

УДК 669-1,544.427

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОКАЛОРИЙНОЙ ТЕРМИТНОЙ СМЕСИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОЙ ОСНОВЫ

Д. Е. Андреев, Д. М. Икорников, В. И. Юхвид, В. Н. Санин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
ade@ism.ac.ru

Рассмотрены закономерности горения и химического превращения высокоэнтальпийных смесей  $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$  и  $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{V}$  на поверхности титановой основы под действием центробежного ускорения. Показано, что химические реакции протекают не только в волне горения, но и на поверхности титановой основы, между продуктами горения и материалом основы (титаном). Изучены динамика и механизм формирования слоистых (градиентных) материалов титан — керамика ( $\text{Mo-Ni-C-Ti}$  или  $\text{Mo-Ni-V-Ti}$ ).

Ключевые слова: СВС-наплавка, металл — керамика, высококалорийная термитная смесь, градиентные материалы, гравитационная сепарация.

DOI 10.15372/FGV20170511

### ВВЕДЕНИЕ

Градиентные и слоистые материалы могут быть получены методами классической и порошковой металлургии [1]. Область практического применения таких материалов достаточно широка, начиная от защитных покрытий до материалов и конструкций, предназначенных для однократного удержания высокоскоростного высокоэнергетического удара различной интенсивности (бронезащитные элементы из градиентной керамики). Для получения таких материалов также успешно используют материалобразующие процессы горения и взрыва [2, 3]. Наиболее сложной задачей является получение градиентных и слоистых материалов типа металл — керамика. Эту задачу удалось решить методами СВС-металлургии на примере материалов сталь — твердые сплавы [4–6]. В настоящей статье изучены возможности получения градиентных материалов титан — керамика методом центробежной СВС-наплавки. Рассмотрены закономерности горения и химического превращения исходных смесей, динамика и механизм формирования слоистых материалов.

### МЕТОДИКА ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-НАПЛАВКИ

Схема СВС-наплавки представлена на рис. 1. Для реализации СВС-наплавки карбидной или боридной керамики на титановую основу на ее поверхности размещается слой высокоэнтальпийной смеси термитного типа. В экспериментах использовали две смеси —  $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$  и  $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{V}$ . Их состав и расчетная температура горения ( $T_{comb}$ ) приведены в таблице. Из результатов расчета по программе THERMO следует, что температура горения обеих смесей существенно превышает температуру плавления титановой основы ( $T_{sub} = 1941 \text{ K}$ ) [7].

В качестве исходных компонентов исполь-

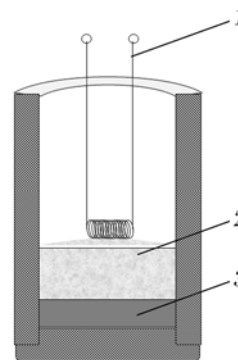


Рис. 1. Схема СВС-наплавки:

1 — электроспираль, 2 — исходная смесь, 3 — металлическая основа

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-01986).

© Андреев Д. Е., Икорников Д. М., Юхвид В. И., Санин В. Н., 2017.

Состав и расчетная температура горения исходных смесей

Исходная смесь	Содержание реагентов, %					$T_{comb}$ , К
	MoO <sub>3</sub>	NiO	Al	C	B	
MoO <sub>3</sub> /NiO/Al/C	35.3	40.3	22.9	1.5	—	2920
MoO <sub>3</sub> /NiO/Al/B	48.1	25.4	22.1	—	4.4	2912

зовали полидисперсные порошки оксидов металлов — MoO<sub>3</sub> и NiO марки «ч»; алюминий АСД-1 и Па-4; графит искусственный измельченный марки А с массовой долей углерода не менее 99 % и размером частиц 40 ÷ 100 мкм; бор аморфный марки Б-99В с содержанием основного компонента не менее 99.00 % и размером частиц менее 5 мкм. Массу смеси варьировали от 40 до 100 г. Для наплавки использовали цилиндрические образцы титана диаметром 39 мм и высотой 10 мм. Эксперименты проводили в графитовых стаканчиках в интервале перегрузок  $a = (1 \div 300)g$ .

Эксперименты в центробежной установке [6] в оптимальных условиях показали, что после воспламенения и сгорания смеси на поверхности титановой основы формируется литой двухслойный продукт горения, верхний слой — оксидный (шлаковый), нижний — керамический (карбидный или боридный). Керамический слой прочно соединен с титановой основой (рис. 2), а оксидный слой легко отделяется от керамического.

На протравленных шлифах образцов можно выделить темную зону (покрытие) толщиной 4 ÷ 5 мм и светлую зону толщиной 8 ÷ 9 мм (титановая основа).

В экспериментах определяли среднюю линейную скорость горения ( $u$ ), относительную массу металлического продукта ( $\eta_1$ ), относительную потерю массы при горении ( $\eta_2$ ) и относительную массу оксидного продукта ( $\eta_3$ ). Параметры рассчитывали по формулам  $u = h/t_{comb}$ ,  $\eta_1 = (m/m_0) \cdot 100 \%$ ,  $\eta_2 = (\Delta m/m_0) \cdot 100 \%$ , где  $h$  — высота слоя исходной смеси в стаканчике,  $t_{comb}$  — время горения смеси,  $m$  — масса металлического продукта,  $m_0$  — исходная масса смеси,  $\Delta m$  — потеря массы при горении. Время горения  $t_{comb}$  определяли по результатам видеонаблюдения и видеосъемки камерой Canon Legria HF M36 с частотой 50 кадр/с и разрешением 1920 × 1080. Интегральный химический состав металлического и оксидного слоев, микроструктуру и состав структурных составляющих определя-

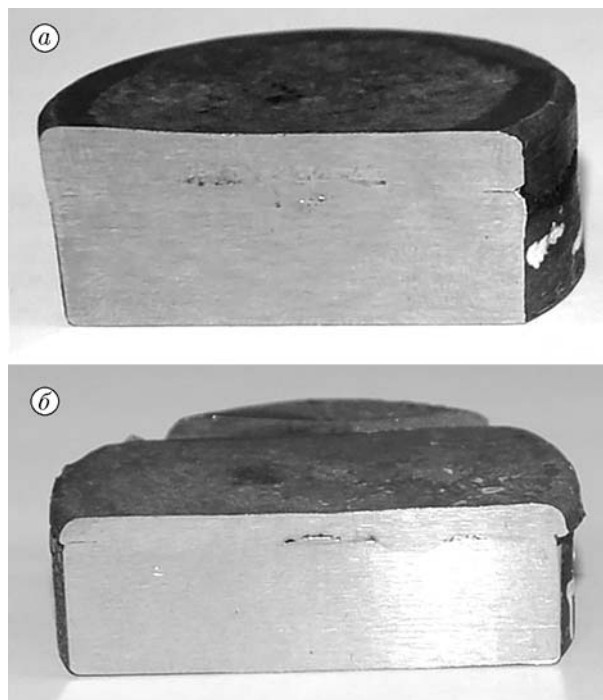


Рис. 2. Наплавленные образцы:

$a$  — Mo/C/Ni/Al — титан,  $b$  — Mo/B/Ni/Al — титан;  $m_0 = 60$  г,  $a/g = 100$

ли на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultra Plus.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты показали, что горение при атмосферном давлении без воздействия перегрузки сопровождается интенсивным разбросом смеси (диспергированием). Потери массы достигают 50 ÷ 60 %. Воздействие перегрузки подавляет разброс смеси и при  $a \geq 100g$  позволяет довести относительную массу слитка практически до расчетного значения (рис. 3). С увеличением перегрузки скорость горения смесей MoO<sub>3</sub>/NiO/Al/C и MoO<sub>3</sub>/NiO/Al/B и относительная масса металлического продукта возрастают, а разброс смеси уменьшается.

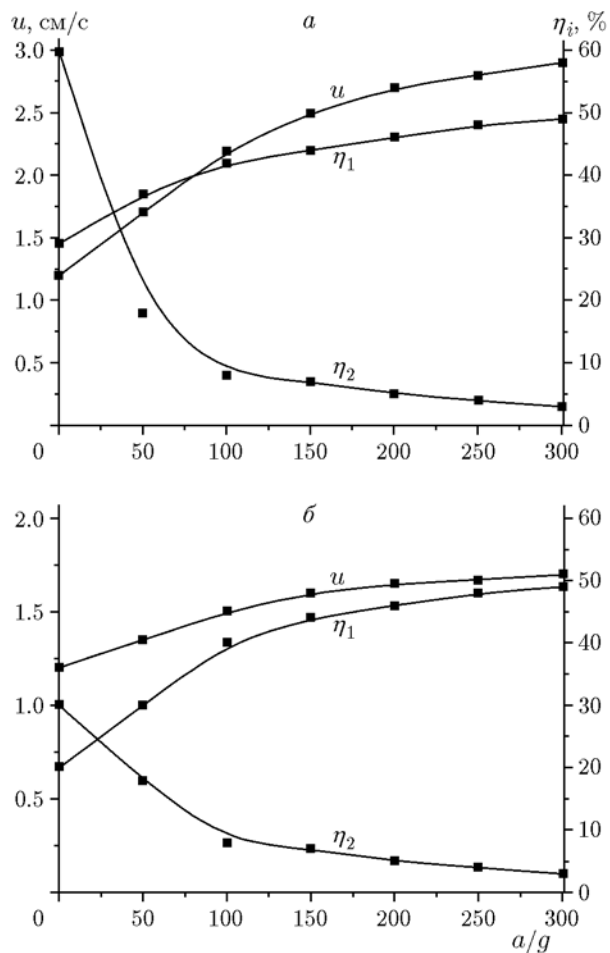


Рис. 3. Влияние перегрузки на скорость горения, относительную массу металлического продукта ( $\eta_1$ ) и относительную потерю массы при горении ( $\eta_2$ ):

исходные смеси: *a* —  $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$ , *б* —  $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{B}$

При наплавке на титан карбидной ( $\text{Mo-Ni-Al-C}$ ) или боридной ( $\text{Mo-Ni-Al-B}$ ) керамики формируется трехслойная композиция: собственно покрытие, переходная зона и титановая основа, прочно соединенная с керамическим покрытием (рис. 4).

Содержание всех элементов покрытия практически постоянно по его толщине. В состав покрытия входит значительное количество титана, источником которого является титановая основа (рис. 5). Титан проникает на всю толщину покрытия. В переходной зоне содержание  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{B}$  и примесного  $\text{Al}$  уменьшается до нуля, а содержание  $\text{Ti}$  возрастает до максимального значения — 99.2 %. Толщина переходной зоны около 1 мм.

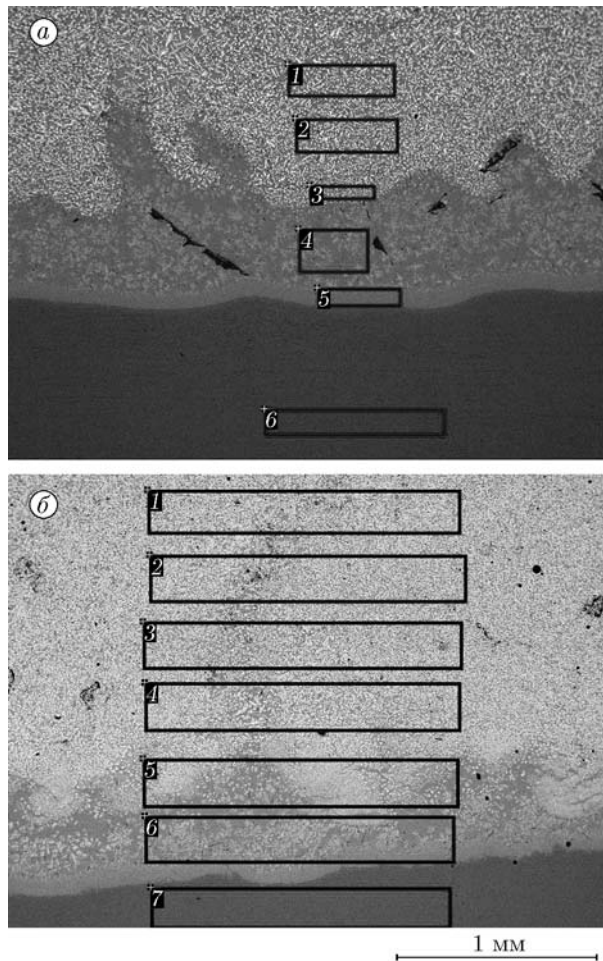


Рис. 4. Макроструктура наплавленных образцов по высоте. Наплавка на титан:

исходная смесь: *a* —  $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$ , *б* —  $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{B}$ ;  $m_0 = 60$  г,  $a/g = 100$ ; прямоугольниками выделены области анализа методом сканирующей электронной микроскопии

Материал основы, титан, является активным элементом. Он вступает в химические реакции с бором и углеродом. Из результатов микроанализа следует, что при кристаллизации расплава в покрытии формируется композиционная микроструктура, в которой  $\text{Ti-Mo-Ni-Al}$  образует матрицу, а зёрна  $\text{Ti-Mo-C}$ ,  $\text{Ti-Ni-C}$  и  $\text{Ti-Mo-B}$  распределены в ней.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдение, видеосъемка, осмотр и анализ продуктов горения показали, что процесс СВС-наплавки керамики на титановую основу протекает стадийно (рис. 6):

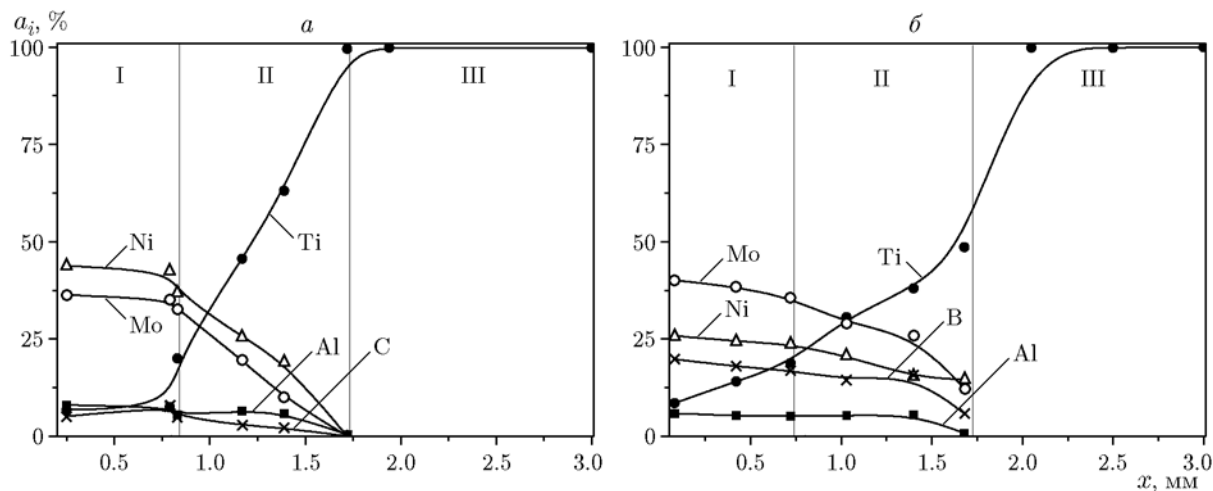


Рис. 5. Состав и распределение элементов по высоте покрытия:

I — покрытие, II — переходная зона, III — основа; *a* — MoO<sub>3</sub>/NiO/Al/C, *b* — MoO<sub>3</sub>/NiO/Al/B;  $m_0 = 60$  г,  $a/g = 100$

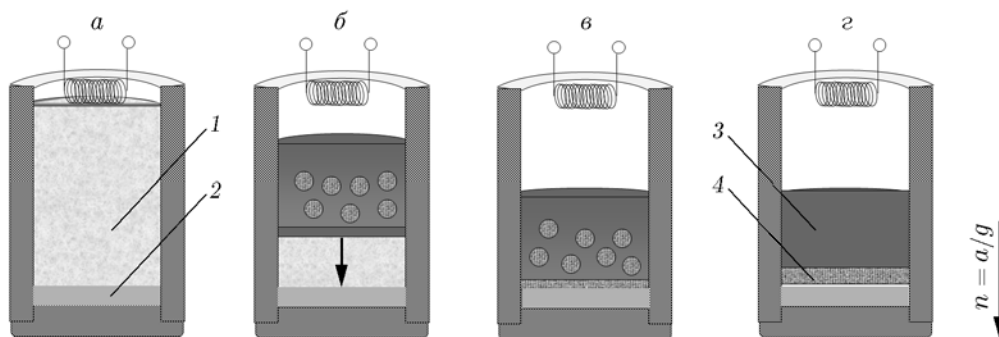


Рис. 6. Исходное (*a*) и конечное (*z*) состояние системы. Базовые стадии СВС-наплавки (*b*, *v*):

*b* — стадия горения и химического превращения исходной смеси, *v* — стадия формирования керамического покрытия; 1 — исходная смесь, 2 — основа, 3 — оксидный (шлаковый) слой, 4 — керамический слой

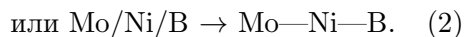
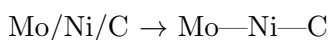
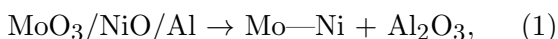
1) движение фронта горения по смеси с постоянной скоростью; во фронте происходит химическое превращение исходной смеси, за фронтом формируется высокотемпературный двухфазный расплав продуктов горения, в котором оксидная фаза (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) образует сплошную среду, а капли Mo—Ni—Al—C, Ni—Mo—Al—B распределены в ней;  
2) гравитационная сепарация фаз, которая приводит к расслоению расплава и накоплению металлического продукта на поверхности основы;  
3) теплообмен высокотемпературного двухслойного расплава продуктов горения с металлической основой, вследствие которого расплав охлаждается, а металлическая основа разогревается; результатом разогрева основы

являются формирование фронта плавления и расплавление поверхностного слоя основы;  
4) активный массообмен и химическое взаимодействие целевого продукта горения (керамического расплава) с материалом основы;  
5) охлаждение, кристаллизация расплава, формирование состава и структуры покрытия.

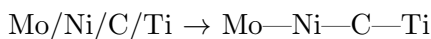
В результате формируется слой литого композиционного материала, прочно соединенного с титановой основой. Таким образом, в предлагаемом методе слой высокоэкзотермической смеси является не только источником получения керамики, но и источником разогрева и плавления поверхностного слоя основы, что необходимо для соединения керамики с металлической основой.

Экспериментальные исследования показали, что для реализации СВС-наплавки и получения слоевых композиционных материалов необходимо, чтобы исходные смеси термитного типа были способны к горению и температура их горения была бы выше температуры плавления керамического и шлакового продуктов, а также металлической основы. В отличие от СВС-наплавки на стальную основу, при СВС-наплавке на титан высокоэкзотермические химические реакции протекают не только в волне горения, но и на поверхности титановой основы, между продуктами горения и материалом основы (титаном).

В волне горения последовательно идут процессы восстановления исходных оксидов (1) и их взаимодействия с неметаллом (2):



На поверхности титановых образцов происходит химическое взаимодействие расплавов Mo/Ni/C или Mo/Ni/B с расплавом титана, сопровождающееся выделением тепла:



При последующем охлаждении расплавов они кристаллизуются, что сопровождается образованием карбидных и боридных фаз, Ti—Mo—C, Ti—Ni—C и Ti—Mo—B, и формированием матрицы из Ti—Mo—Ni—Al.

Для качественного описания процессов формирования покрытия используем три характерных времени, соотношение которых определяет конечный результат:

$t_1 = h_1/v_{drop}$  — время гравитационной сепарации фаз, где  $h_1$  — толщина слоя расплава продуктов горения,  $v_{drop} = (\rho_2 - \rho_1)d_m^2 a/18\mu$  — скорость движения металлических капель в оксидном расплаве,  $\mu$  — вязкость оксидной фазы,  $\rho_2, \rho_1$  — плотность керамического и оксидного расплавов,  $d_m$  — диаметр частицы металла,  $a$  — перегрузка;

$t_2 \approx h_1^2/\chi$  — время охлаждения продуктов горения от  $T_{comb}$  до  $T_{sub}$  (Ti) при условии, что толщина слоя исходной смеси меньше диаметра слоя расплава ( $\chi$  — коэффициент теплопроводности);

$t_3 = t_2 - t_1$  — время активного контакта расплава продуктов горения с основой.

Для обеспечения полного выхода металлической фазы на поверхность металлической основы необходимо выполнение следующего условия  $t_1/t_2 \leq 1$ . При его выполнении на поверхности титановой основы формируется слой керамического расплава толщиной  $\Delta_1 = m_0 n/\rho_2 S$ , где  $n$  — расчетная массовая доля керамики в продуктах горения,  $S$  — площадь металлической основы.

В предыдущих исследованиях [4] при  $t_3/t_2 \leq 1$  авторами были получены формулы для расчета толщины расплавленного слоя основы ( $\Delta_2$ ). При наличии высокоэкзотермических реакций Ti с C или B формула принимает вид

$$\Delta_2 = Ah_1 \frac{T_{comb} - T_{sub}}{(T_{sub} - T_0) - (L + Q)/c}, \quad (4)$$

где  $A = (\rho_1 z_1 + \rho_2 z_2)/\rho$ ;  $\rho_1, \rho_2$  и  $z_1, z_2$  — плотности и объемные доли капель металла и оксида в расплаве продуктов горения;  $\rho$  — плотность материала металлической основы;  $h_1$  — высота столба двухфазного расплава продуктов горения, основы;  $L$  — удельная теплота плавления материала основы;  $Q$  — удельный тепловой эффект взаимодействия Ti с C или B;  $c$  — теплоемкость основы. Из формулы следует, что протекание экзотермических процессов при наплавке приводит к увеличению толщины расплавления основы.

Общая толщина покрытия ( $\Delta$ ) равна сумме толщин слоя керамического продукта и расплавленного слоя основы:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = \frac{m_0 n}{\rho_2 S} + Ah_1 \frac{T_{comb} - T_{sub}}{(T_{comb} - T_0) - (L + Q)/c}. \quad (5)$$

## ВЫВОДЫ

1. При горении слоя высококалорийных термитных смесей MoO<sub>3</sub>/NiO/Al/C и MoO<sub>3</sub>/NiO/Al/B на поверхности титановой основы химические превращения протекают как в волне горения, так и на поверхности основы, между продуктами горения и титаном.

2. В волне горения исходная смесь превращается в двухфазный расплав, в котором капли Mo—Ni—Al—C и Mo—Ni—Al—B распределены в оксидном слое из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3. Гравитационная сепарация фаз приводит к расслоению, в результате которого слой высокотемпературного расплава Mo—Ni—Al—C или Mo—Ni—Al—B вступает в контакт с титановой основой.

4. Интенсивный теплообмен приводит к плавлению поверхностного слоя основы, взаимному растворению Mo—Ni—Al—C или Mo—Ni—Al—B и титана, высокоэкзотермическому взаимодействию Ti с C или B.

5. После охлаждения и кристаллизации расплавов на поверхности титановой основы формируется покрытие из твердых сплавов Mo—Ti—C—Ni—Al или Mo—Ti—B—Ni—Al, прочно сцепленное с основой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Leushake U., Winter A. N., Rubin B. H., Gorff B. A.** General aspects of FGM fabrication by powder stacking // Proc. of 5th Intern. Symp. on Functionally Graded Materials, Drezden, Germany, October 26–29, 1998. — P. 13–18.
2. **Pityulin A. N., Bogatov Yu. V., Rogachev A. S.** Gradient hard alloys // Intern. J. SHS. — 1992. — V. 1, N 1. — P. 111–118.
3. **Merzhanov A. G.** Theory and practice of SHS: worldwide state of the art // Intern. J. SHS. — 1993. — V. 2, N 2. — P. 113–158.
4. **Юхвид В. И.** Динамическое взаимодействие высокотемпературного многофазного расплава с металлической основой // Изв. АН СССР. Металлы. — 1988. — № 6. — С. 130–135.
5. **Yukhvid V. I., Kachin A. R., Zakharov G. V.** Centrifugal SHS surfacing of the refractory inorganic materials // Intern. J. SHS. — 1994. — V. 3, N 4. — P. 321–332.
6. **Горшков В. А., Качин А. Р., Юхвид В. И.** СВС-металлургия литого композиционного материала  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ —NiAl и защитные покрытия на его основе // Перспективные материалы. — 2014. — № 10. — С. 60–67.
7. **Shiryaev A. A.** Thermodynamics of SHS: Modern approach // Intern. J. SHS. — 1995. — V. 4, N 4. — P. 351–362.

*Поступила в редакцию 1/XII 2016 г.*