1510 К. Прямым подтверждением данного вывода является наличие в конечных продуктах реакции большого количества газообразных субфторидов и субхлоридов. Также следует отметить, что в условиях данной системы присутствие нежелательной фазы алюминида титана отмечается лишь в начале, а далее, очевидно, компоненты фазы вступают во взаимодействие с другими составляющими системы.

### Система $Al(ж)-10\%(Ti(m) - C(m) - \text{флюс})$

Расчетное количество вводимого флюса составляет 0,1 % от массы плавки. Количество исходных компонентов в молях в данном случае будет следующее:

- $Al$  (ж) – 360 г : 27 г/моль = 13,333 моль;
- $Ti$  (т) – 32 г : 48 г/моль = 0,667 моль;
- $C$  (т) – 8 г : 12 г/моль = 0,667 моль;
- флюс –  $KCl$ : 0,132 г : 74,551 г/моль = 0,00177 моль;
- $NaCl$  – 0,220 г : 58,442 г/моль = 0,00148 моль;
- $Na_2SiF_6$  – 0,048 г : 188,046 г/моль = 0,00064 моль.

Результаты расчета приведены на рис. 2.

При начальной температуре расплава 773 К адиабатическая температура достигает 1045 К (что связано с большим количеством вводимого флюса и, соответственно, большей поверхностной активностью шихтовых компонентов), поэтому алюминий присутствует полностью в жидком состоянии (13,332 моль) и уже отмечается присутствие целевой фазы карбида титана (0,667 моль). Особенностью данной системы является начало распада хлоридов натрия и калия при температурах 1173-1273 К, что соответствует адиабатическим 1450-1550 К. Очевидно, подобное смещение начала превращений в сторону уменьшения температуры расплава связано с наличием большего количества титана и углерода, что приводит к более значительному выделению тепла в результате протекания экзотермической реакции (1). В диапазоне существования продуктов распада флюса, так же как и в предыдущем случае, оказывается рафинирующее воздействие флюса за счет большого количества газообразных продуктов.

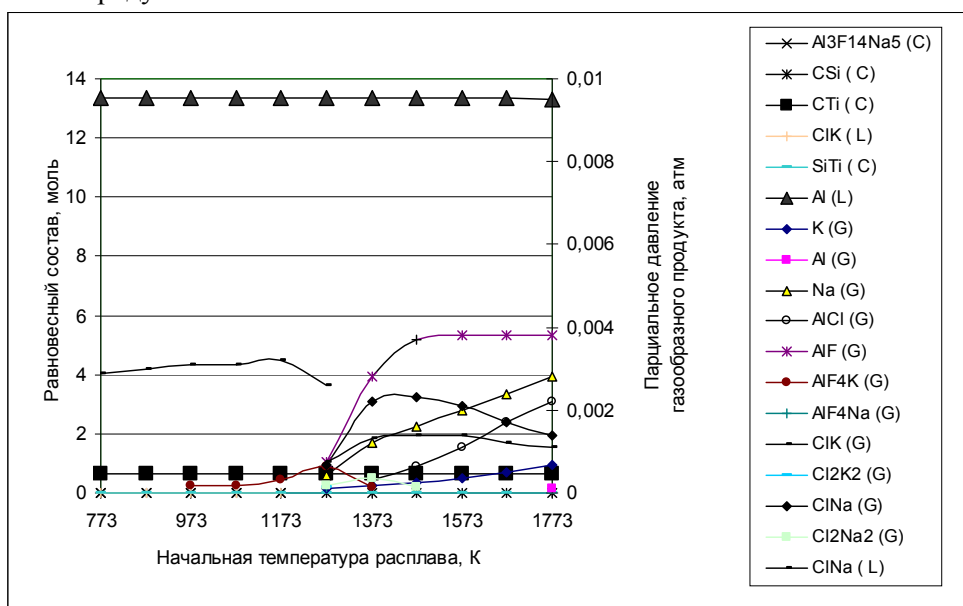


Рис. 2. Результаты термодинамического расчета взаимодействия флюса с компонентами шихты в системе  $Al-10\%(Ti-C)$

### Система $Al(j)-15\%(Ti(m) - C(m) - \text{флюс})$

Расчетное количество вводимого флюса составляет 0,15 % от массы плавки. Количество исходных компонентов в молях в данном случае будет следующее:

- $Al$  (ж) – 340 г : 27 г/моль = 12,593 моль;
- $Ti$  (т) – 48 г : 48 г/моль = 1 моль;
- $C$  (т) – 12 г : 12 г/моль = 1 моль;
- флюс:  $KCl$  – 0,198 г : 74,551 г/моль = 0,00266 моль;
- $NaCl$  – 0,330 г : 58,442 г/моль = 0,00443 моль;
- $Na_2SiF_6$  – 0,072 г : 188,046 г/моль = 0,00097 моль.

Результаты расчета приведены на рис. 3.

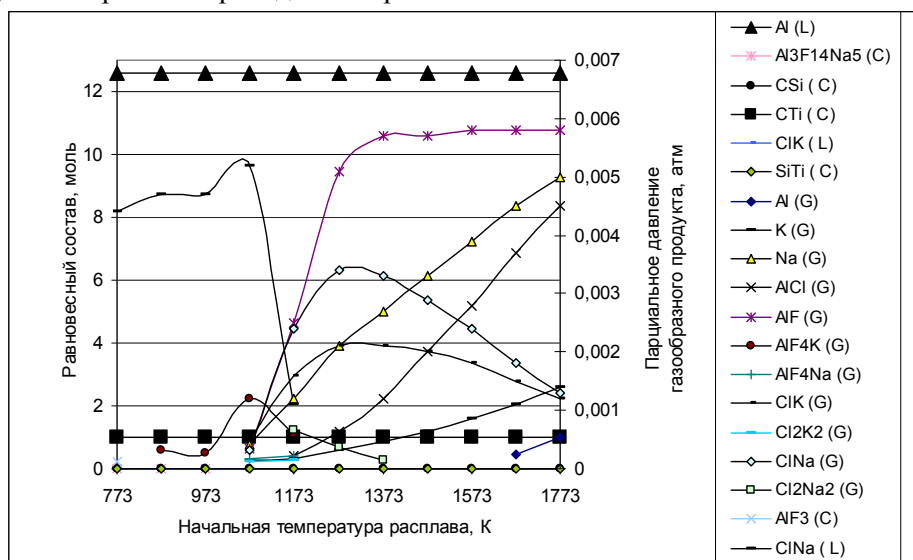


Рис. 3. Результаты термодинамического расчета взаимодействия флюса с компонентами шихты в системе  $Al-15\%(Ti-C)$

В данном случае характер превращений также повторяет рассмотренные выше реакции взаимодействия флюса и компонентов шихты. Особо следует отметить значительное уменьшение содержания хлоридов натрия и калия по сравнению с предыдущей системой уже при температурах расплава 1173-1273 К (адиабатических 1484-1593 К), что можно связать со значительной концентрацией образовавшейся фазы карбида титана.

Таким образом, проведенные расчеты показали возможность получения композиционного сплава с содержанием керамической фазы в количестве 5, 10 и 15 масс. %, а также образования в данной системе газообразных летучих продуктов диссоциации флюса, оказывающих рафинирующее воздействие, что и являлось целью исследования.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Луц А.Р., Макаренко А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов // М.: Машиностроение, 2008. – 175 с.: ил.
2. Кандалова Е.Г. Разработка технологии получения модифицирующих лигатур  $Al-Ti$  и  $Al-Ti-B$  на основе процесса СВС: Дисс. ... канд. техн. наук. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2000. – С. 190.
3. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 568 с. ISBN 978-5-94275-360-3.

4. Луц А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез модифицирующих лигатур и композиционных сплавов в расплаве алюминия с применением флюсов: Дисс. ... канд. техн. наук. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2006. – С. 175.
5. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. – М.: МИССИС, 2002. – С. 375. – ISBN 5-87623-100-2.
6. Немененок Б.М. Современные подходы к безопасной обработке алюминиевых сплавов / Б.М. Немененок, С.П. Задруцкий, С.П. Королев, В.М. Михайловский, А.Г. Шешко // Литейное производство. – 2006. – № 3. – С. 12-14. ISSN 0024-449X.
7. Ширяев А.В. Инструкция по программе «THERMO» / Инструкция по применению / А.В. Ширяев, Е.А. Петрова // М.: ИСМРАН, 1995. – С. 36.
8. Макаренко А.Г. Термодинамический анализ процесса СВС при получении композиционных алюминиевых сплавов / А.Г. Макаренко, В.И. Никитин, Е.Г. Кандалова // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 38-39. ISSN 0024-449X.

*Статья поступила в редакцию 20 ноября 2012 г.*

## **THE THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE EFFECT OF REFINING FLUX TO THE SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF COMPOSITE ALLOY AL-TiC**

***A.R. Luts, And. A. Ermoshkin, I.U. Timoshkin, Ant. A. Ermoshkin***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

*The thermodynamic calculation of the effect of refining flux on the self-propagating high-temperature synthesis of composite alloy Al-TiC is presented in this article.*

***Keywords:*** *self-propagating high-temperature synthesis, composition alloy, exothermic mixture, fluxes.*

---

*Alfiya R. Luts (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.  
Andrey A. Ermoshkin (Ph.D. (Techn.)), Assistant.  
Ivan U. Timoshkin (Ph.D. (Techn.)), Engineer.  
Anton A. Ermoshkin, Postgraduate Student.*