

## Исследование процесса синтеза системы титан-бор методом СВС с наложением ультразвука

Академик В.В.Клубович, к.т.н. М.М.Кулак, Л.Л.Платонов  
Г. Витебск, Институт технической акустики НАН Беларуси

**Резюме:** В настоящее время одним из перспективных способов получения тугоплавких неорганических соединений является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Отличительной чертой процесса СВС является то, что синтез конечных продуктов происходит в термодинамически неравновесных условиях. Одной из актуальных проблем СВС-процесса является изучение влияния внешних воздействий на кинетику процесса и механизмы структурообразования. В работе рассматривается процесс синтеза системы титан-бор при наложении ультразвуковых колебаний (УЗК). Установлены зависимости параметров волны горения (скорость и максимальная температура горения) от амплитуды УЗК. Изучено влияние УЗК на кристаллическую структуру синтезированных фаз, фазовый состав продуктов синтеза.

Возрастающим комплексным интенсивным нагрузкам на поверхности узлов и механизмов современного машиностроения наиболее полно могут противостоять новые материалы с уникальными физико-механическими, электрофизическими, физико-химическими или многофункциональными свойствами. Боридные соединения находят все большее применение в качестве материала для износостойких покрытий.

Перспективным направлением, позволяющим достаточно просто синтезировать новые материалы, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез. С помощью СВС решаются задачи по созданию новых композиционных материалов (новые марки твердых сплавов, литая керамика и т.д.). Успешное и перспективное применение метода СВС в технологии неорганических материалов стало возможным благодаря специфическим особенностям процесса. Главная из них – это быстрый внутренний само-разогрев за счет высвобождения химической энергии, который позволяет одновременно, и синтезировать материал, и подготовить его для высокотемпературной обработки. Это достоинство СВС создает уникальные возможности для изготовления изделий, и поэтому необходимо проводить дальнейшие исследования структурно-динамических аспектов процесса СВС, касающихся механизма формирования структуры конечных продуктов в волне горения и приемов тонкого регулирования процесса.

Исследованию влияния ультразвука на процесс СВС посвящен ряд работ. В работе [1] изучено влияние УЗК на процесс горения системы титан-кремний, где установлено, что температура разогрева образцов и скорость её нарастания зависят как от амплитуды подводимых колебаний, так и от состава исходной смеси. Скорость и температура разогрева образцов при наложении на них УЗК тем выше, чем большее количество неметалла (кремния) находится в смеси. Сделан вывод, что при синтезе с наложением УЗК процесс протекает при постоянной начальной температуре. Установлено, что независимо от соотношения компонентов в исходной смеси воздействие ультразвука приводит к изменению скорости и максимальной температуры горения, причём характер изменения одинаков: при снижении скорости горения одновременно понижается максимальная температура.

В работе [2] показано, что усиление теплоотвода с поверхности горящего образца под действием УЗК, по-видимому, является одним из механизмов, ответственных за снижение скорости горения при действии УЗК, т.е. изменение условий образования конечного продукта. Поэтому следует ожидать существенного влияния УЗК при протекании СВС-синтеза на структуру конечных продуктов синтеза, фазовый состав, параметры кристаллических решёток (КР) синтезированных фаз.

В работе [3] изучен фазовый состав, измерены параметры кристаллических решёток синтезированных фаз  $Ti_3Si_3$  и  $TiSi_2$  систем титан-кремний в зависимости от амплитуды накладываемых УЗК и состава исходной шихты. Система титан-кремний характеризуется тем, что температура горения смеси выше температур плавления реагентов, т.е. оба компонента реагируют в жидкой фазе. Это приводит к тому, что при наложении УЗК синтез может иметь особенности, обусловленные взаимной растворимостью реагентов и агрегатным состоянием конечных продуктов синтеза.

Свойства получаемых продуктов зависят от условий синтеза, в частности, от внешних воздействий на

процесс СВЧ. В работе рассматривается влияние УЗК на процесс горения системы титан – бор и результаты рентгеновских измерений фазового состава и параметров кристаллических решеток синтезированных фаз. Данная статья является логическим продолжением работ по исследованию системы титан-кремний.

С целью установления закономерностей процесса синтеза тугоплавких неорганических соединений при воздействии ультразвуковых колебаний была создана установка, позволяющая изучать влияние колебаний на параметры волны горения: скорость, максимальную температуру горения и ее распределение по волне горения при изменении интенсивности подводимых УЗК и варьировании соотношения компонентов в исходной смеси. Блок-схема установки описана в [4]. Синтез исследуемого образца проводили в среде аргона при давлении 1 МПа. Изменение давления газа в реакционном сосуде, возникающее вследствие газовой выделении при горении образца, измеряли индукционным датчиком давления с последующей регистрацией на светолучевом осциллографе. Ультразвуковые колебания создавали при помощи магнитострикционного преобразователя, усиливали коническим концентратором. Во время проведения экспериментов проводили контроль амплитуды колебаний.

В работе использовали порошки полидисперсного титана с размером частиц  $r_{Ti} < 50$  мкм и бор аморфный (уд. пов.  $16,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Скорость горения определяли двумя методами: фотографическим и по газовой выделению. Погрешность измерения скорости горения – 5 %.

Измерение температуры в волне горения проводили термодатчиком и оптическим методами. Относительная погрешность измерения температуры не выше – 5 %.

Измерение температуры в волне горения проводили методом спектрального отношения в двух длинах волн 0,400 и 0,538 мкм.

Цветовую температуру определяли по формуле:

$$1/T_{Ц} = [1/\lambda_2 T_{я\lambda_2} - 1/\lambda_1 T_{я\lambda_1}] \times [1/(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)] \quad [5]$$

где  $\lambda_1, \lambda_2$  – рабочие длины волн,  $T_{я\lambda_1}, T_{я\lambda_2}$  – яркостные температуры в тех же длинах волн.

Изучение влияния УЗК на уровень скоростей и максимальных температур горения смесей **Ti+βВ** (**β**–стехиометрический коэффициент) проводили при варьировании исходного состава шихты и амплитуды ультразвуковых колебаний. Были исследованы составы с **β** = 0,75; 1,0; 1,5; 2,25.

Экспериментально полученные зависимости температуры и скорости горения смеси титан-бор с различным соотношением компонентов от амплитуды подводимых ультразвуковых колебаний, приведены на рис. 1 и 2. Анализ рисунков 1 и 2 показывает, что наложение ультразвуковых колебаний приводит к уменьшению максимальной скорости и температуры горения системы титан-бор.

Полученные методом СВЧ с наложением УЗК образцы исследовали методом рентгенографического анализа. При исследовании неразмолотых образцов (образец, подготовленный к металлографическим исследованиям) было замечено, что имеется текстура, образующаяся в процессе синтеза. Поэтому для рентгеноструктурных измерений приготавливали образцы в виде порошков путем размола [6].

Рентгеноструктурный анализ конечных продуктов синтеза титан-бор проводили на дифрактометрическом комплексе D8 ADVANCE фирмы “BRUKER” Германия в  $\text{Cu}_{K\alpha}$  излучении в автоматическом режиме съемки. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 50 кВт, ток 20 мА. Съемки проведены в сканирующем режиме: – интервал сканирования  $2\theta$  составлял 20 – 120 градусов, шаг сканирования 0,1 градуса, выдержка на точке сканирования 1,8 секунды, образец вращался со скоростью 15 оборотов в минуту. В качестве монохроматора использовали пиролитический графит. Регистрацию рентгеновского излучения осуществляли сцинтилляционным счетчиком.

Фазовый анализ дифрактограмм выполнен в программном обеспечении “EVA” в объеме картотеки PDF-2 (Powder Diffraction File) International Centre for Diffraction Data.

В таблице 1 приведены результаты исследования фазового анализа продуктов горения системы **Ti+βВ** для различных значений величины стехиометрического коэффициента.

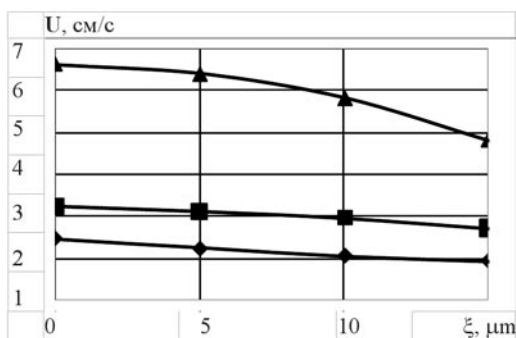


Рис. 1. Зависимости скорости горения системы титан-бор от амплитуды ультразвуковых колебаний для смесей с различным соотношением компонентов:

◆ – 0,75; ■ – 1; ▲ – 1,5

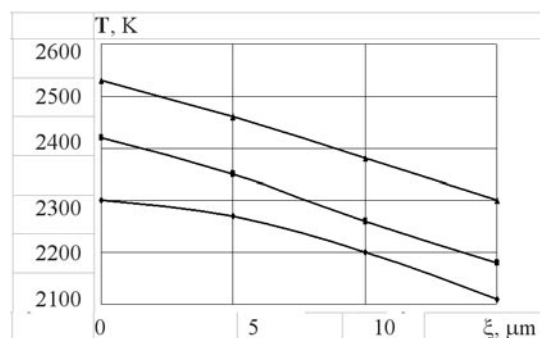


Рис. 2. Зависимости температуры горения системы титан-бор от амплитуды ультразвуковых колебаний для смесей с различным соотношением компонентов:

◆ – 0,75; ■ – 1; ▲ – 1,5

Таблица 1. Фазовый состав продуктов горения системы Ti+βB

| β = 0,75                  | β = 1,0                   | β = 1,5                   | β = 2,0          | β = 2,25         |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|------------------|
| Ti+ TiB+ TiB <sub>2</sub> | Ti+ TiB+ TiB <sub>2</sub> | Ti+ TiB+ TiB <sub>2</sub> | TiB <sub>2</sub> | TiB <sub>2</sub> |

Из анализа данных таблицы 1 видно, что в исследованных пределах изменения соотношения исходных компонентов в шихте в процессе горения синтезируются все фазы, достоверно известные по диаграмме состояний [7].

Определение параметров кристаллической решетки выполнено в программном обеспечении “TOPAS”.

Алгоритм программы “TOPAS” предусматривает введение начальных параметров, которые описывают:

- конфигурацию условий съемки на дифрактометре – размер первичной и вторичной щели, радиус гониометра, угол расходимости щелей Соллера, материал монохроматора и угол установки, длину волны рентгеновского излучения, отражательную площадь образца;
- начальные параметры структурного состояния анализируемого вещества – пространственную группу вещества, приближительные параметры решетки.

Используя начальные условия программное обеспечение “TOPAS” выполняет уточнение (расчет) параметров кристаллической решетки выбранной фазы с учетом инструментальных функций, вызывающих искажения профиля дифракционных пиков.

Из полученных данных рассчитывали объем элементарной ячейки (ОЭЯ). Так как кристаллическая решетка фазы Ti и TiB<sub>2</sub> имеет гексагональную сингонию, а фаза TiB орторомбическую, то объем элементарной ячейки для этих фаз рассчитывали по формулам:

$$\text{для фаз Ti TiB}_2: V = a^2 \times c \times \sin 120^\circ,$$

$$\text{для фазы TiB: } V = a \times b \times c, [8],$$

где a, b, c- параметры кристаллической решетки.

В таблицах 2, 3, 4 приведены параметры и объемы кристаллических решеток синтезированных фаз системы титан-бор в зависимости от амплитуды ультразвуковых колебаний.

Анализ таблиц 2, 3, 4 показывает, что наложение ультразвуковых колебаний во время синтеза приводит к изменению параметров и объема кристаллических решеток синтезированных фаз.

## Заключение

Экспериментальные исследования процесса СВС системы с многофазным конечным продуктом титан-бор показали, что воздействие ультразвуковых колебаний приводит к изменению скоростей и максимальных температур горения, причем характер изменения скорости и максимальной температуры горения однозначен: при увеличении амплитуды ультразвуковых колебаний скорость и максимальная температура горения уме-

нышаются, а изменение условий теплообмена из-за воздействия ультразвуковых колебаний может привести к изменению условий образования конечного продукта. Такой характер воздействия ультразвуковых колебаний на СВС-процесс связан с тем, что ультразвуковое воздействие приводит к изменению условий тепломассопереноса в волне горения, конвективных потоков в газовой среде возле образца, а также сказывается на условиях растекания плавящихся реагентов и промежуточных продуктов синтеза.

**Таблица 2. Зависимость параметров и объема кристаллических решеток, синтезированных фаз Ti, TiB, TiB<sub>2</sub> от амплитуды УЗК для составов с β=0,75;1;1,5**

| <b>β=0,75</b>   |        |        |   |            |        |        |   |                        |        |                   |
|---|--------|--------|---|------------|--------|--------|---|------------------------|--------|-------------------|
| <b>Ti</b>   |        |        |   | <b>TiB</b> |        |        |   | <b>TiB<sub>2</sub></b> |        |                   |
| ξ, мкм  | a, Å   | c, Å   | V, Å <sup>3</sup>   | a, Å       | b, Å   | c, Å   | V, Å <sup>3</sup>   | a, Å                   | c, Å   | V, Å <sup>3</sup> |
| 0   | 2,9418 | 4,6610 | 34,9319   | 6,1160     | 3,0518 | 4,5570 | 85,0555   | 3,0202                 | 3,2398 | 25,5921           |
| 5   | 2,9422 | 4,6663 | 34,9812   | 6,1174     | 3,0553 | 4,5584 | 85,1987   | 3,0210                 | 3,2405 | 25,6112           |
| 10  | 2,9429 | 4,6730 | 35,1696   | 6,1179     | 3,0559 | 4,5595 | 85,2430   | 3,0213                 | 3,2411 | 25,6211           |
| <b>β=1</b>  |        |        |   |            |        |        |   |                        |        |                   |
| <b>Ti</b>   |        |        |   | <b>TiB</b> |        |        |   | <b>TiB<sub>2</sub></b> |        |                   |
| ξ, мкм  | a, Å   | c, Å   | V, Å <sup>3</sup>   | a, Å       | b, Å   | c, Å   | V, Å <sup>3</sup>   | a, Å                   | c, Å   | V, Å <sup>3</sup> |
| 0   | 2,9484 | 4,6818 | 35,2454   | 6,1177     | 3,0542 | 4,5621 | 85,2413   | 3,0274                 | 3,2271 | 25,6135           |
| 5   | 2,9485 | 4,6819 | 35,2486   | 6,1181     | 3,0545 | 4,5625 | 85,2627   | 3,0275                 | 3,2273 | 25,6168           |
| 10  | 2,9487 | 4,6821 | 35,2549   | 6,1180     | 3,0548 | 4,5627 | 85,2735   | 3,0277                 | 3,2273 | 25,6202           |
| <b>β=1,5</b>  |        |        |   |            |        |        |   |                        |        |                   |
| <b>Ti</b>   |        |        |   | <b>TiB</b> |        |        |   | <b>TiB<sub>2</sub></b> |        |                   |
| ξ, мкм  | a, Å   | c, Å   | V, Å <sup>3</sup>   | a, Å       | b, Å   | c, Å   | V, Å <sup>3</sup>   | a, Å                   | c, Å   | V, Å <sup>3</sup> |
| 0   | 2,9424 | 4,6732 | 35,0377   | 6,1168     | 3,0571 | 4,5592 | 85,2555   | 3,0271                 | 3,2167 | 25,5259           |
| 5   | 2,9426 | 4,6733 | 35,0432   | 6,1169     | 3,0571 | 4,5593 | 85,2587   | 3,0271                 | 3,2168 | 25,5267           |
| 10  | 2,9427 | 4,6733 | 35,0456   | 6,1169     | 3,0572 | 4,5593 | 85,2615   | 3,0273                 | 3,2168 | 25,5301           |
| a <sub>3</sub> =2,9505 Å, c <sub>3</sub> =4,6826 Å,<br>V <sub>3</sub> =35,30 Å <sup>3</sup> |        |        | a <sub>3</sub> =6,12 Å, b <sub>3</sub> =3,06 Å, c <sub>3</sub> =4,56 Å,<br>V <sub>3</sub> =85,40 Å <sup>3</sup> |            |        |        | a <sub>3</sub> =3,0280 Å, c <sub>3</sub> =3,2280 Å,<br>V <sub>3</sub> =25,63 Å <sup>3</sup> |                        |        |                   |

Результаты рентгеновских измерений показали, что воздействие ультразвуковых колебаний приводит изменению фазового состава и кристаллической структуры конечных продуктов синтеза. Приведенные результаты позволяют сделать предположение, что наложение ультразвука на образцы в процессе их синтеза приводит к изменению условий синтеза. Из анализа таблиц 2, 3, 4 видно, что увеличение амплитуды ультразвуковых колебаний приводит к увеличению объема кристаллической решетки синтезированных фаз, а параметры кристаллических решеток приближаются к эталонным значениям.

Таким образом воздействие УЗК на СВС-процесс может быть использовано в качестве метода управления процессом горения и регулирования фазового состава продуктов синтеза.

### Литература

1. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Мальцев, В.М. Исследование влияния ультразвуковых колебаний на процесс горения порошков титан-кремний // Доклады АН БССР.- 1991.- Т.35. №3.-С.231-234
2. Влияние ультразвука на процесс горения / В.В.Клубович, С.А.Кириллов, И.М.Котин, М.М.Кулак // Доклады АН Беларуси. – 1992. – Т. 36, № 9–10. – С. 731–734.
3. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Чеботько, И.С. Рентгеноструктурные исследования силицидов титана, синтезированных при воздействии ультразвуковых колебаний // Весці АН Беларусі, сер. фіз.–тэхн. навук. – 1991. № 1. – С. 67–70.
4. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Хина, Б.Б. Ультразвук в процессах самораспространяющегося синтеза: монография / Мн.: БНТУ, 2006.-279 с.
5. Гаррисон, Т.Р. Радиационная пирометрия. М.: Мир, 1964.-248 с.
6. Липсон, Л., Стипл, Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
7. Самсонов, Г.В., Серебрякова, Т.И., Неронов, В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
8. Анищик, В.М., Гуманский, Г.А. Структурный анализ: (Элементы теории, задачи, лаб. работы). Мн.: Изд-во БГУ, 1979. – 136 с.