

В. В. Клубович

М. М. Кулак

Б. Б. Хина

**УЛЬТРАЗВУК В ПРОЦЕССАХ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА**

В.В. Клубович
М.М. Кулак
Б.Б. Хина

УЛЬТРАЗВУК В ПРОЦЕССАХ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Монография

Минск БНТУ 2006

Клубович, В.В.

Ультразвук в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: монография / В.В. Клубович, М.М. Кулак, Б.Б. Хина. – Мн.: БНТУ, 2006. – 279 с.

ISBN 985-479-435-0.

В книге рассматриваются физическая природа ультразвука, методы и устройства для получения, усиления, передачи и преобразования колебаний. Большое внимание уделено теоретическому анализу неравновесного механизма фазо- и структуропреобразования тугоплавких фаз внедрения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, а также рассмотрен переход от квазиравновесного к неравновесному механизму фазообразования при СВЧ фаз замещения. Подробно изложены вопросы влияния ультразвуковых колебаний на процесс горения системы титан – кремний, описан механизм влияния ультразвука на скорость и максимальную температуру горения, на фазовый состав, электросопротивление и микроструктуру продуктов синтеза.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, аспирантов, магистрантов и студентов старших курсов, занимающихся исследованием, разработкой и получением новых материалов с уникальными свойствами методом СВЧ с применением ультразвуковых колебаний высокой интенсивности.

Библиогр. 275 назв. Рис. 71. Табл. 20.

Рецензенты:

В.А. Бородуля (чл.-кор. НАН Беларуси,
д-р техн. наук, профессор);

П.П. Прохоренко (академик НАН Беларуси,
д-р техн. наук, профессор

ISBN 985-479-435-0

© Клубович В.В., Кулак М.М.,
Хина Б.Б., 2006

© БНТУ, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	7
Предисловие.....	10
Глава 1. Физические основы ультразвука.....	19
1.1. Упругие механические колебания.....	19
1.2. Образование и распространение волн в упругой среде.....	26
1.3. Типы волн и скорость их распространения.....	31
1.4. Стоячие волны.....	37
1.5. Энергия ультразвуковых волн. Интенсивность звука.....	42
1.6. Ультразвуковые системы для усиления, передачи и преобразования колебаний.....	47
1.7. Виды колебательных систем и их классификация.....	58
1.8. Механизм разгрузки ультразвуковой колебательной системы от действия статической силы поджатия.....	85
1.9. Воздействие ультразвуковых колебаний на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.....	90
Глава 2. Схема подведения ультразвука образцам в процессе СВС и методика проведения исследований.....	107
2.1. Экспериментальная установка для СВС с наложением ультразвуковых колебаний.....	107
2.2. Взаимодействие ультразвуковых колебаний с образцами.....	123
2.3. Исследование влияния ультразвуковых колебаний на скорость и максимальную температуру процесса горения.....	127
2.4. Возможный механизм влияния ультразвуковых колебаний на процесс СВС.....	131
Глава 3. Теоретический анализ неравновесного механизма фазо- и структурообразования тугоплавких фаз внедрения при СВС.....	136
3.1. Обоснование необходимости создания новых кинетических моделей СВС.....	136

3.2. Краткий анализ диффузионной модели взаимодействия при СВС.	140
3.3. Математическая формулировка задачи о диффузионной кинетике в волне СВС.	143
3.3.1. Ситуация 1.	144
3.3.2. Ситуация 2.	146
3.3.3. Диффузионные данные.	147
3.3.4. Температура реакционной ячейки в волне СВС.	149
3.3.5. Адиабатический разогрев реакционной ячейки.	151
3.4. Рост слоя TiC на поверхности частицы титана.	151
3.4.1. Решение задачи для ситуации 1.	151
3.4.2. Результаты численных расчетов для ситуации 1.	153
3.5. Изменение геометрии реакционной ячейки (разрыв корки первичного продукта).	156
3.5.1. Формулировка задачи.	156
3.5.2. Численный расчет критерия разрыва корки для СВС в системе Ti-C.	158
3.6. Рост слоя TiC на поверхности частицы углерода.	159
3.6.1. Решение задачи для ситуации 2.	159
3.6.2. Результаты численных расчетов для ситуации 2.	161
3.6.3. Анализ смещения границы C/TiC внутрь.	163
3.6.4. Оценка структурных характеристик СВС-продукта при диффузионном механизме.	165
3.7. Анализ квазиравновесного механизма растворения-кристаллизации.	168
3.8. Неравновесная природа формирования фаз при СВС.	170
3.9. Диаграмма механизмов структурообразования при СВС.	172
3.10. Механизм влияния внешних воздействий на СВС.	175

Глава 4. Переход от квазиравновесного к неравновесному механизму фазообразования при СВС фаз замещения: теоретический анализ.	177
4.1. Существующие представления о механизме формирования интерметаллидов при СВС на примере системы Ni-Al.	177
4.2. Формулировка модели.	181
4.2.1. Физическое обоснование.	181
4.2.2. Изотермическая часть: математическая постановка задачи.	183
4.2.3. Изотермическая часть: аналитическое решение.	185
4.2.4. Неизотермическая часть: математическая постановка задачи.	185
4.2.5. Неизотермическая часть: аналитическое решение.	187
4.3. Порядок проведения расчетов и значения параметров.	189
4.3.1. Плотности фаз.	190
4.3.2. Сплайн-аппроксимация линий диаграммы состояния Ni-Al.	192
4.3.3. Параметры взаимной диффузии в фазе NiAl.	193
4.4. Результаты моделирования и их обсуждение.	195
Глава 5. Влияние ультразвуковых колебаний на кристаллическую структуру и фазовый состав конечных продуктов синтеза.	204
5.1. Влияние ультразвуковых колебаний на параметры кристаллических решеток синтезированных фаз.	204
5.2. Влияние ультразвуковых колебаний на фазовый состав и электросопротивление продуктов синтеза.	210
5.3. Влияние ультразвуковых колебаний на микроструктуру продуктов синтеза.	213
5.4. Влияние отжига на продукты синтеза.	217
5.5. Обсуждение результатов.	220

Глава 6. Конвективный теплоперенос под действием массовых сил в процессе СВС.	224
Глава 7. Получение материалов с градиентным распределением упрочняющих частиц методом СВС-литья.	238
Литература.	255

Введение

В последние годы в ряде стран мира получил большое развитие новый раздел акустики – ультразвук. Энергия высокочастотных колебаний ультразвука находит широкое применение в различных отраслях народного хозяйства страны. Так, например, ультразвуковые колебания большой мощности применяют в металлургии для получения металлов и сплавов, обладающих высокими механическими свойствами; в металлообрабатывающей промышленности при механической обработке деталей из твердых и хрупких материалов; в процессах обработки металлов давлением: при ковке, штамповке, прессовании, вытяжке, волочении и др. Воздействие ультразвуковых колебаний на вещества, находящиеся в жидком состоянии, приводит к возникновению в них ряда физических явлений, таких как колебательное давление, действующее на взвешенные пузырьки газа и неметаллические включения, благодаря чему ускоряется их всплытие; звуковой ветер, который вызывает смещение частиц жидкости, ее течение и перемещение. Кроме этого, ультразвуковые колебания приводят к развитию кавитации, т. е. к образованию в жидкости микроскопических разрывов (полостей), которые захлопываются в фазе сжатия, вызывая при этом местные импульсные давления, достигающие сотен и тысяч атмосфер. Эти кратковременные мощные гидравлические удары приводят к разрушению поверхности твердых тел, диспергированию и т. п. Вопросы применения ультразвуковых колебаний в процессах получения новых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в литературе почти не освещены. Поэтому издание монографии по применению ультразвуковых колебаний в процессах СВС вызовет определенный интерес в научных кругах.

В основу настоящей монографии положены результаты исследований, проведенных в Институте технической акустики и Физикотехническом институте Национальной академии наук Беларуси. В ней нашли также отражение наиболее существенные достижения отечественных и зарубежных исследователей, работающих в названном направлении.

В первой главе рассматриваются физические основы ультразвуковых колебаний и методы их получения, ультразвуковые системы для усиления, передачи и преобразования колебаний, виды колебатель-

ных систем и их классификация, механизм разгрузки ультразвуковой колебательной системы от действия статической нагрузки, а также обзор литературы по исследованию воздействия ультразвука на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Во второй главе изложена методика проведения исследований по изучению влияния ультразвуковых колебаний на процесс горения системы титан – кремний, приведена схема подведения ультразвука к образцам и описано влияние УЗК на скорость и максимальную температуру процесса горения и рассматривается механизм влияния ультразвука на процесс СВС.

В третьей и четвертой главах большое внимание уделено теоретическому анализу механизма фазо- и структурообразования тугоплавких фаз внедрения при СВС и анализу перехода от квазиравновесного к неравновесному механизму фазообразования в процессе СВС. На примере алюминида никеля (NiAl) описана новая модель роста интерметаллической фазы – продукта при СВС в режиме теплового взрыва. Проведено моделирование с использованием реальных значений диффузионных параметров диаграмм состояния и плотностей фаз, в результате которого определены условия реализации диффузионно-контролируемого роста продукта – фазы NiAl . Впервые показано, что квазиравновесный механизм растворения – кристаллизации с участием тонкой прослойки равновесной интерметаллической фазы может действительно иметь место при СВС фаз замещения (интерметаллических соединений), и определены условия реализации такого механизма. Изложена модель неравновесного фазообразования в волне СВС при синтезе тугоплавких соединений по механизму типа “растворение – кристаллизация”, которая позволяет понять физические причины нетеплового влияния внешнего поля (например, ультразвука) на протекание СВС-процессов.

Пятая глава посвящена изучению влияния ультразвуковых колебаний на кристаллическую структуру и фазовый состав конечных продуктов горения системы $\text{Ti}+\beta\text{Si}$ для различных значений величины β . Показано, что наложение ультразвуковых колебаний на образцы в процессе их синтеза приводит к искажению кристаллической решетки титана: изменяются профили дифракционных отражений и смещаются центры их тяжести, причем с увеличением интенсивности ультразвуковых колебаний искажение кристаллической решетки возрастает.

В шестой главе приведены результаты исследований действия массовых сил на конвективный теплоперенос в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Проведен теоретический анализ разработанной модели конвективного теплопереноса. Модель позволяет описать влияние массовой силы на скорость распространения фронта волны горения и конечную температуру.

Седьмая глава посвящена проблемам получения материалов с градиентным распределением упрочняющих частиц по объему образца методом СВС-литья, в результате которого получен синтезированный материал, обладающий уникальными свойствами, в относительно мягкой основе распределены дисперсные частицы карбидов, причем распределение карбидов по высоте образцов происходит в соответствии с удельными весами последних.

Предисловие

В предлагаемой вниманию читателя книге авторы хотели бы рассказать о механизмах фазо- и структурообразования при получении передовых материалов (английский термин “advanced materials” кажется авторам более точным, чем русскоязычные эквиваленты) в условиях твердопламенного горения или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Этот физико-химический эффект, давший начало целому ряду новых экономичных, энерго- и ресурсосберегающих технологий получения широкой гаммы материалов, был открыт как *“явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций, заключающееся в том, что химическое взаимодействие между твердыми дисперсными компонентами, происходящее без плавления и газификации реагентов и продуктов, после термического инициирования локализуется в зоне, самопроизвольно перемещающейся в пространстве реагентов в виде волны горения”*. Так формулируется открытие № 287 А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро с приоритетом от 5 июля 1967 года [1]. Это открытие легло в основу нового научного направления на стыке материаловедения и химической физики – структурной макрокинетики СВС-процессов, которое активно развивается с начала 70-х годов XX в., и его основателем во всем мире признан академик Российской академии наук А.Г. Мержанов. По словам академика А.Г. Мержанова, прародителями СВС являются внепечная металлотермия Бекетова-Гольдшмидта и современная теория горения Семенова-Зельдовича (см. web-сайт ИСМПМ <http://www.ism.ac.ru>). Несмотря на то, что впоследствии в многочисленных экспериментальных работах была показана важная роль плавления одного или нескольких реагентов, газофазных (точнее, газотранспортных) реакций в процессе СВС и автокатализ (а не автоторможение) гетерогенного взаимодействия, предложенное авторами открытия определение является актуальным и сегодня, так как оно точно отражает его основную отличительную черту – *“волновая локализация реакций”*.

Суть СВС состоит в следующем. Если образец, спрессованный из смеси порошковых реагентов – металла (например, **Ti**) и неметалла (**C** или **B**), кратковременно нагреть у края до высокой температуры (например, спиралью накаливания), то возникает экзотермическая реакция, которая пробегает по образцу подобно волне горения. При

этом тепловыделение локализовано в относительно узком слое. Реакция в самом первом слое инициируется внешним источником тепла. Следующие (холодные) слои подогреваются за счет теплопередачи от прореагировавшей части образца, и при достижении определенной температуры в них также начинается интенсивное взаимодействие. Так формируется волна экзотермической реакции, которая движется по смеси реагентов, оставляя за собой раскаленные твердые конечные продукты, в то время как впереди находится холодная исходная смесь. К СВС относят также процессы синтеза соединений при фильтрационном горении – взаимодействие порошков металла или неметалла (например, кремния) с газом с образованием твердого продукта (оксидов, нитридов, гидридов и т.п.), при котором происходит течение (фильтрация) газа (O_2 , N_2 , H_2 и др.) в пористой среде. За счет интенсивного теплообмена газа с пористым каркасом могут иметь место сверхадиабатические эффекты.

Уникальность СВС состоит в том, что полное превращение реагентов в продукты, для которого при традиционном печном синтезе требуется время порядка 1-10 ч, при СВС достигается за считанные секунды. В этом смысле СВС представляет собой “исключение из правил”. В конденсированных телах взаимодействие реагентов, т. е. рост сплошного слоя или отдельных частиц новой фазы-продукта, лимитируется, как правило, подводом атомов к межфазной границе, на которой происходит химическая реакция. В твердых веществах подвод атомов осуществляется за счет твердофазной диффузии, т. е. достаточно медленно, – этим и обусловлена большая длительность реагирования в традиционных процессах синтеза. В волне СВС достигаются экстремальные условия (высокая температура – до $4000\text{ }^\circ\text{C}$, большая скорость нагрева – до 10^6 K/c и резкий градиент температуры – до 10^5 K/cm) и скорость горения достаточно велика (для большинства неорганических систем – в пределах $0,1\text{-}10\text{ cm/c}$). В силу этого в ней реализуются необычные с точки зрения традиционного физического материаловедения (в англоязычной литературе используется термин “physical metallurgy”, который авторам кажется менее удачным, поскольку “металлургия” ассоциируется с плавильными печами, прокатными станами и т. п.) механизмы фазо- и структурообразования, которые и составляют предмет структурной макрокинетики СВС-процессов. Из-за указанных факторов эти механизмы трудно изучать *in situ*, и в связи с этим в становлении и

развитии СВС важную роль сыграли (и продолжают играть и в наши дни) теоретические исследования. Достаточно сказать, что первые экспериментальные [2] и теоретические статьи [3, 4] были опубликованы в начале 70-х годов XX века почти одновременно.

С тех пор количество экспериментальных и теоретических статей, публикуемых по этой тематике во всем мире, возрастает с каждым годом. С 1992 г. издается специализированный международный журнал по СВС ("International Journal of SHS", издательство Allerton Press, New York, главный редактор А.Г. Мержанов). Расширяется список научных журналов в области материаловедения, физики и химии, которые регулярно публикуют результаты исследований по СВС. С 1991 г. каждые 2 года проводятся специализированные международные научные конференции по СВС. С начала 80-х годов XX века исследования по СВС активно развиваются за пределами России – в США, Японии, Китае, Израиле, Индии, Польше и других странах [5]. В Беларуси теоретические и экспериментальные исследования в этой области проводятся с середины 80-х годов XX века в Белорусском политехническом институте (ныне Белорусский национальный технический университет), Институте тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова, Физико-техническом институте и Институте порошковой металлургии НАН Беларуси (г. Минск) и Институте технической акустики НАН Беларуси (г. Витебск) [6-29].

Методом СВС синтезируют большое число соединений и композиционных материалов. Некоторые примеры и соответствующие адиабатические температуры горения приведены в табл. 1 [30-39].

Таблица 1

Примеры соединений, получаемых методом СВС [30-39 и др.]

Тип материала	Соединения и адиабатическая температура СВС, К
1	2
Бориды	TiB ₂ (3190), TiB (3350), ZrB ₂ (3310), HfB ₂ (3320), VB ₂ (2670), VB (2520), NbB ₂ (2400), NbB, TaB ₂ (2700), TaB, CrB ₂ (2470), CrB, MoB ₂ (1500), MoB (1800), WB (1700), LaB ₆ (2800) и др.
Карбиды	TiC (3210), ZrC (3400), HfC (3900), VC (2400), Nb ₂ C (2600), NbC (2800), Ta ₂ C (2600), TaC (2700), SiC (1800), WC, B ₄ C, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Mo ₂ C, Al ₄ C ₃ и др.

1	2
Алюминиды	Ni_3Al , $NiAl$, $TiAl$, $CoAl$, Nb_3Al , Cu_3Al , $CuAl$, $FeAl$ и др.
Силициды	Ti_5Si_3 (2500), $TiSi$ (2000), $TiSi_2$ (1800), Zr_5Si_3 (2800), $ZrSi$ (2700), $ZrSi_2$ (2100), WSi , Cr_5Si_3 (1700), $CrSi_2$ (1800), Nb_5Si_3 (3340), $NbSi_2$ (1900), $MoSi_2$ (1900), V_5Si_3 (2260), $TaSi_2$ (1800) и др.
Интерметаллиды	$NbGe$, $TiCo$, нитинол ($NiTi$) и др.
Сульфиды	MgS , MnS (3000), MoS_2 (2900), WS_2 , $TiSe_2$, $NbSe_2$, $TaSe_2$, $MoSe_2$, WSe_2 и др.
Гидриды	TiH_2 , ZrH_2 , NbH_2 , CsH_2 и др.
Нитриды	TiN (4900), ZrN (4900), VN (3500), HfN , Nb_2N (2670), NbN (3500), Ta_2N (3000), TaN (3360), Mg_3N_2 (2900), Si_3N_4 (4300), BN (3700), AlN (2900) и др.
Карбонитриды	$TiC-TiN$, $NbC-NbN$, $TaC-TaN$, $ZrC-ZrN$ и др.
Сложные оксиды	алюминаты ($YAlO_3$, $MgAl_2O_4$), ниобаты ($NaNbO_3$, $BaNb_2O_6$, $LiNbO_3$), гранаты ($Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Fe_5O_{12}$), ферриты ($CoFe_2O_4$, $BaFe_2O_4$, $Li_2Fe_2O_4$), титанаты ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$), молибдаты ($BiMoO_6$, $PbMoO_4$), высокотемпературные сверхпроводники ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $LaBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ и др.) и др.
Тройные соединения, твердые растворы	TiB_2-MoB_2 , TiB_2-CrB_2 , ZrB_2-CrB_2 , $TiC-WC$, $TiC-Cr_3C_2$, $TiN-ZrN$, MoS_2-NbS_2 , WS_2-NbS_2 , Ti_3SiC_2 и др.
Керметы	$TiC-Ni$, $TiC-Cr$, $TiC-Co$, $TiC-Ni-Cr$, $TiC-Ni-Mo$, $TiC-Fe-Cr$, $TiC-Cr_3C_2-Ni$, $TiC-Cr_3C_2-Ni-Cr$, $Cr_3C_2-Ni-Mo$, $TiB-Ti$, $WC-Co$, $TiC-TiN-NiAl-Mo_2C-Cr$ и др.
Композиты и функционально-градиентные материалы (functionally-graded materials)	$TiC-TiB_2$, $TiB_2-Al_2O_3$, $TiC-Al_2O_3$ (2300), $TiN-Al_2O_3$, $B_4C-Al_2O_3$, $MoSi_2-Al_2O_3$ (3300), $MoB-Al_2O_3$ (4000), $Cr_3C_2-Al_2O_3$, $6VN-5Al_2O_3$ (4800), $ZrO_2-Al_2O_3-2Nb$, $AlN-BN$, $AlN-SiC$, $AlN-TiB_2$, $Si_3N_4-TiN-SiC$, сиалоны ($SiAlO_xN_y$) и др.

Характеристики волн СВС для некоторых реакций показаны в табл. 2 [30-35, 39, 40]. На основе СВС разрабатывают новые технологии получения материалов и изделий, например, СВС-компактирование, СВС-литье, СВС-наплавка, СВС-экструзия и др. [39, 41-43 и др.], методы нанесения покрытий [44], создают новые композиционные и функционально-градиентные материалы.

Характеристики волн СВС для некоторых реакций
по экспериментальным данным [30-35, 39, 40 и др.]

Тип взаимодействия	Реакция	Температура горения, °С	Скорость горения, см/с
Твердое – твердое (образование карбида) с участием промежуточной жидкой фазы (плавление металлического реагента)	$Ti_{(тв. ж)} + C_{(тв)} \rightarrow TiC_{(тв)}$	2500	3-4
То же (образование сложного оксида) с участием газа-окислителя	$3Cu_{(тв. ж)} + 2BaO_{2(тв)} +$ $+ \frac{1}{2}Y_2O_{3(тв)} + O_2 \rightarrow$ $\rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-x(тв)}$	1000	0,2-0,5
Твердое – газ с плавлением или без плавления металлического реагента	$Ti_{(тв. ж)} + \frac{1}{8}N_{2(г)} \rightarrow TiN_{(тв)}$	1600-2000	0,1-0,2
Жидкость – жидкость в органических системах с образованием твердого продукта	$C_4H_{10}N_{2(ж)}$ (пиперазин) + $+ C_3H_4O_{4(ж)}$ (малоновая кислота) \rightarrow $\rightarrow C_7H_{14}N_2O_4_{(тв)}$ (соль)	155	0,06-0,15
Твердое – твердое (образование карбида) с участием промежуточных газотранспортных реакций	$Ta_{(тв)} + C_{(тв)} \rightarrow TaC_{(тв)}$	2600	0,5-2

При всех достоинствах СВС-процессов (экономичность и экологичность, высокая чистота и мелкозернистая структура продуктов, обеспечивающие более высокие свойства по сравнению с традиционными методами синтеза) им присущ ряд ограничений: СВС протекает в узкой области параметров и плохо поддается контролю после инициирования; управление обычно сводится к изменению состава и начальной температуры шихты. В связи с этим создание новых материалов и СВС-технологий возможно только на основе фундаментальных исследований, и здесь важную роль призвана сыграть разработка новых моделей фазо- и структурообразования в волне СВС.

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о неравновесном характере фазо- и структурообразования при СВС большого числа соединений. Это обусловлено, как отмечено выше, экстремальными условиями в волне СВС. Подобные результаты активно обсуждаются в литературе [45-49 и др.]. Однако до сих пор не был выполнен последовательный теоретический анализ неравновесных явлений в волне СВС. При моделировании СВС-процессов в большинстве работ используют простые модели для кинетики взаимодействия, заимствованные из классической теории горения с формальной полуэмпирической добавкой, учитывающей замедление реакции из-за накопления твердых продуктов.

Такой подход не учитывает механизм взаимодействия и структурообразования в волне СВС. Единственной известной в литературе и широко используемой кинетической моделью, которая привязана к механизму фазообразования, является диффузионная: рост слоя твердого тугоплавкого продукта, пространственно разделяющего частицы (слои) исходных реагентов, лимитируется твердофазной диффузией. В ее основе лежит фундаментальный принцип локального термодинамического равновесия на межфазных границах, который составляет одну из основ как классической теории диффузии в многофазных металлических системах, так и физического материаловедения в целом (например, [50, 51] и многие другие работы): фазовый состав зоны взаимной (реакционной) диффузии и составы фаз на границах должны соответствовать равновесной диаграмме состояния рассматриваемой системы.

В связи с этим одной из целей данной книги является последовательный теоретический анализ этой кинетической концепции с использованием в максимально возможной степени экспериментальных данных как по СВС, так и по диффузионному массопереносу в твердых фазах и определение пределов применимости квазиравновесной диффузионной модели к описанию гетерогенного взаимодействия в конденсированных средах в существенно неизотермических условиях. Такой анализ ранее никем не был выполнен, и его проведение является необходимым шагом для создания новых неравновесных теорий и моделей СВС-процессов: прежде чем продвинуться вперед, надо убрать барьеры, существующие в сознании людей. Для исследования авторами выбран метод “от противного” –

последовательное, шаг за шагом, рассмотрение диффузионной модели с анализом не только толщины слоя фазы и термодинамических параметров (тепловыделения и соответствующего адиабатического разогрева системы), но и структурных характеристик продукта, вытекающих из этой концепции, и сопоставление с экспериментальными данными. Сверхзадачей является доказательство того, что вышеупомянутый принцип локального термодинамического равновесия неприменим к описанию фазо- и структурообразования при СВС. Строго говоря, в литературе имеются многочисленные экспериментальные данные о том, что этот принцип нарушается при реакционной диффузии в тонких пленках [52, 53], взаимодействии твердого металла с жидким (например, алюминием) в изотермических условиях [54-56], и известен ряд теоретических работ на эту тему [57-60], в том числе и одного из авторов данной книги [60]. Однако применительно к условиям СВС подобный анализ отсутствует.

Второй целью данной монографии является экспериментальное исследование влияния внешних воздействий на фазо- и структурообразование при СВС. Имеются многочисленные данные о том, что внешнее физическое воздействие, в частности электромагнитное поле, приложенное во время синтеза, изменяет кинетику горения, структуру и свойства продукта [61-63], при этом наблюдаемые эффекты невозможно свести только к тепловому влиянию (например, выделение джоулевой теплоты при пропускании электрического тока через образец, анализ которого проведен, например, в работах [64, 65]).

Изучение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ведется на стыке химической физики, физики твердого тела и материаловедения: исследование теории процессов СВС происходит на базе науки о горении, а изучение продуктов СВС – с помощью методов и представлений, развитых в физике твердого тела и материаловедении тугоплавких соединений.

Создание научных принципов управления процессами СВС и свойствами продуктов синтеза является важной задачей, стоящей перед любой новой проблемой и новым явлением. Макрокинетические характеристики процессов СВС, структура и свойства продуктов синтеза определяются множеством физических, технологических и химических свойств порошков исходных реагентов и их экзотермических смесей, начальной температуры, составом и размером шихтового брикета, давлением газа, наличием внешних физи-

ческих воздействий, другими параметрами, присущими конкретному технологическому типу СВС-процесса. Поэтому для разработки научных принципов управления процессами и продуктами СВС необходимо установить закономерности влияния перечисленных параметров на структуру и свойства целевого продукта. Однако использование традиционных методик, предусматривающих регулирование процессов СВС путем изменения внешнего давления, начальной температуры, параметров смеси, нередко бывает ограничено, например, в силу слабой зависимости реакции от давления, температуры или определенных требований, предъявляемых к составу смеси. В таких случаях большие возможности для управления СВС может дать применение воздействий физических полей, зарекомендовавших себя в практике горения порохов и ракетных топлив, литья сплавов, спекания порошков и других процессах. В связи с этим практический и научный интерес представляет изучение воздействия физических полей на закономерности СВС, направленное на поиск новых путей управления и исследования реакций и являющееся реальной основой для разработки гибких технологических процессов получения СВС-продуктов, обладающих необходимыми свойствами.

Анализ возможностей процессов СВС приводит к заключению, что, несмотря на сложность процессов формирования СВС-продуктов, определенную фрагментарность полученных к настоящему времени прямых данных в этой области и многоаспектность проблемы направленного управления этими процессами, в настоящее время известно несколько эффективных способов целевого влияния на состав и структуру СВС-продуктов. В число этих способов входят воздействие на исходную СВС-систему и ее компоненты (различные вариации состава, диспергирование, предварительное сплавление, механоактивация), изменение условий проведения СВС-процесса (температура, давление), наложение на систему центробежных сил, а также физических полей – электрических и магнитных, которые позволяют в процессе синтеза оперативно изменять величину воздействия на механизм и кинетику формирования конечного продукта, с целью получения материалов с улучшенными физико-механическими свойствами.

Одним из методов внешнего воздействия на процесс СВС является мощный ультразвук. Вследствие нелинейных эффектов, возник-

кающих в веществе под воздействием ультразвуковых колебаний (УЗК), изменяются физико-механические свойства озвучиваемого материала. Поэтому воздействие ультразвука на процесс СВС может привести к необратимым изменениям как тепловой структуры волны горения, так и процессов фазо- и структурообразования продуктов синтеза.

Но для эффективного использования энергии ультразвуковых колебаний на практике необходимо знание основных закономерностей и механизмов воздействия энергии УЗК.

Создание научных принципов управления процессом СВС и свойствами продуктов синтеза с наложением интенсивных ультразвуковых колебаний, несомненно, актуально и представляет большой научный и практический интерес. Результаты их исследования являются научной основой для успешного регулирования процессов создания материалов с заданными свойствами методом СВС в ультразвуковом поле, представляют несомненный интерес для развития новых технологических приемов для уточнения - расширения представлений о механизме процессов, происходящих в волне синтеза под действием УЗК.

В книге приведены экспериментальные данные, полученные при проведении реакций СВС с восстановительной стадией в поле центробежных сил. Эти работы проводились для получения твердого износостойкого материала на основе титанохромовых карбидов в железоникелевой матрице.

Глава 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УЛЬТРАЗВУКА

1.1. Упругие механические колебания

В повседневной жизни очень часто приходится встречаться с различными колебательными и волновыми движениями (колебания маятников и камертонов, колебания струн в музыкальных инструментах, движение волн по поверхности воды и др.). Слышимый звук и неслышимый (ультразвук) также представляют собой волновое движение, которое возникает и распространяется не только в газах и жидкостях, но и в твердых телах. Поэтому, чтобы понять все многообразие и особенности звуковых явлений, происходящих в различных средах, необходимо хорошо представлять, что такое упругие колебания и волны, какими они обладают свойствами и каким законам они подчиняются [66-87].

Упругие колебания представляют собой периодическое изменение состояния среды. Для распространения упругих колебаний необходимо наличие материальной среды, т. е. наличие упругих связей между частицами вещества. При прохождении волны через среду ее частицы определенным образом отклоняются от положения равновесия. Если одна из частиц отклонена от положения равновесия, то действие упругих сил со стороны других частиц будет стремиться вернуть ее в первоначальное положение. Однако наличие упругих сил приводит к тому, что соседние частицы оказываются выведенными из положения равновесия, а наличие сил инерции является причиной того, что частицы продолжают колебаться около среднего положения и после прохождения волны.

Человеческое ухо воспринимает упругие колебания довольно низких частот – приблизительно от 16 до 16000 колебаний в секунду. Когда частота колебаний частиц среды находится в указанных пределах, упругие волны воспринимаются человеком как звук. Когда же частота колебаний частиц среды превышает верхний порог слышимости человеческого уха, колебания принято называть ультразвуковыми. Верхний предел частот ультразвуковых колебаний ограничивается частотами около 10^{10} колебаний в секунду и граничит с гиперзвуковыми, частота которых соответствует тепловым колебаниям молекул в твердых телах.

Упругие колебания во всех диапазонах частот физически эквивалентны между собой. Их излучение и распространение подчиняются одним и тем же законам акустики.

Промежуток времени между двумя смежными одинаковыми состояниями движения колеблющегося тела называется периодом колебания (T), а число полных колебаний, происходящих за единицу времени, – частотой (f).

Частота и период связаны соотношением

$$f = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}.$$

Величина ω называется круговой частотой и представляет собой число полных колебаний, происходящих в течение 2π единиц времени. Если время измеряется в секундах, то единицей частоты является частота такого колебания, период которого равен 1 с. Эту единицу частоты называют *герц*.

В любой момент времени колеблющееся тело имеет определенное значение смещения, скорости и ускорения. Пусть в момент времени $t = 0$ тело было выведено из положения равновесия и начало колебаться. Тогда в момент времени t мгновенное значение смещения будет равно

$$x = A \sin \omega t = A \sin 2\pi f t. \quad (1.1)$$

Выражение (1.1) представляет собой уравнение гармонического колебательного движения. Скорость колеблющейся материальной точки (тела) численно равна производной по времени от смещения, т. е.

$$V_k = \frac{dx}{dt} = A\omega \cos \omega t \quad (1.2)$$

и максимальное значение колебательной скорости при $\cos \omega t = 1$ будет

$$V_{km} = \omega A = 2\pi f A.$$

Дифференцируя (1.2) по t , получим выражение для ускорения колеблющейся материальной точки:

$$b_{\kappa} = \frac{dV_{\kappa}}{dt} = -A\omega^2 \sin \omega t. \quad (1.3)$$

Максимальная амплитуда ускорения

$$b_{\kappa m} = -A\omega^2 = -\omega V_{\kappa m}.$$

Из формул (1.2) и (1.3) видно, что скорость и ускорение точки (тела), совершающей гармоническое колебательное движение, являются периодическими функциями от времени того же периода T , что и смещение x , при этом скорость тела возрастает пропорционально частоте, а ускорение его растет пропорционально квадрату частоты.

Как известно, всякое колебательное движение есть движение, происходящее с ускорением. Поэтому на колеблющиеся тела должны действовать силы, сообщающие им эти ускорения. В частности, если тело массой m , например шарик, подвешенный на пружине, вывести из положения равновесия, то возникающие силы упругости пружины будут возвращать эту массу к положению равновесия и шарик начнет совершать гармоническое колебание. Согласно второму закону механики, на массу m будет действовать сила, равная

$$F = mb_{\kappa m} = -m\omega^2 x = -k_1 x, \quad (1.4)$$

где $k_1 = m\omega^2$ — коэффициент жесткости пружины (колебательной системы). Таким образом, как следует из выражения (1.4), для того чтобы тело совершало гармоническое колебательное движение, на него должна действовать сила, всегда направленная к положению равновесия, а по величине прямо пропорциональная смещению от этого положения.

Определим энергию колебательного движения. Положим, что некоторая масса m , сосредоточенная в весьма малом объеме, совершает гармонические колебания. Полная энергия такой механической системы складывается из кинетической и потенциальной энергий, причем в процессе колебания величина каждой из них периодически меняется.

Кинетическая энергия системы

$$E_{\text{к}}^* = \frac{mV_{\text{к}}^2}{2} = \frac{m\omega^2 A^2 \cos^2 \omega t}{2}.$$

Потенциальная энергия системы, на которую действует сила вида $F = k_1 x$:

$$E_{\text{п}}^* = \frac{k_1 x^2}{2} = \frac{m\omega^2 A^2 \sin^2 \omega t}{2}.$$

Полная энергия

$$E_1^* = E_{\text{к}}^* + E_{\text{п}}^* = \frac{m\omega^2 A^2}{2}. \quad (1.5)$$

Из выражения (1.5) следует, что полная энергия гармонического колебательного движения прямо пропорциональна квадрату амплитуды и квадрату частоты колебаний.

Рассмотрим, какими дифференциальными уравнениями описывается гармоническое колебательное движение. Пусть масса m , например шарик, подвешенный на пружине, совершает собственные гармонические колебания. При отсутствии сил трения гармонические колебания будут продолжаться неограниченно долго, так как полная энергия замкнутой системы постоянная. На шарик, выведенный из положения равновесия, действует возвращающая сила $-k_1 x$, под действием которой шарик будет двигаться к положению равновесия. Однако в положении равновесия шарик не остановится, поскольку на

него действует сила инерции, равная $m \frac{d^2 x}{dt^2}$, которая вызовет отклонение шарика в противоположную сторону от положения равновесия. Уравнение движения шарика массой m будет иметь вид

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k_1 x \quad \text{или} \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} + k_1 x = 0. \quad (1.6)$$

Введем обозначение $\omega_0^2 = \frac{k_1}{m}$, тогда выражение (1.6) запишется

в виде

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0,$$

где ω_0 – собственная частота колебаний системы.

Если колебательная система находится в среде, то ее энергия постепенно расходуется на работу сил трения и преодоление сил сопротивления среды, при этом амплитуда и скорость колебательного движения постепенно убывают. Такие колебания называются затухающими. Закон изменения амплитуды затухающих колебаний зависит от величины и характера сил сопротивления, которые, в свою очередь, зависят от свойств среды. В этом случае второй закон динамики для колебательной системы запишется в виде

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -k_1 x - r_1 \frac{dx}{dt}, \quad (1.7)$$

где r_1 – коэффициент сопротивления.

Выражение (1.7) справедливо для случая малых колебаний, при которых скорость тела невелика и сила сопротивления пропорциональна первой степени скорости.

Разделим уравнение (1.7) на массу тела и обозначим

$$\frac{r_1}{m} = 2\beta_1. \quad (1.8)$$

Тогда получим дифференциальное уравнение затухающих колебаний

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\beta_1 \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0. \quad (1.9)$$

Решением уравнения (1.9) является выражение

$$x = A_0 e^{-\beta_1 t} \sin \omega t,$$

причем амплитуда колебаний будет с течением времени изменяться по экспоненциальному закону:

$$A = A_0 e^{-\beta_1 t}.$$

Величина $\beta_1 = r_1/2m$, определяющая быстроту убывания амплитуды колебаний с течением времени, называется декрементом затухания.

Вычислим отношение амплитуд, отстоящих друг от друга во времени на один период:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{A_0 e^{-\beta_1 t}}{A_0 e^{-\beta_1(t+T)}} = e^{\beta_1 T}. \quad (1.10)$$

Натуральный логарифм отношения (1.10) называется логарифмическим декрементом затухания:

$$\delta = \ln \frac{A_1}{A_2} = \ln e^{\beta_1 T} = \beta_1 T$$

или

$$\delta = \frac{r_1}{2m} T.$$

Логарифмический декремент затухания прямо пропорционален величине коэффициента сопротивления и обратно пропорционален массе системы.

Рассмотрим колебательную систему, на которую действует внешняя сила, изменяющаяся по гармоническому закону:

$$F = F_0' \sin \omega t.$$

Запишем уравнение второго закона динамики для движения системы:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + r_1 \frac{dx}{dt} + kx = F_0' \sin \omega t. \quad (1.11)$$

Разделим уравнение (1.11) на массу тела и, кроме значений (1.8), обозначим

$$f_0 = \frac{F_0'}{m}.$$

Тогда уравнение (1.11) примет вид

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = 2\beta_1 \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = f_0 \sin \omega t. \quad (1.12)$$

Решением уравнения (1.12) в общем виде является выражение

$$x = A \sin(\omega t + \varphi), \quad (1.13)$$

где φ – сдвиг фаз между колебанием системы и вынуждающей силы.

Величину амплитуды колебания и сдвига фаз найдем, если подставим выражение (1.13) в уравнение (1.12):

$$A = \frac{f_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta_1^2 \omega^2}}; \quad (1.14)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2\beta_1 \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (1.15)$$

Из выражений (1.14) и (1.15) видно, что амплитуда и фаза вынужденных колебаний зависят от разности квадратов частот собственных и вынужденных колебаний и от показателя затухания сис-

темы. Сдвиг фаз между вынуждающей силой и колебаниями системы равен нулю, если затухание в системе отсутствует ($\beta_1 = 0$).

Амплитуда вынужденных колебаний, согласно (1.14), прямо пропорциональна амплитуде вынуждающей силы. Если меняется частота вынуждающей силы, а частота собственных колебаний ω_0 остается постоянной, то будет меняться и амплитуда вынужденных колебаний. Легко показать, что амплитуда вынужденных колебаний имеет максимум при частоте вынуждающей силы, удовлетворяющей соотношению $\omega_{\text{рез}}^2 = \omega_0^2 - 2\beta_1^2$. Появление максимума амплитуды вынужденных колебаний – явление резонанса. При применении ультразвуковых колебаний в процессах обработки металлов давлением явление резонанса имеет особо важное значение. Поэтому для получения максимального эффекта при подведении ультразвуковых колебаний к очагу деформации необходимо колебательные системы настраивать в резонанс.

Резонансная частота определяется по формуле

$$\omega_{\text{рез}} = \sqrt{\omega_0^2 - 2\beta_1^2},$$

а максимальная (резонансная) амплитуда достигает значения

$$A_{\text{рез}} = \frac{f_0}{2\beta_1 \sqrt{\omega_0^2 - \beta_1^2}}.$$

В случае когда сопротивление среды равно нулю ($\beta_1 = 0$), максимум амплитуды получается при $\omega_{\text{рез}} = \omega_0$, т. е. когда частота вынуждающей силы становится равной частоте собственных колебаний ω_0 , при этом амплитуда вынужденных колебаний становится бесконечно большой. В реальных условиях коэффициент затухания β_1 не равен нулю, амплитуда не достигает бесконечности, а максимум ее получается при значениях $\omega_{\text{рез}}$ меньших ω_0 .

1.2. Образование и распространение волн в упругой среде

Рассмотрим, как происходит распространение колебаний в среде и каким образом можно аналитически охарактеризовать волновой про-

цесс. Пусть материальная точка, совершающая колебания, находится в среде, все частицы которой связаны между собой. Колебания материальной точки создают в окружающей среде упругие напряжения, которые в свою очередь вызывают колебания соседних частиц (энергия колебания материальной точки передается окружающим частицам), а последние передают колебания новым частицам и т. д. Явление распространения колебаний в среде называется волной.

При распространении волны не происходит переноса вещества, поскольку положения равновесия, возле которых совершаются колебания частиц среды, не перемещаются.

Допустим, что волны распространяются вдоль некоторой прямой в направлении оси OY , т. е. в сторону возрастания координаты y (рис. 1.1). Обозначим через x смещение точки из положения равновесия. Волновой процесс будет известен, если известно смещение x в каждый момент времени для каждой точки прямой, вдоль которой распространяется волна, т. е. если знать смещение точки x как функцию времени и координат равновесного положения точек.

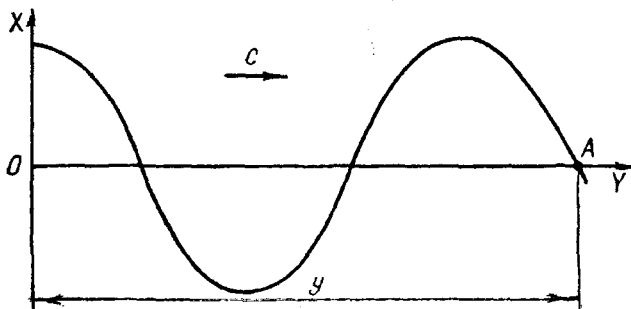


Рис. 1.1. К выводу уравнения волны

За начало координат O выберем точку на прямой (см. рис. 1.1), которая является центром смещений и колеблется по закону

$$x = A \sin \omega t.$$

На прямой OY возьмем произвольную точку A , расположенную от O на расстоянии y . Колебания дойдут до точки A за промежуток времени

$$t' = \frac{y}{c}.$$

Точка A начнет смещаться на время t' позже точки O , и смещение x точки A из положения равновесия выразится формулой

$$x = A \sin \omega t_1, \quad (1.16)$$

где t_1 — время, отсчитанное от того момента, когда точка A начала колебаться. Так как $t_1 = t - t'$, то уравнение (1.16) примет вид

$$x = A \sin \omega(t - t')$$

или

$$x = A \sin \omega(t - y/c). \quad (1.17)$$

Выражение (1.17) определяет смещение x как функцию времени t и расстояния y точки A от центра колебаний O . Оно представляет собой уравнение волны, распространяющейся вдоль прямой OA .

Допустим, что волна распространяется в обратном направлении, т. е. от точки A к O в сторону убывания координаты y . Тогда в выражении (1.17) y должно быть заменено на $-y$ и уравнение такой волны запишется в виде

$$x = A \sin \omega\left(t + \frac{y}{c}\right).$$

При выводе формулы (1.17) предполагалось, что амплитуда колебаний A по мере распространения волны не изменяется и скорость распространения фазы колебаний везде одинакова.

В упругой среде возможны волны иного вида, чем плоские, например сферические и цилиндрические. В сферической волне амплитуда колебаний уменьшается обратно пропорционально расстоянию r_1 от источника колебаний. Уравнение сферической волны имеет вид

$$x = \frac{A}{r_1} \sin \omega\left(t - \frac{r_1}{c}\right).$$

Волновыми поверхностями (поверхности равных фаз) такой волны являются сферы.

Для цилиндрических волн амплитуда колебаний уменьшается обратно пропорционально расстоянию $\sqrt{r_1}$ от источника колебаний:

$$x = \frac{A}{\sqrt{r_1}} \sin \omega \left(t - \frac{r_1}{c} \right).$$

Волновыми поверхностями цилиндрической волны являются концентрические цилиндры.

Фиксируя в уравнении (1.17) время, получим выражение

$$x = A \sin \omega \frac{y}{c},$$

которое определяет процесс, периодический относительно направления распространения y . Две точки, отстоящие друг от друга на расстоянии, равном $\lambda_{\text{п}}$, имеют одинаковую фазу колебания и связаны соотношением

$$\omega \frac{y + \lambda_{\text{п}}}{c} - \omega \frac{y}{c} = 2\pi.$$

Отсюда, учитывая, что $\omega = 2\pi f$, находим

$$f\lambda_{\text{п}} = c \quad \text{или} \quad \lambda_{\text{п}} = c/f = cT. \quad (1.18)$$

Величина $\lambda_{\text{п}}$ обозначает длину волны. Таким образом, используя формулу (1.18), выражение (1.17) можно записать в виде

$$x = A \sin 2\pi \left(ft - \frac{y}{\lambda_{\text{п}}} \right) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda_{\text{п}}} (ct - y).$$

Распространение волнового процесса можно представить в виде волнового уравнения, которое является дифференциальным уравне-

нием с частными производными. Для вывода волнового уравнения используем уравнение плоской волны (1.17).

Найдем частные производные от колеблющейся величины x по времени при постоянном y :

$$V_k = \frac{\partial x}{\partial t} = A\omega \cos \omega(t - \frac{y}{c});$$
$$b_k = \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -A\omega^2 \sin \omega(t - \frac{y}{c}). \quad (1.19)$$

Если x есть смещение частиц среды при колебаниях, то V_k и b_k будут скоростью и ускорением этих частиц при их колебательном движении в точке с координатой y .

Частные производные от x по y при постоянном t будут равны

$$\frac{\partial x}{\partial y} = A \frac{\omega}{c} \cos \omega(t - \frac{y}{c});$$
$$\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} = -A \frac{\omega^2}{c^2} \sin \omega(t - \frac{y}{c}). \quad (1.20)$$

Сравнивая (1.19) и (1.20), имеем

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 x}{\partial y^2}. \quad (1.21)$$

Выражение (1.21) представляет собой дифференциальное уравнение плоской волны, распространяющейся по оси OY со скоростью c , и называется волновым уравнением. Пользуясь им, можно получить выражение для определения скорости звука в различных средах.

Уравнения (1.19) описывают колебательную скорость и ускорение частиц среды при распространении волны. Зная колебательную скорость и ускорение, можно определить значение переменного

давления, возникающего в среде при распространении звуковой (ультразвуковой) волны.

Переменное давление в плоской волне получается из Ньютоновского уравнения движения, которое имеет вид

$$-\frac{dP^*}{dy} = -\rho\omega^2 A \sin \omega\left(t - \frac{y}{c}\right). \quad (1.22)$$

Проинтегрировав выражение (1.22) по y , находим зависимость давления от координаты и времени:

$$P_{\text{д}}^* = P_0^* + \rho\omega c A \cos \omega\left(t - \frac{y}{c}\right) = P_0^* + P^*.$$

Выражение

$$P^* = \rho\omega c A \cos \omega\left(t - \frac{y}{c}\right)$$

представляет собой давление, вызываемое волной, а $P_a^* = \rho\omega c A = V_{\text{к}}\rho c$ – амплитуду звукового давления.

1.3. Типы волн и скорость их распространения

Упругие волны, распространяющиеся в какой-либо среде, могут быть нескольких типов. Тип волны определяется видом траекторий, по которым движутся элементы среды под действием колебаний источника звука. Если траектория движения частиц среды перпендикулярна направлению распространения волны, то такая волна называется поперечной или сдвиговой. В жидкости и газе упругая волна возникает благодаря упругости среды и инерции ее частиц. Такой же механизм образования упругой продольной волны и в твердом теле. Что касается поперечных волн, то они могут распространяться только в твердых телах. В жидкостях и газах поперечные (сдвиговые) волны не возникают, так как такие среды в нормальных условиях не обладают модулем сдвига (упругостью форм-

мы). В жидких и газообразных средах распространяются продольные волны. В твердых телах наряду с продольными и поперечными волнами возможно возникновение волн по поверхности без проникновения внутрь тела. Такие волны называются поверхностными или волнами Релея.

При движении волны может происходить изменение объема среды. Когда имеются изменения объема среды, тогда распространяющаяся волна называется волной растяжения или сжатия, а если объем не изменяется, волны называются сдвиговыми. Как правило, продольные волны являются почти всегда волнами сжатия, а поперечные – преимущественно волнами сдвига.

Из всех описанных типов упругих волн наиболее часто используются продольные ультразвуковые волны, так как они возникают в твердых телах, жидкостях и газах, а также легко генерируются и обнаруживаются. Скорость их распространения во многих средах невелика, а следовательно, длина продольных ультразвуковых волн в обычных условиях мала по сравнению с поперечным сечением площади излучателя. Это позволяет сконцентрировать энергию в виде конусообразного пучка с небольшим углом расхождения.

Скорость распространения продольных волн в стержне определяется по формуле

$$c = \sqrt{\frac{E^0}{\rho}}. \quad (1.23)$$

Здесь размер поперечного сечения стержня значительно меньше длины волны, так как если длина стержня сравнима с размерами поперечного сечения, то необходимо вводить поправку на поперечное расширение и сжатие стержня.

Выражение (1.23) справедливо для продольных упругих волн, распространяющихся в стержне, поперечные размеры которого значительно меньше длины волны. Если продольные упругие волны распространяются в неограниченном твердом теле, то их скорость определяется по формуле

$$c = \sqrt{\frac{E^0(1 - \mu_{\text{п}})}{\rho(1 + \mu_{\text{п}})(1 - 2\mu_{\text{п}})}}. \quad (1.24)$$

Из уравнения (1.24) видно, что скорость продольных упругих волн определяется плотностью и упругими константами среды.

Скорость распространения продольных волн в неограниченном твердом теле больше, чем в стержне. Это различие объясняется тем, что в неограниченной среде при сжатии или растяжении каждый элемент объема одновременно испытывает боковое сжатие или растяжение со стороны соседних элементов объема.

Формулу скорости звука в газах легко получить, если рассматривать скорость распространения сжатия в бесконечно длинной трубе, которая заполнена воздухом. Пусть поршень, площадь поперечного сечения которого равна единице, передвигается в трубе на некоторую величину x , тогда происходит изменение объема воздуха, заключенного в единичном объеме:

$$\frac{dV_{об}}{V_{об}} = \frac{dx}{dy}.$$

Запишем уравнение адиабаты для звуковых колебаний:

$$P^* V_{об}^{\chi_2} = \text{const.} \quad (1.25)$$

Дифференцируя уравнение (1.25), получим

$$\frac{dP^*}{P^*} = -\chi_2 \frac{dV_{об}}{V_{об}} = -\chi_2 \frac{dx}{dy}.$$

При движении поршня в трубе давление изменяется по закону

$$P^* = P_0^* - \chi_2 P_0^* \frac{dx}{dy}.$$

Перепад давления, т. е. сила, действующая на единичный объем газа, будет равен

$$-\frac{dP^*}{dy} = P_0^* \chi_2 \frac{d^2 x}{dy^2}.$$

По второму закону динамики эта сила представляет собой произведение массы газа в единичном объеме на его ускорение:

$$P_0^* \chi_2 \frac{d^2 x}{dy^2} = \rho_0 \frac{d^2 x}{dt^2}. \quad (1.26)$$

Выражение (1.26) иначе можно записать так:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{\chi_2 P_0^*}{\rho_0} \cdot \frac{d^2 x}{dy^2}. \quad (1.27)$$

Уравнение (1.27) совпадает с уравнением (1.21). Следовательно, скорость звука в газе равна

$$c = \sqrt{\frac{\chi_2 P_0^*}{\rho_0}}. \quad (1.28)$$

Выражением (1.28) можно воспользоваться для определения скорости звука в жидкостях, если считать, что колебания происходят адиабатно, т. е. скорость изменения давления так велика, что теплообменом между соседними частицами можно пренебречь. В этом случае скорость определяется адиабатной сжимаемостью и плотностью жидкости:

$$c = \sqrt{\frac{1}{\rho_0 \beta_{\text{ад}}}},$$

где $\beta_{\text{ад}}$ – адиабатная сжимаемость, равная

$$\beta_{\text{ад}} = \frac{1}{\chi_2 P^*}.$$

Сжимаемость жидкостей на несколько порядков меньше, чем газов. Поэтому, несмотря на их большую плотность по сравнению с газами, скорость звука в жидкостях значительно больше, чем в газообразных средах.

Поперечные упругие волны можно возбудить как в ограниченном объеме тела, так и во всем теле. Возьмем стержень, подвешенный на нити, и перпендикулярно боковой поверхности ударим по его концу. В месте удара слой частиц твердого тела сместится из положения равновесия, т. е. испытает сдвиг. Наличие сил упругости между отдельными частицами стержня вызывает сдвиг соседнего слоя, и в стержне возникает волна сдвига, которая будет распространяться вдоль стержня.

Скорость распространения поперечных волн

$$c_{\text{поп}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (1.29)$$

примерно в два раза меньше, чем продольных. Наименьшую скорость имеют короткие поперечные волны.

Выражение (1.29) можно записать в таком виде:

$$c = \sqrt{\frac{E^0}{\rho} \cdot \frac{1}{2(1 + \mu_n)}},$$

где

$$E^0 = 2G(1 + \mu_n).$$

Волны, аналогичные волнам, распространяющимся на поверхности воды, можно возбудить на свободной поверхности упругого твердого тела силами упругости и инерцией.

Такие волны быстро затухают, почти не проникая в объем тела, а траектории частиц твердого тела представляют собой круги, плоскость которых совпадает с направлением распространения волны. Траектории движения частиц поверхностных волн имеют составляющие, параллельные и перпендикулярные поверхности упругого тела.

Скорость волн Релея, распространяющихся по поверхности твердого тела, определяется по формуле

$$c_p = \frac{0,87 + 1,12\mu_n}{1 - \mu_n} \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

и не зависит от их длины. Приближенно можно считать, что скорость поверхностных волн равна 0,9 скорости поперечных волн.

Поглощение энергии ультразвуковых волн

При распространении ультразвуковых волн в однородной среде происходит постепенное их затухание, т. е. уменьшение энергии волн. Уменьшение амплитуды колебаний, а значит, и интенсивности звука с удалением от источника колебаний вызывается наличием внутреннего трения в среде и теплопроводности.

Поглощение плоской ультразвуковой волны определяется следующей формулой:

$$\Delta J = J_0 e^{-\alpha_n y}. \quad (1.30)$$

Интенсивность звука связана с амплитудой колебаний зависимостью

$$J = \frac{1}{2} \rho \omega^2 A^2 c. \quad (1.31)$$

Разделив обе части равенства (1.31) на $\frac{1}{2} \rho \omega^2$, извлекая корень и используя выражение (1.30), найдем

$$A = A_0 e^{-\alpha_n y}. \quad (1.32)$$

Выражение (1.32) легко также получить, если сделать предположение, что при прохождении слоя толщиной dy относительное уменьшение амплитуды $-\frac{dA}{A}$ пропорционально dy , т. е.

$$-\frac{dA}{A} = \alpha_n dy,$$

где α_n — постоянная величина, зависящая от природы среды. Последнее выражение можно записать так:

$$d(\ln A) = -d(\alpha_n y).$$

Если дифференциалы двух величин равны, то сами величины отличаются друг от друга на произвольную постоянную величину C , отсюда

$$\ln A = -\alpha_n y + C.$$

Постоянная C определяется из условия, что при $y = 0$ величина $\ln A$, равная $\ln A_0$, должна равняться C . Следовательно, $\ln A = \ln A_0 - \alpha_n y$, откуда

$$A = A_0 e^{-\alpha_n y}.$$

Согласно выражению (1.32), амплитуда A убывает по мере того, как волна распространяется в направлении оси y .

1.4. Стоячие волны

Для ультразвуковых волн, так же как и для звуковых, справедливы законы акустики. Если в среде одновременно возбуждается несколько ультразвуковых (звуковых) волн, то в некоторых местах среды волны пересекаются друг с другом. В местах пересечения волн колебания налагаются друг на друга, происходит сложение (интерференция) волн, в результате чего в одних местах колебания усиливаются, а в других ослабевают. Частным случаем результата интерференции двух волн является образование так называемых стоячих волн, которые возникают при наложении двух встречных плоских волн с одинаковыми амплитудами. Образование стоячих волн можно наглядно проследить на простом примере. Возьмем веревку длиной в несколько метров и прикрепим один конец к стенке, а другой будем резко передвигать вверх и вниз. По веревке побегут волны, которые будут отражаться от стенки и распространяться в обратную сторону. Волны, идущие к стенке и отраженные, будут налагаться друг на друга, и при некоторых значениях периода передвигаемой веревки получим так называемые стоячие волны.

Если взять две плоские волны с одинаковыми амплитудами, распространяющиеся одна в направлении положительной оси y , другая –

по направлению отрицательной оси y , получим уравнение, описывающее колебания частиц в стоячей волне. Начало координат поместим в точке, в которой встречные волны имеют одинаковые фазы, а отсчет времени выберем так, чтобы начальные фазы оказались равными нулю. В этом случае уравнение плоской волны, идущей в сторону положительной оси y , можно записать в следующем виде:

$$x_1 = A \sin 2\pi \left(ft - \frac{y}{\lambda_{\Pi}} \right);$$

для волны, идущей в сторону отрицательной оси y :

$$x_2 = A \sin 2\pi \left(ft + \frac{y}{\lambda_{\Pi}} \right).$$

Сложение этих двух волн дает

$$x = x_1 + x_2 = A \sin 2\pi \left(ft - \frac{y}{\lambda_{\Pi}} \right) + A \sin 2\pi \left(ft + \frac{y}{\lambda_{\Pi}} \right).$$

Раскрывая значения синусов от сложных аргументов и производя сложение, получаем

$$x = 2A \cos \frac{2\pi y}{\lambda_{\Pi}} \sin 2\pi ft. \quad (1.33)$$

Выражение (1.33) представляет собой уравнение результирующей стоячей волны. Из этого уравнения следует, что в точках среды возникают колебания с той же частотой f , что и колебания встречных волн. Множитель $2A \cos 2\pi y / \lambda_{\Pi}$ не зависит от времени и выражает амплитуду результирующего колебания. В точках среды, в которых $\cos 2\pi y / \lambda_{\Pi}$ обращается в нуль, смещение x равно нулю, а это имеет место при y , равном нечетному числу $\lambda_{\Pi} / 4$. Эти точки называются узлами стоячей волны. Посередине между ними располага-

ются точки, в которых $\cos 2\pi y/\lambda_{\Pi}$ по абсолютному значению максимален, а результирующая амплитуда смещений стоячей волны равна сумме амплитуд обоих слагаемых колебаний. Эти точки называются пучностями стоячей волны.

Определим координаты точек пучностей и узлов в стоячей волне. Из выражения (1.33) следует, что амплитуда максимальна в тех точках волны, для которых выполняется равенство

$$\cos 2\pi \frac{y}{\lambda_{\Pi}} = 1,$$

тогда в этих точках

$$A_{\text{рез}} = 2A.$$

Отсюда положение пучностей определится условием

$$2\pi \frac{y}{\lambda_{\Pi}} = \pm n\pi,$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$

Следовательно, координаты пучностей

$$y = \pm n \frac{\lambda_{\Pi}}{2}. \quad (1.34)$$

Расстояние между соседними пучностями получим, если возьмем разность значений y для двух последовательных значений n согласно выражению (1.34). Откуда

$$y_{n+1} - y_n = \frac{\lambda_{\Pi}}{2},$$

т. е. расстояние между двумя соседними пучностями равно половине длины тех волн, в результате интерференции которых образуется стоячая волна. В местах пучностей колебания обеих волн все время совершаются в одной фазе.

Учитывая, что в узлах амплитуда результирующего колебания равна нулю, условие их образования запишется как

$$\cos 2\pi \frac{y}{\lambda_{\Pi}} = 0 \quad \text{или} \quad 2\pi \frac{y}{\lambda_{\Pi}} = \pm(2n+1) \frac{\pi}{2}.$$

Следовательно, координаты узловых точек

$$y = \pm(2n+1) \frac{\lambda_{\Pi}}{4}.$$

Расстояние между соседним узлом и пучностью

$$(2n+1) \frac{\lambda_{\Pi}}{4} - n \frac{\lambda_{\Pi}}{2} = \frac{\lambda_{\Pi}}{4},$$

т. е. узлы и пучности отстоят друг от друга на четверть длины волны. Узлы образуются в тех местах, где колебания в обеих волнах все время совершаются в противоположных фазах.

Следует иметь в виду, что хотя по формуле (1.33) во всех точках результирующее колебание происходит с фазой, не зависящей от положения точки (множитель $\sin 2\pi ft$ не зависит от y), однако на самом деле при переходе через узел фаза колебаний меняется на противоположную. Это следует из того, что множитель $\cos 2\pi y/\lambda_{\Pi}$, определяющий амплитуду, при переходе через нуль в узле меняет знак. Поэтому если по одну сторону узла в некоторый момент времени смещение x положительно, то по другую сторону узла оно в тот же момент времени отрицательно.

Дифференцируя (1.33) по t , получим выражение для колебательной скорости в стоячей волне:

$$V_{\text{кп}} = 4\pi f A \cos \frac{2\pi y}{\lambda_{\Pi}} \cos 2\pi ft. \quad (1.35)$$

Как видно из выражения (1.35), узлы и пучности колебательной скорости располагаются в тех же точках, что и узлы и пучности смещения.

Поскольку при распространении волны в направлении оси y давление p^* пропорционально изменению смещения, то, дифференцируя выражение (1.33) по y , получим

$$p^* = \frac{dx}{dy} = -\frac{4\pi A}{\lambda_{\Pi}} \sin \frac{2\pi y}{\lambda_{\Pi}} \sin 2\pi ft. \quad (1.36)$$

Из уравнения (1.36) следует, что в стоячей волне звуковое давление имеет узлы и пучности, причем местоположение узлов давления совпадает с положением пучности смещения, и наоборот, а амплитуда давления в пучностях в два раза больше амплитуды давления в исходных бегущих волнах. На рис. 1.2 показано распределение скорости и давления в стоячей волне. Легко видеть, что узлы и пучности скорости отстоят от узлов и пучностей давления на $\lambda_{\Pi}/4$.

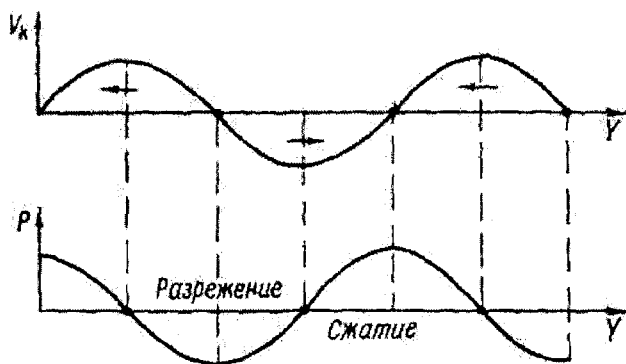


Рис. 1.2. Распределение скорости и давления в стоячей волне

При нормальном падении ультразвуковых волн на плоскую границу раздела двух сред с разными акустическими сопротивлениями всегда возникают стоячие волны. Во всех процессах обработки металлов давлением с применением ультразвуковых колебаний рассматриваем только стоячие волны. Иногда образование этих волн нежелательно, например, при дефектоскопии, а поэтому во избежание их появления необходимо согласование акустических сопротивлений систем, пропускающих волны.

Расчеты, связанные со стоячими ультразвуковыми волнами, широко применяются при разработке и создании новых технологических процессов обработки материалов с ультразвуком. Кроме того, необходимо иметь в виду, что в месте отражения ультразвуковой волны на границе сред может образоваться либо узел, либо пучность в зависимости от того, на границе с какой средой происходит отражение: если граница закреплена, например, при волочении с наличием отражательных устройств, образуется узел, если граница свободна, возникает пучность.

Когда участок среды, в котором распространяется волна, ограничен с двух сторон закрепленными границами, то стоячая волна должна иметь узлы на обеих границах. Отсюда следует, что стоячие волны образуются на участке с закрепленными границами, когда на нем укладывается целое число полуволн. В случае когда обе границы свободны, на них возникают пучности, например, в колебательной системе, состоящей из преобразователя с присоединенным концентратором.

Если одна граница участка закреплена, а вторая свободна, то на первой возникает узел, а на второй – пучность. Причем стоячие волны образуются на участке среды тогда, когда на нем укладывается нечетное число четвертей волн.

1.5. Энергия ультразвуковых волн. Интенсивность звука

Если колеблющаяся система находится в среде, то в ней возникают колебания, которые распространяются в виде волн. При распространении волны происходит перенос энергии без переноса вещества, так как каждая частица среды колеблется относительно своего положения равновесия (это положение справедливо только для волн малой амплитуды, распространяющихся в невязких средах).

Пусть волна, распространяющаяся в среде вдоль оси y , задана уравнением

$$x = A \cos \omega \left(t - \frac{y}{c} \right).$$

Энергия участка среды, в которой распространяется волна, складывается из кинетической энергии E_k^* и потенциальной энергии

$E_{\text{п}}^*$. Обозначим объем участка среды $V_{\text{об}}$, его массу m , скорость смещения его частиц $V_{\text{к}}$. Кинетическую энергию данного объема среды запишем как

$$E_{\text{к}}^* = \frac{1}{2} m V_{\text{к}}^2. \quad (1.37)$$

Подставив в уравнение (1.37) значения $m = \rho V_{\text{об}}$ и $V_{\text{к}} = \frac{dx}{dt} = -A\omega \sin \omega \left(t - \frac{y}{c} \right)$, перепишем его для кинетической энергии $E_{\text{к}}$:

$$E_{\text{к}}^* = \frac{1}{2} \rho V_{\text{об}} A^2 \omega^2 \sin^2 \omega \left(t - \frac{y}{c} \right). \quad (1.38)$$

Определим потенциальную энергию участка среды объемом $V_{\text{об}}$, подвергнутую относительной деформации $\frac{dx}{dy}$:

$$E_{\text{п}}^* = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\chi_1} \right) \cdot \left(\frac{dx}{dy} \right)^2 V_{\text{об}},$$

где dx – разность смещений частиц среды, отстоящих друг от друга на dy .

Относительная деформация участка среды равна

$$\frac{dx}{dy} = \frac{A\omega}{c} \sin \omega \left(t - \frac{y}{c} \right).$$

Запишем выражение для потенциальной энергии:

$$E_{\text{п}}^* = \frac{1}{2} \frac{1}{\chi_1} \frac{A^2 \omega^2}{c^2} V_{\text{об}} \sin^2 \omega \left(t - \frac{y}{c} \right). \quad (1.39)$$

Из сравнения выражений (1.38) и (1.39) видно, что кинетическая и потенциальная энергия изменяются в одной фазе, т. е. одновременно достигают максимума и минимума. В этом состоит основное отличие энергии колебания изолированной материальной точки от энергии участка среды, в которой распространяется волна. При колебании отдельной изолированной точки значение полной энергии остается постоянным, а при колебании в среде полная энергия участка среды, в которой распространяется волна, изменяется, так как энергия из одного участка среды может переходить в другой.

Суммируя выражения (1.38) и (1.39), найдем полную энергию E^* элемента объема среды $V_{об}$:

$$E^* = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\chi_1 c^2} + \rho \right) A^2 \omega^2 V_{об} \sin^2 \omega \left(t - \frac{y}{c} \right). \quad (1.40)$$

Так как по формуле (1.23) скорость распространения волн в упругой среде

$$c = \sqrt{\frac{E^0}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{\chi_1 \rho}},$$

то выражение (1.40) можно записать в виде

$$E^* = \rho A^2 \omega^2 V_{об} \sin^2 \omega \left(t - \frac{y}{c} \right).$$

Поскольку среднее значение квадрата синуса за период равно $1/2$, то полная средняя энергия элемента объема среды $V_{об}$

$$\bar{E}^* = \frac{1}{2} \rho A^2 \omega^2 V_{об}.$$

Рассмотрим среднюю плотность энергии, под которой будем понимать отношение полной энергии, заключенной в элементе объема, к величине этого объема:

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{E}^*}{V_{\text{об}}} = \frac{1}{2} \rho A^2 \omega^2.$$

Таким образом, средняя плотность энергии пропорциональна плотности среды, квадрату амплитуды колебаний и квадрату частоты.

В силу того что энергия не остается локализованной в данном участке, а перемещается в среде, вводят понятие интенсивности или силы звука. Интенсивность представляет собой энергию, проходящую в единицу времени через единичную площадку, расположенную перпендикулярно к направлению распространения волны. Интенсивность связана зависимостью с плотностью энергии. Поскольку энергия волны распространяется со скоростью звука, то интенсивность равна энергии, заключенной в прямоугольном параллелепипеде, площадь основания которого есть единица, а высота равна скорости звука c . Таким образом, для интенсивности звука будет справедливо соотношение

$$J = \bar{\tau} c = \frac{1}{2} \rho c A^2 \omega^2. \quad (1.41)$$

Из выражения (1.41) следует, что максимальные значения смещения A , колебательной скорости $V_{\text{к}}$ и ускорения частиц среды $b_{\text{к}}$, в которой распространяется волна, зависят от интенсивности звука и определяются по формулам:

$$A = \frac{1}{2\pi f} \sqrt{\frac{2J}{\rho c}}; \quad V_{\text{к}} = \sqrt{\frac{2J}{\rho c}}; \quad b_{\text{к}} = 2\pi f \sqrt{\frac{2J}{\rho c}}.$$

Интенсивность непосредственно связана с мощностью источника колебаний N , под которой понимают величину полной энергии, излучаемой источником в единицу времени. Проинтегрировав интенсивность J по замкнутой поверхности, содержащей источник колебаний, получим мощность звука:

$$N = \oint J dS_{\text{н}}.$$

Для плоского ультразвукового пучка с поперечным сечением $S_{\text{и}}$ мощность равна

$$N = JS_{\text{и}},$$

если интенсивность распределена равномерно по всей поверхности. Поэтому если известны мощность излучателя и его поверхность, то можно узнать значение интенсивности ультразвука по формуле

$$J = \frac{N'}{S_{\text{и}}}.$$

Интенсивность или силу звука можно также определить, зная величину амплитуды переменного звукового давления P_a^* , по формуле

$$J = \frac{(P_a^*)^2}{2\rho c}.$$

Величина J имеет определенное направление, совпадающее с направлением движения волны, и называется вектором Умова (в честь русского физика Н.А. Умова, впервые установившего точные энергетические соотношения при волновом движении).

Для сферических волн, распространяющихся от точечного источника, интенсивность звука обратно пропорциональна квадрату расстояния от источника:

$$J = \frac{N'}{4\pi r_1^2}. \quad (1.42)$$

Соотношение (1.42) справедливо при отсутствии поглощения в среде, т. е. при условии, что энергия волнового процесса не переходит в какой-либо другой вид энергии. В действительности в любой среде из-за наличия трения часть энергии колебательного движения переходит во внутреннюю. Поэтому полное количество энергии, которое несет волна, зависит от расстояния до источника (чем

дальше находится волновая поверхность от источника, тем меньшей энергией она обладает). Поскольку энергия пропорциональна квадрату амплитуды, то и амплитуда колебаний уменьшается по мере распространения волны.

В любом технологическом процессе, связанном с применением ультразвука, первостепенное значение имеют способы получения ультразвуковых колебаний определенной частоты и интенсивности. Основным элементом при получении этих колебаний является преобразователь, в котором происходит переход одного вида энергии в другой, например электрической в механическую. В зависимости от мощности, частоты и от того, в какую среду происходит излучение ультразвука, в каждом конкретном случае применяют соответствующий преобразователь. Для возбуждения преобразователей используются ультразвуковые генераторы.

1.6. Ультразвуковые системы для усиления, передачи и преобразования колебаний

Для интенсификации различных технологических процессов используются в основном продольные ультразвуковые колебания. Для этой цели созданы преобразователи и концентраторы, позволяющие получать интенсивные ультразвуковые поля. В зависимости от закона изменения сечения концентраторы бывают конические, экспоненциальные, катеноидальные, ступенчатые, а также различные их комбинации. Применяя концентраторы разного типа и с разными соотношениями размеров его основания и конца, можно получить различные значения величины усиления амплитуды и скорости колебаний.

Усиление колебаний можно осуществить также за счет сложения колебаний от нескольких преобразователей. Пример такого устройства показан на рис. 1.3. Волновод выполнен в виде стержня 1 резонансной длины, на котором симметрично узлу смещений расположен граненый диск 2, причем расстояние между противоположными гранями равно половине продольной волны ($\lambda/2$). К граням диска прикреплены преобразователи продольных колебаний 3. При синфазном возбуждении преобразователей происходит усиление продольных колебаний, распространяющихся вдоль стержня.

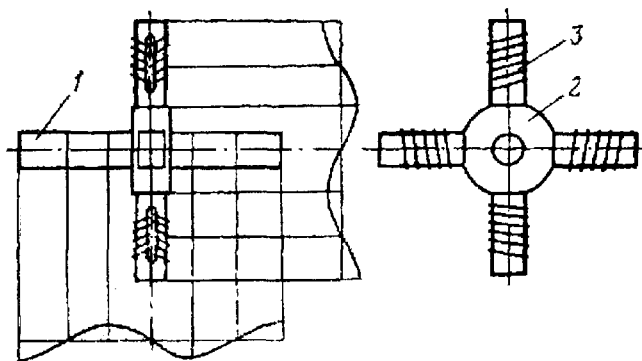


Рис. 1.3. Устройство для усиления колебаний

Для концентрации ультразвуковой энергии в малом объеме наряду с описанными концентраторами применяют фокусирующие излучатели: сферические, цилиндрические, корытообразные или незамкнутые цилиндрические.

В настоящее время известно большое количество практических приложений ультразвука, в частности в процессах обработки материалов, в которых большая эффективность получается при использовании колебаний других типов: изгибных, крутильных и радиальных колебаний или их комбинаций. Во многих технологических устройствах очень часто необходимо изменять направление распространения колебаний. Для этого используют криволинейные волноводы, а также различного типа трансформаторы колебаний. Криволинейный волновод может быть изогнут в одной плоскости или пространстве (рис. 1.4, а, б) и иметь постоянную или переменную площадь поперечного сечения. Трансформаторы колебаний (рис. 1.4, в, г) позволяют производить излучение в нескольких направлениях. Трансформатор, представленный на рис. 1.4, г, отличается равномерностью излучения в трех направлениях, в то же время в другом типе (рис. 1.4, в) интенсивность излучения в поперечном направлении ниже, чем в продольном.

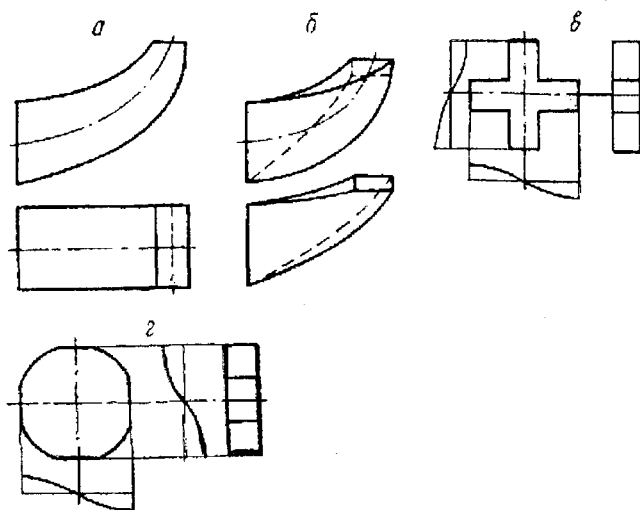


Рис. 1.4. Криволинейные волноводы (а, б) и трансформаторы (в, з) для изменения направления продольных колебаний

Возбуждение в стержне изгибных колебаний производят с помощью магнитострикционных преобразователей продольных колебаний. Для этого стержень, имеющий резонансные размеры по отношению к изгибным колебаниям заданной частоты, присоединяют перпендикулярно оси продольно-колеблющейся системы.

Возбуждение крутильных колебаний цилиндров осуществляется следующими способами:

- 1) приложением закручивающих моментов от преобразователей продольных или радиальных колебаний;
- 2) созданием таких моментов в самом цилиндре за счет использования естественной или искусственной анизотропии пьезоэлектрических или магнитострикционных свойств материала цилиндра;
- 3) продольным возбуждением стержней, имеющих спиральную нарезку или другие неоднородности поперечного сечения.

Указанные способы получения продольно-крутильных и крутильных колебаний имеют ряд недостатков, ограничивающих возможности их применения для интенсификации процессов обработки материалов. Конструктивно устройства первой и третьей групп громоздки, неудобны, имеют низкий коэффициент полезного действия вследствие большого количества ступеней преобразования и,

кроме того, сложны в расчетах. Преобразователи же второй группы не позволяют получать колебания высокой интенсивности, так как анизотропия пьезоэлектрических и магнестрикционных свойств материала имеет ограниченную величину.

Проведенные теоретические и экспериментальные изыскания позволили создать новые устройства для получения продольно-крутильных и крутильных колебаний.

На рис. 1.5, а изображен магнестрикционный преобразователь для получения продольно-крутильных колебаний. Преобразователь включает цилиндрический излучатель 1, полученный путем многократного свертывания ленты из магнестрикционного материала или путем прессования и последующего спекания его из ферритов, на боковой поверхности которого по винтовой линии под углом α выполнено четное количество окон, служащих для укладки обмотки возбуждения 2. Одним торцом цилиндра излучатель припаивается или приклеивается к торцу концентратора 3, на другой торец наклеивается прокладка 4 из пористой резины.

Обмотка укладывается таким образом, чтобы происходило замыкание магнитного потока. Для охлаждения излучатель магнестрикционного преобразователя помещается в кожух 5, в котором циркулирует вода. При прохождении по обмотке 2 тока высокой частоты возникает переменное магнитное поле, под действием которого материал излучателя изменяет свои размеры. При этом вследствие наличия винтовых пазов в цилиндре излучателя возникают продольная и сдвиговая составляющие колебания. Меняя угол α , можно получить различные соотношения между ними.

Устройство для превращения акустических продольных колебаний в крутильные (рис. 1.5, б) состоит из магнестрикционного излучателя продольных колебаний 1 и волновода 2, выполненного в виде полого цилиндра со спиральными окнами, начало и конец которых размещены в узлах колебаний стоячей ультразвуковой волны с целью предотвращения разрушающего действия ультразвука на волновод. Наличие в волноводе спиральных окон обеспечивает превращение продольных колебаний в крутильные. Отличительная особенность данного устройства состоит в том, что в нем волновод полый и его можно использовать, например, при волочении, когда обрабатываемый металл проходит по внутреннему каналу и деформируется в волоке, закрепленной в волноводе.

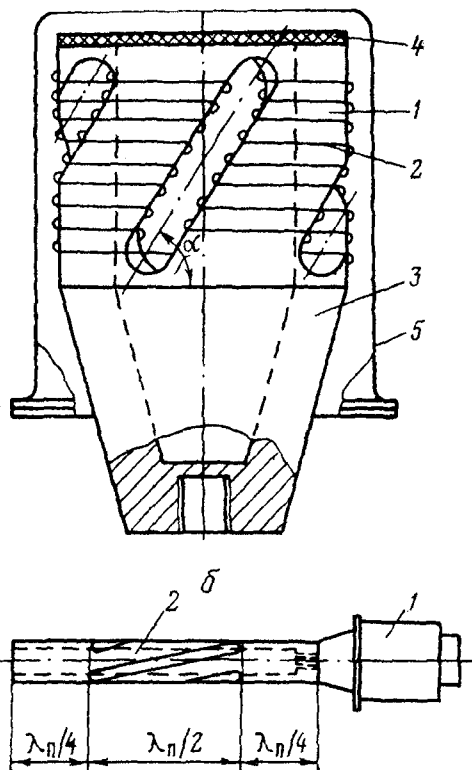


Рис. 1.5. Магнестрикционный преобразователь (а) и устройство (б) для получения продольно-крутильных колебаний

Перспективным способом получения радиальных колебаний является продольное возбуждение стержней, поперечные размеры которых резонансные по отношению к продольным радиальным колебаниям. Определим аналитически условия возникновения радиального резонанса при продольном возбуждении таких стержней и распределение амплитуды смещений по их длине.

Известно, что волновое уравнение в цилиндрических координатах для стержней, в которых колебания распространяются в радиальном и продольном направлениях, имеет вид

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}. \quad (1.43)$$

Решение этого уравнения в общем виде характеризуется подстановкой

$$\xi = M(r) Z(z) K(t). \quad (1.44)$$

Если уравнение (1.43) разделить на (1.44), то оно примет вид

$$\frac{1}{M} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{M} \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left(\frac{1}{z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = \frac{1}{c^2 k} \cdot \frac{\partial^2 K}{\partial t^2},$$

т. е. представляет собой сумму выражений, каждое из которых содержит только одну из независимых переменных. Так как уравнение должно тождественно выполняться при всех значениях z и r , то каждое выражение, заключенное в скобки, представляет собой постоянную:

$$\frac{1}{c^2 k} \cdot \frac{\partial^2 K}{\partial t^2} = -k^2; \quad (1.45)$$

$$\left(\frac{1}{z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \right) = -k_1^2; \quad (1.46)$$

$$\frac{1}{M} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{M} \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \right) = -\gamma_x^2, \quad (1.47)$$

где k , k_1 и γ_x — постоянные, связанные друг с другом соотношением

$$k_1^2 = k^2 - \gamma_x^2. \quad (1.48)$$

Уравнение (1.45) имеет решение

$$k = N e^{i\omega t} = N \cos \omega t. \quad (1.49)$$

Для уравнения (1.46) получим

$$Z = A e^{jkz} + A e^{-jkz}.$$

Так как $e^{jkz} + e^{-jkz} = 2 \cos kz$, то его можно записать в виде

$$z = 2A \cos kz = A_{\Pi} \cos kz. \quad (1.50)$$

Полученное выражение определяет смещение по длине продольной стоячей волны.

Уравнение (1.47) – это дифференциальное уравнение Бесселя, решение которого в виде стоячих радиальных колебаний представляет собой выражение

$$M_{(r)} = B_1 J_{m(\gamma_x r)} + B_2 N_{m(\gamma_x r)}, \quad (1.51)$$

где J_m и N_m – Бесселевы функции первого и второго рода m -го порядка; B_1 и B_2 – произвольные постоянные.

Произведение частных решений (1.49) – (1.51) дает возможное решение, так называемый частный интеграл волнового уравнения (1.43):

$$\xi = B J_{m(\gamma_x r)} \cos kz \cos \omega t + D N_{m(\gamma_x r)} \cos kz \cos \omega t, \quad (1.52)$$

где $B = N A_{\Pi} B_1$ и $D = N A_{\Pi} B_2$ – произвольные постоянные.

Так как на оси цилиндра источников возбуждения нет, то решение при $r = 0$ должно оставаться конечным. Если $N_{m(\gamma_x r)_{r=0}} = \infty$, $D = 0$.

При таких условиях уравнение (1.52) примет вид

$$\xi = B J_{m(\gamma_x r)} \cos kz \cos \omega t. \quad (1.53)$$

Определим произвольную постоянную B при условии, что в пучности радиальных смещений, т. е. при $r = R$, радиальное напряжение $\sigma_r = 0$ и при $r = 0$ σ_r было конечным по величине и не равно нулю.

Радиальные напряжения в диске найдем из выражения

$$\sigma_r = \frac{E^0}{1 - \mu_{\Pi}^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial r} + \mu_{\Pi} \frac{\xi}{r} \right). \quad (1.54)$$

Дифференцируя уравнение (1.53) по r , получаем

$$\frac{\partial \xi}{\partial r} = B \cos kz \cos \omega t \gamma_x J'_{m(\gamma_x r)}$$

или, используя рекуррентное соотношение

$$J'_m(\gamma_x r) = J_{m-1}(\gamma_x r) - \frac{m}{\gamma_x r} J_m(\gamma_x r),$$

имеем

$$\frac{\partial \xi}{\partial r} = B \cos kz \cos \omega t \frac{1}{r} [\gamma_x r J_{m-1}(\gamma_x r) - m J_m(\gamma_x r)]. \quad (1.55)$$

После подстановки значений (1.53), (1.55) в уравнение (1.54) и принимая, что при $r = R$ $\sigma_r = 0$, определяем

$$\frac{E^0}{1 - \mu_n^2} \cdot \frac{1}{R} B \cos kz \cos \omega t [\gamma_x R J_{m-1}(\gamma_x R) - (1 - \mu_n) J_m(\gamma_x R)] = 0.$$

Видно, что уравнение всегда удовлетворяется, т. е. равно нулю, при условии, что

$$\gamma_x R J_{m-1}(\gamma_x R) - (1 - \mu_n) J_m(\gamma_x R) = 0. \quad (1.56)$$

В табл. 1.1 приведены значения корней $x_{mn} = \gamma_{mn} R$ уравнения (1.56) для функций Бесселя различных порядков (m) и различных гармоник (n) колебаний при μ_n , равном для стали 0,28.

Таблица 1.1

Корни x_{mn} уравнения (1.56)

m	Значение x_{mn} при n , равном			
	1	2	3	4
0	0	3,83	7,02	10,17
1	2,04	5,38	8,57	11,73
2	3,62	6,92	10,12	13,27

Анализ корней уравнения, приведенных в табл. 1.1, путем последовательной подстановки их вначале в уравнения (1.53), (1.55), а

затем в (1.54), показывает, что второму условию (при $r = 0$ σ_r конечно по величине и не равно нулю) удовлетворяют корни x_{01} и x_{11} (x_{11} ; x_{12} ; x_{13} и т.д.).

При $x_{01} = 0$ функция Бесселя $J_0(0) = 1$, и поэтому продольные смещения по диаметру стержня одинаковы, а по его длине определяются из выражения (1.53) в виде уравнения продольной стоячей волны:

$$\xi_{\text{п}} = B \cos kz \cos \omega t. \quad (1.57)$$

Значит, $B = A_{\text{п}}$ и уравнение (1.57) запишется в виде

$$\xi_{\text{п}} = A_{\text{п}} \cos kz \cos \omega t. \quad (1.58)$$

При увеличении размеров стержня до $R = \frac{x_{11}}{\gamma_{11}}$ к постоянному звуковому полю, определяемому уравнением (1.58), добавляется дополнительная волна, бегущая в направлении оси z с фазовой скоростью

$$c_{\Phi} = \frac{c_p k}{k'_{11}}.$$

Так как из уравнения (1.48)

$$k'_{11} = \sqrt{k^2 - \gamma_{11}^2},$$

то

$$c_{\Phi} = c_p \frac{k}{\sqrt{k^2 - \gamma_{11}^2}} = \frac{c_p}{\sqrt{1 - (f_p/f)^2}},$$

где f_p – граничная частота возникновения первого радиального резонанса

$$f_p = \frac{\gamma_{11} c_p}{2\pi} = \frac{x_{11} c_p}{2\pi R}. \quad (1.59)$$

Амплитуда смещений в дополнительной волне не постоянна, а изменяется в радиальном направлении в соответствии с функцией

Бесселя $J_{1(x_{11}r/R)}$ и сдвинута по отношению к продольной волне по фазе на π , т. е.

$$\xi_{\text{д}} = A_{\Pi} J_{1(x_{11}r/R)} \cos k_{11}z \cos \omega \left(t + \frac{T}{2} \right). \quad (1.60)$$

Суммарная амплитуда смещений определяется из уравнений (1.58), (1.60):

$$\xi_{\text{с}} = \xi_{\Pi} + \xi_{\text{д}} = A_{\Pi} \left[\cos \frac{2\pi z}{\lambda_{\Pi}} \cos \omega t + J_{1(x_{11}r/R)} \cos k_{11}z \cdot \cos \omega \left(t + \frac{T}{2} \right) \right].$$

При $r = R$, $k'_{11} = 0$ фазовая скорость увеличивается до бесконечности. Стержень начинает колебаться в радиальном направлении. Амплитуда радиальных смещений при этом, учитывая, что $J_{1(2,04)} = 0,57$, равна

$$\xi_{\text{р}} = A_{\Pi} \left[\cos \frac{2\pi z}{\lambda_{\Pi}} \cos \omega t + 0,57 \cdot \cos \omega \left(t + \frac{T}{2} \right) \right]. \quad (1.61)$$

Из уравнения (1.61) видно, что максимальная амплитуда радиальных смещений по длине стержня изменяется от A_{Π} в пучности смещений продольной стоячей волны до $0,57 A_{\Pi}$ в узле колебаний.

Следовательно, для возбуждения радиальных колебаний диск резонансных размеров необходимо помещать в пучности смещений продольной стоячей ультразвуковой волны, возбуждаемой в стержне.

Диаметр диска, в котором возникает радиальный резонанс, определяется из уравнения (1.59)

$$D_{\text{р}} = \frac{x_{1\text{н}} c_{\text{р}}}{\pi f_{\text{р}}},$$

где

$$c_{\text{р}} = \sqrt{\frac{E^0}{\rho(1 - \mu_{\Pi}^2)}}.$$

При x_{11} возникает первый радиальный резонанс, при x_{12} – второй и т.д. Значения x_{1n} приведены в табл. 1.1. Частота f_p должна быть равна частоте продольных колебаний, возбуждаемых в стержне.

На основании проведенного анализа был создан излучатель радиальных колебаний (рис. 1.6), в котором диск расположен не в узле колебаний, а симметрично пучности смещений (рис. 1.6, б) или на конце резонансного волновода (рис. 1.6, в).

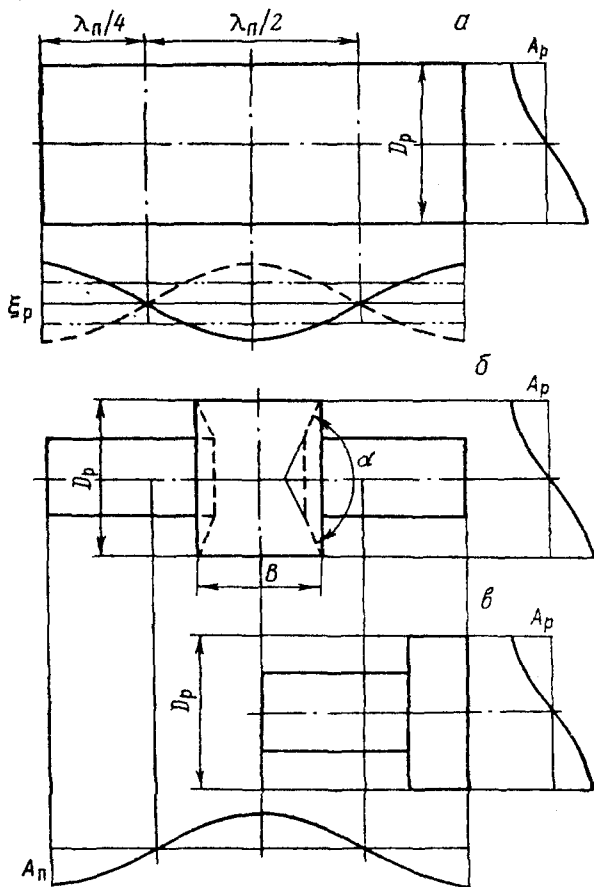


Рис. 1.6. Излучатели радиальных колебаний в виде стержня постоянного сечения (а) и с дисками (б, в)

Экспериментальные исследования по определению оптимальных размеров излучателя позволили установить, что диаметр волновода должен быть в пределах $0,4-0,6 D_p$. По ширине диска эпюра радиальных смещений соответствует эпюре распределения амплитуды продольных колебаний в волноводе. С уменьшением ширины диска (рис. 1.7) неравномерность амплитуды постепенно сглаживается, и при $B = 40$ мм она практически распределена равномерно.

Кроме того, с уменьшением ширины диска происходит увеличение амплитуды радиальных смещений.

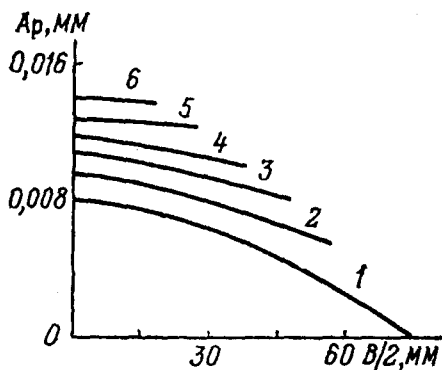


Рис. 1.7. Эпюры распределения амплитуды радиальных колебаний (A_p) по ширине (B) диска:

1 — $B = 142$ мм; 2 — 120; 3 — 90; 4 — 75; 5 — 60; 6 — 40 мм

Характер распределения радиальных смещений по ширине диска излучателя зависит не только от ширины диска, но и от формы его торцовых поверхностей. Для эффективного преобразования продольных колебаний в радиальные торцы диска должны быть выполнены плоскими или по вогнутой конической поверхности (см. рис. 1.6). Переход от плоской к конической поверхности торцов с углом конуса α не только изменяет характер распределения амплитуды радиальных колебаний по ширине диска, но и увеличивает их интенсивность.

1.7. Виды колебательных систем и их классификация

Установки для обработки материалов с наложением ультразвуковых колебаний независимо от типа выполняемых операций со-

стоят из следующих основных узлов: генератора электрических колебаний, машины для осуществления процесса деформирования или другого вида обработки изделия, ультразвуковой колебательной системы.

Ультразвуковые генераторы и машины для деформирования в установке используются, как правило, стандартные или же несколько модернизированные с учетом специфики выполняемой технологической операции.

Основой установки является колебательная система, которая в общем случае состоит из одного или нескольких преобразователей электрических колебаний в упругие, волноводной системы для трансформации, преобразования и усиления колебаний, заготовок и рабочего инструмента, соединенных в один технологический узел. Преобразователи колебаний в установках используют как стандартные, так и специального исполнения. В некоторых случаях элементы колебательной системы могут быть совмещены. Так, например, рабочий инструмент может служить звеном для трансформации и усиления колебаний. В целом все элементы колебательной системы должны быть строго увязаны по акустическим, механическим и конструктивным параметрам и взаимодействовать с вполне определенным назначением и характеристикой.

Обычно при обработке металлов и сплавов, так же как и в других областях технического применения ультразвука, используют стоячие волны. Такие волны позволяют получить оптимальные условия работы ультразвуковой аппаратуры, увеличить коэффициент полезного действия установок, сконцентрировать ультразвуковую энергию, упростить конструктивное оформление и изоляцию колебательной системы, а также получить целый ряд дополнительных технологических преимуществ. Для возбуждения стоячей ультразвуковой волны в колебательной системе необходимо, чтобы отдельные ее элементы или вся система в целом имели резонансные размеры для заданного типа колебаний, возбуждаемых с определенной частотой. Колебательные системы, как правило, конструируются таким образом, чтобы в них возбуждались колебания одного типа, так как в противном случае возникают трудности в создании резонансного режима их работы и акустической изоляции. Для этого геометрия отдельных элементов системы, соотношение их размеров между собой и длиной волны должны находиться в опреде-

ленных границах. Анализ, расчет и построение колебательной системы по существу сводятся к определению ее колебательного режима, характеризующего состояние всех точек данной системы в процессе выполнения технологической операции.

Колебательная система называется замкнутой, если она изолирована и при работе в целом во всех ее звеньях возбуждается стоячая ультразвуковая волна. Если резонансный режим работы обеспечивается только в части технологического узла, то такая колебательная система называется разомкнутой.

С точки зрения универсальности колебательной системы, т. е. возможности ее применения для выполнения различных технологических операций, упрощения ее конструкции, повышения коэффициента использования акустической энергии, создания условий для ее стабильной работы и по ряду других признаков, более целесообразным является возбуждение ультразвуковых колебаний в очаге деформации через обрабатывающий инструмент. Это не означает, что для обработки материалов не могут быть применены колебательные системы, в которых акустическая энергия передается от преобразователя в зону деформации через деформируемый металл (заготовку). Однако в этом случае всегда необходимо иметь в виду следующее: в том случае, когда масса заготовки меньше массы инструмента, зона деформации будет местом жесткого закрепления волновода (в данном случае заготовки), и поэтому в этом месте в заготовке возникают знакопеременные напряжения от ультразвуковых колебаний. Величина их будет максимальной у входа в очаг деформации и резко снижаться по его длине в направлении распространения колебаний вследствие присоединения к колебательной системе значительной массы в виде деформирующего инструмента, т. е. знакопеременные напряжения в заготовке будут действовать до очага деформации и практически отсутствовать в нем. Поэтому введение колебаний через деформируемый металл целесообразно и эффективно при значительной массе заготовки по сравнению с инструментом, а также в тех случаях когда место контакта инструмента и заготовки не обладает достаточной жесткостью, например при гибке. Однако если гибку производить в штампе, то в конце процесса в момент подчеканки заготовки происходит жесткое ее скрепление с инструментом и сохранение резонансного режима колебательной системы в этих условиях затруднено.

В дальнейшем ограничимся рассмотрением колебательных систем, в которых возбуждение колебаний в зоне деформации осуществляется через инструмент. Такого рода колебательные системы можно классифицировать по акустическим и технологическим свойствам.

По первому признаку колебательные системы подразделяются в зависимости от места расположения очага деформации и типа колебаний инструмента. При работе колебательной системы в режиме стоячей волны имеются два характерных сечения: пучность колебаний (узел напряжений) и пучность напряжений (узел колебаний). Эти два сечения и определяют место расположения очага деформации. Основными типами колебаний инструмента могут быть продольные, радиальные, крутильные, поперечные и реже изгибные.

С технологической точки зрения колебательные системы подразделяются в зависимости от того, для выполнения каких операций они предназначены. Такое деление необходимо по той причине, что при применении колебаний одного и того же типа в зависимости от вида выполняемой операции механизм воздействия ультразвука на обрабатываемый металл, а следовательно, и эффект от воздействия ультразвука будут различными. Известно, что в основу классификации технологических процессов обработки материалов с точки зрения напряженно-деформированного состояния положены механические схемы деформации. При сочетании схем главных напряжений со схемами главных деформаций получаем 23 механические схемы деформации, которые охватывают все разнообразие технологических процессов обработки металлов давлением. В зависимости от места расположения очага деформации и типа ультразвуковых колебаний в различной степени изменяются схема напряженного состояния и кинематика течения металла. Поэтому действие ультразвука на деформируемый металл будет отличаться при различных механических схемах деформации.

Выбор той или иной колебательной системы для обработки металлов давлением должен быть направлен на достижение максимального эффекта от воздействия ультразвука по таким параметрам, как снижение усилия деформирования, увеличение обжатия за проход, улучшение качества изделий, их поверхности и т.д.

Рассмотрим некоторые варианты введения ультразвуковых колебаний в очаг деформации через инструмент независимо от типа выполняемой операции. Как известно, основными инструментами для

процессов обработки металлов давлением, исключая прокатку и волочение (рассмотрены в монографии “Прокатка и волочение с ультразвуком”. Минск, Наука и техника, 1970), а также подобные им операции, являются пуансон (штемпель, верхний боек) и матрица (контейнер, нижний боек). Поэтому ультразвуковые колебания можно возбуждать раздельно в пуансоне, матрице или обоих инструментах одновременно. Следует помнить, что способ подведения колебаний в большинстве случаев определяет оформление не только инструмента, но и очага деформации.

Ввиду разнообразия способов введения колебаний в очаг деформации остановимся на наиболее типичных схемах, которые позволяют получить тот или иной тип смещения или знакопеременных напряжений в очаге деформации. Как правило, в очаге деформации практически невозможно получить только смещения или знакопеременные напряжения, так как пучность смещений и напряжений являются сечениями, в то время как очаг деформации имеет протяженность в трех измерениях. Кроме того, деформация в зоне пучности колебаний вследствие смещений инструмента и наличия сил контактного трения во многих случаях приводит к появлению знакопеременных напряжений, чаще всего сдвигающих.

Обычно колебательные процессы в механических системах происходят по гармоническому закону. При этом периодические колебания инструмента могут вызвать в заготовке периодические или аperiodические вынужденные колебания. Последний тип колебаний имеет место в том случае, когда контакт вибрирующего инструмента с заготовкой является дискретным. В такой колебательной системе очаг деформации, как правило, расположен в пучности колебаний. Деформация заготовки в этом случае подобна ротационной обработке и осуществляется за счет периодических ударов, которые наносит по ней конец резонансного инструмента. Периодические гармонические колебания в заготовке возникают только при наличии акустического контакта между ней и вибрирующим обрабатывающим инструментом, т. е. когда заготовка становится частью акустической системы.

Рассмотрим на конкретных примерах наиболее характерные и возможные способы введения колебаний различных типов в очаг деформации.

Продольные ультразвуковые колебания в очаге деформации можно получить путем применения разомкнутой и замкнутой колебательных систем. Разомкнутая колебательная система получается в том случае, если один из инструментов выполнен без учета требований резонанса, т. е. форма и размеры его выбраны произвольно. Варианты такого рода колебательных систем для выполнения различных технологических операций показаны на рис. 1.8. Деформация заготовок во всех случаях производится за счет периодических ударов колеблющегося инструмента. Максимальное значение возникающей при этом динамической силы зависит от приложенной статической нагрузки и амплитуды колебаний и равно примерно

$$\sigma_g = 1,5\sigma_c \frac{T}{t},$$

где σ_c – статическое напряжение; t – время контакта инструмента с заготовкой.

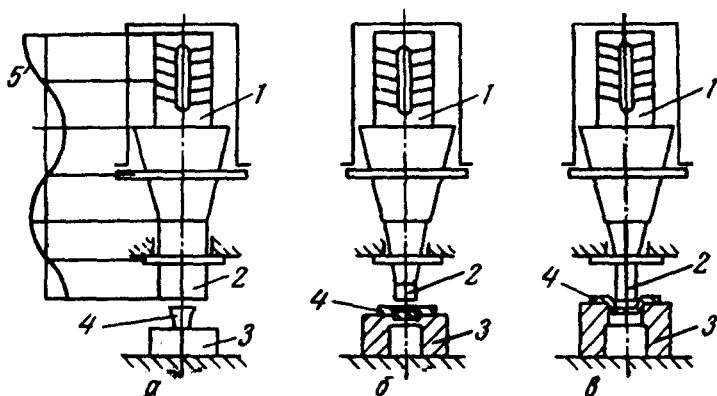


Рис. 1.8. Разомкнутые колебательные системы для выполнения операций осадки (а), вырубki-пробивки (б) и вытяжки (в):

- 1 – преобразователь колебаний; 2 – волновод-пуансон; 3 – матрица;
4 – заготовка; 5 – эпюра смещений

Разновидностью такого способа деформации являются колебательные системы, в которых колеблющийся волновод наносит периодические удары по инструменту, не скрепленному с колеблю-

щимся звеном. Установка с такой колебательной системой отличается универсальностью, так как переход от выполнения одной операции к другой требует минимальных затрат времени. Следует только предусмотреть, чтобы масса незакрепленного инструмента, по которому наносит удары резонансный волновод, была значительно меньше массы последнего. Варианты исполнения таких колебательных систем могут быть самыми различными. На рис. 1.9, а схематично показана конструкция колебательной системы для вырубке-пробивки листового материала. Так как масса пуансона, как правило, при вырубке-пробивке меньше массы матрицы, в показанной на рисунке схеме волновод наносит удары по пуансону. Такая схема, очевидно, будет наиболее эффективной при пробивке отверстий малого диаметра. При выполнении других операций вырубке-пробивке более эффективной может оказаться колебательная система с незакрепленной матрицей, по которой наносит удары торец резонансного волновода. Процесс вытяжки, особенно тонколистового металла, можно производить как с незакрепленным пуансоном (рис. 1.9, б), так и с матрицей (рис. 1.9, в).

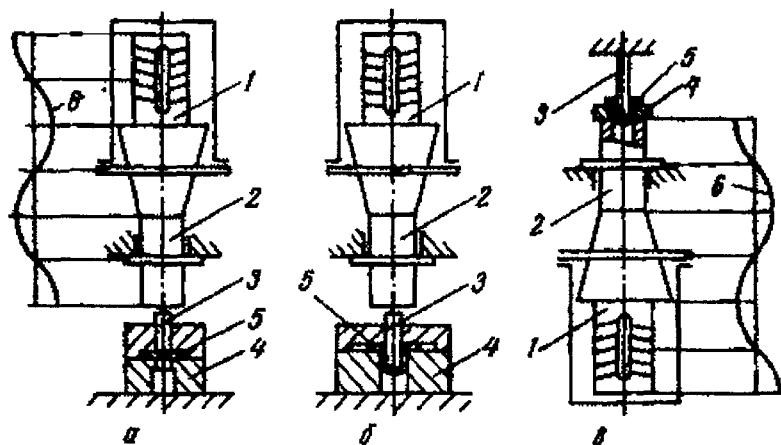


Рис. 1.9. Колебательные системы с незакрепленным инструментом для вырубке-пробивки (а) и вытяжки (б, в):
 1 – преобразователь колебаний; 2 – волновод; 3 – пуансон;
 4 – матрица; 5 – заготовка, 6 – эпюра смещений

Применение “плавающей” матрицы или пуансона возможно также при прессовании, осадке, гибке, отбортовке, чеканке и других

процессах обработки металлов давлением. Конструктивная схема колебательной системы при выполнении указанных операций аналогична показанной на рис. 1.9.

Основным недостатком разомкнутых колебательных систем является ограниченное статическое усилие, которым их можно нагружать. Обусловлен этот недостаток тем, что при периодических ударах в резонансной части колебательной системы, так же как и в заготовке, распространяются несинусоидальные колебания, которые, интерферируя с основными, усложняют картину их распространения. Это приводит к ослаблению основных колебаний и полному их затуханию при достижении некоторого статического усилия. Кроме того, по мере увеличения статической нагрузки и улучшения акустической связи между резонансной и пассивной частями колебательной системы частота ее собственных колебаний будет изменяться, так как происходит присоединение нагрузки к резонансной части системы и увеличение ее длины. При определенных усилиях присоединенная нагрузка в виде массы испытательной машины или пресса приводит к полному демпфированию колебаний.

Поэтому разомкнутую колебательную систему следует применять для обработки давлением пластичных материалов, обладающих низким сопротивлением деформации относительно прочных материалов. Эффект от применения такой ультразвуковой колебательной системы может быть достигнут путем уменьшения размеров очага деформации или увеличения колеблющейся массы (увеличения размеров элементов резонансной части колебательной системы).

В то же время большим достоинством такой схемы является то, что пластическая деформация осуществляется при малых статических нагрузках в основном за счет ультразвуковой энергии. Такая колебательная система будет очень эффективной при горячей пластической деформации.

Разомкнутую акустическую систему можно создать и в том случае, если верхний и нижний инструменты по отношению к очагу деформации будут совершать синфазные колебания (рис. 1.10). С увеличением статического усилия при деформации по такой схеме вследствие интерференции проходящих в каждый инструмент через заготовку сдвинутых по фазе на полпериода колебаний от другого источника с основными происходит их ослабление и на некоторой стадии полное затухание. Для создания такой колебательной систе-

мы необходимо, чтобы ее длина между торцами преобразователей ультразвуковых колебаний была равна четному числу полуволн.

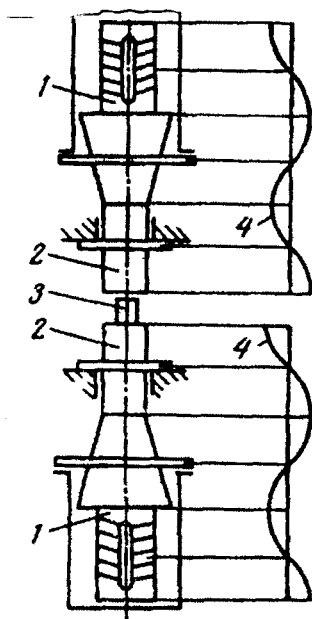


Рис. 1.10. Разомкнутая колебательная система с синфазными колебаниями инструмента:
1 – преобразователи колебаний; 2 – бойки-волноводы;
3 – заготовка; 4 – эпюры смещений

Замкнутые колебательные системы с расположением очага деформации в пучности колебаний в начальный момент деформации при малых статических нагрузках работают так же, как и разомкнутые. Вследствие интерференции периодических импульсов, возникающих при ударе с основными, картина распространения их усложняется, в результате чего происходит некоторое затухание основных колебаний. Однако при достижении усилия, обеспечивающего акустический контакт резонансных волноводов и инструментов через заготовку, образуется резонансная акустическая система и амплитуда колебаний инструмента повышается практически до первоначального значения. Такие колебательные системы для обработки металлов давлением, основанные на присоединении к резонансной колеба-

тельной системе через заготовку путем создания статического усилия дополнительной нагрузки резонансных размеров, в зависимости от вида выполняемой операции могут быть оформлены с возбуждением колебаний через пуансон (рис. 1.11, *а*), матрицу (рис. 1.11, *б*) или оба инструмента одновременно (рис. 1.11, *в*).

В первых двух случаях колебательные системы работают с отражателями, представляющими собой стержни резонансной длины, на которых закреплен инструмент. При работе с двумя преобразователями (рис. 1.11, *в*), совершающими синфазные колебания, для создания резонансной акустической системы необходимо, чтобы общая длина волноводной системы между торцами преобразователей, включая и заготовку, была равна нечетному числу длин полуволн. Достоинством замкнутых колебательных систем является возможность использования их при больших статических нагрузках, не превышающих, однако, предела упругости составляющих ее звеньев.

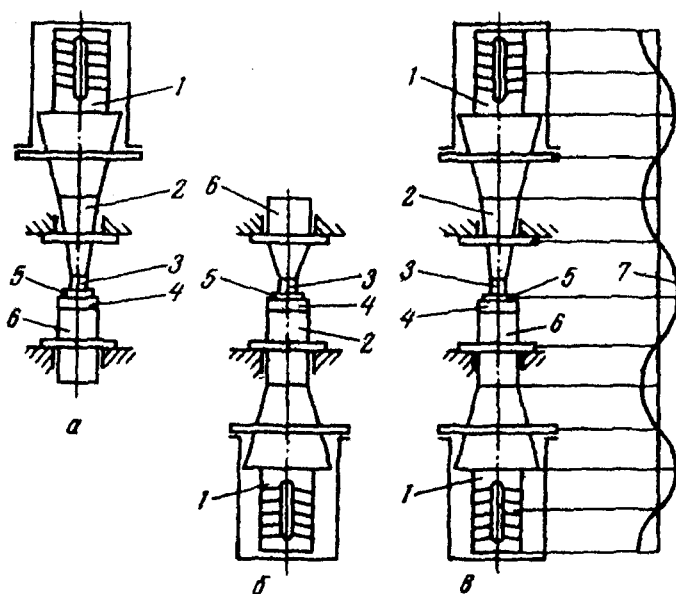


Рис. 1.11. Замкнутые резонансные колебательные системы с расположением очага деформации в пучности смещений:
а – колебания совершает пуансон; *б* – колебания совершает матрица; *в* – колебания совершают оба инструмента (1 – преобразователь колебаний; 2 – волновод; 3 – пуансон; 4 – матрица; 5 – заготовка; 6 – отражатель; 7 – эюра смещений)

В замкнутой колебательной системе очаг деформации может быть расположен также в пучности напряжений. В этом случае длина элементов колебательной системы до и после очага деформации должна быть кратной нечетному числу четвертей длины волны, т. е. в отдельности части колебательной системы, примыкающие к очагу деформации, являются нерезонансными. Под действием приложенного статического усилия происходит сочленение нерезонансных в отдельности частей через обрабатываемый металл в резонансную колебательную систему, так как общая ее длина после сочленения становится равной целому числу длин полуволн. Пример такой колебательной системы для выполнения разделительных операций показан на рис. 1.12, а.

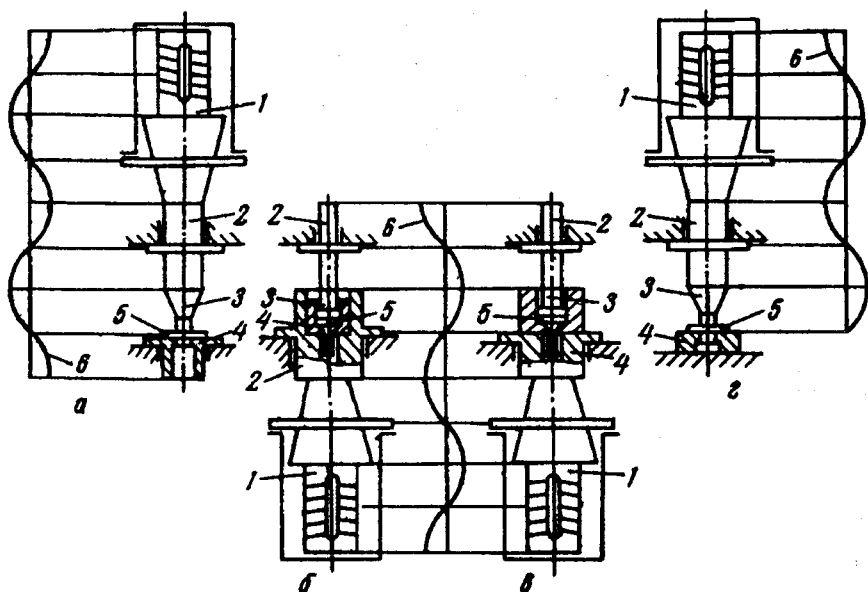


Рис. 1.12. Замкнутые (а, б, в) и разомкнутые (г) колебательные системы с расположением очага деформации в пучности напряжений:

1 – преобразователь колебаний; 2 – волновод; 3 – пуансон; 4 – матрица; 5 – заготовка; 6 – эпюра смещений

По аналогии с резонансными колебательными системами, в которых очаг деформации расположен в пучности смещений продольной стоячей ультразвуковой волны, системы с очагом деформаций в пучности напряжений могут работать с введением колеба-

ний в каждый инструмент (пуансон и матрицу) в отдельности или к обоим инструментам одновременно. В последнем случае длина элементов колебательной системы между торцами преобразователей должна быть равна нечетному числу полуволи при условии, что в обоих преобразователях возбуждаются синфазные колебания, т. е. они работают от одного ультразвукового генератора. При раздельном возбуждении колебаний в пуансоне или матрице в колебательной системе применяют отражатель стержневого типа длиной, равной нечетному числу четвертей волны.

Стоячая волна в описанных выше колебательных системах может быть возбуждена только при сочленении ее элементов в одну резонансную систему, т. е. только при действии статической нагрузки. Значит, такие системы необходимо настраивать на резонансный режим в процессе деформации заготовки. В момент холостого хода, т. е. при размыкании колебательной системы, резонансный режим ее работы будет нарушаться. Поэтому режим работы ультразвуковой аппаратуры при применении таких колебательных систем получается тяжелым.

Этого недостатка лишена колебательная система, представленная на рис. 1.12, б, в которой колебания возбуждаются в волноводе полуволновой длины и очаг деформации расположен в зоне максимальных напряжений. В момент холостого хода такая система будет работать в резонансном режиме. Присоединение к ней в узле колебаний нагрузки в виде пуансона незначительно сказывается на изменении ее резонансных свойств. Матрица в такой колебательной системе может быть незакрепленной ("плавающей"). Это позволяет в большей степени использовать энергию ультразвука. Еще большей эффективности от воздействия ультразвука можно достичь, если резонансный волновод, в котором возбуждаются колебания, сделать разъемным в пучности напряжений, а матрицу закрепить в верхней части в месте плоскости разъема, как показано на рис. 1.12, в. В этом случае напряжения в очаге деформации должны уравнивать напряжения от ультразвуковых колебаний, действующих в плоскости разъема, но так как колебательная система замкнута и изолирована, то усилия от этих напряжений не будут передаваться на детали штампа и деформирующей машины.

Колебательная система с расположением очага деформации в пучности напряжений может быть также и разомкнутой (рис. 1.12, г).

В этом случае ее можно рассматривать как волноводную систему с жестко закрепленным концом. В месте закрепления, т. е. в очаге деформации, в такой системе вследствие возникновения в ней стоячей волны возникает пучность напряжений и минимум колебательной скорости. Такое распределение напряжений и колебательной скорости наблюдается в том случае, если в колебательной системе нет необратимых потерь энергии, т. е. если имеет место полное отражение колебаний от места закрепления (система нагружена реактивным сопротивлением). Если же место закрепления является нагрузкой, поглощающей акустическую энергию (активным сопротивлением), то происходит частичный перенос энергии от источника колебаний к нагрузке. Другая часть энергии отражается и возвращается к источнику колебаний. При этом в системе наряду со стоячей возникает бегущая волна. Если активное сопротивление нагрузки равно волновому сопротивлению колебательной системы, то в ней возникает только бегущая волна. Так как в общем случае реальная нагрузка на колебательную систему представляет собой совокупность активного и реактивного сопротивлений различной степени сложности, структуры и характера, то тип упругих волн, распространяющихся в колебательной системе, будет определяться условиями отражения на конце системы, т. е. в очаге деформации. Поглощенной энергии в очаге деформации будет соответствовать бегущая волна, а отраженной – стоячая. Совокупность их дает результирующий колебательный процесс в системе.

Приведенные замечания касаются не только колебательной системы с закрепленным концом (см. рис. 1.12, з). Во всех колебательных системах для обработки металлов давлением очаг деформации представляет собой нагрузку на колебательную систему, причем сопротивление этой нагрузки непрерывно изменяется в процессе деформации при изменении конфигурации и размеров заготовки. Изменяется также соотношение между составляющими активного и реактивного сопротивлений нагрузки. Поглощение энергии нагрузкой наряду с потерями в элементах колебательной системы приводит к появлению в ней бегущих волн, которые, слагаясь со стоячими, нарушают резонансный режим колебательной системы. Таким образом, условия отражения и поглощения в значительной степени характеризуют колебательный режим работы системы. Режим работы колебательной системы может быть определен коэффициентом бегущей волны:

$$k_6 = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} = \frac{a_{\min}}{a_{\max}},$$

где σ_{\max} , σ_{\min} – амплитуды напряжений в узле и пучности смещений при работе колебательной системы с нагрузкой; a_{\min} , a_{\max} – амплитуды смещений в узле и пучности колебаний.

Положение сечений, соответствующих пучности и узлу смещений, определяют при работе колебательной системы без нагрузок расчетным или экспериментальным путем. Чем меньше значение k_6 , тем в большей степени в колебательной системе наблюдается режим стоячей волны.

Для уменьшения активного сопротивления колебательной системы необходимо, чтобы концы ее были свободными и соответствовали пучностям смещений. Такая система изолирована, и активная составляющая сопротивления определяется лишь потерями в самой системе.

Для обработки материалов могут быть применены также продольные колебательные системы, в которых направление распространения колебаний перпендикулярно действующему усилию. Очаг деформации в таких системах можно располагать в пучности или в узле смещений стоячей ультразвуковой волны (рис. 1.13).

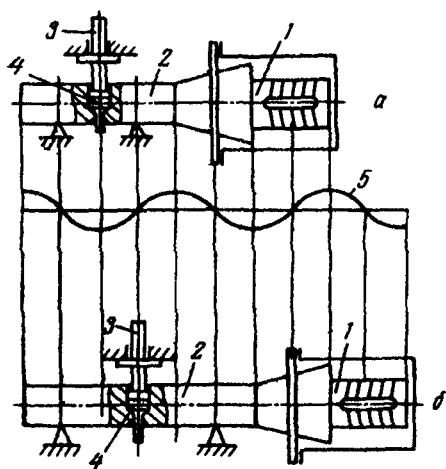


Рис. 1.13. Колебательные системы с расположением очага деформации в пучности (а) и узле (б) продольных смещений, перпендикулярных действующему усилию:

- 1 – преобразователь колебаний; 2 – волновод-матрица; 3 – пуансон;
4 – заготовка; 5 – эюра смещений

Системы с радиальными колебаниями инструмента могут быть созданы на базе преобразователей радиальных колебаний или же при использовании акустических устройств, служащих для преобразования продольных или другого типа колебаний в радиальные. В связи с отсутствием в настоящее время мощных и эффективных преобразователей радиальных колебаний второй путь является наиболее перспективным. Кольцевые магнитострикционные преобразователи малоприспособны для целей обработки материалов, так как при помещении внутрь их инструмента нарушается резонансный режим работы, в результате чего колебания инструмента будут незначительными или отсутствовать вообще. Кроме того, возникают большие трудности в создании устройства с таким преобразователем, чтобы оно выдерживало большие статические нагрузки, его акустической изоляции от оборудования, монтаже, смене инструмента и т.д.

Большие возможности для создания целого ряда колебательных систем открывает использование в них излучателя радиальных колебаний (см. рис. 1.6, б, в). Такие колебательные системы могут служить для выполнения операций вытяжки, вырубки-пробивки, выдавливания (рис. 1.14) и др. Очаг деформации в показанных на рисунке колебательных системах расположен по центру диска излучателя радиальных колебаний. Вследствие большой колеблющейся массы диска форма и размеры второго инструмента могут быть выполнены произвольно. Это, как показали исследования при вытяжке, вырубке-пробивке и выдавливании, не нарушает резонансных свойств колебательной системы при статических нагрузках до 500 МН.

Изменяя размеры диска излучателя, можно получить колебания нескольких порядков, что позволяет создать многопозиционные ультразвуковые устройства для осуществления процесса пластической деформации. Примерные схемы таких устройств показаны на рис. 1.15.

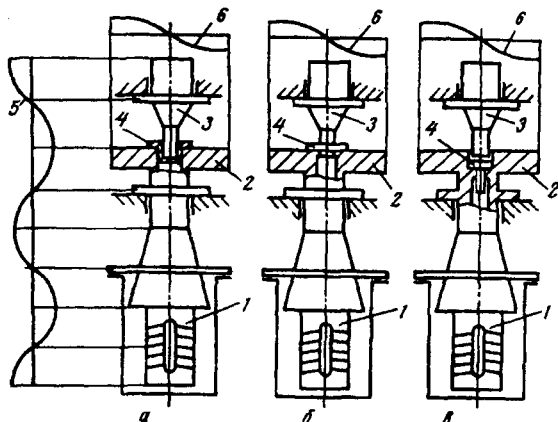


Рис. 1.14. Колебательная система для вытяжки (а), вырубки-пробивки (б) и выдавливания (в) с радиальными колебаниями матрицы:

- 1 – преобразователь продольных колебаний; 2 – излучатель радиальных колебаний;
 3 – пуансон-волновод; 4 – заготовка; 5 – эюра продольных смещений;
 6 – эюра радиальных смещений

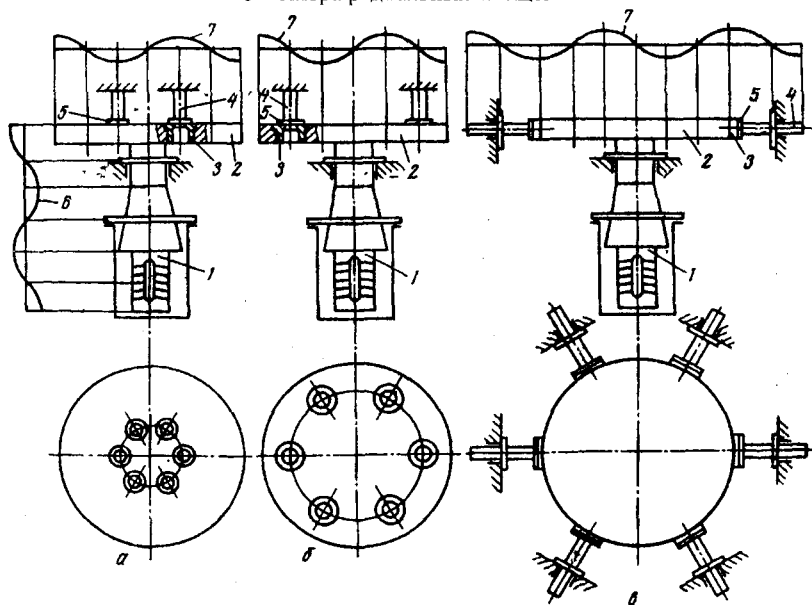


Рис. 1.15. Многопозиционные ультразвуковые устройства на базе излучателя радиальных колебаний с расположением очага деформации в пучности (а, в) и узле (б) смещений:

- 1 – преобразователь продольных колебаний; 2 – излучатель радиальных колебаний;
 3 – матрица; 4 – пуансон; 5 – заготовка; 6 – эюра продольных смещений;
 7 – эюра радиальных смещений

В первой из них (рис. 1.15, *а*) очаг деформации расположен в пучности радиальных смещений, а во второй (рис. 1.15, *б*) – в пучности радиальных напряжений. Большие в плане размеры диска излучателя позволяют использовать его для выполнения целого ряда технологических операций. Многопозиционное устройство может быть создано также путем закрепления инструмента на цилиндрической поверхности диска (рис. 1.15, *в*).

Для лучшего монтажа инструмента наружная цилиндрическая поверхность диска выполнена граненой. На этой поверхности могут быть закреплены матрицы или пуансоны: в обоих случаях длина их должна быть не более $0,1\lambda$ или же кратна длине полуволны продольных колебаний. Колебания инструмента в последней схеме будут продольными.

Устройства для резки листового и сортового металла, а также неметаллических материалов (термопластичных и термореактивных пластмасс), созданные на базе излучателя радиальных колебаний, показаны на рис. 1.16. Угол конусности диска в таких устройствах (рис. 1.16, *а, б*) не должен превышать 30° , иначе ухудшается резонансный режим работы колебательной системы. В дисковых (рис. 1.16, *а, б*) и роликовых (рис. 1.16, *в*) ножницах очаг деформации при резке листового материала расположен в пучности радиальных колебаний. Колебания режущих кромок инструмента при этом являются нормальными к поверхности разделения. При резке сортового металла профильные ножи могут быть установлены в торце диска излучателя как в пучности радиальных смещений (рис. 1.16, *з*), так и напряжений (рис. 1.16, *д*).

Такие устройства, как правило, многопозиционные, т. е. они изготавливаются для резки определенного сортамента, для чего по окружности дисков устанавливаются ножи различного профиля и размеров. Во всех устройствах для резки (рис. 1.16) колебания могут совершать один или оба ножа одновременно, причем в последнем случае по отношению к очагу деформации они могут быть синфазными и противофазными. Сдвиг фаз при работе обоих преобразователей от одного ультразвукового генератора можно осуществить путем присоединения к волноводу излучателя радиальных колебаний стержня полуволновой длины.

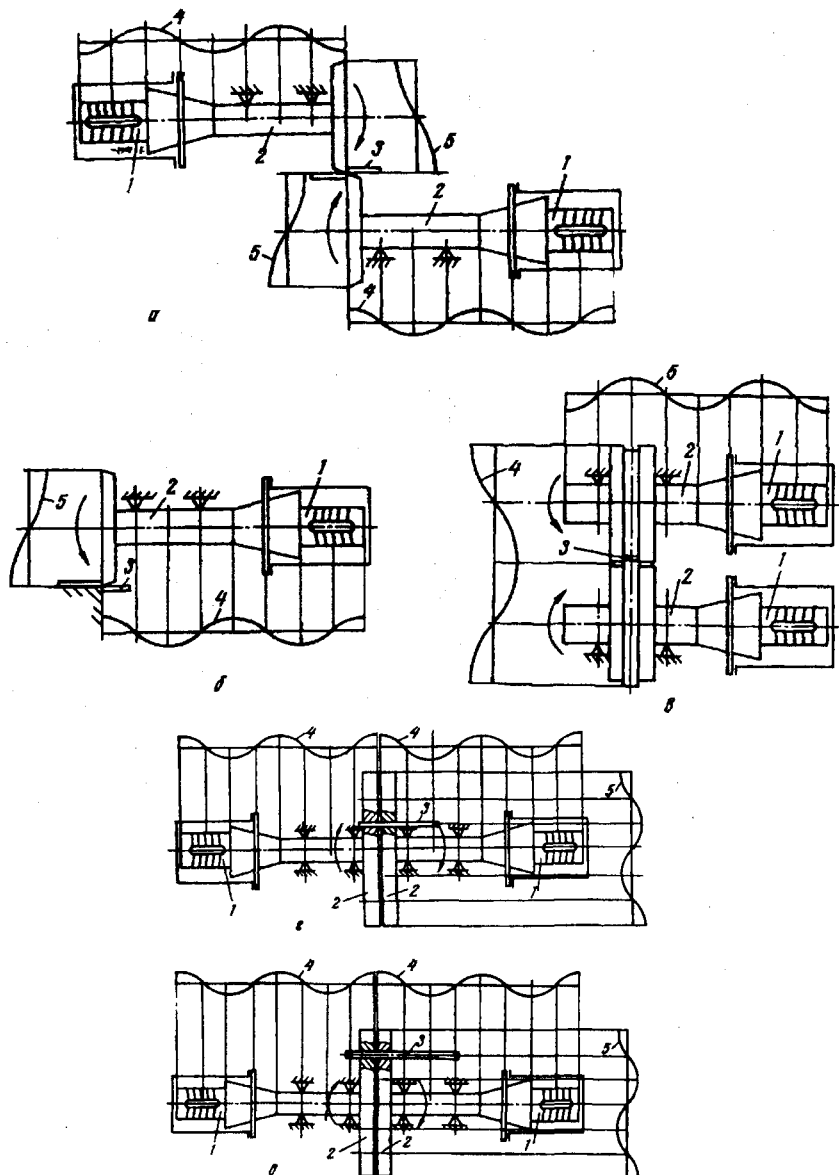


Рис. 1.16. Ультразвуковые ножницы для резки листового и сортового материала: *а, б* – дисковые ножницы; *в* – роликовые ножницы; *г, д* – устройства для резки сортового металла (1 – преобразователи продольных колебаний; 2 – валки-инструмент, выполненные в виде излучателей радиальных колебаний; 3 – заготовки; 4 – эпюра продольных смещений; 5 – эпюра радиальных смещений)

Для деформации с поперечными колебаниями в колебательных системах эффективно может быть использован трансформатор колебаний. Очаг деформации в таких системах располагают в пучности напряжений (рис. 1.17). Такая колебательная система отличается от продольной (см. рис. 1.13, б) тем, что в очаге деформации обрабатываемый металл подвергается воздействию ультразвука с четырех сторон. Закрепление трансформатора колебаний в данной системе осуществляется при помощи полуволнового стержня с фланцем.

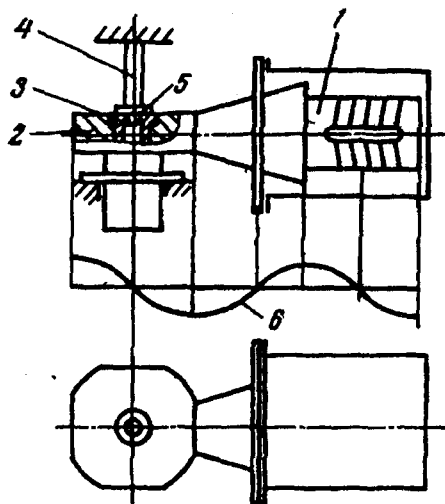


Рис. 1.17. Колебательная система с трансформатором колебаний:

1 – преобразователь продольных колебаний; 2 – трансформатор колебаний с полуволновым стержнем; 3 – матрица; 4 – пуансон; 5 – заготовка; 6 – эпюра смещений

Крутильные колебательные системы по своему виду аналогичны системам с продольными колебаниями, показанным на рис. 1.11 и 1.12. Очаг деформации располагают в пучности смещений и напряжений крутильной стоячей волны. Возбуждение колебаний может быть в одном из инструментов или в обоих одновременно. Соотношения между размерами элементов колебательной системы между собой и по отношению к длине крутильной волны должны быть такими же, как и в случае систем с продольными колебаниями. Для получения крутильных колебаний можно использовать преобразователь продольно-крутильных колебаний, а также устройства для превращения продольных колебаний в крутильные.

Ультразвуковые колебания в очаг деформации можно подводить также через промежуточную среду, например, жидкость. Применение такой схемы для практических целей, когда ставится задача значительного снижения сопротивления деформации обрабатываемого материала, неэффективно, так как из-за кавитационных явлений невозможно передать через жидкость деформированному материалу ультразвуковую энергию более 10 Вт/см^2 . Однако за счет кавитационных процессов в этом случае происходит очистка поверхности металла перед входом в очаг деформации. Кроме того, если промежуточная жидкость является смазкой, то может произойти увеличение ее эффективности под действием ультразвука.

Колебательная система для обработки материалов должна удовлетворять целому ряду акустических и технологических требований. Последние зависят от типа выполняемых технологических операций и относятся в основном к инструменту: точности его изготовления, чистоте поверхности, выбору материала для его изготовления и термообработке, прочности, жесткости, износоустойчивости и т.д. Эти требования обстоятельно изложены в многочисленной литературе [66–75], касающейся технологической и инструментальной подготовки соответствующих процессов обработки материалов, и поэтому здесь они рассматриваться не будут.

Акустические требования обусловлены необходимостью создания в системе заданного колебательного режима при передаче энергии от преобразователя в очаг деформации. Эти требования, обеспечивающие эффективную работу волноводно-излучающей системы в различных технологических процессах, обстоятельно изложены в работах И.И. Теумина [67]. Применительно к колебательным системам для обработки металлов давлением они могут быть сформулированы следующим образом:

- 1) максимальный отбор акустической энергии от преобразователя колебаний;
- 2) минимальные потери энергии в звеньях самой колебательной системы;
- 3) минимальные потери энергии в пассивных элементах конструкции штампа для выполнения технологических операций;
- 4) наибольшая концентрация акустической энергии непосредственно в очаге деформации;

5) устойчивость резонансного режима колебательной системы при изменении в широких пределах действующей на нее статической нагрузки;

6) равномерность излучения по всей площади очага деформации;

7) стабильность работы колебательной системы во времени при длительной эксплуатации;

8) конструктивная и технологическая простота звеньев и всей колебательной системы в целом.

Максимальный отбор акустической энергии от преобразователя возможен в том случае, когда колебательная система работает в резонансном режиме. Для этого собственная частота элементов и всей колебательной системы должна совпадать с частотой возбуждаемых колебаний. Нарушение резонансного режима системы в процессе работы происходит вследствие изменения активного сопротивления нагрузки в результате изменения конфигурации и размеров заготовки, а также изменения длины, а следовательно, и собственной частоты всей колебательной системы.

Последнее обстоятельство вызвано тем, что пластическая деформация при ковке и штамповке осуществляется в результате внедрения инструмента в обрабатываемый металл, а также взаимного перемещения одного инструмента в другом в направлении действующего усилия. В результате длина колебательной системы изменяется.

Восстановление резонансного режима колебательной системы возможно путем изменения возбуждающей частоты, т. е. подстройкой ультразвукового генератора, а также подстройкой волноводной системы. Метод автоматической настройки ультразвукового генератора на резонансную частоту с использованием акустической и трансформаторной обратной связи широко известен и реализован в современных генераторах. При таком способе восстановления резонансного режима следует только иметь в виду, что при изменении рабочей частоты генератора нарушается резонансный режим работы преобразователя и отдельных звеньев волноводной системы. Вследствие этого положение узловых плоскостей смещается и при наличии закрепления колебательной системы в узлах смещений в последних возникают потери. В итоге, несмотря на то, что резонансный режим колебательной системы в целом восстанавливается, эффективность ее работы по сравнению с первоначальным состоянием ухудшается.

Подстройка волноводной системы в резонансный режим может осуществляться также путем изменения ее реактивной нагрузки, выполненной в виде сосредоточенной массы и упругости, причем последняя может плавно изменяться. Устройства для реализации такого способа отличаются сложностью и не могут быть рекомендованы для применения в колебательных системах для обработки материалов, изменение резонансной частоты которых в процессе выполнения технологических операций может происходить в широких пределах.

Более перспективным с точки зрения поддержания резонансного режима является применение для пластической деформации колебательных систем, реактивная составляющая входного сопротивления которых мало изменяется при выполнении процесса деформации. К таким колебательным системам относятся системы, в которых используются большие колеблющиеся массы, длина волноводной системы не изменяется, а также системы, длина которых равна большому количеству полуволн. Последние системы нуждаются в некоторой подстройке, однако в значительно меньшей степени, чем системы небольшой длины, равной двум-трем полуволнам.

Потери энергии в звеньях колебательной системы зависят от материала, из которого они изготовлены, а также от особенностей и качества конструкции колебательной системы и отдельных ее элементов. Внутренние потери энергии в материале вызваны различными механизмами, которые объединены понятием "внутреннее трение", мерой которого является логарифмический декремент затухания. Потери на внутреннее трение обусловлены поглощением части акустической энергии и превращением ее в тепловую в процессе циклического нагружения материала в упругой области.

Поглощение зависит не только от рода материала, но и от частоты колебаний. Отечественными исследованиями установлено, что материал, предназначенный для изготовления элементов волноводно-излучающей системы, должен обладать хорошими упругими свойствами, низким декрементом затухания и высокой усталостной прочностью. В высокоуглеродистых и легированных сталях потери акустической энергии на внутреннее трение значительно ниже, чем в малоуглеродистых; коэффициент потерь при этом является структурно-чувствительной характеристикой материала и возрастает с увеличением амплитуды напряжений от ультразвуковых колебаний.

Термическая обработка позволяет значительно снизить его величину. Сравнивая требования, предъявляемые к инструменту для обработки металлов давлением и волноводным системам, видим, что они не противоречат друг другу. Для изготовления волноводов и инструмента могут быть использованы углеродистые и легированные инструментальные стали, а также конструкционные среднеуглеродистые легированные стали. Усталостную прочность и твердость поверхности волноводов можно повысить химико-термической обработкой, поверхностной закалкой, а также поверхностной пластической деформацией.

Потери акустической энергии в колебательных системах могут быть обусловлены также нерациональной конструкцией отдельных ее звеньев, некачественным их выполнением и другими причинами. Для их уменьшения большое внимание при конструировании, изготовлении и эксплуатации колебательных систем должно быть уделено местам соединения отдельных звеньев друг с другом. Эти соединения должны обеспечивать хороший и надежный акустический контакт, а также жесткую связь между отдельными звеньями. Достигается это пайкой элементов друг с другом, применением прессовой посадки при создании неразъемных колебательных систем и применением резьбовых соединений при создании разъемных колебательных систем. Места соединений должны быть тщательно пригнаны друг к другу, например, путем шлифовки и последующей притирки. Перед сборкой с применением резьбового соединения сопрягаемые места должны быть смазаны тонким слоем смазки.

Потери энергии в пассивных элементах конструкции штампа зависят от выбора способа акустической изоляции (развязки) колебательной системы, т. е. от способа ее крепления к штампу или машине для осуществления деформации. Крепление должно обеспечивать достаточную жесткость колебательной системы (для достижения требуемой точности обработки) и, кроме того, минимум потерь акустической энергии. Опоры могут быть активные, входящие в состав колебательной системы, и пассивные, колебания в которых отсутствуют. Примером активной опоры может служить четвертьволновой изолятор (рис. 1.18, а). Вследствие больших статических нагрузок в колебательных системах для обработки металлов давлением используют, как правило, пассивные опоры. Местами расположения пассивных опор являются узлы смещений (рис. 1.18, б).

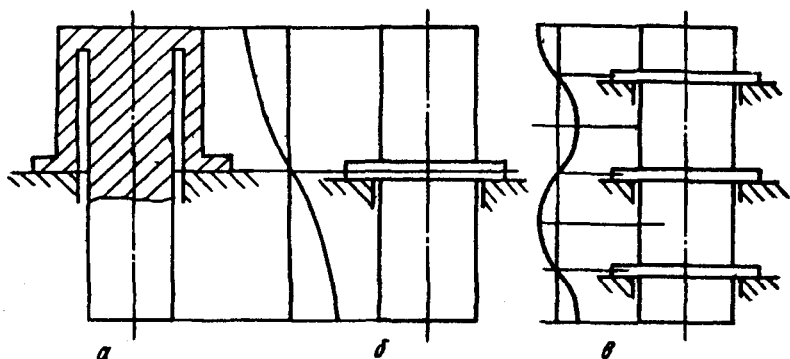


Рис. 1.18. Активные (а) и пассивные (б, в) опоры колебательных систем

Узловые соединения могли бы полностью обеспечить акустическую изоляцию колебательной системы, если бы в ней возбуждалась чисто стоячая волна, при которой в узловой плоскости смещения отсутствуют. Однако процесс деформации неизбежно связан с активными потерями акустической энергии, а следовательно, и с потоком энергии. Значит, в волноводной системе возникает бегущая волна и в узловых плоскостях колебательной системы амплитуда смещений оказывается отличной от нуля. В результате этого присоединение пассивных элементов опор в узловой плоскости вызывает некоторое рассеяние колебательной энергии и нарушение режима работы системы. Кроме того, как уже было указано выше, изменение входного сопротивления нагрузки и резонансной частоты колебательной системы приводит к изменению положения узловых плоскостей, что также приводит к потерям акустической энергии и уменьшению амплитуды колебаний в системе. Таким образом, можно сделать вывод, что применение пассивных опор в колебательных системах, входное сопротивление и резонансная частота которых изменяются в процессе работы, неизбежно приводит к необратимым потерям акустической энергии. Для уменьшения этих потерь необходимо фланцы, расположенные в узлах колебаний системы, крепить к штампу или узлам деформирующей машины через промежуточные элементы (прокладки), изготовленные из материала, волновое сопротивление которого резко отличается от волнового сопротивления материала волновода или инструмента. Такими материалами могут быть картон, текстолит, стеклотекстолит, паро-

нит, различные термореактивные пластмассы и другие неметаллические материалы. Важной проблемой при проектировании колебательных систем для обработки металлов давлением является создание опор, способных выдерживать значительные нагрузки (от десятков до сотен тонн). Увеличение толщины фланца для крепления приводит к росту потерь акустической энергии в опоре, в результате чего трудно поддерживать резонансный режим работы колебательной системы. Поэтому для передачи больших давлений целесообразнее увеличить размеры колебательной системы и применить несколько последовательных опор меньшей толщины (рис. 1.18, в).

Концентрация акустической энергии в очаге деформации достигается соответствующим подбором концентраторов колебаний и инструмента. В зависимости от места расположения очага деформации в колебательной системе необходимо стремиться получать в очаге деформации максимальные напряжения от ультразвуковых колебаний или смещения соответствующим подбором концентраторов. Величина этих напряжений определяется энергетической прочностью колебательной системы, под которой понимают предельное значение энергии, которое может быть запасено в ней при возбуждении на резонансной частоте без нарушения механической прочности системы. Предельная энергетическая прочность колебательной системы может быть повышена путем выбора ее элементов из более прочных материалов и увеличения площади их поперечного сечения в пределах, которые обеспечивают получение колебаний заданного типа. Наиболее высокую амплитуду колебаний допускают волноводы из титановых сплавов: по сравнению с высокопрочными сталями она может быть выше в два раза и достигать 0,1 мм при частоте колебаний 18 – 20 кГц.

Устойчивость резонансного режима колебательной системы при выполнении технологических операций обработки материалов обеспечивается, кроме соответствующего выбора резонансных размеров отдельных элементов, их хорошей акустической изоляцией, правильным выбором величины хода деформирующего инструмента и применением генератора с акустической обратной связью.

Равномерность излучения по всей площади контакта инструмента и заготовки в процессе пластической деформации имеет чрезвычайно важное значение для получения качественного изделия. Достигается она правильным выбором формы деформирующего инст-

румента, места расположения очага деформации и его конструктивного оформления.

Стабильность работы колебательной системы во времени определяет постоянство размеров и качества получаемых изделий. Стабильность работы зависит от устойчивости работы ультразвукового генератора, степени сохранения акустических параметров всей волноводно-излучающей системы и изменения сопротивления нагрузки. Продолжительность эксплуатации колебательной системы зависит от выполнения требований, предъявляемых к материалу для звеньев системы, их механической обработки, термообработки, условий эксплуатации и т.д.

Конструктивная и технологическая простота является важным показателем той или иной установки. Достигается она совмещением отдельных узлов колебательной системы, возможностью их быстрой замены и регулировки, простотой форм отдельных звеньев системы, возможностью быстрой смены инструмента, доступа к очагу деформации, простотой настройки колебательной системы и т.д.

Воздействие ультразвуковых колебаний на вещество обусловлено рядом нелинейных эффектов, возникающих в веществе при подведении к нему ультразвуковых колебаний [78]. Отметим некоторые из таких эффектов.

1. Генерирование и передача тепла. При распространении ультразвуковых колебаний в среде происходит их поглощение и выделение УЗ-энергии в виде тепла. Дополнительное тепловыделение оказывает влияние на различные процессы, происходящие в веществе.

2. Кавитация. Большая часть процессов в жидкостях сопровождается явлением ультразвуковой кавитации и возникновением акустических течений. Кавитация приводит к эрозии материалов, а в сочетании с другими эффектами обуславливает реализацию процессов диспергирования, гомогенизации, эмульгирования, интенсифицирует диффузию и ускоряет другие физико-химические процессы.

3. Акустические течения. Под акустическими течениями понимают стационарные вихревые микро- и макропотoki жидкости, возникающие в ультразвуковом поле. При колебаниях воздушного пузырька вблизи поверхности твердого тела создаются характерные микропотoki, воздействующие на технологические процессы в жидкости.

4. Химические эффекты. Ультразвуковая энергия влияет на химические реакции, ускоряя их (окислирование, полимеризация, деполимеризация, электрохимические и другие процессы).

5. Механические эффекты. Высокий уровень знакопеременных напряжений, создаваемых ультразвуковыми колебаниями в твердых телах, приводит к явлениям акустического упрочнения и разупрочнения, увеличению подвижности дислокаций, генерации и активации процессов взаимодействия дефектов структуры, что в конечном итоге приводит к изменению механических свойств, перераспределению структуры и фазового состава обрабатываемого материала [81].

Особенности воздействия ультразвуковой энергии и получаемых в жидкости и твердой среде эффектов зависят от комплекса названных явлений, связанных с особыми свойствами ультразвуковых колебаний.

Ультразвуковая колебательная система (УЗКС), предназначенная для проведения процессов с наложением ультразвуковых колебаний, должна удовлетворять целому ряду акустических и технологических требований, о которых сказано в данной главе.

Максимальный отбор акустической энергии от преобразователя возможен в том случае, когда УЗКС работает в резонансном режиме. Для этого собственная частота элементов и всей УЗКС должна совпадать с частотой возбуждаемых колебаний. Нарушение резонансного режима системы в процессе работы происходит вследствие изменения активного сопротивления нагрузки в результате изменения конфигурации и размеров обрабатываемого материала, а также изменения длины, а следовательно, и собственной частоты всей УЗКС [67].

Знание основных закономерностей распространения ультразвуковых колебаний в обрабатываемой среде, а также учет физико-химических эффектов, возникающих в ультразвуковом поле, позволяют целенаправленно использовать энергию ультразвуковых колебаний. Ультразвук широко применяется при сварке и пайке, очистке, рафинировании и кристаллизации металлов и сплавов, механической обработке, динамических испытаниях материалов, в процессах обработки металлов давлением и, наконец, как метод физического воздействия в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких неорганических соединений.

1.8. Механизм разгрузки ультразвуковой колебательной системы от действия статической силы поджатия

Из практики известно, что наиболее эффективное воздействие ультразвуковых колебаний на обрабатываемый объект происходит при виброударном режиме взаимодействия ультразвукового инструмента с образцом. Как показано в [84, 85], при осевом нагружении ультразвуковых колебательных систем существует предельная сила поджатия, при которой еще возможны ударные колебания. В [86-88] с целью увеличения статической силы поджатия и сохранения режима ультразвуковой обработки предлагается использовать ультразвуковые колебательные системы с разгрузкой (рис. 1.19). Основой устройства является “силонечувствительная” опора. Опора состоит из втулки, имеющей длину, равную половине длины ультразвуковой волны, одним концом жестко соединенной с концентратором колебаний в пучности смещений, другой конец втулки свободен. На втулке имеется фланец, размещенный в узле смещения, к которому прикладывается статическая нагрузка.

В работе [89] проведены теоретические и экспериментальные исследования с целью определения основных динамических характеристик колебательной системы и выяснения физического механизма ее разгрузки.

Эксперименты проводили на установке, схема которой показана на рис. 1.19. Экспериментальная установка включает: 1 – магнитострикционный преобразова-

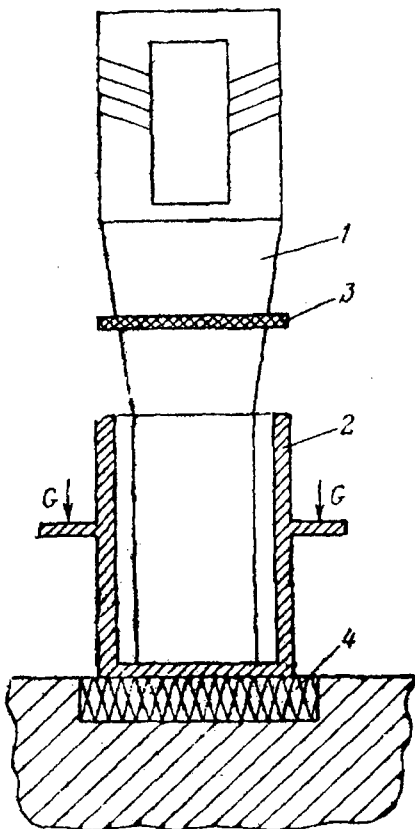


Рис. 1.19. Схема ультразвуковой колебательной системы с “силонечувствительной опорой”

тель с волноводом диаметром 30 мм; 2 – втулку с наружным диаметром 40 мм, внутренним – 32 мм, имеющую длину, равную половине длины ультразвуковой волны в материале втулки; 3 – датчик амплитуды колебаний торца ультразвуковой системы; 4 – датчик силы ударного взаимодействия торца волновода с изделием. Волновод и втулка изготовлены из стали 45.

Возбуждение магнитострикционного преобразователя производилось от генератора УЗГ 5-1,6/22 электрической мощностью 1,5 кВт, который работал в режиме независимого возбуждения, осуществляемого от генератора сигналов ГЗ-112/1. Такая схема подключения давала возможность менять частоту рабочего напряжения на преобразователе в диапазоне от 8 до 30 кГц. Частота регистрировалась частотомером Ф 5034. Для регистрации амплитуды колебаний использовали датчик, принцип действия которого основан на обратном магнитострикционном эффекте. Датчик крепился в пучности напряжений волновода. С датчика сигнал подавался на милливольтметр ВЗ-38А. Тарировку датчика амплитуды проводили с помощью микроскопа МИ-1 для колебательной системы совместно с “силонечувствительной” опорой и без нее. Статическое поджатие колебательной системы к плоскости осуществляли на разрывной машине “Instron”. В процессе взаимодействия торца колебательной системы с плоскостью регистрировалась сила удара с помощью пьезодатчика, описанного в [90]. Собственная частота датчика порядка 90 кГц. Сигнал с пьезодатчика подавался на милливольтметр ВЗ-38А и на осциллограф С1-75, с экрана которого и фотографировались осциллограммы.

На рис. 1.20 приведены две характерные осциллограммы, нижние кривые на которых представляют собой силу взаимодействия инструмента с изделием, верхние – сигнал с генератора возбуждения магнитострикционного преобразователя. В режимах первого типа (рис. 1.20, а) сила взаимодействия носит ударный характер и, следовательно, происходит отрыв торца волновода от обрабатываемой поверхности. Режимы второго типа (рис. 1.20, б) характерны тем, что в течение всего периода торцевое сечение волновода прижато к поверхности.

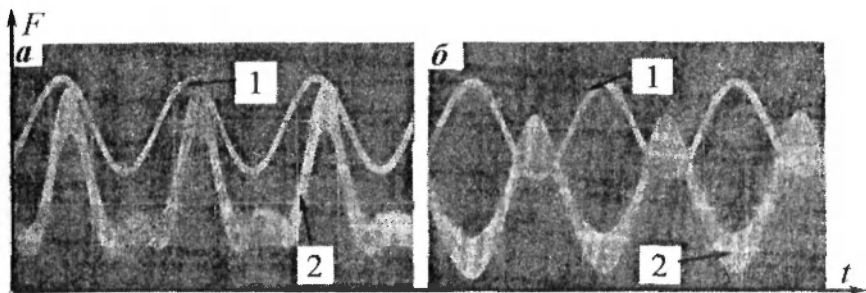


Рис. 1.20. Осциллограммы рабочих режимов взаимодействия торца колебательной системы с обрабатываемым изделием:
а – ударный режим обработки; *б* – безударный; 1 – сигнал с генератора возбуждения магнитострикционного преобразователя; 2 – сила взаимодействия инструмента с изделием

Как показано в [90], пьезодатчик ведет себя как жесткая пружина с упругой линейной характеристикой: время удара не зависит от скорости удара, а амплитуда снимаемого при ударе сигнала пропорциональна скорости в момент начала удара, что позволяет легко его протарировать.

Для тарировки воспользуемся теоремой импульсов. При виброударном режиме взаимодействия торца волновода ультразвуковой колебательной системы, поджатой к изделию статической силой, справедливо следующее равенство:

$$GT = \int_0^{2\tau} F dt, \quad (1.62)$$

где T – период колебаний ультразвуковой системы; 2τ – время удара; F – закон изменения силы удара. Вследствие линейности датчика силу удара можно записать так:

$$F = kA \sin \frac{\pi}{2\tau} t, \quad (1.63)$$

где A – амплитуда сигнала, снимаемого во время удара; k – масштабный коэффициент силы, зависящий от скорости в момент начала удара.

Показания вольтметра U при снятии сигнала с датчика будут следующими:

$$U = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T u_x^2 dx} = A \sqrt{\frac{\tau}{T}}. \quad (1.64)$$

Из выражений (1.62), (1.63) и (1.64) найдем зависимость масштабного коэффициента силы от колебательной скорости V_K торца волновода:

$$k = \frac{G\pi}{2U(V_K)}. \quad (1.65)$$

Запишем равенство (1.62) в более наглядном виде с учетом (1.65):

$$G = \frac{2Uk(V_K)}{\pi}. \quad (1.66)$$

Следует отметить, что равенство (1.66) не выполняется, если торцевое сечение волновода в процессе взаимодействия постоянно прижато к обрабатываемой поверхности. Это обусловлено тем, что в уравнении (1.66) не все импульсы сил учтены, в частности, импульсы силы реакции обрабатываемой поверхности. В том случае, если наблюдается виброударный режим взаимодействия (рис. 1.20, а), а равенство (1.66) не выполняется, это будет означать, что торцевое сечение колебательной системы полностью не отрывается от датчика.

В табл. 1.2 приведены основные результаты экспериментов по динамике ультразвуковой колебательной системы с разгрузкой. Для всех статических усилий поджатия выбраны резонансные виброударные режимы. Как видно из результатов экспериментов, равенство (1.66) для колебательной системы с "силонечувствительной" опорой не выполняется, с другой стороны, анализ осциллограмм указывает на виброударный характер взаимодействия. Это означает, что торцевое сечение отрывается от плоскости не по всей площади. В результате экспериментов установлено также, что с увеличением статической силы поджатия резонансная частота смещается в сто-

рону более высоких частот. В частотной характеристике ультразвуковой колебательной системы с разгрузкой во всем диапазоне статических сил поджатия, приведенных в табл. 1.2, областей двузначности не наблюдается, в то время как в частотной характеристике волновода без "силонечувствительной" опоры области двузначности присутствуют.

Таблица 1.2

Результаты экспериментов по динамике ультразвуковой колебательной системы с разгрузкой (a – амплитуда колебаний торца волновода, f – резонансная частота)

G , кН	a , мкм	f , кГц	U , В	$\frac{2Uk}{\pi}$, кН
5	7,8	18,996	17	0,303
10	8,7	19,135	19	0,302
20	9,5	19,232	26	0,397
30	8,7	19,279	40	0,637
60	8,5	19,386	28	0,446
70	7,5	19,564	42	0,775
100	6,2	19,760	33	0,840
0	11,0	18,691	–	–

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы: в процессе обработки ультразвуковая колебательная система с разгрузкой опирается на изделие с постоянным контактом по контуру торца втулки; торец такой колебательной системы можно рассматривать как пластину, опирающуюся по контуру, с которой жестко связан волновод с магнитострикционным преобразователем; торец волновода установлен по отношению к обрабатываемой поверхности с нулевым зазором, что является причиной изохронности частотной характеристики колебательной системы [91].

1.9. Влияние ультразвуковых колебаний на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Первые исследования по изучению влияния ультразвуковых колебаний на процесс СВС были выполнены в Научно-исследовательском институте прикладной математики и механики при Томском государственном университете [92-94]. В [93] на основании экспериментальных данных по исследованию горения системы титан – бор было высказано предположение, что в зоне прогрева происходит плавление титана и растекание его по поверхности частиц бора, а в [92] было установлено, что при горении подобных систем возможны два качественно различных режима: диффузионный – для мелких частиц титана в смеси и капиллярный – для крупных. Если в диффузионном режиме ведущей стадией горения является процесс диффузионного смешивания компонентов, то в капиллярном режиме скорость горения определяется скоростью фильтрации легкоплавкого реагента между мелкодисперсными частицами тугоплавкого.

Закономерности горения смесей, содержащих крупные частицы компонентов, в литературе отражены недостаточно полно. Изучение горения таких смесей представляет практический интерес, т. к. использование крупнодисперсных порошков, имеющих относительно низкую стоимость и меньшую пожароопасность, в технологии предпочтительнее.

Исследования показали, что с ростом размера частиц металла закономерности горения систем **Ti-C**, **Ti-B** начинают зависеть от условий капиллярного транспорта. Это вызвано переходом режима горения из диффузионного в капиллярный. Сущность воздействия ультразвука, по мнению авторов этих работ, основывается на известном эффекте ускорения движения жидкости по капилляру. С помощью ультразвуковых колебаний можно в десятки раз увеличивать скорость капиллярного растекания, и в связи с этим открывается возможность управления процессами горения в условиях лимитирующего действия фильтрации легкоплавкого компонента.

С целью непосредственного воздействия на процесс фильтрации легкоплавкого реагента смесей **Ti-B** в работах [93, 95] исследовали горение этих систем при наложении ультразвуковых колебаний. Использовали порошок титана с размером частиц до 1160 мкм. Сжигание проводили в стальном стакане, имеющем щель для фото-

регистрации скорости горения. Частота колебаний составляла 18 кГц. Весь процесс проводили в токе аргона при давлении 1 атм.

Экспериментально измеренные скорости горения смесей с размерами частиц титана $r = 100$ мкм и 1160 мкм при наложении ультразвука приведены на рис. 1.21.

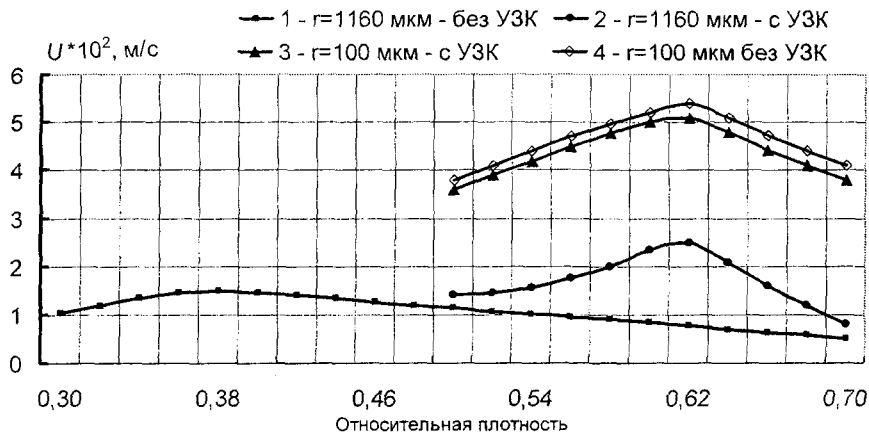


Рис. 1.21. Зависимости скорости горения смеси $Ti+2B$ от относительной плотности образцов в обычных условиях (1, 4) и в поле ультразвука (2, 3)

Показано, что максимальное увеличение скорости горения смесей с крупными частицами титана с бором составило 2,7 раза, что объясняется эффектом капиллярного растекания и фильтрацией жидкого титана в поле УЗК. На смеси с мелким размером частиц титана, когда капиллярное растекание не лимитирует процесс, увеличения скорости горения при наложении ультразвука не наблюдается. Рентгенофазовый анализ конечных продуктов синтеза при горении смесей $Ti+2B$ и $Ti+C$ при наложении УЗК показал, что основными продуктами синтеза являются фазы TiB_2 и TiC_{1-x} . В случае сжигания смесей с крупными частицами титана в конечных продуктах присутствует свободный титан. На основании данных [93] сделано заключение о возможности управления процессом СВС посредством ультразвуковых колебаний.

Влияние УЗК на образование конечного продукта исследовали в [96]. Изучали горение системы $Ti-B-Fe$, в ходе горения которой происходит плавление продуктов. Использовали мелкодисперсные порошки титана и железа. Образец, помещенный в стальной стакан диаметром 20 мм, высотой 30 мм, относительной плотности 0,55

поджимали к торцу волновода грузом $P = 100$ кг. Сжигание осуществляли в токе аргона при атмосферном давлении. В стакане имелась щель для фоторегистрации скорости горения. Как показали опыты, скорости горения “озвученных” и “неозвученных” образцов были примерно равны, что указывает на диффузионный режим горения. При металлографических исследованиях шлифов образцов обнаружили, что под действием ультразвука размеры первичных зерен **TiB** уменьшаются в несколько раз и распределение этой фазы по всему продукту становится более равномерным. Для составов с содержанием железа 70 % действие ультразвука приводит к значительному уменьшению неравновесной фазы **Fe₂B**. При содержании железа в исходном составе ниже 50 % отличий в структурах и фазовом составе “озвученных” и “неозвученных” образцов не наблюдается.

В работах [93, 95, 96] не приведены значения интенсивностей ультразвуковых колебаний, при которых проводился синтез.

В работах [97-107] исследовано влияние мощных ультразвуковых полей на температуру и скорость горения, структуру и фазовый состав продуктов синтеза в различных системах на основе карбида титана. Шихтовой брикет вводился в контакт с ультразвуковым излучателем, связанным с магнитострикционным преобразователем с рабочей частотой 18 кГц. Синтез осуществлялся в среде аргона. Анализ исследований по изучению влияния ультразвука на макрокинетику горения позволил установить следующие закономерности. С увеличением вводимой в горящий образец акустической мощности (последняя определялась по методу бегущей волны) скорость горения линейно уменьшается в 1,5-2 раза. Температура горения при этом изменяется незначительно. Увеличение размеров частиц никеля приводит к росту эффекта воздействия ультразвука на скорость горения. Объяснение данных зависимостей авторы [97-100] связывают с проявлением ультразвукового капиллярного эффекта. Ускоряя процесс растекания инертного компонента по поверхности частиц углерода и титана, ультразвук тем самым снижает величину реакционной поверхности в ведущей зоне волны горения. Однако, несмотря на расширение зоны догорания, конечные продукты имеют большую глубину превращения. Заметно снижается пористость конечных продуктов, а микроструктура характеризуется равномерно распределенными карбидными зёрнами. Ультразвуковое воздействие приводит к тому, что все карбидные частицы окружены прослойкой никеля.

Микроструктурные исследования показали, что ультразвук повышает структурную однородность продуктов: измельчаются зерна карбида титана, более равномерно распределяется связка между этими зернами. Рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы выявили фазы никеля, нестехиометрического карбида титана и молибдена. Количество металла-связки в исходной смеси слабо влияет на период решетки карбида титана, но увеличивает разупорядочение этой решетки. Применение ультразвуковых колебаний в процессе СВС приводит к увеличению периода решетки карбида титана, что свидетельствует об увеличении степени насыщенности карбида углеродом.

Установленные закономерности указывают на интенсификацию тепло- и массообменных процессов в УЗ-поле. Ускоренная диффузия углерода в расплав на основе титана приводит к росту стехиометричности первичных карбидных кристаллов, а уменьшение среднего размера зерна карбида титана, по-видимому, связано с уменьшением сил поверхностного натяжения на границе раздела растущий кристалл – расплав и с гомогенизацией титано-никелевого расплава на ранних этапах структурообразования. Повышение однородности продуктов объясняется ультразвуковым капиллярным эффектом. Таким образом, ультразвуковое поле оказывает благоприятное воздействие на структуру СВС-продуктов.

Для исследования влияния ультразвуковых колебаний на процесс СВС-компактирования была создана специальная установка, представляющая собой жесткую реакционную пресс-форму резонансных размеров с двумя присоединенными магнитострикционными преобразователями ПМС-15А-18. Преобразователи, связанные с генератором УЗГ-2-10, возбуждают в пресс-матрице продольные (по направлению прессования) и изгибные колебания. Прессованный брикет диаметром 48 мм помещали в пресс-матрицу, подпрессовывали и поджигали. Ультразвук включали одновременно с поджигом. После небольшой задержки от момента инициирования, достаточной для прохождения волны горения по всему объему брикета, осуществляли основное прессование горячих продуктов синтеза.

Исследования показали, что плотность и твердость сплавов систем $Ti-C-Ni$ и $Ti-C-Cr-Ni$ растут при увеличении мощности воздействия. В “озвученных” образцах уменьшается разность между гидростатической и металлографической пористостями. Это свидетель-

ствуется о более равномерном распределении плотности по объему материала. Наблюдается также значительное измельчение карбидных зерен. Кроме того, увеличивается коэффициент сохранности или выход качественных годных заготовок.

В структуре сплавов, содержащих четвертый компонент (например, СТИМ-3Б), зерно двойного карбида в среднем измельчается с 3,2 до 2,5 мкм. При этом в образцах, полученных при УЗ-воздействии, отмечается меньшее содержание несвязанного карбида хрома Cr_3C_2 .

Интересно, что радиальные УЗ-колебания сдвигают предел горения в сторону увеличения концентрации никеля и увеличивают степень превращения карбидов. Так, например, без ультразвука на примере системы Ti-C-Ni (60 % мас. никеля) образуется карбид $\text{TiC}_{0,68}$, а при УЗ-воздействии предел горения сдвигается до 75 % мас. никеля с образованием $\text{TiC}_{0,82}$. По-видимому, этот сдвиг обусловлен интенсификацией реакционной диффузии и саморазогревом при межчастичном трении и поглощении УЗ-энергии расплавом.

Положительное воздействие ультразвука на структуру сплавов приводит к повышению их физико-механических характеристик. Наряду с ростом твердости в УЗ-поле происходит увеличение предела прочности на изгиб для сплава СТИМ-2 от 1100 до 1300 МПа, для СТИМ-3Б – от 880 до 1010 МПа, а для СТИМ-5 – от 1360 до 1500 МПа.

Режущие свойства пластин, полученных методом СВС с наложением ультразвука, возрастают в 1,5-3 раза. По технологии СВС-компактирования с УЗК получены твердосплавные матрицы и фильеры диаметром 50 мм из различных жаропрочных и окалиностойких материалов.

В работе [99] проведен комплекс исследований влияния ультразвуковых колебаний на процесс формирования покрытий при СВС-наплавке сложного титанохромового карбида на стальной подложке. УЗ-воздействие в процессе горения системы $\text{CrO}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-C}$ приводит к росту скорости распространения волны СВС, что обусловлено ускорением капиллярного массопереноса алюминия в зоне прогрева, интенсификацией процессов растворения углерода в расплаве восстановленных металлов и полупродуктов.

Ультразвуковую обработку проводили по трем стадиям: 1 – обработка исходной шихты; 2 – воздействие на процесс горения; 3 – воздействие на процесс формирования наплавки. Установлено, что воздействие ультразвука на 2-й стадии приводит к увеличению ско-

рости горения на 30-70 % в зависимости от состава шихты и амплитуды колебаний. В полтора раза возрастает концентрация связанного углерода. Обработка на 1-й стадии также увеличивает скорость горения, в основном за счет лучшего перемешивания исходных реагентов шихты. На 3-й стадии ультразвук влияет на размеры, форму и ориентацию структурных составляющих.

При распространении в расплаве ультразвуковых колебаний высокой интенсивности основными эффектами следует считать кавитацию и акустические микро- и макропотоки.

При формировании наплавки в поле ультразвука кавитация и акустические течения оказывают существенное влияние на размер карбидных зерен покрытия, ширину переходной зоны между подложкой и покрытием, на глубину проплавления подложки, полноту растекания расплава продуктов СВС по поверхности подложки, полноту фазоразделения и, наконец, на физико-механические и эксплуатационные свойства наплавленных изделий.

Глубина проплавления подложки сильно зависит от амплитуды ультразвуковых колебаний. Так, при подведении ультразвуковых колебаний со стороны подложки значительно увеличивается тепловой поток от продуктов горения в подложку. Мощные акустические течения, вязкое трение на границе раздела, растущий кристалл-расплав способствуют росту числа центров кристаллизации, изменению структуры наплавки. Размер карбидных зерен может уменьшаться в 2-3 раза по всей высоте наплавки. Меняется и форма кристаллов.

Зависимость среднего размера зерен карбида хрома от амплитуды колебаний вблизи переходной зоны описывается кривой с минимумом, причем минимальный размер зерен наблюдается при амплитуде ультразвуковых колебаний, равных порогу кавитации.

Выше порога кавитации в случае высоких колебательных скоростей происходит вынос крупных карбидных кристаллов из объема наплавки к поверхности подложки. Под действием микро- и макропотоков наблюдается также перенос материала подложки из переходной зоны в объем наплавки. При этом ширина переходной зоны уменьшается вплоть до полного исчезновения. Твердость наплавленного слоя падает, а ударная вязкость и прочность растут.

Таким образом, ультразвук позволяет управлять структурой и свойствами наплавки. В докавитационном режиме (малые амплитуды колебаний) ширина переходной зоны и прочность сцепления

растут при сохранении высокой твердости и износостойкости поверхности наплавки. В случае высоких колебательных скоростей переходная зона и твердость уменьшаются, а прочность наплавленной композиции, наоборот, растет.

Интенсификация теплообменных процессов приводит к росту вязкости расплавов и уменьшению характерного времени кристаллизации, что снижает полноту фазоразделения. Так, в случае воздействия ультразвука на стадию горения вблизи подложки содержится большое количество сферических частиц Al_2O_3 и продуктом синтеза (наплавки) является керметная композиция $\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ -металл.

Существуют оптимальные параметры воздействия ультразвука на процесс формирования наплавки, обеспечивающие лучшее растекание расплава продуктов горения на подложке.

Технология СВС порошков высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), например $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, по своей производительности является безальтернативной. Качество синтезированного порошка Y_{123} определяется свойствами исходных реагентов BaO_2 , Cu , Y_2O_3 (дисперсностью и формой частиц, химической чистотой, степенью дефектности кристаллов и др.), а также способностью этого порошка к спеканию при получении изделий в виде мишеней, экранов и т. п.

В работе [100] изучено влияние ультразвуковой кавитационной обработки реагентов на их реакционную способность, параметры горения, структуру и свойства продуктов синтеза. Изучены также эффекты УЗ-обработки порошков Y_{123} .

Обработку вели в органических безводных жидкостях при интенсивностях поля 2-10 Вт/см² в течение 10-30 мин. Частоту ультразвуковых колебаний изменяли в диапазоне 17-44 кГц.

Для обнаружения эффектов активации исходных реагентов и порошков Y_{123} проводили термический анализ (DTA, TG, DTG), измеряли температуру и скорость горения, содержание кислорода в режиме $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, температуру перехода в сверхпроводящее состояние, ширину перехода и электрофизические характеристики (удельное электросопротивление и критический ток). Кинетику спекания анализировали на термоаналитической дилатометрической установке фирмы "ULVAC Sinku-Riko". Дисперсность порошков контролировали на седиментографе "Coulter Multisizer".

Установлено, что наибольший эффект проявляется при УЗ-обработке порошка BaO_3 . Порошок пероксида бария в исходном состоянии

характеризуется широкой гранулометрической кривой распределения со средним размером частиц 4-6 мкм. После 30-минутной обработки в режиме кавитации средний размер уменьшается до 1,2-1,6 мкм. При этом массовая доля мелкой фракции достигает 40 %. Анализ гранулометрического состава исходных и обработанных порошков Y_2O_3 и **Cu** показал менее выраженный эффект ультразвукового воздействия: средний размер меняется от 4-5 до 3-4 мкм и от 40 до 30 мкм соответственно. Поскольку **BaO₂** при разложении в процессе синтеза Y_{123} служит основным источником кислорода, то высокая степень диспергирования и наклепа сказывается на его реакционной способности. Об этом свидетельствуют кривые ДТА порошка **BaO₂** до и после УЗ-активации. Эндотермический пик при 380-400 °С обусловлен плавлением **BaO₂** и переходом его в рентгеноаморфное состояние. Заметное разложение соединения с выделением кислорода и образованием монооксида бария начинается при 700 °С и заканчивается к 950 °С. Максимальная скорость процесса приходится на 880 °С. В активированном порошке температура плавления не изменяется, но разложение начинается уже при 600 °С. При этом степень разложения возрастает, а максимум эндотермического пика несколько снижается (860 °С). Особенностью кривой ДТА является наличие активационного экзопика при температуре близкой к 300 °С. Рост реакционной способности **BaO₂** отражается на ведущей стадии процесса СВС. На кривой ДТА шихтовой смеси с активированным порошком бария увеличивается интегральное тепловыделение, связанное с окислением меди до **Cu₂O**, а максимум скорости тепловыделения за счет доокисления смещается в сторону более низких температур. Скорость горения шихты с активированным **BaO₂** в сравнении с контрольным образцом, изготовленным из необработанных порошков, увеличивается от 1,9-2,0 до 2,2-2,5 мм/с. Образец, содержащий активированные **BaO₂** и Y_2O_3 , сгорает с еще большей скоростью (3,8 мм/с). УЗ-активация реагентов положительно сказывается на сверхпроводящих свойствах продуктов синтеза. В частности, от 5 до 2-3 % в конечных продуктах горения уменьшается содержание купратов бария, растет фазовая чистота, уменьшается ширина перехода в сверхпроводящее состояние от 2,1 до 1,5 К. Удельное электросопротивление (ρ_{300}) падает от 4,3 до 3,7 мОм/см.

При кавитационной обработке порошков Y_{123} средний размер уменьшается в 2,5 раза. Кроме измельчения ультразвуковое воздей-

ствие приводит к росту стехиометричности ортофазы по кислороду. Причем изменение Z зависит от содержания кислорода в исходном порошке Y_{123} . Прирост ΔZ максимален для материала, более обедненного кислородом.

Рост плотности дислокаций и двойников, ослабление связей кислорода с трехвалентной медью способствует увеличению подвижности кислорода в решетке и в поверхностных слоях кристаллитов Y_{123} . Последнее приводит к значительному росту скорости спекания порошка и рекристаллизации структуры. Результатом ультразвуковой активации является: снижение начальной температуры основной стадии спекания с 860 до 780 °С; выход кривой зависимости $\rho(T, \tau)$ (ρ – плотность брикета при спекании) на насыщение через 20 минут изотермической выдержки при 900 °С, что в 3 раза быстрее; увеличение от 4 до 9 % прироста плотности спеченного брикета после полного цикла нагрев – выдержка – охлаждение; улучшение транспортных свойств спеченных образцов – критический ток увеличивается на 30-50 %.

По результатам проведенных исследований разработан технологический процесс ультразвуковой активации исходных реагентов – BaO_2 и порошков ВТСП. Выбрана среда для активации, оптимизированы параметры ультразвуковой кавитационной обработки (интенсивность, время, соотношение твердой и жидкой фаз и др.).

Таким образом, комплексные исследования по использованию ультразвука с частотой 17-44 кГц в технологиях СВС позволили выявить основные закономерности и особенности его воздействия и рекомендовать ультразвук в качестве эффективного средства управления процессами СВС и свойствами продуктов синтеза.

Исследованию механизма горения гетерогенных конденсированных систем на базе системы титан – углерод (с добавками никеля и молибдена) с наложением ультразвуковых колебаний различной направленности посвящены работы [108-113], в которых впервые было достаточно полно проведено изучение влияния ультразвука на конечный продукт системы титан – углерод, в которой реакция СВС протекает между твердым (углеродом) и жидким (титаном) компонентами. Эта система характеризуется тем, что имеется только одна фаза – карбид титана TiC_{1-x} , где x – величина нестехиометричности.

Для проведения исследований были созданы ультразвуковые лабораторные комплексы с продольными и радиальными колебаниями в реакционном сосуде высокого давления. Проводилось измере-

ние скорости и температуры горения. В качестве реагентов использовались стандартные порошки титана ПТМ различной дисперсности, углерод в виде ламповой сажи ПМ-16Э, никель ПНК-2 и молибден дисперсностью менее 10 мкм. В ряде опытов в качестве инертного разбавителя использовался полученный при СВС-процессе без воздействия УЗК карбид титана дисперсностью менее 63 мкм. Для продольных колебаний прессовали образцы диаметром 10 и 20 мм, высотой 18–20 мм. Для радиальных ультразвуковых колебаний использовали образцы диаметром 30 мм высотой 45–50 мм. Относительная плотность образцов составляла 0,55. Исследовали системы Ti+C с разным стехиометрическим коэффициентом β (0,6; 1,0; 1,2) и различным процентном добавлении Ni (5; 20; 50) и Ni-Mo (20 и 30), а также влияние размера частиц металла, начальной температуры, разбавление конечным продуктом синтеза при варьировании амплитуды ультразвуковых колебаний. Сжигание проводили в атмосфере аргона при давлении 10 атм.

Воздействие ультразвуковых продольных и радиальных колебаний на горение бинарных смесей приводит к изменению уровня скоростей горения. На рис. 1.22 приведены зависимости скорости горения бинарных систем от амплитуды ультразвуковых колебаний.

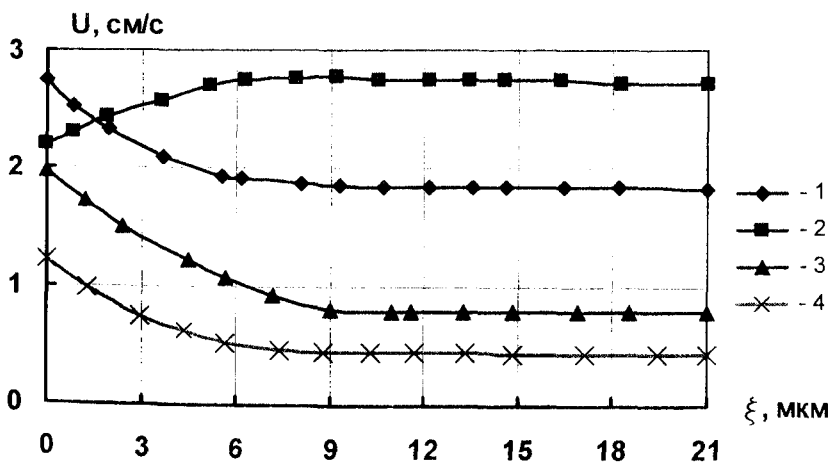


Рис. 1.22. Зависимости скоростей горения от амплитуды ультразвуковых колебаний для соотношения компонентов:

1 – $\beta = 1,0$; 2 – $\beta = 1,2$; 3 – $\beta = 0,6$; 4 – $\beta = 1,0 + 20\% \text{ Ni}$

Из приведенных на рис. 1.22 данных видно, что для $\beta = 0,6$ и $1,0$ и с добавлением 20 % TiC наблюдается падение скорости горения на 30-40 %, причем максимальное падение скорости горения происходит в интервале 0-9 мкм. В дальнейшем скорость горения не меняется с ростом амплитуды. При наложении радиальных ультразвуковых колебаний характер изменения скорости горения имеет аналогичный вид, только в нем не наблюдается эффект “насыщения” скорости горения с ростом амплитуды колебаний ξ , как для продольных колебаний.

Для горения многокомпонентных систем Ti+C+ β Ni или β (Ni, Mo) также характерно изменение скорости горения под действием ультразвука. На рис. 1.23 приведены зависимости скорости горения от амплитуды подводимого ультразвука в многокомпонентных смесях.

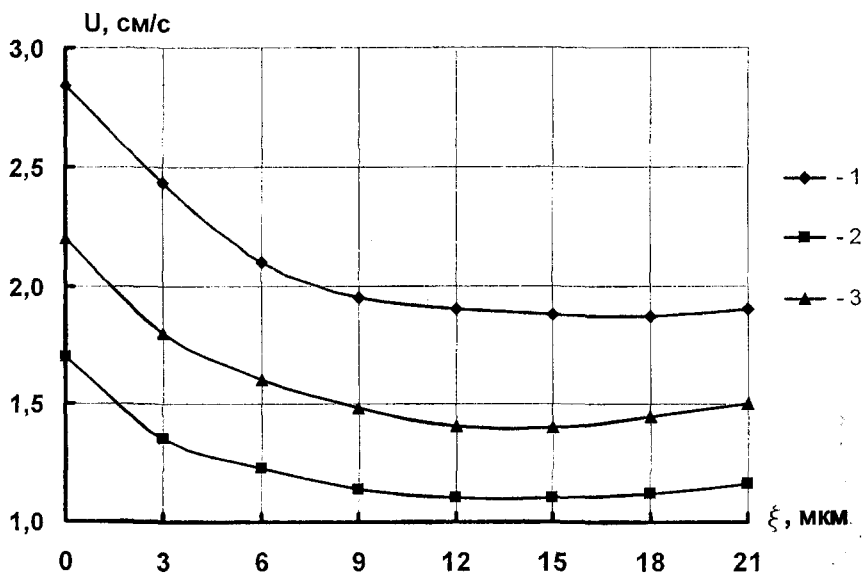


Рис. 1.23. Зависимости скоростей горения от амплитуды ультразвуковых колебаний для многокомпонентных смесей:

1 — $\beta = 1,0+5\% \text{ Ni}$; 2 — $\beta = 1,0+20\% \text{ Ni}$; 3 — $\beta = 1,0+20\% (\text{Ni}+\text{Mo})$

В них, как и в бинарных смесях, скорость горения монотонно уменьшается и достигает постоянного значения. Причем в отличие от горения бинарных смесей в многокомпонентных смесях с ростом амплитуды УЗ-колебаний значение скорости горения достигает минимума, а затем начинает расти, т. е. введение плавкого компонента

несколько изменяет характер УЗ-воздействия в связи с ростом количества жидкой фазы в волне горения.

На рис. 1.24 приведены измеренные температуры горения бинарных смесей при наложении продольных УЗ-колебаний.

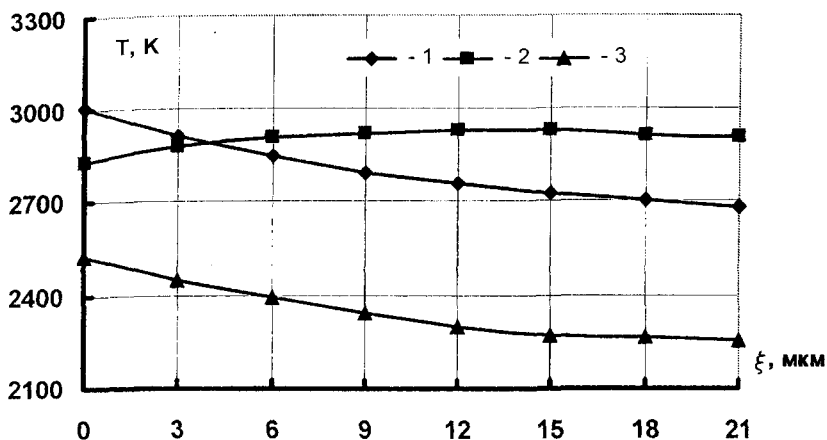


Рис. 1.24. Зависимости максимальных температур горения бинарных смесей от амплитуды продольных колебаний:
 1 — $\beta = 1,0$; 2 — $\beta = 1,2$; 3 — $\beta = 0,6$

На рис. 1.25 приведены измеренные температуры горения бинарных смесей при наложении радиальных УЗ-колебаний.

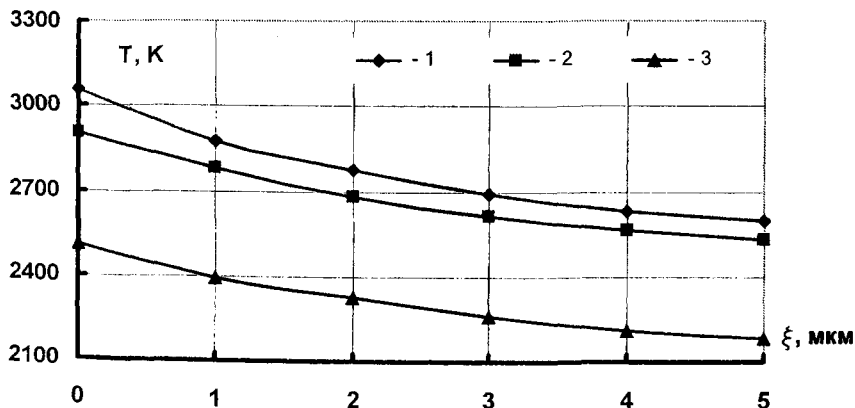


Рис. 1.25. Зависимости максимальных температур горения бинарных смесей от амплитуды радиальных УЗ-колебаний:
 1 — $\beta = 1,0$; 2 — $\beta = 1,2$; 3 — $\beta = 0,6$

Из данных (см. рис. 1.24-1.25) видно, что ультразвук приводит к изменению максимальной температуры горения (T_{\max}) бинарных систем, так для $\beta = 1,0$ T_{\max} уменьшается с 3000 К до 2800 К, а для $\beta = 0,6$ – с 2480 до 2250 К при воздействии продольных УЗ-колебаний. При воздействии радиальных УЗ-колебаний падение T_{\max} более существенно, так для $\beta = 1,0$ T_{\max} уменьшается с 3000 до 2500 К, а для $\beta = 0,6$ с 2480 до 2200 К при $\xi = 4$ мкм. Аналогичная картина наблюдается и для многокомпонентных систем, когда T_{\max} падает на 10-20 %, причем величина этого падения зависит от количества вводимого плавкого компонента.

На рис. 1.26 приведены измеренные температурные профили волны горения бинарной системы $\beta = 1,0$ без и при УЗ-воздействии. Аналогичные распределения были получены и для других систем.

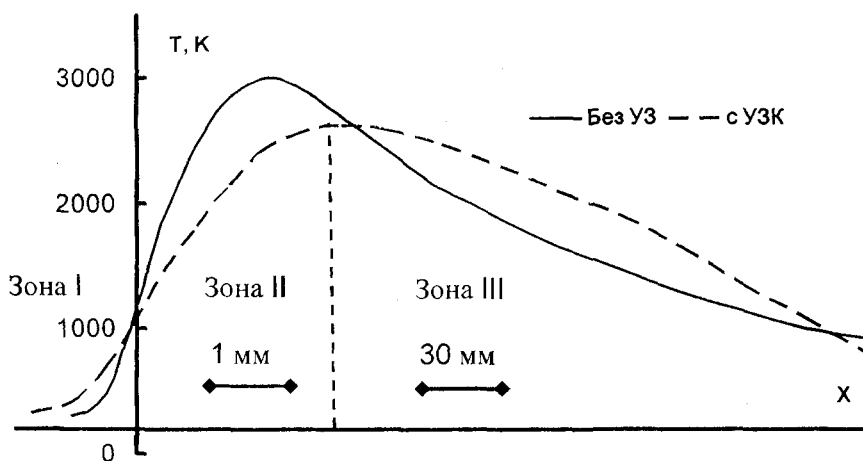


Рис. 1.26. Распределение температуры по волне горения для системы $Ti+1,0C$ при воздействии УЗК, $\xi = 24$ мкм

Из рис. 1.26 видно, что при наложении ультразвуковых колебаний наблюдается более равномерное распределение температуры по волне горения. При этом наблюдается расширение зоны прогрева примерно в 2-2,5 раза, зоны химического реагирования и высокотемпературной части зоны догорания, что указывает на существенное влияние УЗ-колебаний на перераспределение тепла в волне горения исследуемых систем, а тем самым на процесс протекания синтеза под действием ультразвуковых колебаний.

Измерение температуры по волне горения, а также ее изменение в процессе остывания позволило провести оценку теплотерь от горящего образца в окружающую газовую среду. Получено, что коэффициент теплотерь зависит от стехиометрического коэффициента β и интенсивности УЗК, при этом наблюдается рост коэффициента теплотерь примерно в 2 раза.

В работах [108-113] также проводились исследования по изучению влияния УЗ-колебаний на состав и структуру конечных продуктов синтеза. Исследование конечных продуктов синтеза методами металлографического анализа показало, что под действием УЗ-колебаний происходит перераспределение карбидной составляющей, пор и инертных добавок – никеля и молибдена. При этом наблюдается изменение количества микропор в карбидной фазе. Происходит их уменьшение в 2-3 раза, одновременно наблюдается образование большого количества монолитных “блоков” карбидной фазы. Кроме этого получено, что под действием УЗ-колебаний происходит уменьшение размера зерен карбидной составляющей, как показано на рис. 1.27.

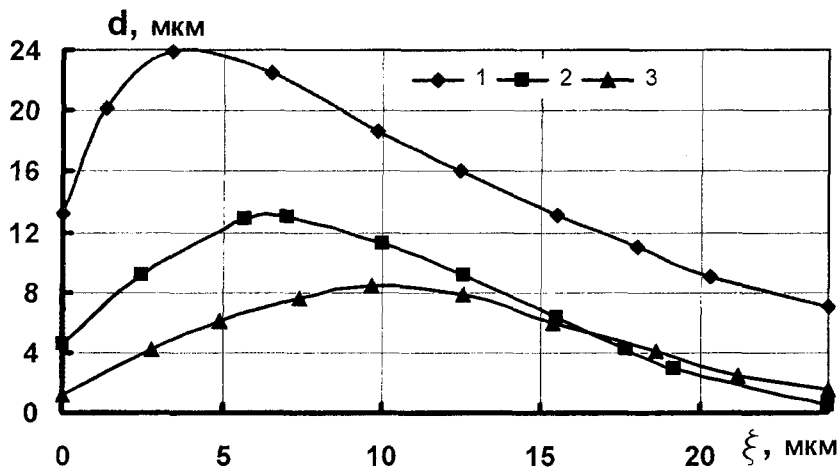


Рис. 1.27. Зависимость размера зерен карбида титана от амплитуды ультразвука:
 1 – $\beta = 1,0$; 2 – $\beta = 1,0+20\% \text{ Ni}$; 3 – $\beta = 1,0+30\% \text{ (Ni+Mo)}$

Анализ данных рис. 1.27 показывает, что изменение размера зерен карбида титана существенным образом зависит от амплитуды УЗ-

колебаний и состава исходной шихты. При этом размер зерен карбида проходит через максимум, причем с ростом количества жидкой фазы за счет введения инертных добавок этот максимум сдвигается в сторону больших амплитуд колебаний, т. е. введение жидкой фазы приводит к затруднению коалесцентного роста зерен. Наложение УЗ-колебаний приводит к уменьшению размера зерен карбида в 2-3 раза. Кроме этого ультразвуковые колебания приводят к перераспределению добавок по массе образца. В многокомпонентных смесях это в свою очередь приводит к образованию сплошной никель-молибденовой матрицы для карбидной составляющей.

Введение в исходную смесь медной компоненты, которая не смачивает карбид титана, показало, что УЗ-колебания приводят к растеканию меди по массе образца. Таким образом, используя ультразвуковые колебания, можно получать композиции с нерастекющимися компонентами, которые невозможно получать методом СВС без ультразвука. Кроме этого было установлено, что УЗ-колебания в многокомпонентных смесях приводят к изменению "кольцевой структуры" вокруг зерен карбида. Исследование зерен карбида в данных смесях показало, что происходит утолщение на 20-25 % промежуточных слоев, содержащих никель и молибден, что указывает на то, что даже при таком коротком воздействии УЗ-колебания приводят к диффузионному проникновению никеля и молибдена в карбидное зерно и к увеличению адгезионной связи карбида с матрицей, а тем самым к повышению физико-механических свойств синтезируемых соединений.

Рентгеновские методы исследования конечного продукта синтеза показали, что УЗ-колебания вызывают изменение периода решетки карбидной составляющей. Наблюдается его увеличение, и, следовательно, в карбидной фазе растет количество связанного углерода, тем самым растет степень полноты реагирования титана с углеродом. Так, для состава с $\beta = 1,0$ период решетки увеличивается от 4,326 Å без ультразвука до 4,329 Å при УЗ-воздействии амплитудой $\xi = 24$ мкм, а для состава $\text{TiC}+50\% \text{Ni}$ с величины 4,291 до величины 4,312 Å. Дополнительно с использованием рентгеновских методов была проведена оценка распределения карбида титана по насыщенности его углеродом. Анализ дифрактограмм показал, что под воздействием УЗ-колебаний происходит изменение ширины дифракционных пиков с одновременным смещением максимума по карбиду,

что указывает на изменение содержания углерода в составе карбидной составляющей, а также на изменение объемных долей с определенным составом. При этом, в частности, получено, что для шихты с $\beta = 0,6$ содержание углерода меняется от 9,05-12,25-17,5 по процентному содержанию без наложения ультразвука до 12,25-14,85-18,6 с наложением ультразвуковых колебаний. Это указывает на то, что происходит смещение состава карбида при ультразвуковом воздействии в сторону стехиометрических карбидов. На основании этого сделан вывод, что УЗ-воздействие приводит к изменению периода решетки карбида, увеличению степени насыщенности его углеродом, сужению спектра распределения карбида по содержанию углерода. Аналогичная картина наблюдается и при УЗ-воздействии на многокомпонентные системы.

Такой характер УЗ-воздействия на состав и структуру конечных продуктов синтеза проявляется в изменении микротвердости карбидной фазы. Так, в составе $Ti+1,0C$ микротвердость изменяется от 2600 кг/мм² без УЗК до 2780 кг/мм² с УЗК, а для состава с $\beta = 1,2$ от 2690 до 2810 кг/мм² соответственно.

Полученные рентгеновскими методами результаты подтверждены данными химического анализа, который показал, что с ростом амплитуды подводимых ультразвуковых колебаний количество свободного углерода уменьшается, т. е. УЗ-колебания ведут к повышению полноты реагирования исходных компонентов. На рис. 1.28 приведены графики изменения полноты реагирования в зависимости от амплитуда подводимых продольных (а) и радиальных УЗК (б).

Из рис. 1.28 видно, что радиальные УЗ-колебания оказывают более существенное влияние на полноту реагирования исходных компонентов смеси, чем продольные.

Таким образом, проведенные исследования показали, что УЗ-колебания приводят к существенному изменению состава и структуры конечных продуктов синтеза, проявляющемуся в изменении размера зерен карбидной составляющей, перераспределении плавких инертных добавок, изменении степени насыщенности карбида углеродом и повышении полноты реагирования.

В Институте технической акустики Национальной академии наук Беларуси были проведены исследования влияния ультразвуковых колебаний на процессы структурообразования СВС систем с многофазным конечным продуктом на примере системы титан –

кремний [23-29]. Результаты исследований авторов приведены в последующих главах монографии.

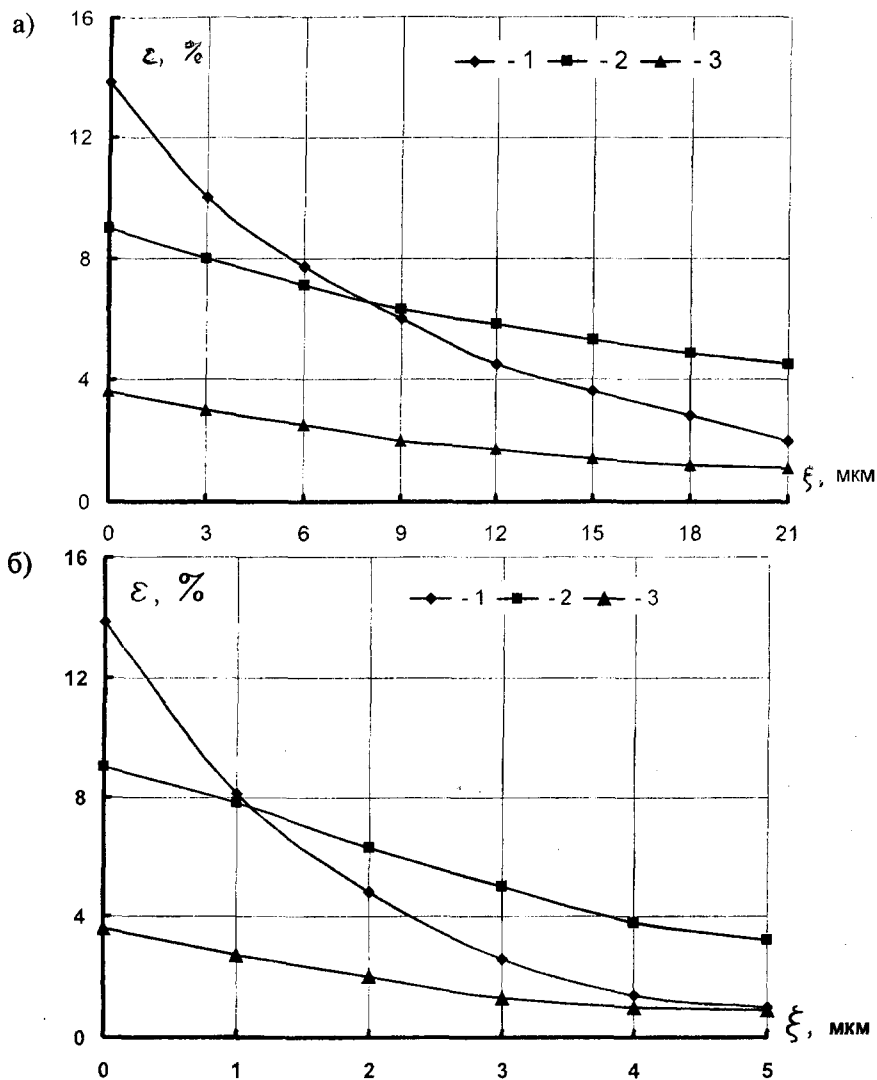


Рис. 1.28. Зависимости величины полноты химического реагирования ξ системы Ti+C от амплитуды ультразвуковых колебаний (а – продольные, б – радиальные колебания):
1 – $\beta = 1,0$; 2 – $\beta = 1,2$; 3 – $\beta = 0,6$

Глава 2. СХЕМА ПОДВЕДЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА К ОБРАЗЦАМ В ПРОЦЕССЕ СВС И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ведется на стыке химической физики, физики твердого тела и материаловедения: исследование теории процессов СВС происходит на базе науки о горении, а изучение продуктов СВС – с помощью методов и представлений, развитых в физике твердого тела и материаловедении тугоплавких соединений.

2.1. Экспериментальная установка для СВС с наложением ультразвуковых колебаний

С целью установления закономерностей процесса синтеза тугоплавких неорганических соединений при воздействии ультразвуковых колебаний была создана установка [114], позволяющая изучать влияние УЗК на параметры волны горения: скорость, максимальную температуру горения и ее распределение по волне горения при изменении интенсивности подводимых УЗ-колебаний и варьировании соотношения компонентов в исходной смеси. Блок-схема установки представлена на рис. 2.1. Синтез исследуемого образца 1 проводили в условиях бомбы постоянного давления (БПД) в среде аргона при давлении 1 МПа. Диапазон давления газовой среды можно варьировать в интервале 0,1-15 МПа. Изменение давления газа в БПД, возникающее вследствие газовыделения при горении образца, измеряли индукционным датчиком давления типа ДД-10, тензостанцией типа ИД-2И с последующей регистрацией на светолучевом осциллографе типа Н117. Ультразвуковые колебания создавали при помощи магнитострикционного преобразователя типа ПМС-15А-18, запитываемого от ультразвукового генератора типа УЗГЗ-4, частоту колебаний измеряли частотомером типа Ф-5137. Генератор УЗГЗ-4 оборудован блоком автоматической подстройки частоты, что позволяет поддерживать колебательную систему в состоянии резонанса и компенсировать уход волновой системы за счет изменения волнового сопротивления горящего образца. Ультразвуковые колебания от преобразователя усиливали коническим концентратором и передавали волноводу.

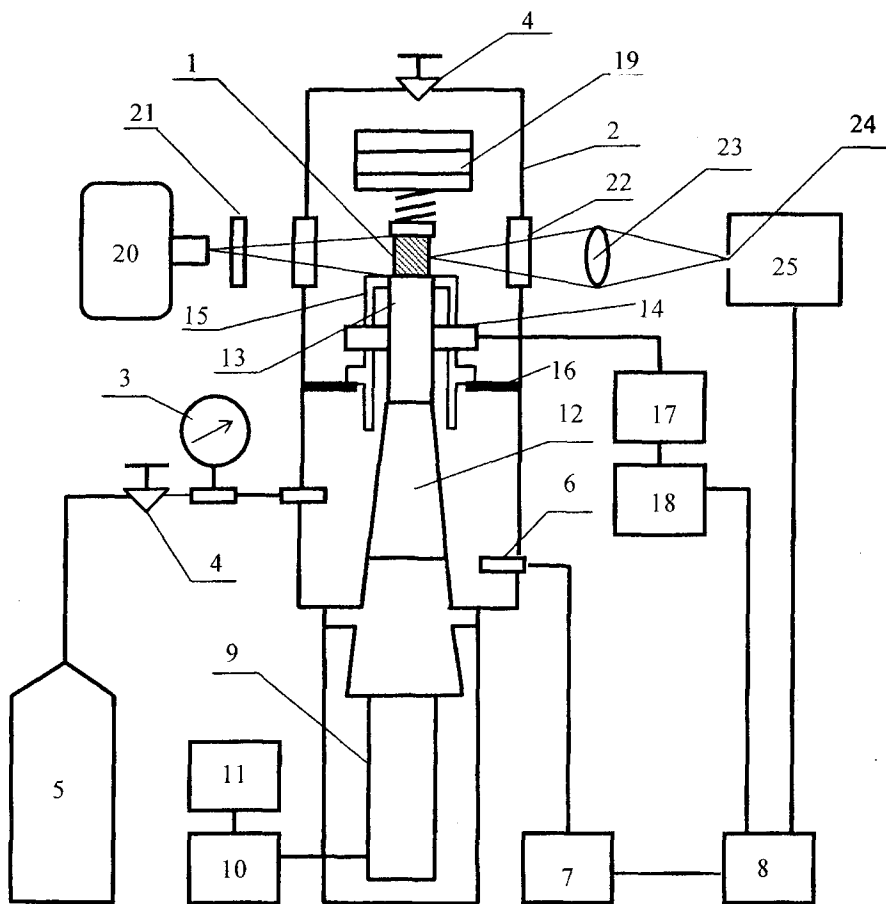


Рис. 2.1. Блок-схема установки для исследования процесса СВС при ультразвуковом воздействии

1 – образец; 2 – реакционный сосуд; 3 – манометр; 4 – вентили и система газораспределения; 5 – газовый баллон; 6 – датчик давления ДД-10; 7 – тензостанция ИД-2И; 8 – светолучевой осциллограф Н117; 9 – магнитострикционный преобразователь ПМС-15А-18; 10 – ультразвуковой генератор УЗГЗ-4; 11 – частотомер Ф-5311; 12 – концентратор; 13 – волновод; 14 – датчик амплитуды; 15 – разгрузочный стакан; 16 – опора; 17 – милливольтметр ВЗ-41; 18 – согласующее устройство Ф023; 19 – система прижима; 20 – фоторегистратор ФР-11; 21 – светофильтр; 22 – окно; 23 – линза $F = 110$ мм; 24 – оптическая щель УФ-2; 25 – блок измерения температуры

Концентратор и волновод изготовлены из титанового сплава ВТ-3-1. Контроль амплитуды колебаний волновода во время синте-

за проводили электродинамическим датчиком проходного типа [115], состоящим из двухсекционной катушки, помещенной в кольцевой магнит из кобальт-самариевого сплава. Зазор между волноводом и катушкой составлял 0,5 мм. Тарировку датчика амплитуды проводили при помощи микронного индикатора типа 1 МИГП [116]. Погрешность измерения амплитуды колебаний не превышала 5 %.

В процессе экспериментов образец устанавливали на торец волновода. Акустический контакт между волноводом и образцом создавали с помощью грузов. Между образцом и грузами находится пружина, служащая акустической развязкой между образцом и конструктивными элементами всей установки. Данная конструкция крепления обеспечивает постоянство усилия прижима образца к торцу волновода и возможность изменения усилия прижима в пределах 0,01 – 2 МПа. Жесткость и размер пружины определяли из условия несовпадения собственной частоты пружины с частотой ультразвуковых колебаний. Величину усилия прижима выбирали такой, чтобы не допускать деформации образцов во время горения.

В работе использовали порошки полидисперсного титана марки ПТМ (ТУ 14-1-3086-80) с размером частиц $r_{Ti} < 100$ мкм и полупроводникового кремния марки КПС-3 (ГОСТ 9722-79), $r_{Si} < 63$ мкм.

Порошки предварительно не менее 10 часов сушили в вакуумном термостатированном шкафу при температуре 100 °С. Смешивание порошков осуществляли в керамической ступке с последующим перемешиванием в смесителе "Turbula" в течение 4 часов. Затем в смесь порошков для увеличения механической прочности вводили связку на основе клея 88 Н. Содержание связки не превышало 2 % от веса образца. Экспериментально установлено, что такое количество связки не приводит к изменению скорости и температуры горения. Далее из полученных смесей методом глухого прессования изготавливали образцы диаметром 10 и 20 мм. Образцы имели высоту 15 – 20 мм, выбор высоты образцов определялся требованиями обеспечения постоянства интенсивности ультразвуковых колебаний по высоте образца. После прессования образцы помещали в вакуумный термостат и не менее 10 часов выдерживали при температуре 100 °С для обеспечения полимеризации связки и удаления летучего растворителя (этиловый эфир уксусной кислоты).

Величину относительной плотности спрессованных образцов выбирали на основании литературных данных; основным критерием при выборе был максимум скорости горения для конкретной системы. Относительная плотность образцов составляла 0,6 – 0,65. Максимальную плотность рассчитывали по формуле [117]

$$\rho_{\max} = 1 / [a_{\text{МЕ}_1} / \rho_{\text{МЕ}_1} + b_{\text{МЕ}_2} / \rho_{\text{МЕ}_2} + c_{\text{С}} / \rho_{\text{С}} + \dots]$$

где $a_{\text{МЕ}_1}$, $b_{\text{МЕ}_2}$, $c_{\text{С}}$ – массовые доли (в процентах) металлов и окислителя в смеси; $\rho_{\text{МЕ}_1}$, $\rho_{\text{МЕ}_2}$, $\rho_{\text{С}}$ – соответствующие плотности металлов и окислителя.

Смесь готовили так, что $a_{\text{МЕ}_1} + b_{\text{МЕ}_2} + c_{\text{С}} + \dots = 1$.

Скорость горения определяли двумя методами: фотографическим и по газовыделению. При измерении скорости горения фоторегистратором типа ФР-11 (см. рис. 2.1, поз. 20) использован принцип фоторегистрации перемещающейся светящейся зоны горения на пленку (рис. 2.2), движущуюся перпендикулярно направлению распространения фронта [118].

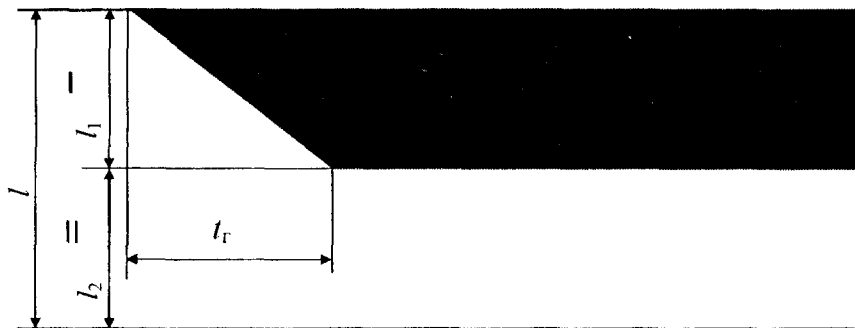


Рис. 2.2. Схема фоторегистрации процесса горения:

- I, II – засвеченная и незасвеченная части фотопленки соответственно;
- l – длина образца; t_r – время горения; l_1 – несгоревшая часть образца;
- l_2 – сгоревшая часть образца в момент времени

Скорость горения рассчитывали по формуле

$$u_r = kV_{\text{пл}} \text{tg} \alpha,$$

где u_T – скорость горения, $V_{пл}$ – скорость протяжки пленки, k – коэффициент увеличения, равный отношению высоты образца к высоте его изображения на пленке; $tg\alpha$ – угол наклона линии засветки на пленке.

Скорость протяжки пленки контролировали оптическим отметчиком времени, изготовленным на базе светодиода типа АЛ 307Б, запитываемым от разработанного генератора импульсов на базе интегральной схемы типа КР1006ВИ1 [119], электрическая схема которого показана на рис. 2.3. Размер точки, образующейся на пленке от отметчика времени, имеет диаметр 0,5 мм. Погрешность измерения скорости горения фоторегистратором 5 %.

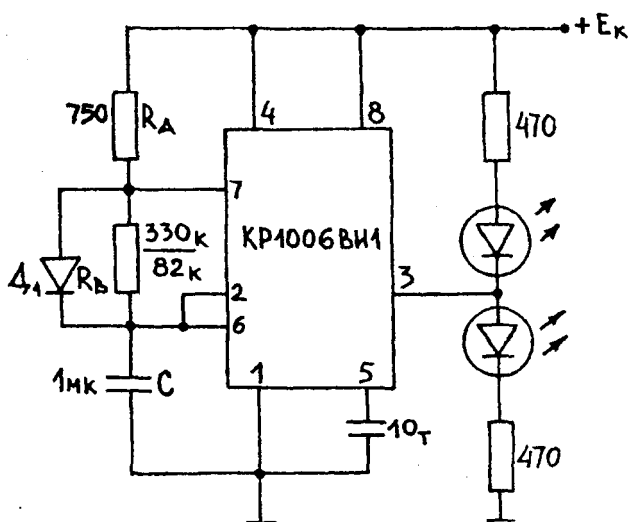


Рис. 2.3. Электрическая схема интегрального таймера-отметчика времени фоторегистратора ФР-11

Второй метод основан на измерении давления в БПД с помощью датчика давления типа ДД-10 (см. рис. 2.1, поз. 6), которое имеет место из-за газовыделения горящим образцом. Зная время горения образца (равное времени подъема давления) и его высоту, можно рассчитать скорость горения. Сравнение результатов измерения скорости горения этими способами показало, что измерения хорошо коррелируют с отклонениями от среднего значения, не превы-

шающими 3 %. Типичная фоторегистрограмма записи скорости горения приведена на рис. 2.4.

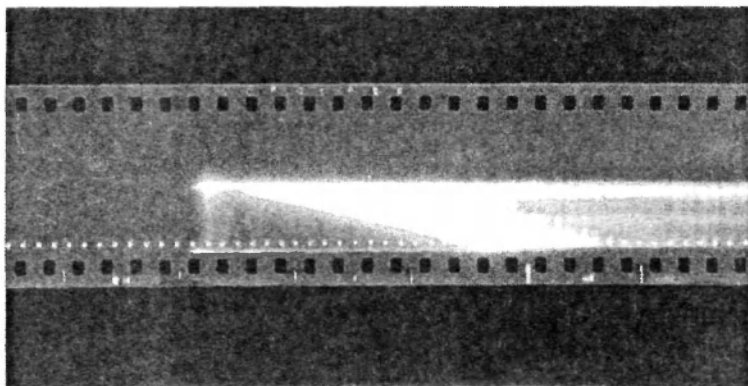


Рис. 2.4. Типичная фоторегистрограмма записи скорости горения на фоторегистраторе ФР-11

Измерение температуры в волне горения проводили двумя методами: термопарным [120] и оптическим [121]. Термопарные измерения температуры горящего образца осуществляли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР 5/20 диаметром 30 мкм, вводимых в массу образца на глубину 5 – 10 мм (в зависимости от диаметра образца) с последующей регистрацией на светолучевом осциллографе Н117 (см. рис. 2.1, поз. 8). Градуировку электрической схемы проводили с помощью милливольтметра типа ПП 63. Относительная погрешность измерения температуры термопарным методом – не выше 3 %.

Измерение температуры в волне горения оптическим методом проводили способом спектрального отношения [122] (“цветовой метод”), преимуществом которого по сравнению с яркостным методом является то, что при использовании отношения спектральных излучательных способностей погрешность меньше, чем при определении каждой из них. Поэтому надежность поправки, которую необходимо вводить при измерении цветовой температуры для получения истинного значения температуры, значительно выше надежности поправки, вводимой при измерении истинной температу-

ры яркостным методом. Кроме того, преимуществом цветовой пиометрии является то, что для “серого” излучателя, независимо от значения излучательной способности, измеренная цветовая температура равна его действительной температуре. Был разработан блок измерения температуры (БИТ) [123] (см. рис. 2.1, поз. 25), блок-схема которого приведена на рис. 2.5.

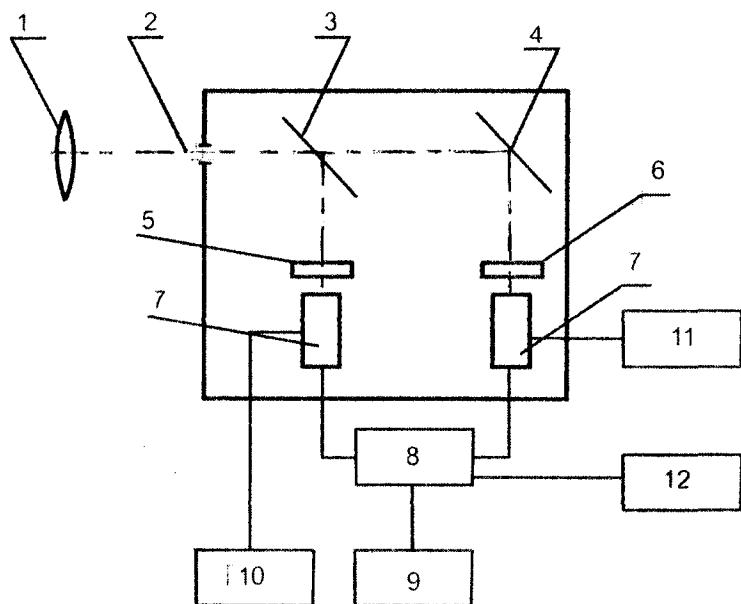


Рис. 2.5. Принципиальная схема блока измерения температуры:
 1 – линза $F = 110$ мм; 2 – оптическая щель УФ-2; 3, 4 – светоделитель; 5, 6 – монохроматоры (интерференционные фильтры $\lambda = 0,400, 0,538$ мкм); 7 – фотоэлектронные усилители ФЭУ-114; 8 – усилитель тока; 9 – блок питания усилителя тока; 10, 11 – источники питания ТВ-2; 12 – светолучевой осциллограф Н117

Измерение проводили в двух длинах волн: 0,400 и 0,538 мкм. БИТ состоит из следующих узлов: оптической системы, состоящей из светоделителя (см. рис. 2.5, поз. 3, 4), монохроматоров (интерференционные фильтры) (см. рис. 2.5, поз. 5, 6), блока регистрации, состоящего из приемников излучения (см. рис. 2.5, поз. 7) (фотоэлектронные умножители ФЭУ-114, поз. 7), блоков питания (см.

рис. 2.5, поз. 10, 11), согласующих устройств, оконечного усилителя и системы питания электронных схем, системы калибровки оптических и измерительных трактов по температуре и энергетической яркости. Сигнал БИТа поступает на светолучевой осциллограф Н117 (см. рис. 2.1, поз. 8).

Излучение от образца через окно БПД собирается объективом на входной щели типа УФ-2. В качестве объектива используется кварцевая линза-ахромат с фокусным расстоянием $F = 110$ мм, при этом масштаб передачи изображения равен 1:1. Входная щель вырезает определенную узкую зону (50 – 400 мкм) в зависимости от ширины раскрытия щели по высоте образца. Для одновременного проецирования изображения светящегося образца на входные окна фотоумножителей используется светоделитель. Светоделитель представляет собой систему двух зеркал, одно из которых полупрозрачное. Включение в состав БИТа двух измерительных каналов позволяет одновременно регистрировать спектральные энергетические яркости излучения образца в двух длинах волн, что обеспечивает возможность измерения яркостной и цветовой температур по волне горения. На расположенные за интерференционными фильтрами ($\lambda = 0,400$ и $0,538$ мкм) фотоумножители типа ФЭУ-114 поступает монохроматизированный световой поток, амплитуда которого соответствует спектральной энергетической яркости определенной зоны в выбранной рабочей длине волны. Преобразованный электрический сигнал, пропорциональный монохроматической яркости излучения образца в рабочей длине волны, далее поступает на оконечный усилитель тока (см. рис. 2.5, поз. 8), предназначенный для дальнейшего усиления электрического сигнала и преобразования его в пропорциональный входному напряжению ток, необходимый для раскочки гальванометров регистрирующего осциллографа Н117. Поскольку при отсутствии светового сигнала через фотоумножители течет темновой ток, зависящий от величины приложенного к нему напряжения, в усилителе предусмотрена балансировка нуля усилителя постоянного тока, осуществляемая с помощью переменного резистора. Питание фотоумножителей, согласующих каскадов и усилителя тока осуществляется стабилизированными источниками питания. Высокое напряжение для работы фотоумножителей обеспечивается высоковольтными стабилизированными источниками

напряжения (см. рис. 2.5, поз. 10, 11) типа ТВ-2. Питание цепей согласующего каскада оконечного усилителя постоянного тока осуществляется от встроенного в усилитель стабилизатора напряжения постоянного тока. Для согласования высокоомного выхода приемника излучения с низкоомным входом оконечного усилителя тока используется согласующее устройство. Оно представляет собой повторитель напряжения, собранный на базе дифференциального усилителя микросхемы типа К544УД1А с коэффициентом усиления, равным единице. Указанное согласующее устройство имеет высокое входное сопротивление (порядка нескольких мегаом) и малое выходное сопротивление (порядка 100 Ом), широкий диапазон пропускаемых частот (от 0 до 10 МГц) и входных сигналов по напряжению (до 5 вольт). Принципиальная электрическая схема БИТа представлена на рис. 2.6.

Оптическая и электрическая системы БИТа, включая фотоэлектрические приемники излучения (ФЭУ-114), градуируются в абсолютных единицах (спектральных энергетических яркостях или яркостных температурах) при помощи эталонной вольфрамовой лампы СИ-6-100, запитываемой от источника тока типа П138. Предварительную градуировку эталонной вольфрамовой лампы СИ-6-100 проводили с помощью оптического пирометра типа ЭОП-66. При градуировке взаимное расположение линз и оптических приборов должно быть таким же, как и при проведении экспериментов, что достигается размещением эталонной лампы в БПД вместо исследуемого образца.

Цветовую температуру $T_{ц}$ определяли по формуле [122]

$$\frac{1}{T_{ц}} = \left[\frac{1}{\lambda_2 T_{я\lambda_2}} - \frac{1}{\lambda_1 T_{я\lambda_1}} \right] \cdot \left[\frac{1}{1/\lambda_1 - 1/\lambda_2} \right],$$

где λ_1, λ_2 – рабочие длины волн, $T_{я\lambda_1}, T_{я\lambda_2}$ – яркостные температуры в тех же длинах волн.

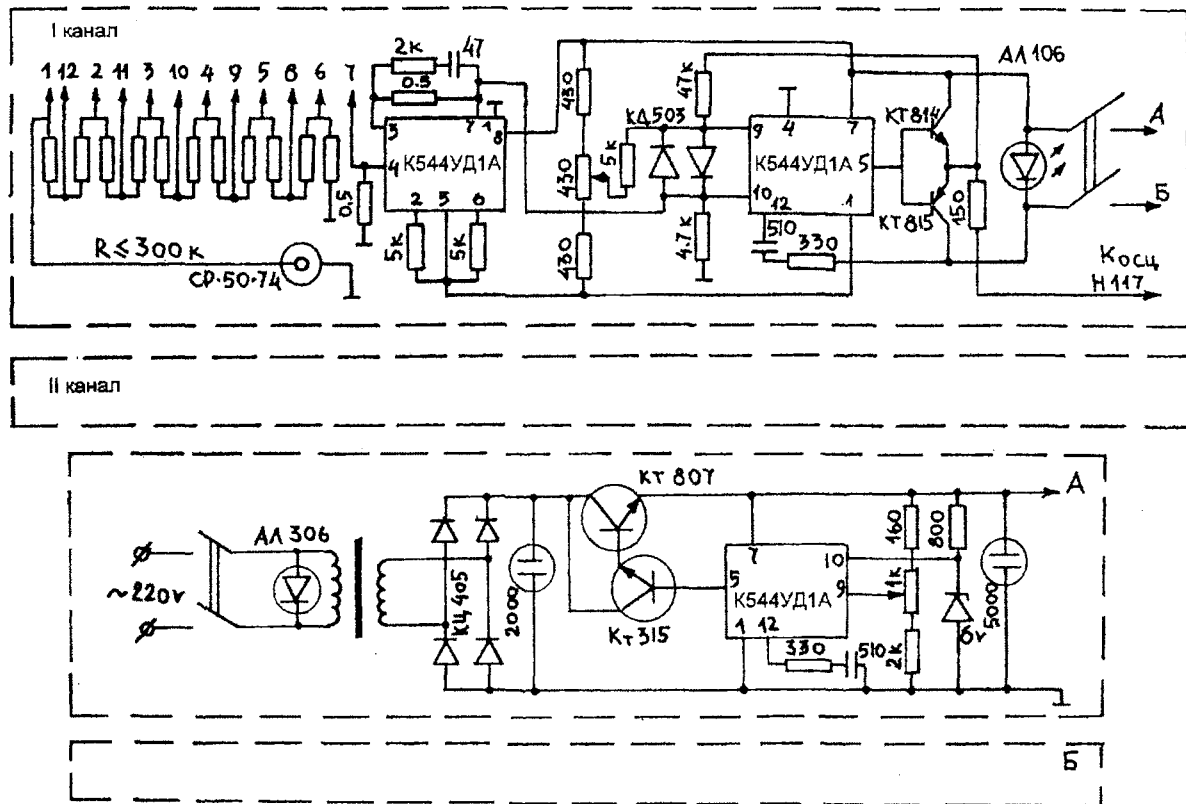


Рис. 2.6. Принципиальная электрическая схема блока измерения температуры

В случае когда спектральная энергетическая яркость образца значительно превосходит спектральную энергетическую яркость источника сравнения (эталонная вольфрамовая лампа), для обеспечения возможности измерения повышенных по сравнению с эталонным источником значений спектральной энергетической яркости объекта и соответственно температуры применяется способ пирометрического редуцирования при помощи нейтральных поглощающих светофильтров. Таким образом, измерение высокой температуры сводится к измерению более низкой температуры T_1 и тогда $T_1 = T_2 / (1 - AT_2)$, где A – коэффициент поглощения светофильтра.

Абсолютная погрешность измерения энергетической яркости излучения с данным блоком не превышает 3 Вт/см, относительная погрешность измерения температуры 3 %. Типичная осциллограмма записи измерения параметров процесса горения составов при ультразвуковом воздействии приведена на рис. 2.7.

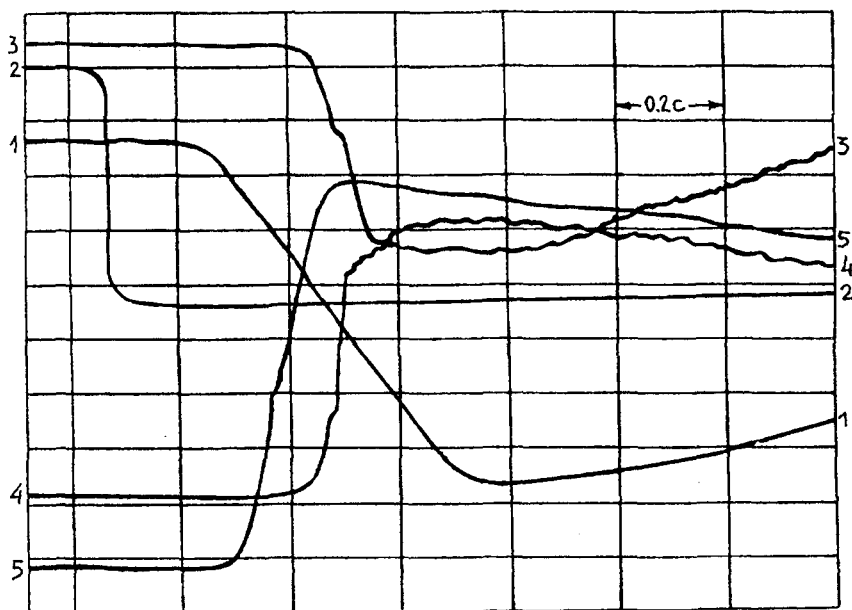


Рис. 2.7. Типичная осциллограмма записи измерения параметров процесса горения при ультразвуковом воздействии:

1 – запись сигнала изменения давления при горении исследуемых систем; 2 – запись сигнала с датчика амплитуды колебаний; 3, 4 – запись сигналов изменения энергетической яркости образца при горении; 5 – запись сигнала с термопары

Конечные продукты синтеза исследовали методом рентгенографического анализа. Определение фазового состава и параметров кристаллических решеток фаз проводили на автоматизированном дифрактометрическом комплексе. Комплекс состоит из двух рентгеновских дифрактометров, работающих под управлением ПЭВМ типа IBM PC/XT, включенных в локальную компьютерную сеть, и служит для анализа перспективных материалов методами рентгеновской дифрактометрии. Дифрактометры собраны на основе гониометров HZG-4 HZG-4A фирмы Freiburger Präzisionsmechanik (Carl Zeiss, Jena).

Программно-технические средства управления гониометрами и реализация методик анализа разработаны в отделе рентгеновских исследований Физико-технического института АН Беларуси [124].

Технические характеристики комплекса:

- точность управления гониометрами $0,001^\circ$ (в значениях 2Θ);
- 65000 градаций скорости от 300 до $0,005^\circ/\text{с}$;
- минимальный угловой дискрет $0,002^\circ$;
- диапазон углов измерения $-156 - 164^\circ$;
- максимальная загрузка измерительного канала 65000 имп./с;
- точность обработки экспозиции 1 мс.

Программное обеспечение включает:

- управление экспериментом, автоматический поиск и уточнение пиков;
- графическое представление полученных данных: дифрактограммы, эталонные спектры и др. с изменением масштаба, нормированием, сглаживанием и т.д.;
- пакет программ для реализации стандартных рентгеновских методик: расчета параметров решетки всех сингоний, размеров областей когерентного рассеяния, микро- и макронапряжений;
- сервер базы данных картотеки рентгеновских стандартов;
- реализацию оригинальной методики фазового анализа.

На дифрактометре с гониометром HZG-4 применяли излучение CuK_α , длина волны принималась средневзвешенной по K_α дуплету, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, напряжение анода 35 кВ, ток анода 15 мА. В качестве монохроматора излучения использовали графит. На дифрактометре с гониометром HZG-4A применяли разностный метод фильтрации Росса используя сбалансированные фильтры (Ni-Co) для излучения

$\text{CuK}\alpha$. Образцы для рентгеновских исследований размалывали в порошок в яшмовой ступке до размера частиц $r \leq 100$ мкм.

Методика фазового анализа [24, 27] включала трехкратное сканирование диапазона углов 2Θ от 15 до 140 градусов со скоростью $6^\circ/\text{мин}$. После каждого из сканирований полученный массив интенсивностей (с шагом $0,050^\circ$) с целью поиска дифракционных пиков обрабатывался по следующей методике.

1. Производилась редукция фона, для чего строилось распределение плотности отсчетов по всему спектру. Обработка полученного распределения позволяла определить математическое ожидание для значения интенсивности фона и дисперсию, связанную со средним колебанием фона. На основе этих данных строилась процедура вычитания фона и сглаживания спектра.

2. Из полученного спектра выбирались все локальные максимумы интенсивности, и их величины сравнивались с соседними минимумами. Если выполнялось условие

$$\sqrt{I_{\max}} - \sqrt{I_{\min}} < g, \quad (2.1)$$

где $\sqrt{I_{\max}}$, $\sqrt{I_{\min}}$ – соответственные значения интенсивности в максимуме и в наибольшем минимуме, то максимум предположительно считался пиком. Параметр “ g ” управляет “мощностью” критерия, т. е. определяет вероятность принять за пик случайное колебание фона. Значения параметра для различных задач подобраны эмпирически. В проведенных исследованиях g принимали равным 1,8.

3. Совпавшие во всех трех сканированиях пики считались дифракционными максимумами, совпавшие в двух или различавшиеся на величину более $0,005^\circ$ в шкале d или $0,2^\circ$ в шкале 2Θ пики уточнялись съемкой по “точкам” с шагом $0,050^\circ$ или временем экспозиции 20-60 секунд в точке с использованием критерия (2.1). После уточнения формировался окончательный набор дифракционных максимумов, причем угол дифракции определялся по центру тяжести экспериментальных пиков, после чего проводилось сравнение с эталонными значениями картотеки JCPDS [125], содержащей примерно $4 \cdot 10^4$ стандартов. Сравнение проводилось следующим образом:

а) из картотеки JCPDS формировался массив эталонов, элементный состав которых соответствовал образцу;

б) из этого массива отбирались карточки, две из трех сильнейших линий которых присутствовали в экспериментальном спектре;

в) отобранные карточки сравнивались с экспериментальным набором, скорректированным на величину ошибки эксперимента. Ошибка задавалась как в шкале углов, так и в шкале d либо принималась равной ширине соответствующего пика, измеренной на полувысоте. Если при сравнении оказывалось, что существует такой набор эталонов, совокупность линий которого “перекрывала” бы весь экспериментальный спектр, программа формировала предполагаемый фазовый состав образца. При этом по оригинальному алгоритму выбирался набор, содержащий минимальное количество эталонов (таких наборов могло быть несколько). Кроме того, программа выдавала протокол сравнения для всех эталонов, удовлетворяющих условиям а) и б). На основе предполагаемого фазового состава и протокола сравнения выбирались фазы, которые при необходимости уточнялись съемкой “по точкам” после расчета точного положения линии предполагаемой фазы с шагом сканирования $0,02^\circ$ и временем экспозиции в точке 15-60 с.

Авторы считали, что кристаллическая фаза присутствует в образце, если удавалось обнаружить 6-7 сильнейших линий эталона подряд или если уточнение “по точкам” позволяло обнаружить 2-3 дополнительные линии малой интенсивности, принадлежащие этой фазе и отсутствовавшие в исходном экспериментальном спектре, найденные направленным поиском после расчета их местоположения на основе соответствующего эталона JCPDS.

Если после всех уточнений в экспериментальном спектре оставались нерасшифрованные линии, проверялось предположение о наличии преимущественной ориентации микрокристаллитов (текстуры), кристаллических фаз переменной или малой концентрации. Для этого критерии б) и в) делались менее жесткими, т. е. увеличивалась возможная погрешность в шкале d и т.д. Если это приводило к расшифровке всех линий, проводилось уточнение с учетом рассмотренных предположений, если нет – считалось, что обнаружена новая кристаллическая фаза, отсутствующая в JCPDS.

Для определения параметров кристаллической решетки проводили пошаговую съемку отдельных пиков, принадлежащих данной фазе. Для исключения образования текстуры при подготовке пробы перед съемкой порошок исследуемого образца насыпали малыми порциями с легким потряхиванием и смачивали этиловым спиртом, затем слегка уплотняли на поверхности стекла для получения гладкой поверхности. Отсутствие текстуры проверяли во время съемки, поворачивая образец на 90° (интенсивность дифракционного отражения оставалась постоянной). При съемке для определения параметров кристаллической решетки включали двигатель, приводящий пробу во вращение со скоростью 10 об/мин. Перед расчетом параметров кристаллической решетки проводили предварительную обработку профилей линий, которая включает выделение фона и сглаживание с помощью алгоритма интерполирующего сплайна. Затем производили вычисление параметров кристаллической решетки по всем возможным наборам линий. Из полученных значений параметров кристаллической решетки отбрасывали максимальное отклонение от стандарта, оставшиеся значения усредняли.

Для исследования микроструктуры из образцов конечных продуктов синтеза электроэрозионным методом вырезали кусочки материала для изготовления шлифов [126]. Шлифы для проведения металлографических исследований готовились по стандартной методике по ГОСТ 9391-67. Так как образцы пористые, то при электрополировке иногда происходило выпадение отдельных частей образца и не удавалось получить ровную равновысокую поверхность. Поэтому для увеличения механической прочности и электрической изоляции внутренней части образца образцы предварительно пропитывали раствором лака ЦАПун в спирте.

Электрополировку проводили в режиме

$D = 20 \dots 100 \text{ А/дм}^2$; $U = 40 \dots 60 \text{ В}$; $\tau = 4 \dots 60 \text{ с}$.

Состав электролита:

уксусный ангидрид – 795 мл;

НСЮ_4 – 185 мл;

H_2O – 48 мл.

Травитель HF – 2 см³, HNO_3 – 2 см³; H_2O – 96 см³.

Отжиг образцов, предварительно размолотых в яшмовой ступке до размера порошка $r < 100 \text{ мкм}$, проводили в диффузионной одно-

зонной печи типа СДО-25/4А в атмосфере аргона. При отжиге использовали специальные кварцевые кюветы диаметром 40 мм. Кюветы устанавливали в реактор печи и медленно перемещали в рабочую зону, где поддерживалась необходимая температура отжига. Температурный режим задавался при помощи задатчиков температуры типа РЕПИД-1М. Для автоматического контроля температуры в печи использовали три платинородиевые термопары на трубуреактор. Данная схема позволяла поддерживать температуру отжига в рабочей зоне длиной примерно 400 мм по длине реактора с точностью $\pm 1,0$ °С. Контроль температуры по каналу печи проводили при помощи платинородиевой термопары. Контроль показаний термопары регистрировали цифровым милливольтметром типа ВЗ-32. Аргон в реактор подавался через устройство газораспределения типа УГ-1. Расход газа составлял 5 л/час и контролировался по ротаметру. Температура отжига 500-1250 °С. Время отжига варьировали от 3 до 6 часов. Отожженные образцы в атмосфере аргона остывали вместе с печью до комнатной температуры и после этого извлекались из реактора.

Для измерения электросопротивления синтезированных образцов была собрана установка, блок-схема которой представлена на рис. 2.8.

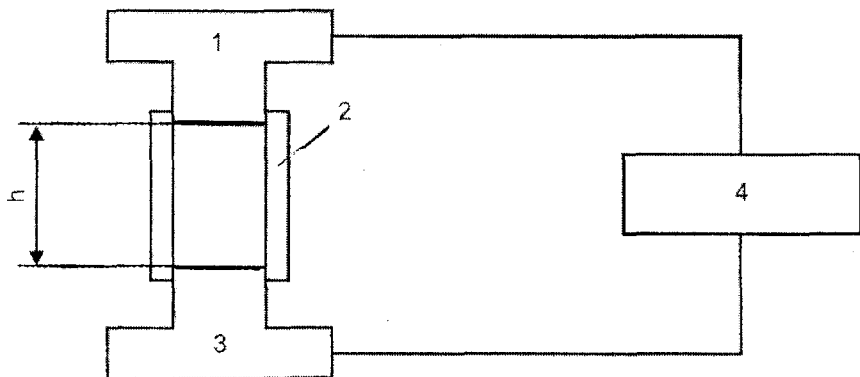


Рис. 2.8. Схема установки для измерения электросопротивления:
 1, 3 – медные токоподводы; 2 – стеклянная трубочка; 4 – мост Р 4833;
h – высота слоя порошка

Так как образцы имели разную конечную пористость, то, чтобы исключить влияние пористости, образцы размалывали в яшмовой ступке до размера частиц $r < 100$ мкм. В стеклянную трубочку с калиброванным внутренним отверстием диаметром 6 мм насыпали порошок, который взвешивали на весах типа ВЛР-200 с точностью до тысячных долей грамма. В трубочку с порошком с обеих сторон вставляли медные токоподводы, устанавливали эту сборку вертикально в приспособлении и нагружали грузом массой 30 кг. После этого с точностью до 0,1 мм измеряли высоту слоя порошка и проводили измерение электросопротивления мостом типа Р4833. Количество порошка брали таким, чтобы высота столба порошка в стеклянной трубочке не превышала внутреннего ее диаметра. Полученное значение электросопротивления нормировали на единицу площади (сечение трубочки) и длины.

2.2. Взаимодействие ультразвуковых колебаний с образцами

В реальной среде при прохождении по ней ультразвуковой волны происходит поглощение УЗ-энергии и образец нагревается. Но поскольку скорость горения образцов зависит от начальной температуры, то необходимо исследовать скорость роста температуры образцов в зависимости от интенсивности (амплитуды) ультразвука.

Экспериментальное исследование взаимодействия ультразвуковых колебаний с негорящими исходными образцами системы $Ti-\beta Si$ (β – стехиометрический коэффициент) проводили методом термографического анализа [127] исходных смесей при варьировании соотношения компонентов, степени теплоизоляции образцов от окружающей газовой среды (аргон) при рабочем давлении 0,1 МПа и различных значениях амплитуды УЗК [23, 25].

Температуру нагрева образцов определяли медь-константановой термопарой диаметром 50 мкм, введенной в массу образца. В ряде экспериментов боковая поверхность теплоизолировалась от окружающей среды асбестовой рубашкой для создания условий, приближенных к адиабатическим.

На рис. 2.9 приведены экспериментальные зависимости температуры нагрева исследуемых образцов от амплитуды УЗК при различном соотношении компонентов в исходной смеси.

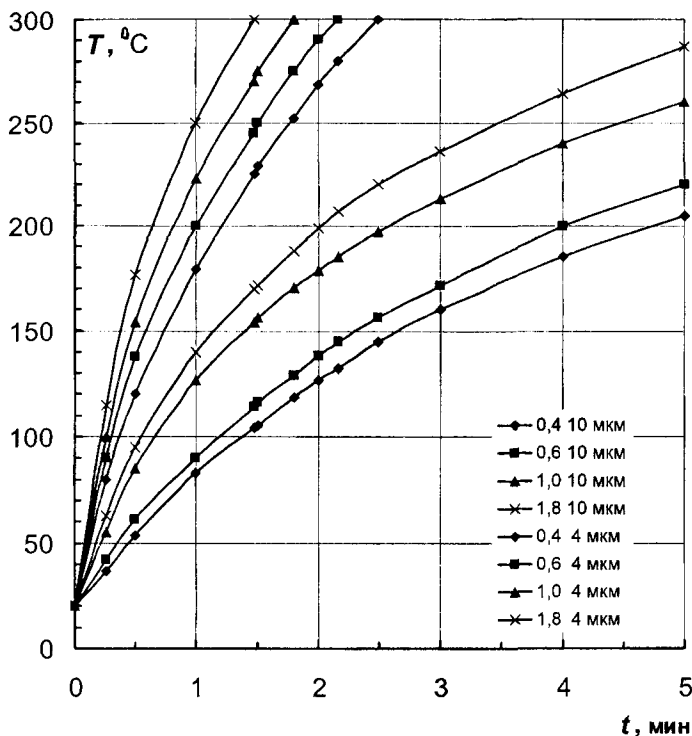


Рис. 2.9. Зависимость температуры нагрева образцов смеси титан – кремний от времени и амплитуды ультразвуковых колебаний с различным соотношением компонентов (\diamond – 0,4; \blacksquare – 0,6; \blacktriangle – 1,0; \times – 1,8) (кривые 1 – 4 $\xi = 4$ мкм; 5 – 8 $\xi = 10$ мкм)

Из приведенных данных (см. рис. 2.9) видно, что температура нагрева и скорость ее нарастания существенно зависят как от амплитуды подводимых колебаний, так и от состава исходной смеси и они значительно меньше скоростей и температур нагрева, достигаемых при процессе СВС в обычных условиях без наложения ультразвука.

При амплитуде колебаний ультразвука 10 мкм температура 100 °С для состава $\beta = 0,4$ достигается через 23 с, для состава $\beta = 0,6$ – через 18 с, для $\beta = 1,0$ – через 16 с, для $\beta = 1,8$ – через 12 с. Из рис. 2.9 также видно, что скорость и температура нагрева образцов при наложении УЗК тем выше, чем большее количество неметалла (крем-

ния) находится в смеси, что можно объяснить увеличением волнового сопротивления смеси из-за возрастания доли вещества с большим коэффициентом поглощения (коэффициент поглощения для титана $\varepsilon_{Ti} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ [75], для кремния $\varepsilon_{Si} = 7,6 \cdot 10^{-4}$ [128]).

Из сравнения времени нагрева со временем протекания процесса синтеза можно сделать вывод, что при проведении синтеза с наложением ультразвука процесс протекает при постоянной начальной температуре.

При достижении температуры нагрева величины 270-300 °С происходит деструкция связки и образец начинает терять механическую прочность, наступает разрушение образца и дальнейший нагрев ультразвуковыми колебаниями становится невозможным.

Зависимость температуры нагрева образцов исследуемых смесей от амплитуды УЗК (см. рис. 2.9) указывает на то, что при воздействии ультразвуковых колебаний меняются условия теплообмена между боковой поверхностью образца и окружающей газовой средой, т. е. изменяется величина коэффициента теплоотдачи α . Величину коэффициента теплоотдачи можно оценить путем сравнения скоростей нагрева образцов под воздействием УЗК в условиях свободной конвекции (образцы не теплоизолируются от окружающей газовой среды) и в квазиadiaбатических условиях (образцы теплоизолируются от окружающей газовой среды). Считаем, что разность скоростей нагрева теплоизолированного и нетеплоизолированного образцов определяется теплоотводом с боковой поверхности нетеплоизолированного образца. При этом разность скоростей нагрева образцов при "озвучивании" равна:

$$Q_i - Q = \alpha S(T_i - T_0),$$

где Q_i – скорость нагрева теплоизолированного образца; Q – скорость нагрева нетеплоизолированного образца; S – площадь боковой поверхности образца; T_i – температура образца в теплоизолирующей оболочке; T_0 – температура окружающей среды в момент времени t .

Но поскольку

$$Q_i = \rho V c_p \frac{\partial T_i}{\partial t}, \quad Q = \rho V c_p \frac{\partial T}{\partial t},$$

где ρ – плотность образца; V – его объем; c_p – теплоемкость; $\frac{\partial T}{\partial t}$ – скорость изменения температуры нетеплоизолированного образца во времени; $\frac{\partial T_i}{\partial t}$ – скорость изменения температуры теплоизолированного образца во времени, то тогда коэффициент теплоотдачи α будет равен:

$$\alpha = \frac{\rho V c_p (\partial T_i / \partial t - \partial T / \partial t)}{S(T - T_0)}$$

На основании приведенных экспериментальных данных, известных геометрических размеров и теплофизических характеристик образцов были рассчитаны коэффициенты теплоотдачи для исследуемых систем [25]. Результаты расчетов приведены на рис. 2.10.

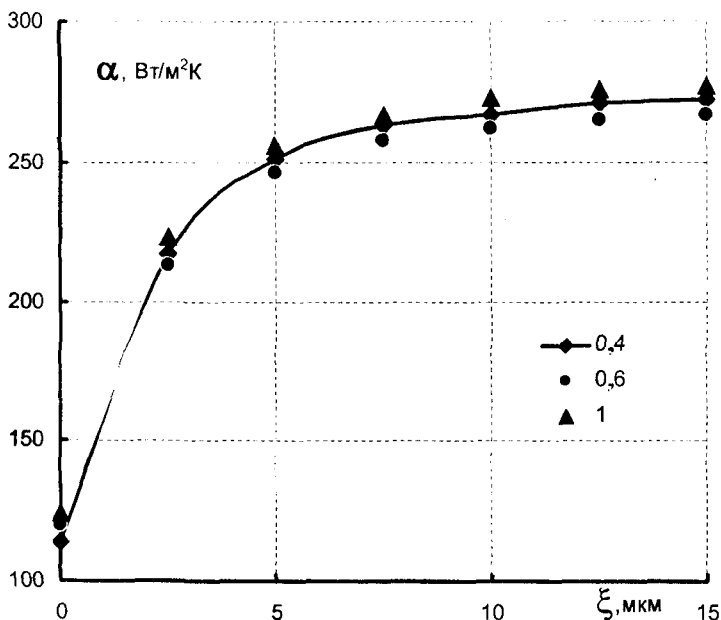


Рис. 2.10. Зависимость коэффициента теплоотдачи α с поверхности образцов с различным соотношением компонентов (• – 0,6; ◆ – 0,4; ▲ – 1,0) от амплитуды ультразвуковых колебаний

Видно, что наложение УЗК приводит к увеличению коэффициента теплоотдачи α . Причем величина коэффициента теплоотдачи не зависит от состава исходной шихты. Это связано, по-видимому, с ростом интенсивности конвективных потоков под действием УЗК вблизи поверхности горящего образца, и изменение условий теплообмена из-за воздействия УЗК может привести к изменению условий образования конечного продукта.

2.3. Исследование влияния ультразвуковых колебаний на скорость и максимальную температуру процесса горения

Экспериментальные исследования структуры волны горения проводили при стационарных режимах горения.

Изучение влияния УЗК на скорость и максимальную температуру горения смесей $Ti+\beta Si$ проводили при варьировании исходного состава шихты и амплитуды ультразвуковых колебаний.

На рис. 2.11 приведены экспериментально полученные зависимости скоростей горения $U_{\xi}(A)$ и относительного изменения скорости горения $U_{\xi}/U_0(B)$ смеси титан – кремний с различным соотношением компонентов от амплитуды подводимых ультразвуковых колебаний ξ .

Из приведенных данных следует, что независимо от соотношения компонентов в исходной смеси воздействие УЗК приводит к существенному изменению скорости горения. Так, например, воздействие УЗК амплитудой 10 мкм приводит к уменьшению скорости горения образцов стехиометрического состава $\beta = 0,6$ от 1,7 до 1,1 см/с; системы $\beta = 0,5$ от 1,3 до 1,05 см/с; системы $\beta = 0,8$ от 1,25 до 0,99 см/с. Для стехиометрического состава $\beta = 0,6$ наибольшее изменение скорости горения наблюдается при амплитудах колебаний до 5 мкм. При дальнейшем увеличении амплитуды колебаний ультразвука скорость горения уменьшается.

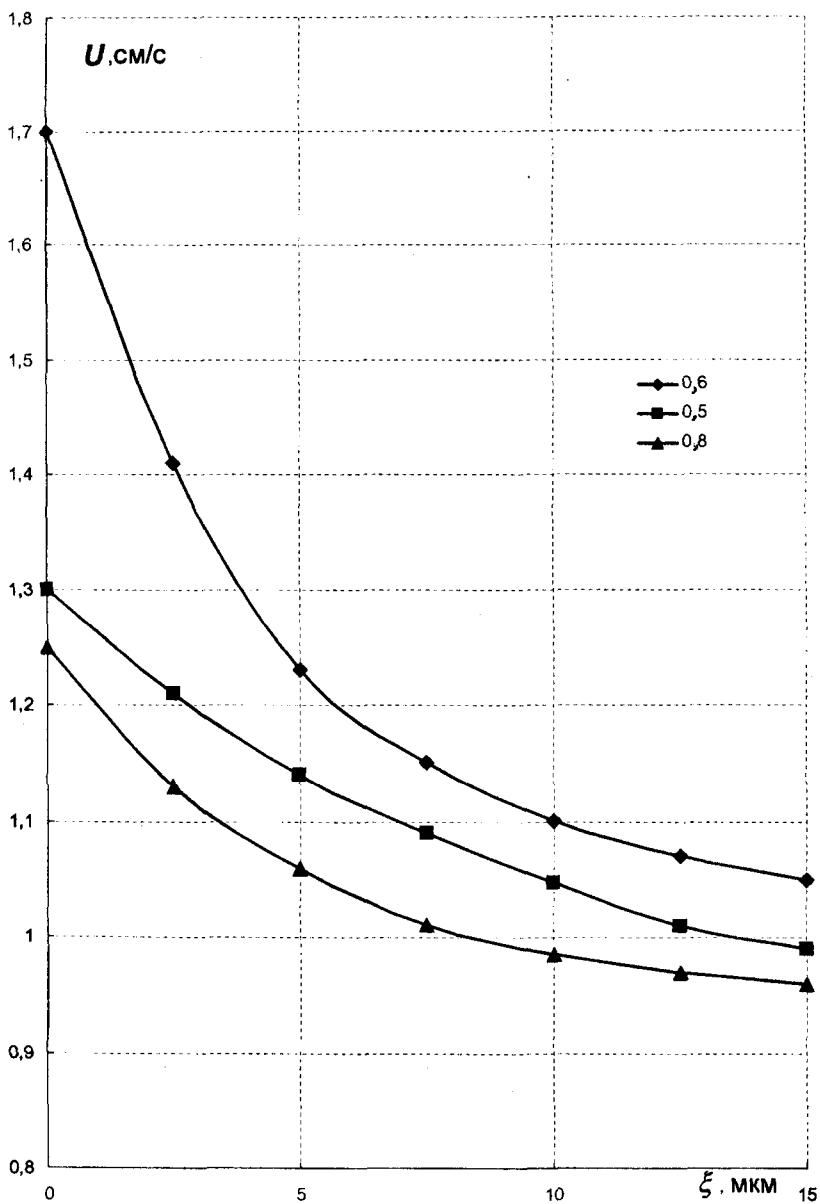


Рис. 2.11. Зависимости скорости горения системы титан – кремний от амплитуды ультразвуковых колебаний

На рис. 2.12 приведены зависимости максимальной температуры горения T_{ξ} смесей с различным соотношением компонентов от амплитуды УЗК. При воздействии УЗК существенные изменения максимальной температуры горения достигаются при амплитудах колебаний до 15 мкм. Так, например, при амплитуде колебаний 10 мкм для смеси с $\beta = 0,6$ максимальная температура горения изменяется от 2300 до 2060 К, для смеси с $\beta = 0,5$ — от 2050 до 1940 К, для смеси с $\beta = 0,8$ — от 1990 до 1930 К. Относительное изменение максимальной температуры горения достигает 12,5 % при амплитуде колебаний 15 мкм.

Для объяснения полученных результатов можно предложить следующий механизм протекания процесса горения при воздействии УЗК. В спрессованном образце всегда имеются точечные контакты между частицами исходной смеси. Поэтому при наложении ультразвуковых колебаний под действием знакопеременных напряжений в местах контактов происходит локальный разогрев исходной смеси, что приводит к образованию промежуточных продуктов синтеза в зоне прогрева. На это указывают результаты рентгеновских исследований негоревших образцов исходного состава $Ti+0,6Si$, предварительно озвученных в течение пяти минут при амплитуде колебаний, равной 10 мкм.

Установлено, что кристаллическая решетка титана искажается — “разбухает” (параметры кристаллической решетки титана изменились с $a_{\xi=0} = 2,935_1 \text{ \AA}$, $c_{\xi=0} = 4,678_7 \text{ \AA}$ на $a_{\xi=10} = 2,948_3 \text{ \AA}$, $c_{\xi=10} = 4,681_9 \text{ \AA}$), т. е. происходит диффузия атомов кремния в решетку титана, что приводит к образованию промежуточных фаз. Тогда в ведущей стадии волны горения будет выделяться меньшее количество тепла, чем при горении смесей без наложения ультразвука, что и проявляется в наблюдаемом снижении максимальной температуры и скорости горения.

Эти изменения скорости и температуры горения за счет “разбавления” исходной шихты промежуточными продуктами реакции суммируются с изменениями за счет увеличения теплоотдачи с поверхности образца.

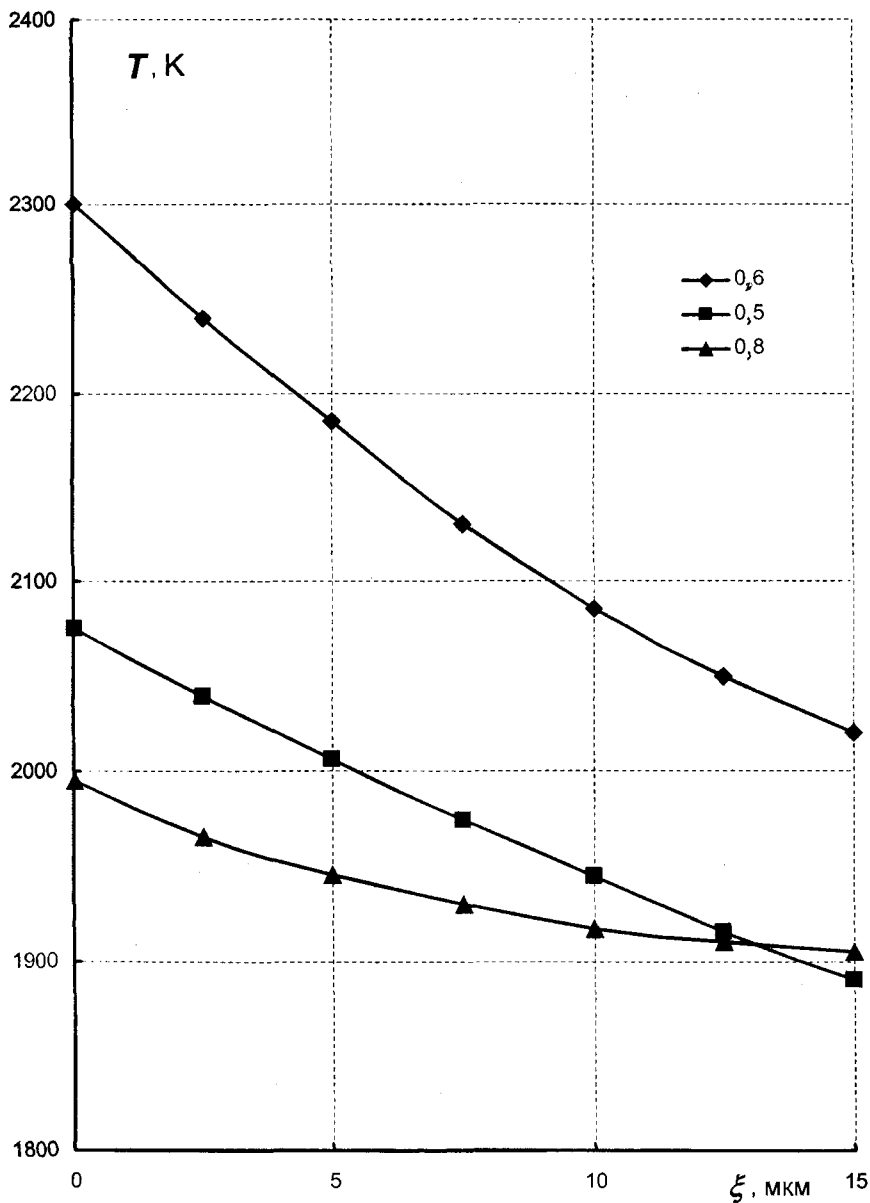


Рис. 2.12. Зависимости изменения максимальной температуры горения системы титан – кремний от амплитуды ультразвуковых колебаний

Из полученных данных по исследованию влияния УЗК на скорость и максимальную температуру горения видно, что независимо от соотношения компонентов в исходной смеси воздействие ультразвука приводит к существенному изменению скоростей и максимальных температур горения, причем характер изменения скорости и максимальной температуры горения однозначен: при снижении скорости горения одновременно снижается максимальная температура горения, а изменение условий теплообмена из-за воздействия УЗК может привести к изменению условий образования конечного продукта. Поэтому следует ожидать существенного влияния наложения ультразвуковых колебаний при проведении СВ-синтеза на фазовый состав, структуру конечных продуктов синтеза и параметры тонкой структуры кристаллических решеток синтезированных фаз.

2.4. Возможный механизм влияния ультразвуковых колебаний на процесс СВС

Рассмотрим один из возможных механизмов влияния ультразвуковых колебаний на процесс самораспространяющегося высоко-температурного синтеза.

При проведении исследований по изучению влияния ультразвуковых колебаний на параметры процесса горения установлено, что наложение УЗК приводит к снижению скорости горения и понижению максимальной температуры в процессе горения (см. рис. 2.11, 2.12). При измерении коэффициента теплоотдачи α от боковой поверхности в окружающую газовую среду получено, что наложение УЗК приводит к увеличению α . Причем величина коэффициента теплоотдачи α не зависит от состава исходной шихты (см. рис. 2.10). Это связано, по-видимому, с ростом интенсивности конвективных потоков под действием УЗК вблизи поверхности горящего образца.

Поскольку при исследовании процесса горения использовали порошок титана с размером частиц меньше 100 мкм, то горение без наложения УЗК происходит в кинетическом режиме. Увеличение скорости горения при наложении ультразвуковых колебаний [96] за счет капиллярного растекания существенно только в случае крупных частиц титана ($r_{Ti} \geq 1000$ мкм). Поэтому в данном случае (мел-

кие частицы титана) интенсификацией процесса капиллярного растекания под действием УЗК пренебрегаем.

В качестве одного из механизмов, ответственных за снижение скорости и максимальной температуры синтеза при наложении УЗК, предлагается увеличение теплоотдачи с поверхности образца при воздействии УЗК. Для нахождения зависимости скорости горения от величины теплоотдачи с поверхности образца рассмотрим систему уравнений, описывающую распространение фронта стационарного горения в конденсированной среде без газовой выделения:

$$cu \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} - Qu \frac{da}{dx} - \frac{2\alpha}{r} (T - T_0); \quad (2.2)$$

$$-u \frac{da}{dx} = k_0 a^n \exp(-E/RT) \quad (2.3)$$

с граничными условиями

$$x \rightarrow -\infty : T = T_0, \quad a = 1; \quad x \rightarrow +\infty : \frac{dT}{dx} = 0; \quad \frac{da}{dx} = 0, \quad (2.4)$$

где T – температура; T_0 – начальная температура, равная температуре окружающей среды; c – теплоемкость единицы объема; u – скорость стационарного распространения фронта горения; λ – коэффициент теплопроводности; Q – тепловой эффект реакции в единице объема; a – доля непрореагировавшего вещества; k_0 – предэкспоненциальный множитель; n – порядок реакции; E – энергия активации реакции; R – газовая постоянная; r – радиус образца.

Для численного решения уравнений (2.2) – (2.4) удобно перейти к другим переменным, чтобы избавиться от бесконечного интервала, пробегаемого переменной x . Поэтому введем новые переменные и параметры:

$$\tau = (T_{ад} - T)/(T_{ад} - T_0), \quad p(\tau) = \frac{\lambda}{cu(T_{ад} - T_0)} \cdot \frac{dT}{dx};$$

$$b = (T_{ад} - T_0)/T_{ад}$$

$$\text{и} \quad \mu = \frac{\alpha\lambda}{(cu)^2}; \quad \omega = \frac{cu^2}{\gamma\lambda k_0 \exp(-E/RT_{\text{ад}})}, \quad \gamma = \frac{RT_{\text{ад}}}{bE},$$

где $T_{\text{ад}} = T_0 + Q/c$ – адиабатическая температура горения.

В этих координатах зависимости $p(\tau)$ и $a(\tau)$ будут двузначными, поскольку при наличии теплоотвода функция $T(x)$ немонотонна. Обозначим через $p+(\tau)$ ($p-(\tau)$) ветвь зависимости $p(\tau)$, которая положительна (отрицательна), через $a\pm(\tau)$ ветви зависимости $a(\tau)$, соответствующие $p\pm(\tau)$.

В этих переменных уравнения (2.2) – (2.4) будут иметь вид

$$p \frac{dp}{d\tau} + p = p \frac{da}{d\tau} - \mu(1-\mu); \quad (2.5)$$

$$p \frac{da}{d\tau} = \frac{1}{\omega\gamma} \exp\left\{-\frac{\tau}{\gamma(1-b\tau)}\right\}; \quad (2.6)$$

$$\tau=1: p\pm(\tau)=0, \quad a+(\tau)=1, \quad \frac{da}{d\tau}=0; \quad \tau=\tau^*: p\pm(\tau)=0, \quad (2.7)$$

где $\tau^* = (T_{\text{ад}} - T^*)/(T_{\text{ад}} - T_0)$ (T^* – максимальная температура, достигаемая в процессе горения). Уравнения (2.5) – (2.7) совпадают с задачей, рассмотренной в работе [129]. Наличие во всех параметрах неизвестной величины T неудобно при численных расчетах, поэтому авторы заменили T на $T_{\text{ад}}$.

В расчетной программе системы дифференциальных уравнений (2.5) – (2.7) интегрирование проводилось двумя методами: методом Эйлера с пересчетом второго порядка точности с постоянным шагом интегрирования и методом Рунге – Кутты четвертого порядка точности в модификации Мерсона с автоматическим выбором шага интегрирования. Шаг интегрирования подбирался так, чтобы ошибка интегрирования на шаге находилась между $d/50$ и d , где d – заданная точность, в рассматриваемом случае значение $d = 10^{-12}$.

Используемый в программе алгоритм построения следующей точки выглядит так: по точке (p, τ) строится точка (p_h, τ_h) .

Для первого метода

$$p_1 = p + F(p, \tau) \cdot h/2; \quad \tau_1 = \tau + h/2,$$

$$p_h = p + F(p_1, \tau_1) \cdot h; \quad \tau_h = \tau + h;$$

для второго метода

$$p_1 = p + F(p, \tau) \cdot h/3; \quad \tau_1 = \tau + h/3,$$

$$p_2 = p + 0,5 \cdot [F(p, \tau) + F(p_1, \tau_1)] \cdot h/3; \quad \tau_2 = \tau_1,$$

$$p_3 = p + [F(p, \tau) + 3 \cdot F(p_2, \tau_2)] \cdot h/8; \quad \tau_3 = \tau + h/2,$$

$$p_4 = p + [0,5F(p, \tau) - 1,5 \cdot F(p_2, \tau_2) + 2 \cdot F(p_3, \tau_3)] \cdot h; \quad \tau_4 = \tau + h,$$

$$p_5 = p + [F(p, \tau) + 4 \cdot F(p_3, \tau_3) + F(p_4, \tau_4)] \cdot h/6,$$

где под F подразумевается правая часть уравнения (2.5). Если точность решения на шаге неудовлетворительна, то расчет повторяется с уменьшенным шагом. Из решений, полученных в результате интегрирования двумя методами, выбирались те, которые при сравнении оказывались неразличимыми, т. е. полученные решения инвариантны относительно изменения методов интегрирования. В дальнейшем для придания решению физического смысла программа запускалась с внесением во все ее параметры малого псевдослучайного возмущения, равномерно распределенного на интервале $[0, 1]$, т. е. полученное решение устойчиво относительно малых случайных возмущений. Принимались значения $n = 3$, $T_0 = 300$ К, $Q/c = 2 \cdot 10^3$ К, $E/R = 2 \cdot 10^4$ К, $k_0 = 10^8$ с. Результаты вычислений, полученные при решении уравнений (2.13) – (2.15), представлены в табл. 2.1. Полученная зависимость $\omega(\mu)$ является убывающей, т. е. скорость горения уменьшается с увеличением коэффициента теплоотдачи, который в свою очередь растет с увеличением амплитуды УЗК. Величина τ^* возрастает с увеличением μ , т. е. (см. выражение для τ^*) максимальная температура T^* в волне горения уменьшается с ростом коэффициента теплоотдачи α (амплитуды ультразвука). Уменьше-

ние скорости горения с ростом амплитуды ультразвука установлено экспериментально, и оно имеет ту же тенденцию, что и изменение скорости горения в зависимости от амплитуды ультразвуковых колебаний, показанное на рис. 2.11.

Таблица 2.1

Зависимость безразмерных величин скорости и температуры горения от амплитуды ультразвуковых колебаний

γ	0	$5,31 \cdot 10^{-4}$	$9,31 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
ω	0,117	0,114	0,111	0,099
τ^*	0,0113	0,0571	0,0935	0,134

В результате вычислений получено также, что $\max |p_{\pm}(\tau)| \gg \gg \max |p_{-}(\tau)|$. Это указывает на очень малую скорость уменьшения температуры в зоне догорания по сравнению со скоростью ее увеличения в зоне прогрева, где размеры частиц титана не превышали 100 мкм, что наблюдалось экспериментально в [113].

Таким образом, для образцов, состоящих из смеси достаточно мелких порошков, механизм увеличения теплоотода с поверхности образца под действием УЗК качественно объясняет зависимости скорости горения и максимальной температуры в волне горения от амплитуды УЗК. Увеличение теплоотода, по-видимому, является одним из механизмов, ответственных за снижение скорости горения при действии ультразвука. А изменение условий теплообмена из-за воздействия УЗК может привести к изменению условий образования конечного продукта. Поэтому при проведении СВС-синтеза следует ожидать существенного влияния УЗК на фазовый состав, структуру конечных продуктов синтеза, параметры кристаллических решеток синтезированных фаз.

Глава 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕРАВНОВЕСНОГО МЕХАНИЗМА ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ ПРИ СВС

3.1. Обоснование необходимости создания новых кинетических моделей СВС

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), или твердое пламя, является эффективным, экономичным, энерго- и ресурсосберегающим методом синтеза тугоплавких соединений (карбида, бориды, нитриды, интерметаллические фазы и т.п.) и композиционных материалов и покрытий, включая функционально-градиентные. Преимуществами СВС по сравнению с традиционными методами являются быстрота, малое потребление энергии, высокая чистота из-за улетучивания примесей в волне синтеза и уникальные структура и свойства продуктов синтеза [130].

В волне СВС реализуются необычные с точки зрения традиционного материаловедения механизмы взаимодействия, фазо- и структурообразования, что во многих случаях обуславливает более высокие свойства СВС-продуктов. Это связано с особыми условиями в волне СВС (резкий градиент температуры – до 10^5 К/см, высокая температура горения – до 3500 °С, высокая скорость нагрева – до 10^5 К/с, быстрое завершение взаимодействия, до 1 с, и относительно быстрое охлаждение в зоне догорания 10 - 100 К/с) [15, 30, 39, 130-133]. Важно отметить, что при традиционном “печном синтезе” этих соединений при том же исходном размере частиц требуется значительно большее время (1 - 10 ч). СВС может реализоваться в виде 2 режимов: режим распространения волны горения и тепловой взрыв. В первом случае исходную шихту (компактированная смесь порошков твердых реагентов) поджигают с одного конца и экзотермическая реакция распространяется по образцу в виде волны горения. Во втором случае образец целиком нагревают с заданной скоростью, пока при некоторой температуре, называемой точкой воспламенения T_{ign} , процесс становится самоподдерживающимся и температура образца повышается до конечного значения T_{SHS} почти равномерно по объему.

В связи с указанными особенностями СВС-процессов при исследовании фазо- и структурообразования в волне СВС и разработке СВС-технологий и новых СВС-продуктов широко используют математическое моделирование. В литературе наибольшее распространение получила модель, основанная на тепловой теории горения и химической кинетике с учетом формального члена, описывающего замедление образования реакции за счет образования твердого продукта [3, 4]. Для одностадийной реакции модель имеет классический вид:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) + \rho Q \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = f(\eta, T) = (1 - \eta)^n \exp(-m\eta) k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.2)$$

где T – температура, t – время, λ – коэффициент теплопроводности, Q – тепловыделение реакции на единицу массы продукта, c_p – массовая теплоемкость, η – степень химического превращения (от 0 для исходной шихты до 1 для полностью прореагировавшего состояния), k – предэкспоненциальный множитель (формальный параметр), E – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная, n – порядок реакции (формальный параметр) и m – эмпирическая константа.

Здесь уравнение (3.1) описывает теплоперенос в среде с учетом тепловыделений за счет экзотермической реакции (второй член в правой части), а уравнение (3.2) характеризует кинетику взаимодействия.

Такой подход позволяет моделировать динамические режимы СВС, такие как осциллирующее [3] и спиновое горение [132, 133], и позволяет учесть роль стохастичности гетерогенных реакций [15]. Однако эта модель не учитывает механизм взаимодействия и структурообразования в волне СВС.

В недавних экспериментальных работах были обнаружены новые свойства процесса СВС [45, 46, 134, 135]. Во-первых, с помо-

щью высокоскоростной видеозаписи [134, 135] и фотографированием под микроскопом [45] показана микрогетерогенная природа волны СВС, проявляющаяся в шероховатости фронта горения, локальные осцилляции скорости и новые режимы горения – квазигомогенный и эстафетный. Во-вторых, было экспериментально показано формирование неравновесной структуры и состава продуктов СВС, которое было интерпретировано на качественном уровне в зависимости от соотношения характерных времен реакции t_r , структурирования t_s и охлаждения t_c [46]. Это связано с двумя основными факторами: негомогенным теплопереносом в шихте и специфическим механизмом взаимодействия [45]. Для качественного объяснения этих эффектов были предложены так называемые гетерогенные модели [21, 136, 137], учитывающие теплоперенос от одной частицы (или слоя шихты) к другой. Однако они в большинстве случаев используют либо кинетическое уравнение типа (3.2) [136], либо упрощенную ступенчатую кинетику – единичную функцию Хевисайда $1(T - T_{ign})$ вместо аррениусовской экспоненты [137]. Поэтому актуальной нерешенной проблемой в моделировании СВС является описание кинетики взаимодействия отдельной частицы. Это особенно важно для анализа влияния внешних полей на СВС.

Единственной известной в литературе кинетической моделью для взаимодействия в волне СВС, которая привязана к механизму фазообразования, является диффузионная концепция. Она впервые была разработана для плоской геометрии частиц [138], а затем для сферической симметрии [139]. Этот подход получил широкое распространение. При нем полагают, что поскольку в шихте имеются контакты твердых частиц исходных реагентов, при нагреве мгновенно образуются тонкие прослойки твердой равновесной фазы-продукта (конечного или промежуточного), которые разделяют исходные вещества в пространстве. Тогда рост слоя продукта происходит только за счет твердофазной диффузии через эту прослойку, т. е. она является лимитирующей стадией роста продукта и тепловыделения, которое необходимо для поддержания волны СВС. Тогда вместо уравнения (3.2) ставят так называемую диффузионную задачу типа Стефана.

Важно отметить, что эта концепция основана на фундаментальном принципе локального квазиравновесия на границах конденса-

рованных фаз, который широко используется в современном физическом материаловедении. Однако в большинстве случаев при моделировании СВС в рамках этого подхода используют не фактические диффузионные характеристики фазы-продукта, которые для большинства соединений, получаемых методом СВС, известны в литературе по диффузии, а либо безразмерные параметры, которые варьируют в некоторых пределах, либо просто осуществляют подгонку (оптимизацию) параметров для согласования с экспериментальными характеристиками горения. При этом сам подход может потерять физический смысл.

В отдельных экспериментальных работах результаты, полученные быстрой закалкой волны СВС [140-143], объясняли на качественном уровне с помощью идеи о неравновесном характере взаимодействия. Она включает прямое растворение тугоплавкого реагента в расплаве более легкоплавкого металла и последующую кристаллизацию продукта. Однако такой схематичный механизм никогда не был строго обоснован теоретически. Это связано с тем, что он противоречит фундаментальному принципу локального термодинамического квазиравновесия на границах фаз. Кроме того, никогда не было строго доказано, что основывающаяся на этом принципе модель диффузионной кинетики не годится для условий СВС. Такая ситуация препятствует дальнейшему развитию теории и практики СВС.

Поэтому для создания новой кинетической модели необходимо разработать системы оценок и провести расчеты по квазиравновесной диффузионной модели, определить ее основные недостатки и пределы применимости, в максимальной степени основываясь на экспериментальных данных по тепловым параметрам волны СВС, структурных характеристиках продукта и независимых данных по диффузионным параметрам фаз. Для лучшей наглядности анализ следует провести для одной из классических, наиболее изученных СВС-систем и рассмотреть все возможные ситуации, возникающие в рамках этого квазиравновесного подхода. Это позволит обосновать и разработать новую, неравновесную модель фазообразования при СВС. Подобное исследование в литературе ранее никем не было проведено.

3.2. Краткий анализ диффузионной модели взаимодействия при СВС

Кинетика взаимодействия, контролируемая твердофазной диффузией, была использована для численного [138, 139, 144-151] и аналитического [152] исследования СВС для плоских диффузионных пар (чередующиеся слои реагентов) [137, 145, 146, 148, 152] и для сферической симметрии (рост слоя продукта на поверхности сферической частицы реагента) [139, 147, 149-151]. Лежащая в основе кинетической модели концепция локального квазиравновесия фазообразования имеет 2 аспекта: 1) фазовый состав диффузионной зоны между исходными фазами соответствует изотермическому сечению равновесной диаграммы состояния, т. е. зародышеобразование фазы-продукта происходит мгновенно по всей поверхности контакта, и 2) граничные концентрации соответствуют равновесным значениям. Это дает параболический закон роста фаз (в изотермических условиях) [153]. Однако отклонение фазового состава диффузионной зоны от диаграммы состояния (отсутствие отдельных фаз) определено экспериментально при реакционной диффузии в тонких пленках [52, 53]. Это явление было проанализировано теоретически как с чисто диффузионных позиций [154], так и с использованием понятия “граничный реакционный барьер” [57], учета термодинамики зародышеобразования в поле резкого градиента концентрации [59] и путем детального учета механизма и кинетики фазообразования в диффузионной зоне [60]. Однако это явление применительно к диффузионной модели СВС никем не было проанализировано. В классической теории реакционной диффузии в твердых кристаллических телах [153, 154 и многие другие работы] полагают, что на неравновесной фазовой границе постоянно образуются и исчезают (растворяются) тонкие слои всех равновесных фаз, чтобы фазовый состав диффузионной зоны соответствовал диаграмме состояния данной бинарной системы.

Следует отметить, что роль барьера качественно исследована применительно к СВС в режиме теплового взрыва в системе Ni-Al при малых скоростях нагрева, $dT/dt < 60$ К/мин [155], с использованием реальных коэффициентов диффузии в фазе NiAl₃, которая является первой образующейся фазой при тонкопленочной диффузии,

а также с использованием диффузионных данных для массивных образцов [156]. Также были проведены расчеты с использованием экспериментальной температурной кривой СВС при $T < T_m(\text{Al}) = 660^\circ\text{C}$ [149]. Показано, что при толстом слое NiAl_3 (низкие скорости нагрева) роль реакционного барьера незначительна, но он может замедлить взаимодействие при малой толщине слоя (высокая скорость нагрева) [149, 156]: так, при $dT/dt > 35 \text{ K/мин}$ формирование первичного продукта может быть подавлено [96]. Но, как подчеркнуто в этих работах [96, 103], эти результаты относятся не к самому процессу СВС, а только к предварительной стадии нагрева, так как быстрое взаимодействие начинается выше точки плавления алюминия $T_m(\text{Al})$, температура СВС достигает $1400\text{-}1800^\circ\text{C}$ и конечным продуктом является фаза NiAl , а не NiAl_3 [149].

Но в большинстве работ, использующих диффузионную кинетику, расчет проводили не с реальными коэффициентами диффузии, а с использованием безразмерных (относительных) параметров, которые варьировали в некоторых пределах, т. е. полученные результаты носят чисто качественный характер и не привязаны физически к конкретным фазам и СВС-процессам [138, 139, 144, 148]. Кроме того, эти модели [138, 139] не учитывают изменения геометрии элементарной реакционной ячейки при плавлении и растекании металлического реагента. Роль плавления сводили только к изменению граничных концентраций согласно равновесной диаграмме состояния и изменению соотношения диффузионных коэффициентов в контактирующих фазах [144].

В более поздних работах [149, 150] приведены значения параметров для расчета коэффициента диффузии в растущей фазе (энергия активации E и предэкспонент D_0). Но это не реальные характеристики диффузии, которые могли бы быть взяты из обширной литературы по диффузионному массопереносу, а всего лишь подгонные параметры, подобранные для обеспечения согласования расчетов с экспериментальными характеристиками СВС. Например, формирование фазы NiAl при $T > 640^\circ\text{C}$ моделировали, используя значения $D_0 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ и $E = 171 \text{ кДж/моль}$ [149]. Как отмечено в работе [149], эта энергия активации относится не к диффузии в слое NiAl , а к СВС-процессу в целом. Тогда при $T = 1273 \text{ K}$ коэффициент диффузии в фазе NiAl будет $D = D_0 \exp(-E/RT) = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Сравним его с экспериментальными данными по реакционной диффузии в системе Ni-Al. Для фазы NiAl при $T = 1273$ К известно значение $D = (2,5 - 3,6) \cdot 10^{-10}$ см²/с [157]. По данным [158], для этой фазы $E = 230$ кДж/моль и $D_0 = 1,5$ см²/с [158], тогда при $T = 1273$ К получим $D = 5,4 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Следовательно, значение D , использованное для моделирования в работе [149], на порядок завышено по сравнению с экспериментальными данными по диффузии.

СВС в системе Ti-Al при мольном соотношении исходных реагентов 1:3 моделировали, используя значения $E = 200$ кДж/моль и $D_0 = 4,39$ см²/с для фазы TiAl₃ [150]. Это значение E было получено из экспериментов по СВС, а D_0 просто подобрано для согласования расчетных и экспериментальных данных по скорости горения. То есть эти величины опять-таки относятся к волне горения в целом, а не к диффузии в фазе TiAl₃. Однако при том же составе шихты в другой работе с использованием классической модели (3.1), (3.2) была получена более высокая энергия активации $E = 483$ кДж/моль [159]. Если процесс действительно, как утверждают авторы [150], лимитируется диффузией через слой фазы TiAl₃, то кажущаяся (эффективная) энергия активации СВС-процесса должна быть одна и та же независимо от конкретной формы модели, использованной для обсчета экспериментальных данных.

Поэтому в данной части работы выполняется анализ квазиравновесной диффузионной модели кинетики взаимодействия при СВС с использованием реальных значений диффузионных параметров. Для этого выбрана классическая СВС-система Ti-C, которая является составной частью многих промышленно важных многокомпонентных систем и обеспечивает необходимое для СВС тепловыделение за счет большой теплоты образования карбида титана. СВС в этой системе хорошо изучен [139-141, 144, 151]. Кроме того, в системе Ti-C имеется только одна фаза – карбид титана TiC_x, $x \approx 0,5 - 1,0$ [160], у которого температура плавления $T_m(\text{TiC}) = 3423$ К превышает экспериментальную температуру СВС $T_{\text{SHS}} = 3083$ К [161] (рис. 3.1). Имеется также множество экспериментальных данных по коэффициентам диффузии в карбиде титана [162-164].

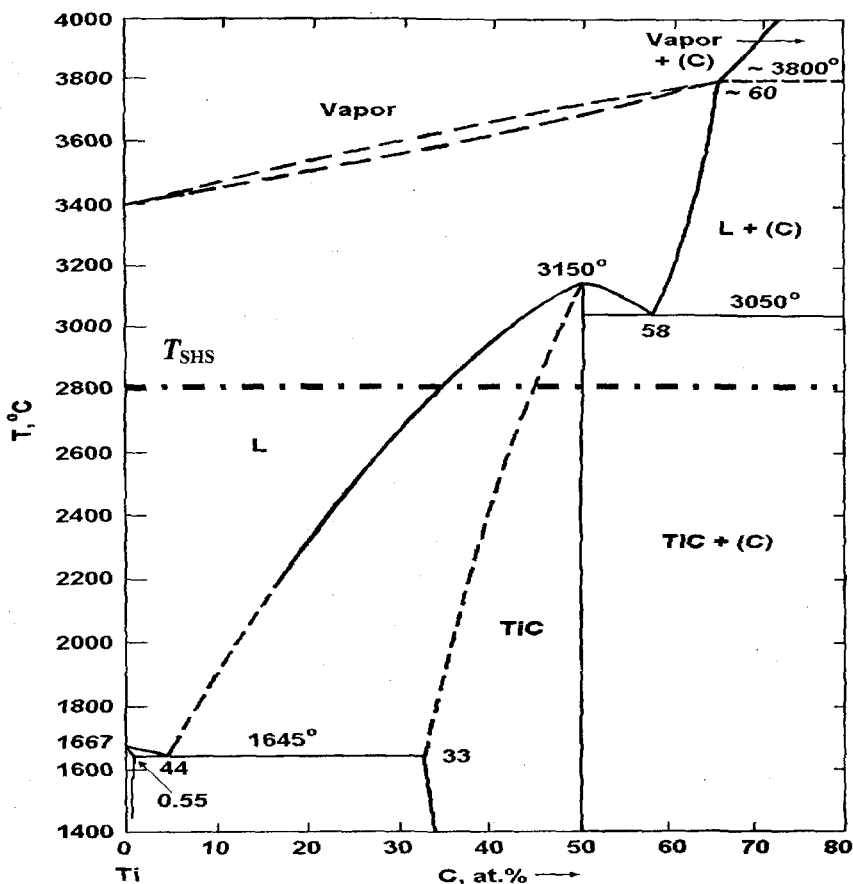


Рис. 3.1. Диаграмма состояния Ti-C (по данным [160])

3.3. Математическая формулировка задачи о диффузионной кинетике в волне СВС

Рассмотрим ситуацию в зоне прогрева волны СВС, где имеются сферические частицы титана радиусом 10 – 100 мкм и углерода размером от 0,1 (сажа) до 1 – 10 мкм (измельченный графит) [138, 141, 151, 161]. Рассмотрим 2 сценария с различной геометрией элементарной реакционной ячейки: 1) твердая частица Ti окружена частицами углерода в стехиометрическом соотношении при

$T < T_m(\text{Ti}) = 1940 \text{ K}$ (рис. 3.2, а и б) и 2) твердая частица углерода, окруженная жидким титаном при $T > T_m(\text{Ti})$ (рис. 3.2, в и г). Условия перехода от 1-й ситуации ко 2-й при плавлении металла будут рассмотрены далее.

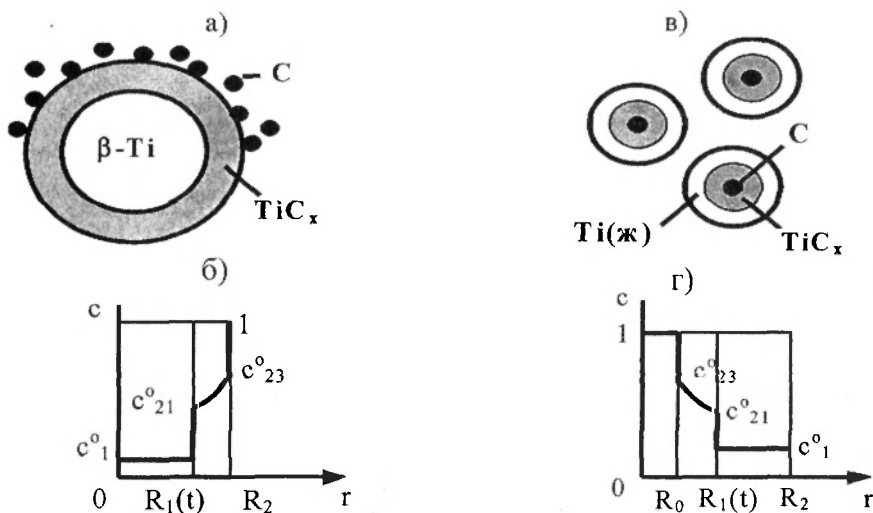


Рис. 3.2. Схема элементарной реакционной ячейки в волне СВС (а, в) и распределение концентрации углерода при диффузии (б, г): а, б – рост слоя TiC_x на поверхности частицы титана (при $T < T_m(\text{Ti})$) либо во всем интервале температур СВС при отсутствии растекания расплавленного Ti); в, г – рост слоя TiC_x на поверхности частицы углерода после плавления и растекания титана в интервале температур $T_m(\text{Ti}) < T < T_{\text{SHS}}$

3.3.1. Ситуация 1

Поскольку атомы углерода более подвижны, чем атомы Ti , при нагреве происходит диффузия углерода в титан с образованием твердого раствора и слоя TiC_x на поверхности титана. В предположении идеального “диффузионного контакта” частиц, обусловленного быстрой поверхностной диффузией атомов C , слой первичного карбида титана можно считать однородным по толщине. При $T > T_{\alpha \rightarrow \beta}(\text{Ti}) = 882 \text{ }^\circ\text{C}$ реакционная ячейка имеет фазовый состав $\beta\text{-Ti}/\text{TiC}_x/\text{C}$. В связи с тем, что коэффициент диффузии углерода в

β -Ti значительно выше, чем в карбиде [163, 164], можно рассматривать β -твердый раствор как имеющий по всей толщине максимальную концентрацию, равновесную с TiC_x по диаграмме состояния Ti-C [156, 157]. Тогда рост слоя первичного продукта в волне СВС (т. е. в неизотермических условиях) описывается диффузионной задачей типа Стефана в сферической симметрии с учетом температурной зависимости коэффициента диффузии. Формулировка задачи включает:

– уравнение диффузии в слое TiC_x

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D(T(t))}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right); \quad (3.3)$$

– условие типа Стефана на границе титан/ TiC_x ;

– условие первого рода на границе TiC_x /углерод и начальные условия к уравнению (3.3):

$$\begin{aligned} c_C(t, R_2) &= c_{23}^0, & c_C(t, r = 0) &= c_1^0, \\ c_C(t, R_1(t)) &= c_{21}^0, & R_1(t = 0) &= R_2, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где r – радиальная координата, c – массовая концентрация углерода, $D = D(T(t))$ – коэффициент диффузии в слое TiC_x , c_1^0 , c_{21}^0 , c_{23}^0 и c_{23}^0 – равновесные концентрации на границах фаз ($c_{23}^0 = 0,2$), $R_1(t)$ – текущая координата границы фаз Ti/ TiC_x , R_2 – внешний радиус частицы титана, а нижние индексы 1, 2 и 3 означают титан (в данной ситуации β -Ti), TiC_x и углерод соответственно (см. рис. 3.2, б).

$$(c_{21} - c_1) \frac{dR_1}{dt} = -D(T(t)) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{R_1(t)}. \quad (3.5)$$

Следует отметить, что в работах [144, 145] стефановское граничное условие (уравнение (3.5)) ставили на обеих границах фаз:

Ti/TiC ($r = R_1$) и TiC_x/C ($r = R_2$). Поэтому необходимо пояснить, что в фазах внедрения (карбиды, нитриды, многие бориды) коэффициент диффузии атомов неметалла на порядки выше, чем атомов металла. Это обусловлено диффузией по механизму внедрения – атомы металла и неметалла движутся каждый по своей подрешетке. Следовательно, рост карбида титана происходит только на границе Ti/TiC и контролируется диффузией атомов C через слой TiC. Но на границе C/TiC не может происходить роста фазы TiC_x за счет графита, который требует диффузионного подвода атомов Ti. Поэтому на границе C/TiC необходимо задавать граничное условие I рода (3.4), что фактически означает идеальный диффузионный контакт внешней поверхности растущего слоя TiC с углеродом из-за быстрой поверхностной диффузии атомов C от мест контакта частиц углерода с поверхностью TiC.

3.3.2. Ситуация 2

Физическое обоснование 2-й ситуации (см. рис. 3.2, *в* и *г*) таково. Растекание жидкого титана по направлению к твердому углероду наблюдалось экспериментально в волне СВЧ [165, 166]. Поскольку оно сопровождается химическим взаимодействием, для достаточно мелких частиц углерода скорость растекания не является лимитирующей стадией [166, 167]. Поэтому при $T > T_m(\text{Ti}) = 1944 \text{ K}$ каждая частица углерода будет окружена однородным слоем жидкого титана. В такой ситуации формирование продукта происходит на поверхности сферических частиц углерода за счет диффузии атомов C через слой TiC_x. Тогда граничное условие при $r = R_0$ к уравнению диффузии (3.3) и начальные условия к уравнениям (3.3) и (3.5) следует записать в виде

$$c_C(t, R_0) = c_{23}^0, \quad c_C(t, r > R_1) = c^0_1, \quad R_1(t = 0) = R_0, \quad (3.6)$$

где $R_0 = \text{const}$ – исходный радиус частицы углерода, $R_1(t)$ – координата границы TiC/расплав на основе титана.

3.3.3. Диффузионные данные

Параметры для расчета коэффициента диффузии в фазе TiC в аррениусовской форме

$$D = D_0 \exp(-E/RT(t)), \quad (3.7)$$

где E – энергия активации, D_0 – предэкспонент, R – универсальная газовая постоянная приведены в табл. 3.1 для температурных интервалов ΔT , в которых они были измерены [162-164, 168-176].

Экспериментальные данные для диффузии углерода в фазе TiC_x (который обычно ассоциируют с коэффициентом реакционной диффузии, измеренным по утолщению слоя фазы) получены для относительно узкого интервала температуры ΔT , поэтому их интерполяция на всю область температуры в волне СВС [T_0 , T_{SHS}] может дать явно завышенные значения. Чтобы выбрать корректные значения для расчетов, величины D , вычисленные по формуле (3.7) для точки плавления титана $T_m(\text{Ti}) = 1940$ К и максимальной температуры СВС $T_{SHS} = 3083$ К, сравнивали с коэффициентом диффузии углерода в расплавленном титане D_m при тех же температурах. Ясно, что коэффициент диффузии в TiC должен быть как минимум на порядок ниже, чем в расплаве. Величину D_m оценивали по простой формуле Стокса-Эйнштейна (или Сазерленда-Эйнштейна), которая была использована для оценки параметров диффузии С, N, O и H в жидких металлах (Fe, Co, Ni, и др.) [177, 178]:

$$D_m = k_B T / (n\pi a \mu), \quad (3.8)$$

где k_B – константа Больцмана, $n = 4 \dots 6$ – численный параметр, a – радиус атома в жидкости, $\mu = \zeta \rho_m$ – динамическая вязкость жидкости, ζ – ее кинематическая вязкость и ρ_m – плотность.

При $T = T_m(\text{Ti})$ для жидкого титана $\rho = 4,11$ г/см³ [179], ковалентный радиус атома углерода $a = 0,077$ нм [180], кинематическая вязкость расплавленного Ti, насыщенного углеродом, $\zeta = 0,94 \cdot 10^{-2}$ см²/с [179].

Параметры диффузии в карбиде титана

АТОМЫ	№	D_0 , см ² /с	E , кДж/моль	ΔT , К	$D(T_m(\text{Ti}))$, см ² /с	$D(T_{\text{SHS}})$, см ² /с	Ссылка	Примечание
C	1	$5 \cdot 10^{-2}$	235,6	2073-2973	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	[163, 164, 168, 174]	
	2	6,98	398,7	1723-2973	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	[162, 168, 169, 171] (TiC _{0,97})	
	3	10	438,9	1873-2573	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	[168, 169] (TiC _{0,9})	
	4	45,44	447,3	1723-2553	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	[169, 171] (TiC _{0,887})	
	5	114	460,2	2018-2353	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	[169, 172] (TiC _{0,67})	
	6	0,1	259,4	1553-1773	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	[163, 164]	
	7	$6,5 \cdot 10^{-2}$	269,9	1673-1973	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	[163, 175]	
	8	$4,2 \cdot 10^{-2}$	307,1	1983-2573	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	[163, 164] (TiC _{0,9})	
	9	0,48	328,42	1473-2023	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	[176] (TiC _{1,0})	
	10	99,48	328,42	1473-2023	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	[176] (TiC _{0,5})	$D(T_{\text{SHS}}) > D_m$
	11	77,8	338,9	1473-1673	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	[162]	$D(T_{\text{SHS}}) > D_m$
	12	220	405,8	2200-2600	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	[173] (TiC _x , $x = 0,86-0,91$)	$D(T_{\text{SHS}}) \sim D_m$
	13	370	410,0	2200-2600	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	[173] (TiC _x , $x = 0,86-0,91$)	$D(T_{\text{SHS}}) \sim D_m$
	14	$1,31 \cdot 10^3$	347,3	1173-1473	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	[163]	$D(T_{\text{SHS}}) \gg D_m$
Ti		$4,36 \cdot 10^4$	736,4	2193-2488	$6,5 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	[163, 170] (TiC _x , $x = 0,67-0,97$)	$D_{\text{Ti}} \ll D_C$

Тогда $D_m(T_m(\text{Ti})) = (4,8 - 7,2) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Для более высоких температур известно значение $\zeta = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ для $T = 2220 \text{ К}$ при содержании углерода в расплаве 0,7 % ат [179]; используя его для $T_{\text{SHS}} = 3083 \text{ К}$, получим $D_{\text{melt}}(T_m(\text{Ti})) \approx 6,9 - 10,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Отметим, что формула (3.8) не учитывает химическое взаимодействие атомов в расплаве, которое в системе Ti-C может быть существенным, т. е. полученное значение D_m – верхняя оценка. Тогда в расчетах исключали из рассмотрения те коэффициенты диффузии, которые были близки к этой верхней оценке (строки 10-14 в табл. 3.1).

3.3.4. Температура реакционной ячейки в волне СВС

Адиабатический разогрев при СВС от начальной температуры T_0 до T_{SHS} происходит из-за тепловыделения химических реакций и почти полностью завершается к моменту достижения максимальной температуры. В зоне догорания (при $T \approx T_{\text{SHS}}$) происходит только коалесценция и спекание частиц продукта с ничтожно малым тепловыделением [30, 39, 130]. Тогда расчеты толщины слоя продукта и соответствующего тепловыделения надо проводить в интервале времени $[0, t_{\text{SHS}}]$, соответствующем достижению T_{SHS} . Для расчетов надо знать временную зависимость температуры реакционной ячейки.

Для низкотемпературной области ($T < T_m(\text{Ti})$), в которой степень превращения невелика [149, 150] и тепловыделение незначительно, можно использовать известное автомодельное решение, полученное в приближении узкой зоны реакции [181]:

$$T(\xi) = T_0 + (T_m - T_0) \exp(u\xi/k), \quad \xi = X - ut, \quad (3.9)$$

где $T_0 = 298 \text{ К}$ – начальная температура, X – координата вдоль образца, u – скорость волны горения, k – коэффициент температуропроводности.

Для смеси Ti+C примем $k \approx k_{\text{Ti}} = \lambda_{\text{Ti}}/(\rho_{\text{Ti}} c_p(\text{Ti})) = 0,04 \text{ см}^2/\text{с}$ (по данным [182]), $u \approx 6 \text{ см/с}$ [141, 161]. Здесь принято, что пространственная координата $X = 0$ соответствует температуре плавления титана. Чтобы определить $T(t)$ для реакционной ячейки Ti+C, выберем координату X_0 , для которой в момент времени $t = 0$ $T(x_0, t = 0) =$

$= T_0' = T_0 + 0,01T_m = 317 \text{ К}$. Тогда время нагрева t_m от T_0' до $T_m(\text{Ti})$ составит

$$t_m = -(k/u^2) \ln[0,01T_m / (T_m - T_0)].$$

Для высокотемпературной области $T_m \leq T \leq T_{\text{SHS}}$ воспользуемся экспериментально измеренным температурным профилем волны СВС в системе Ti-C [161], которую аппроксимируем кубическими сплайнами (рис. 3.3). Следует отметить, что низкотемпературная ветвь (при $T < T_m(\text{Ti})$), рассчитанная по уравнению (3.9), лежит несколько выше соответствующей экспериментальной части кривой (на рис. 3.3 не показана), т. е. мы используем верхнюю оценку температуры в реакционной ячейке. Время нагрева от $T_m(\text{Ti})$ до T_{SHS} равно $\Delta t_{\text{SHS}} = t_{\text{SHS}} - t_m = X(T_{\text{SHS}})/u$.

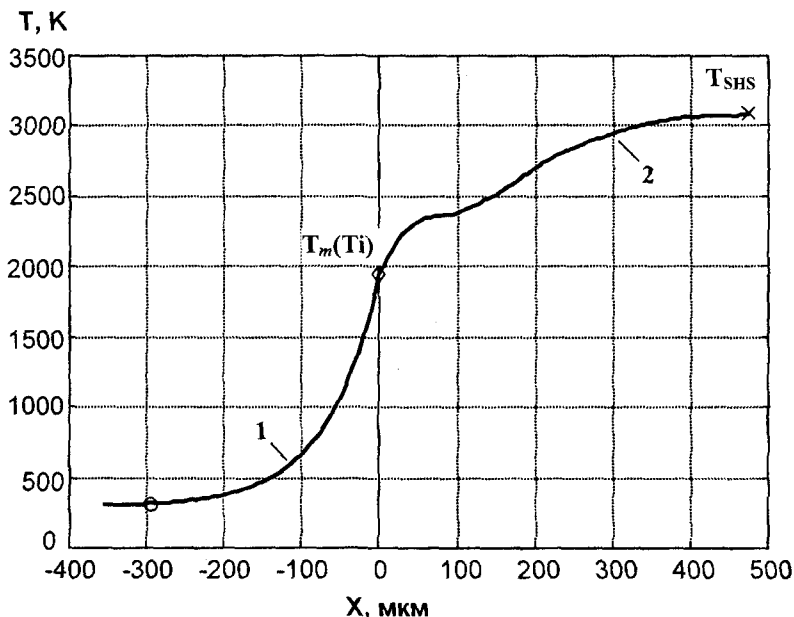


Рис. 3.3. Температурный профиль волны СВС в системе Ti-C: 1 – аналитическое решение [166] в приближении узкой зоны реакции для области $T < T_m(\text{Ti})$; 2 – экспериментальный профиль [151] (аппроксимация кубическим сплайном) для области $T \geq T_m(\text{Ti})$; \diamond – температура плавления титана $T_m(\text{Ti})$, \circ – точка $T = T_0 + 0,01T_m(\text{Ti})$, \times – максимальная температура СВС T_{SHS}

3.3.5. Адиабатический разогрев реакционной ячейки

Имея закон изменения температуры в реакционной ячейке, можно рассчитать тепловыделение из-за диффузионно-контролируемого роста слоя продукта в неизотермических условиях, а затем максимальную температуру, которая будет достигнута, и сравнить ее с экспериментально известным значением T_{SHS} .

В адиабатических условиях уравнение баланса тепла для формирования стехиометрического $TiC_{1,0}$ имеет вид

$$\begin{aligned} -\Delta H_{298}^0(TiC_{1,0})m_{TiC}(t) = m_{TiC}(t) \int_{298}^{T_{ад}} c_p(TiC)dT + m_C(t) \int_{298}^{T_{ад}} c_p(C)dT + \\ + m_{Ti}(t) \left(\int_{298}^{T_{ад}} c_p(Ti)dT + l(T_{ад} - T_m(Ti))\Delta H_m(Ti) \right), \end{aligned} \quad (3.10)$$

где $T_{ад}$ – адиабатическая температура горения, $c_p(i)$ – теплоемкость i -го вещества, $m_i(t)$ – текущая масса i -го вещества, $l(T_{ад} - T_m(Ti))$ – единичная ступенчатая функция (функция Хевисайда), $\Delta H_m(Ti) = 0,305$ кДж/г – теплота плавления титана [183] и $\Delta H_{298}^0(TiC_{1,0}) = -3,077$ кДж/г – стандартная энтальпия образования $TiC_{1,0}$ [183].

Массы всех веществ в уравнении (3.10) определяются из решения задачи Стефана для конкретной геометрии реакционной ячейки, а затем из уравнения (3.10) рассчитывается величина $T_{ад}$.

3.4. Рост слоя TiC на поверхности частицы титана

3.4.1. Решение задачи для ситуации 1

Нелинейная задача (3.3)-(3.5), (3.7) даже для изотермического случая (при $D = \text{const}$) не имеет аналитического решения [184], однако известно асимптотическое решение [185-187] для малой толщины слоя растущей фазы $h = R_2 - R_1(t) \ll R_2$. Чтобы воспользоваться им, линеаризуем уравнения (3.3), (3.4) с помощью подстановки [162]:

$$\tau(t) = \int_0^t D(T(\theta)) d\theta, \quad (3.11)$$

где t меняется от 0 до t_{SHS} .

Тогда, используя результаты [185, 186], можно найти приближенное аналитическое решение задачи в виде ряда по величине τ , ограничиваясь первыми тремя членами разложения:

$$h(\tau) = R_2 - R_1(\tau) = \beta_0 \tau^{1/2} + R_2^{-1} \beta_1 \tau + (2R_2^2)^{-1} \beta_2 \tau^{3/2}. \quad (3.12)$$

Коэффициент β_0 определяется из трансцендентного уравнения, которое получается при аналитическом решении линейной задачи ($D = \text{const}$) типа (3.3)-(3.5) для полубесконечной среды (т. е. когда в уравнении (3.3) отсутствуют члены r^2 и $1/r^2$, а в уравнении (3.5) $R_2 = 0$):

$$\pi^{1/2} (\beta_0 / 2) \exp((\beta_0 / 2)^2) \operatorname{erf}(\beta_0 / 2) = q, \quad (3.13)$$

$$q = (c_{23}^{\circ} - c_{21}^{\circ}) / (c_{21}^{\circ} - c_{1}^{\circ}),$$

где erf – функция ошибок, а коэффициенты β_1 и β_2 имеют вид [185, 186]

$$\beta_1 = \frac{\beta_0^2}{(3 + \beta_0^2/2)}, \quad (3.14)$$

$$\beta_2 = \frac{2\beta_0\beta_1 - \beta_1^2 \left[24q/\beta_0 + 4\beta_0(5+6q) + 2\beta_0^3(1+q) \right]}{32 + 60q + \beta_0^2(18 + 20q) + \beta_0^4(1+q)}.$$

Для ситуации 1 (см. рис. 3.1, а) параметры для формулы (3.10) примут вид

$$m_{\text{TiC}}(\tau) = (4/3)\pi(R_2^3 - R_1^3(\tau))\rho_{\text{TiC}},$$

$$m_{\text{C}}(\tau) = m_{\text{C}}^0 - 0,2m_{\text{TiC}}(\tau),$$

$$m_{\text{Ti}}(\tau) = (4/3)\pi R_1^3(\tau)\rho_{\text{Ti}},$$

где ρ_i – плотность i -го вещества. Для шихты Ti+C, соответствующей стехиометрическому составу продукта $TiC_{1,0}$ (20 % мас. C), исходное соотношение масс реагентов $m_C^0/m_{Ti}^0 = 0,25$, где $m_{Ti}^0 = (4/3)\pi R_2^3 \rho_{Ti}$. Тогда адиабатический разогрев за счет формирования карбида титана определится из уравнения (3.10) в виде

$$\Delta T_{ад} = \quad (3.15)$$

$$= \frac{-\Delta H_{298}^0(TiC_{1,0})\rho_{TiC}}{\rho_{TiC}[c_p(TiC) - 0,2c_p(C)] + \rho_{Ti}[c_p(Ti)R_1^3(\tau) + 0,25c_p(C)R_2^3] / [R_2^3 - R_1^3(\tau)]},$$

где $\Delta T_{ад} = T_{ад} - 298$ – адиабатическое повышение температуры.

Уравнение (3.15) дает верхнюю оценку для $\Delta T_{ад}$, так как в нем не учитывается увеличение теплоемкости веществ с повышением температуры и уменьшение (по абсолютной величине) энтальпии фазы TiC_x для $x < 1$.

3.4.2. Результаты численных расчетов для ситуации 1

В интервале температуры $T_0' \leq T \leq T_m(Ti)$ для расчетов использовали граничные концентрации $c_1^0 = 0,00138$ и $c_{21}^0 = 0,11$, соответствующие температуре эвтектики Ti-TiC $T_{eu} = 1918$ К [160]. Для расчетов во всем температурном интервале волны СВС $T_0' \leq T \leq T_{SHS}$ в предположении, что жидкий титан находится внутри сферической оболочки TiC, брали значения граничных концентраций при промежуточной температуре $T = 2673$ К: $c_1^0 = 0,065$, $c_{21}^0 = 0,14$ [160]; на границе C/TiC $c_{23}^0 = 0,2$ (максимальная растворимость C в карбиде титана). Предварительные расчеты показали, что варьирование значений c_{21}^0 и c_1^0 вдоль линий диаграммы Ti-C весьма незначительно влияет на толщину слоя TiC и адиабатический разогрев. В интервале $T_0' \leq T \leq T_m$ использовали все диффузионные данные из табл. 3.1, а во всем интервале температур $T_0' \leq T \leq T_{SHS}$ только данные, дающие значения $D(T_{SHS}) < D_m$ (строки 1-9 в табл. 3.1).

Расчеты показали, что к моменту достижения $T_m(\text{Ti})$ максимальная толщина слоя продукта (TiC) мала: $h(T_m) = 0,068$ мкм (см. рис. 3.4, а) и соответствует диффузионным данным № 14 в табл. 3.1. Соответствующий адиабатический разогрев незначителен: $\Delta T_{\text{ад}} = 57$ К (рис. 3.4, б) при типичном радиусе частицы титана $R_2 = 10$ мкм и быстро снижается с увеличением радиуса.

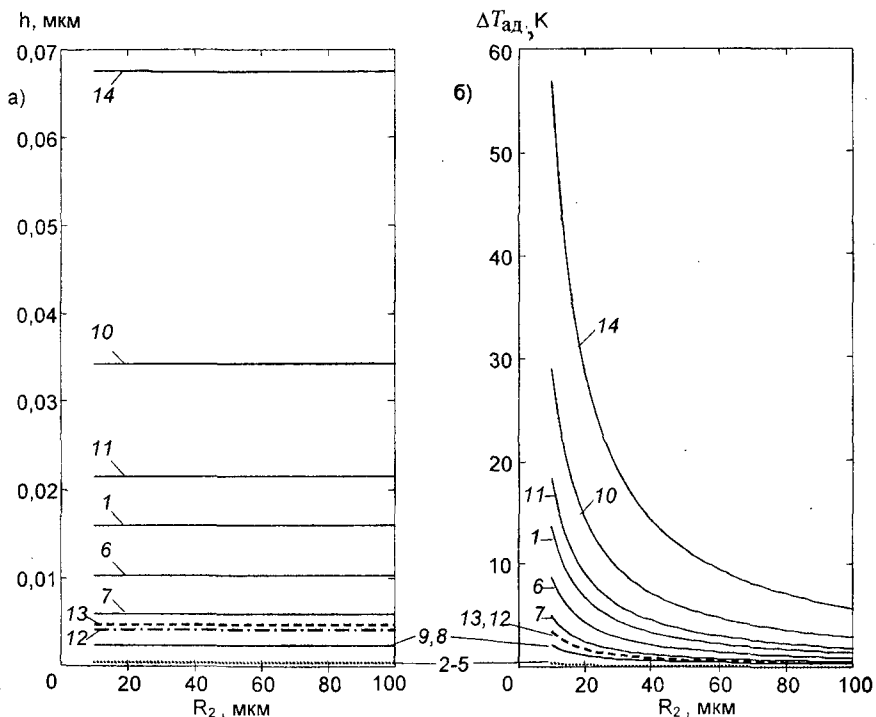


Рис. 3.4. Расчет толщины слоя продукта и адиабатического разогрева реакционной ячейки в ситуации 1 для интервала температуры $T_0' \leq T \leq T_m(\text{Ti})$:
 а – толщина слоя TiC; б – адиабатический разогрев.

Цифры у кривых соответствуют номерам строк в табл. 3.1

Для всего температурного интервала волны СВЧ $T_0' \leq T \leq T_{\text{SHS}}$ в предположении, что геометрия реакционной ячейки не изменяется, установлено, что при радиусе частицы титана $R_2 = 10$ мкм максимальная толщина продукта, образовавшегося за все время пребывания

ния в волне СВС (рис. 3.5, а), мала: $h = 1,64$ мкм (при наборе диффузионных данных № 1 в табл. 3.1), а соответствующий разогрев ($\Delta T_{ад} = 1064$ К) значительно ниже экспериментального значения $T_{SHS} = 3083$ К (рис. 3.5, б). Таким образом, тепловыделение за счет роста продукта совершенно недостаточно для поддержания волны СВС. Расчетный результат – малая толщина слоя первичного продукта к моменту достижения $T_m(T_i)$ – согласуется с экспериментальными данными [140, 141], полученными в быстрозакаленных СВС-образцах.

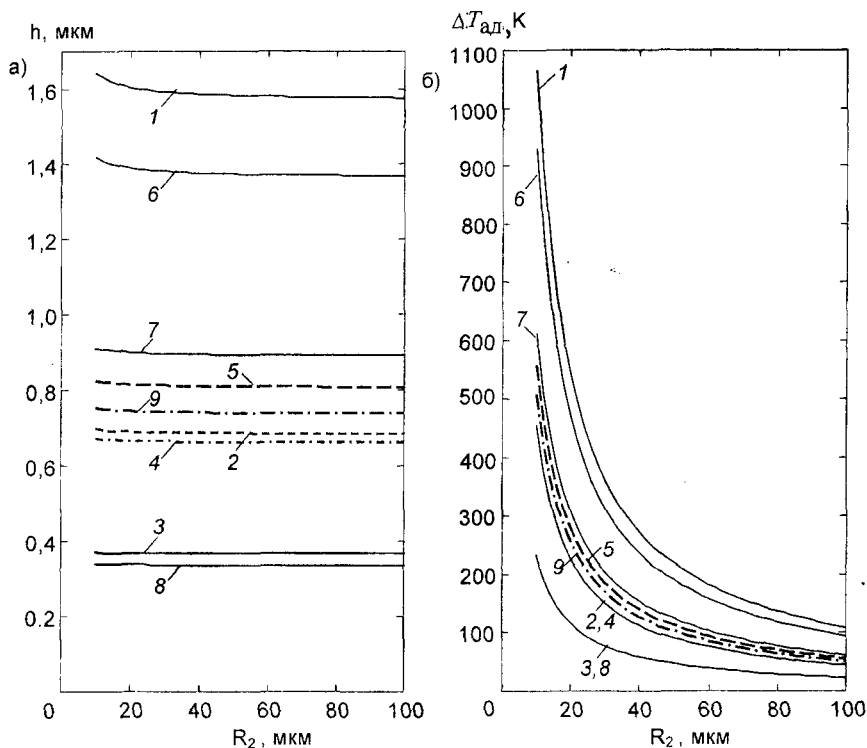


Рис. 3.5. Расчет толщины слоя продукта и адиабатического разогрева реакционной ячейки в ситуации 1 для интервала температуры $T_m(T_i) \leq T \leq T_{SHS}$:

а – толщина слоя TiC; б – адиабатический разогрев.

Цифры у кривых соответствуют номерам строк в табл. 3.1

Отметим, что в работе [151] была выполнена оценка диффузионного роста фазы TiC_x в системе Ti-C в зоне прогрева волны СВЧ с использованием 5 реальных значений коэффициентов диффузии. Однако в ней расчеты были проведены для изотермических условий ($T = \text{const}$) в интервале температур 1200-1925 К – ниже точки плавления титана и рассмотрена ситуация роста слоя TiC_x на поверхности сферической частицы углерода. Однако такая ситуация, как отмечено выше, нереальна – рост первичного TiC_x происходит на поверхности частиц Ti, а не C.

3.5. Изменение геометрии реакционной ячейки (разрыв корки первичного продукта)

3.5.1. Формулировка задачи

Плотность твердого β -Ti при $T = T_m(Ti)$ $\rho_s = 4,18 \text{ г/см}^3$, а расплава при этой температуре – $\rho_m = 4,11 \text{ г/см}^3$ [179]. Тогда при достижении температуры плавления титана при СВЧ возможен разрыв корки первичного продукта (TiC) и растекание расплава (рис. 3.6). Условие разрыва корки можно определить из уравнения неразрывности [188], которое запишем в сферической симметрии:

$$\text{grad div } U = 0, \quad (3.16)$$

где U – вектор перемещений.

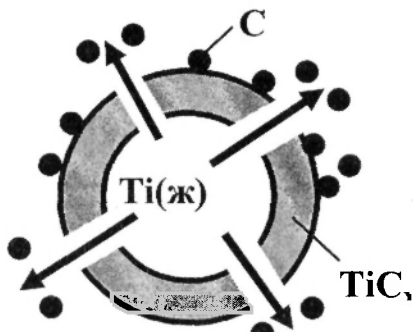


Рис. 3.6. Схема разрыва корки первичного продукта (TiC) в волне СВЧ при достижении температуры плавления титана $T_m(Ti) = 1940 \text{ К}$

Граничные условия при $r = R_1$ (расширение из-за плавления) и при $r = R_2$ запишем, считая расплавленный титан несжимаемой жидкостью:

$$U_r(r = R_1) = \bar{K}_1 [(\rho_s/\rho_m)^{1/3} - 1], \quad \sigma_{rr}(r = R_2) = p_0, \quad (3.17)$$

где U_r – радиальное перемещение, σ_{rr} – радиальное напряжение, ρ_s и ρ_m – плотности твердого и жидкого титана при температуре плавления, $p_0 = 0,1$ МПа – внешнее давление.

Поскольку карбид титана – хрупкое вещество, пренебрегаем пластической деформацией и рассматриваем только упругую деформацию. Решение уравнения (3.16) имеет вид

$$\begin{aligned} U_r(r) &= Ar + B/r^2, \quad u_{rr}(r) = \partial U_r / \partial r = A - 2B/r^3, \\ u_{\theta\theta}(r) &= U_r/r = A + B/r^3, \end{aligned} \quad (3.18)$$

где A и B – константы, определяемые из граничных условий (3.17), U_r – радиальное перемещение, $u_{rr} = \partial U_r / \partial r$ – радиальная деформация, $u_{\theta\theta} = U_r/r$ – тангенциальная деформация.

Закон Гука для сферической симметрии [188] запишется в виде

$$\begin{aligned} \sigma_n &= \frac{Y}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)u_{rr} + 2\nu u_{\theta\theta}], \\ \sigma_{\theta\theta} &= \frac{Y}{(1+\nu)(1-2\nu)} (u_{\theta\theta} + \nu u_n), \end{aligned} \quad (3.19)$$

где σ_n – нормальное напряжение, $\sigma_{\theta\theta}$ – касательное напряжение, Y – модуль упругости, ν – коэффициент Пуассона.

Используя уравнение (3.19) и граничные условия (3.17), из уравнения (3.18) получим решение для уравнения (3.16) относительно касательного напряжения:

$$\sigma_{\theta\theta}(r) = \frac{Y}{1-2\nu} \left[\left(\frac{\rho_s}{\rho_m} \right)^{1/3} - 1 \right] \frac{1+f_r}{1+\gamma f} - p_0 \frac{\gamma f - f_r}{1+\gamma f}, \quad (3.20)$$

$$f = \frac{R_2^3}{2R_1^3}, \quad f_r = \frac{R_2^3}{2r^3}, \quad \gamma = \frac{1+\nu}{1-2\nu}.$$

Разрыв оболочки произойдет, когда касательное напряжение на внешней поверхности $r = R_2$ превысит предел прочности тугоплавкого соединения σ_{uts} при $T = T_m(\text{Ti})$. Тогда из уравнения (3.20) получим условие для критической толщины корки карбида титана $h_{\text{кр}} = R_2 - R_1$, при которой возможен ее разрыв:

$$h_{\text{кр}} = R_2 \frac{\varphi - 1}{\varphi}, \quad \varphi = \left[\frac{\psi - 2\sigma_{\text{uts}} + p_0}{\gamma(\sigma_{\text{uts}} + p_0)} \right]^{1/3}, \quad (3.21)$$

$$\psi = \frac{3Y}{1-2\nu} \left[\left(\frac{\rho_s}{\rho_m} \right)^{1/3} - 1 \right].$$

Корка первичного TiC разорвется при $h \leq h_{\text{кр}}$. Формула (3.21) представляет собой критерий для изменения геометрии реакционной ячейки в волне СВС из-за растекания металлического реагента при достижении температуры его плавления. Отметим, что это верхняя оценка, так как здесь не учитывается возможность частичного растворения корки при протекании эвтектической реакции при 1645 °С.

3.5.2. Численный расчет критерия разрыва корки для СВС в системе Ti-C

Оценим величину $h_{\text{кр}}$ для рассматриваемой системы. Для этого нужны механические свойства TiC при $T = T_m(\text{Ti})$. Температурные зависимости упругих характеристик карбида титана (модулей упругости Y и сдвига G) определяются как [169]

$$Y(T) = Y_0 - b_Y T \exp(-T_0/T), \quad G(T) = G_0 - b_G T \exp(-T_0/T),$$

где $T_0 = 320$ К, $Y_0 = 461$ ГПа, $b_Y = 0,0702$ ГПа/К, $b_G = 0,0299$ ГПа/К, $G_0 = 197$ ГПа [3].

Тогда при $T = T_m(\text{Ti}) = 1940$ К $Y = 346$ ГПа, $G = 148$ ГПа и коэффициент Пуассона $\nu = Y/(2G) - 1 = 0,17$. В литературе имеются лишь разрозненные данные по пределу прочности карбида титана при повышенных температурах: $\sigma_B(T = 1073 \text{ К}) \approx 380$ МПа, $\sigma_B(T = 1273 \text{ К}) \approx 280$ МПа [163], однако известен предел прочности на изгиб (типичное испытание для хрупких материалов), который в окрестностях 2000 К имеет максимум: $\sigma_b \approx 500$ МПа [169]. Используя оценку $\sigma_B \sim \sigma_b/2 = 250$ МПа, получим из уравнения (3.21) $h_{кр} \approx 0,6R_2$, т. е. жидкий титан останется внутри частицы только при большой относительной толщине корки первичного продукта, которая не может сформироваться при быстром нагреве в волне СВС. Следовательно, при достижении температуры плавления металлический реагент неизбежно разорвет корку и растечется (см. рис. 3.5), т. е. геометрия реакционной ячейки изменится – от показанной на рис. 3.2, а к ситуации на рис. 3.2, в.

3.6. Рост слоя TiC на поверхности частицы углерода

3.6.1. Решение задачи для ситуации 2

Рассмотрим ситуацию после полного растекания расплавленного титана в интервале температур $T_m(\text{Ti}) \leq T \leq T_{\text{SHS}}$ см. рис. 3.2, в и г). Как отмечено выше, формирование продукта (карбида титана) на поверхности частицы углерода в единичной реакционной ячейке описывается уравнениями (3.4), (3.5)-(3.7). Использование метода дифференциальных рядов [185-187] показывает, что для этого случая приближенное аналитическое решение для толщины слоя TiC_x имеет вид, аналогичный уравнению (3.12), но со знаками “-” вместо “+”:

$$h(\tau) = R_1(\tau) - R_0 = \beta_0 \tau^{1/2} - \beta_1 \tau/R_0 - \beta_2 \tau^{3/2}/(2R_0^2). \quad (3.22)$$

Здесь коэффициенты β_0 , β_1 и β_2 определяются по формулам (3.13) и (3.14), а величина τ определяется согласно уравнению (3.11), интегрирование производится в интервале $0 \leq t \leq \Delta t_{\text{SHS}}$, соответствующем интервалу температуры $T_m \leq T \leq T_{\text{SHS}}$ (см. рис. 3.3).

Для расчета адиабатического разогрева воспользуемся уравнением (3.10). Для данной геометрии реакционной ячейки (см. рис. 3.2, в)

$$m_{\text{TiC}}(\tau) = (4/3)\pi(R_1^3(\tau) - R_0^3)\rho_{\text{TiC}},$$

$$m_{\text{C}}(\tau) = m_{\text{C}}^0 - 0,2m_{\text{TiC}}(\tau),$$

$$m_{\text{C}}^0 = (4/3)\pi R_0^3 \rho_{\text{C}} \quad \text{и} \quad m_{\text{Ti}}(\tau) = 4m_{\text{C}}^0 - 0,8m_{\text{TiC}}(\tau).$$

Тогда, пренебрегая температурной зависимостью теплоемкостей и не учитывая теплоту плавления титана (так как $\Delta H_m(\text{Ti}) \ll \ll |\Delta H_{298}^{\text{P}}(\text{TiC}_{1,0})|$ [183]), из уравнения (3.10) получим

$$\Delta T_{\text{ад}} = \tag{3.23}$$

$$= \frac{-\Delta H_{298}^0(\text{TiC}_{1,0})\rho_{\text{TiC}}}{\rho_{\text{TiC}}[c_p(\text{TiC}) - 0,2c_p(\text{C}) - 0,8c_p(\text{Ti}_m)] + \rho_{\text{C}}[c_p(\text{C}) + 4c_p(\text{Ti}_m)][R_1^3(\tau)/R_0^3 - 1]^{-1}},$$

где нижний индекс m означает расплав.

Для расчетов теплоемкости веществ брали при $T = T_{\text{SHS}}$ по данным [183]. Уравнение (3.23) относится к неполному реагированию, когда $0 < \eta_{\text{TiC}} < 1$, где степень превращения для стехиометрии $\text{TiC}_{1,0}$ выражается в виде

$$\eta_{\text{C}}(\tau) = 1 - m_{\text{C}}(\tau)/m_{\text{C}}^0 = 0,2(\rho_{\text{TiC}}/\rho_{\text{C}})[(R_1(\tau)/R_0)^3 - 1]. \tag{3.24}$$

При полном расходе исходного углерода ($\eta_{\text{C}} = 1$), которое возможно при малых R_0 , $\max(\Delta T_{\text{ад}}) = -\Delta H_{298}^{\text{P}}(\text{TiC})/c_p(\text{TiC}) = 3095 \text{ K}$, тогда адиабатическая температура СВС $T_{\text{ад}}^{(\text{max})} = 298 + \Delta T_{\text{ад}}^{(\text{max})} = 3393 \text{ K}$.

Это несколько выше экспериментальной температуры, т. е. формула (3.23) дает верхнюю оценку для $\Delta T_{\text{ад}}$.

3.6.2. Результаты численных расчетов для ситуации 2

Результаты численного решения задачи с использованием сплайн-аппроксимации экспериментальной кривой нагрева в волне СВС (см. рис. 3.2) и реальных коэффициентов диффузии (см. табл. 3.1) показаны на рис. 3.7. Радиус частиц углерода R_0 варьировали от 1 (агломераты частиц сажи) до 12,5 мкм (крупные частицы графита). Толщину слоя TiC рассчитывали по уравнению (3.22) без учета возможного расходования углерода (см. рис. 3.7, а). Максимальная толщина образовавшегося сферического слоя TiC_x $h = 1,5$ мкм (при достаточно большом $R_0 = 12,5$ мкм) выбирается для 1-го набора диффузионных параметров из табл. 3.1.

Адиабатический разогрев рассчитывали с учетом степени превращения углерода в карбид по уравнениям (3.23), (3.24). При малом радиусе частиц углерода ($R_0 \leq 3$ мкм) имеет место полное превращение реагентов ($\eta_c = 1$), что соответствует горизонтальному участку на рис. 3.7, б; при этом адиабатическая температура горения за счет образования продукта (без учета теплопотерь) близка к экспериментальному значению T_{SHS} .

Следовательно, если формально рассматривать только степень превращения и адиабатический разогрев $\Delta T_{\text{ад}}$ в волне СВС в рамках квазиравновесной диффузионной модели для геометрии сценария 2 (см. рис. 3.2, в – расплавленный титан вокруг частицы углерода), то расчеты для реальных коэффициентов диффузии показывают возможность реализации этого механизма фазообразования для системы Ti-C при малом размере частиц неметаллического реагента ($R_0 \leq 3$ мкм). Однако в многочисленных экспериментах СВС в системе Ti-C реализуется при большем размере частиц графита: 7 [151, 189, 190], 20 [151, 189] и даже до 63 мкм в диаметре [191].

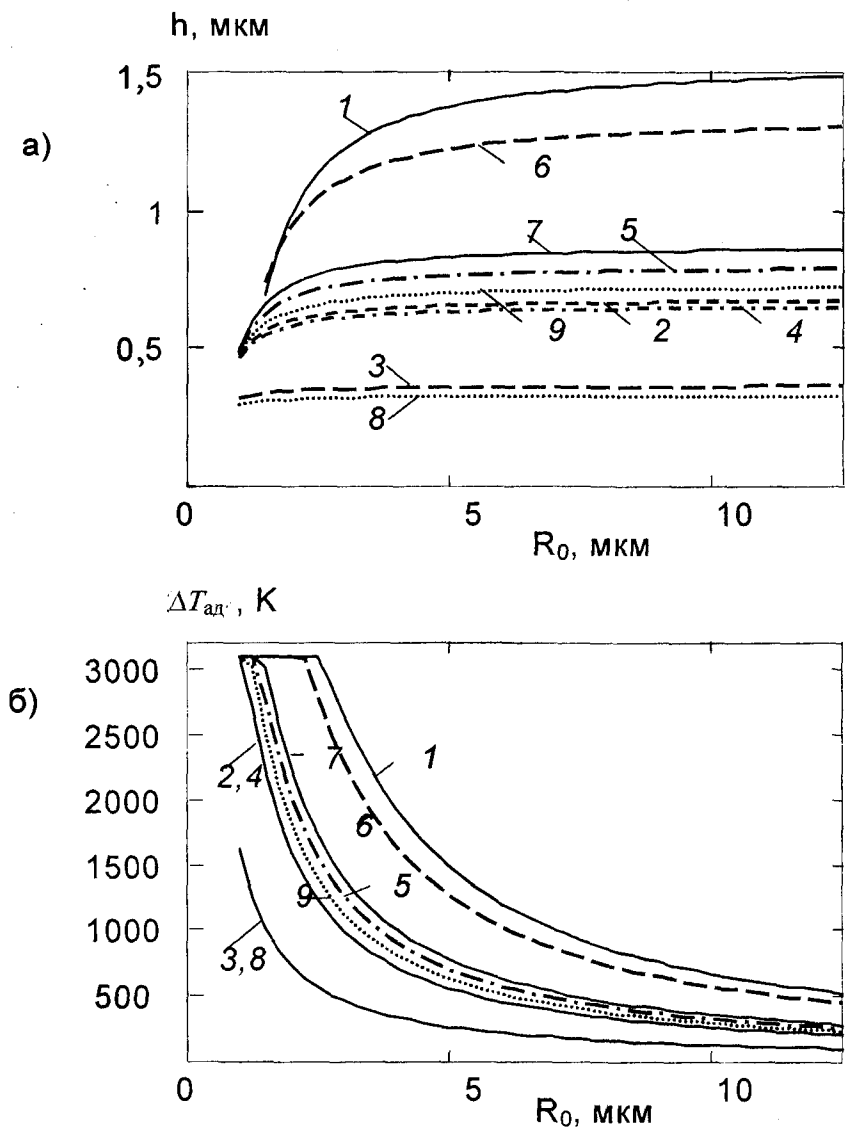


Рис. 3.7. Расчет толщины слоя продукта и адиабатического разогрева реакционной ячейки для ситуации 2 для интервала температуры $T_m(Ti) \leq T \leq T_{SHS}$:
 а – толщина слоя TiC; б – адиабатический разогрев.
 Цифры у кривых соответствуют номерам строк в табл. 3.1

3.6.3. Анализ смещения границы C/TiC внутрь

Как отмечено выше, рост слоя карбида титана происходит только на границе TiC_x/Ti(жидкий), т. е. наружу (см. рис. 3.2, в и з), что обусловлено диффузией атомов С через слой карбида по механизму внедрения. Следовательно, после полного превращения реагентов сферические частицы карбида титана должны быть полыми. Такой тип фазообразования в волне СВС в англоязычной литературе иногда называют “emptying-core mechanism” [189]. Но возможен рост фазы TiC_x внутрь за счет встречной диффузии атомов титана. Оценим смещение границы C/TiC_x (т. е. возможность “зарастания” внутренней поры), чтобы далее оценить плотность получаемых частиц СВС-продукта.

Выполненные расчеты показали, что варьирование радиуса частиц углерода R_0 в интервале 5-12,5 мкм приводит к незначительному (менее 10 %) изменению толщины слоя TiC_x (см. рис. 3.7, а). Поэтому рассмотрим одномерную диффузионную задачу для полубесконечного образца, в котором $R_0 = R_0(t) \neq \text{const}$, и определим смещение обеих границ: $R_0(t)$ и $R_1(t)$. Диффузионный массоперенос атомов углерода и титана в фазе TiC_x описывается законом Фика

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i(T(t)) \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2}, \quad i \equiv \text{C, Ti}, \quad (3.25)$$

где c_i – массовая концентрация i -х атомов, D_i – коэффициент диффузии i -х атомов в карбиде титана, r – линейная координата.

С учетом того, что $c_C + c_{\text{Ti}} = 1$ и $\partial c_C / \partial r = -\partial c_{\text{Ti}} / \partial r$, условия Стефана к уравнению (3.25) на границах Ti (расплав)/TiC_x ($r = R_1(t)$) и C/TiC_x ($r = R_0(t)$) запишутся в виде

$$\begin{aligned} (c_{21}^0 - c_1^0) \frac{dR_1}{dt} &= -D_C(T(t)) \left. \frac{\partial c_C}{\partial r} \right|_{R_1(t)}, \\ (1 - c_{23}^0) \frac{dR_0}{dt} &= D_{\text{Ti}}(T(t)) \left. \frac{\partial c_C}{\partial r} \right|_{R_0(t)}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

а начальные условия примут вид

$$R_0(t=0) = R_1(t=0) = R_0^{\circ}, \quad c_C(0 < r < R_1, t=0) = 1, \quad (3.27)$$

$$c(r > R_1, t=0) = c_1^{\circ},$$

где R_0° – исходное положение границы C/TiC_x, т. е. начальный радиус частицы углерода.

Для изотермических условий $T = \text{const} \neq T(t)$ задача (3.25)-(3.27) имеет точное аналитическое решение [192]. Используя подстановку

$$\tau_i(t) = \int_0^t D_i(T(\theta)) d\theta, \quad i \equiv C, \text{Ti}, \quad (3.28)$$

получим решение неизотермической задачи (3.25)-(3.27) относительно величин h и δ :

$$h(\tau) = R_1(\tau) - R_0^{\circ} = \beta_C \tau_C^{1/2}, \quad (3.29)$$

$$\delta(\tau) = R_0(\tau) - R_0^{\circ} = \beta_{\text{Ti}} \tau_{\text{Ti}}^{1/2},$$

где $h(\tau)$ – смещение границы фаз Ti (расплав)/TiC_x, $\delta(\tau)$ – смещение границы фаз C/TiC_x.

Коэффициенты β_i , $i = C, \text{Ti}$, определяются из решения следующей системы трансцендентных уравнений:

$$\begin{aligned} & \pi^{1/2} (\beta_C / 2) \exp((\beta_C / 2)^2) \left\{ \text{erf}(\beta_C / 2) + \text{erf} \left[\beta_{\text{Ti}} (\tau_{\text{Ti}} / \tau_C)^{1/2} / 2 \right] \right\} = \\ & = (c_{23}^0 - c_{21}^0) / (c_{21}^0 - c_1^0), \\ & \pi^{1/2} (\beta_{\text{Ti}} / 2) \exp((\beta_{\text{Ti}} / 2)^2) \left\{ \text{erf}(\beta_{\text{Ti}} / 2) + \text{erf} \left[\beta_C (\tau_C / \tau_{\text{Ti}})^{1/2} / 2 \right] \right\} = \\ & = (c_{23}^0 - c_{21}^0) / (1 - c_{23}^0). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Поскольку коэффициент диффузии атомов титана в фазе TiC мал, $D_{Ti} \ll D_C$ (см. табл. 3.1), то $\tau_{Ti} \ll \tau_C$ и система (3.30) расщепляется. При этом первое из уравнений (3.30) сводится к уравнению (3.13), а во втором уравнении $\operatorname{erf} [\beta_C (\tau_C / \tau_{Ti})^{1/2}] = 1$. Тогда из расчета по уравнению (3.28)-(3.30) получим, что за время пребывания реакционной ячейки в волне СВС смещение границы C/TiC_x $\delta = 4,7$ нм – очень мало (порядка десяти периодов кристаллической решетки карбида титана). Следовательно, рост слоя TiC внутри за все время пребывания в волне СВС незначителен, и разумно считать, что $R_0 = \text{const}$.

3.6.4. Оценка структурных характеристик СВС-продукта при диффузионном механизме

Таким образом, при диффузионном механизме взаимодействия в волне СВС должны образоваться полые частицы продукта. Оценим структурные характеристики (относительную плотность отдельных частиц и пористость всего образца) СВС-продукта (карбида титана) в предположении, что состав шихты соответствует стехиометрии TiC_{1,0} (20 % C). Поскольку величина δ мала, то масса образовавшегося карбида титана $m_{TiC} = (4/3)\pi(R_1^3 - R_0^3)\rho_{TiC} = (4/3)\pi R_0^3 \rho_C / 0,2$, откуда объем сферической частицы TiC_{1,0} равен $V = (4/3)\pi R_0^3 (1 + 5\rho_C / \rho_{TiC})$. Получим выражение для оценки кажущейся (эффе́ктивной) плотности частицы продукта:

$$\rho_{\text{eff}} = [1/\rho_{TiC} + 1/(5\rho_C)]^{-1},$$

где ρ_{TiC} – плотность карбида титана, ρ_C – плотность графита.

При плотности $\rho_{TiC} = 4,91$ г/см³ [3, 162, 163] и $\rho_C \approx 2$ г/см³ получим $\rho_{\text{eff}} \approx 3,3$ г/см³, т. е. относительная плотность составит $\rho_r = \rho_{\text{eff}} / \rho_{TiC} \approx 0,67$ от теоретической плотности карбида TiC_{1,0}, следовательно, пористость составит $\varepsilon = 1 - \rho_r \approx 0,33 = 33$ %. Это соответственно относительная плотность и доля внутренних (закрытых) пор сферических частиц карбида титана, полученных при СВС. Однако, по многочисленным экспериментальным данным, относительная плотность частиц СВС-карбида титана близка к 95 %

[190, 193], а прессование горячего продукта сразу после СВС позволяет получать конечные изделия 100 %-й плотности [39, 130]. Если бы частицы TiC были полыми, то получение высокоплотных изделий требовало бы длительного спекания под давлением.

Однако в работах [140, 165 190, 191, 193] в синтезированных образцах TiC наблюдали в основном открытую пористость $\varepsilon_{op} \approx 0,5 - 0,6$. Это связано с исходной пористостью $\varepsilon_0 = 0,3 - 0,65$ [167], растеканием расплава и газовой выделением [165, 194]. Доля закрытой пористости мала – около 1 % при СВС в вакууме [191].

Сравним полученный результат с экспериментальными данными [189], где при размере частиц $2R_0 = 7$ мкм (исходная пористость $\varepsilon_0 = 0,2$) и $2R_0 = 20$ мкм ($\varepsilon_0 = 0,4$) наблюдали некоторую закрытую пористость и на этом основании утверждали, что работает именно “emptying-core mechanism”. Общая пористость после СВС была почти одна и та же: $\varepsilon_t^{(ex)} = 0,46 - 0,5$, а начальная температура $T_0 = 293$ К. Как показано выше, при этом размере исходных частиц C ($R_0 \approx 3,5$ мкм) такой механизм обеспечит достаточное тепловыделение (см. рис. 3.7, б). Но тогда доля закрытой пористости должна быть $\varepsilon_{cl} = 0,33$, что значительно превышает измеренное экспериментально значение $\varepsilon_{cl}^{(ex)} = 0,06 - 0,08$ в работе [189].

Оценим общую пористость образца после СВС для формирования фазы TiC_{1,0}:

$$\varepsilon_t = 1 - (1 - \varepsilon_0)[\rho_{TiC}(0,8/\rho_{Ti} + 0,2/\rho_C)]^{-1}, \quad (3.31)$$

где $\rho_{Ti} = 4,51$ г/см³ – плотность исходных частиц α -Ti [179], полагая, что объем всего образца при СВС не изменяется – это характерно для СВС хорошо спрессованных образцов (как в работе [189]). Тогда для диаметра частиц углерода 7 мкм ($\varepsilon_0 = 0,2$) получим, что если формируются сплошные зерна TiC (например, по механизму растворения – кристаллизации), то общая пористость образца после СВС по уравнению (3.31) будет $\varepsilon_t = 0,41$, что близко к экспериментальным данным [189]. Но если формируются полые частицы по рассмотренному диффузионному механизму, то, подставив в уравнение (3.31) плотность полых частиц карбида титана $\rho_{eff} = 3,3$ г/см³ вместо ρ_{TiC} , получим $\varepsilon_t' \approx 0,13$. Это доля пор между

полыми частицами. Но это значение ниже, чем величина $0,154 \pm 0,005$ (перколяционный критерий Шера-Заллена для трехмерной упаковки сферических частиц) [195], которая требуется для наличия открытой пористости. Следовательно, в СВС-образце будут только закрытые поры (внутри частиц и между ними), в то время как в работе [189] наблюдали высокую открытую пористость: $\varepsilon_{\text{op}}^{(\text{ex})} = \varepsilon_t^{(\text{ex})} - \varepsilon_{\text{cl}}^{(\text{ex})} \approx 0,4$.

Отметим, что при этом различие не просто чисто количественное, но качественное, определяемое перколяционным критерием Шера-Заллена.

Для большего размера частиц ($2R_0 = 20$ мкм), как показано выше (см. рис. 3.7, б), СВС при диффузионном механизме невозможен из-за малого адиабатического разогрева, но фактически он происходит. Если формируются частицы TiC 100 %-й плотности, то из уравнения (3.31) при $\varepsilon_0 = 0,4$ имеем $\varepsilon_t = 0,56$, что близко к экспериментальным данным $\varepsilon_t^{(\text{ex})} = 0,46 - 0,5$ [189]. Если же образуются полые частицы ($\varepsilon_{\text{cl}} = 0,33$) по диффузионному механизму, то из уравнения (3.34) получим $\varepsilon_t' = 0,34$, и тогда общая пористость будет $\varepsilon_t = \varepsilon_t' + \varepsilon_{\text{cl}} = 0,67$, что существенно выше экспериментального значения [189]. Максимальная закрытая пористость была $\varepsilon_{\text{cl}}^{(\text{ex})} = 0,22$ для диаметров частиц 17 (Ti) и 20 мкм (графит) [189]. Поскольку СВС осуществляли при изостатическом давлении газа, наличие закрытых пор связано со спеканием плотных частиц TiC, образовавшихся в результате растворения – кристаллизации, вокруг полостей, образовавшихся на месте растекшихся частиц титана, а не по “emptying-core mechanism”. Это подтверждается тем, что доля закрытой пористости возрастала с увеличением давления газа: от $\varepsilon_{\text{cl}}^{(\text{ex})} = 0,12$ при давлении 0,1 МПа до 0,22 при 7 МПа [189].

Таким образом, путем расчета тепловыделения в волне СВС и сравнения результатов с экспериментальными данными по структурным характеристикам, показано, что данный диффузионный механизм не может обеспечить наблюдаемую структуру СВС-продукта. Далее необходимо провести анализ кинетического механизма фазообразования типа “растворение – кристаллизация”.

3.7. Анализ квазиравновесного механизма растворения – кристаллизации

Рассмотрим формирование TiC по механизму растворения – кристаллизации, который может привести к получению частиц продукта 100 %-й плотности. Согласно идее, впервые предложенной в работе [196] и использованной для анализа СВС в системах Ni–Al [142] и Nb–C [197], как только металлический расплав растекся и окружил твердые частицы, на их поверхности сразу образуется тонкая пленка промежуточной фазы (в данном случае TiC). Тогда частицы конечного продукта (TiC) выделяются из насыщенного расплава за счет диффузии атомов углерода поперек этой пленки. Толщина пленки остается постоянной: полагают, что скорость ее роста на границе C/TiC поверхности равна скорости растворения в поверхности раздела расплав/TiC. Таким образом, пленка TiC сжимается к центру частицы углерода по мере растворения последнего в расплаве (в англоязычной литературе его называют “shrinking-core mechanism”). Этот механизм основан на концепции локального квазиравновесия по отношению к фазовому составу диффузионной зоны. Однако ранее толщина пленки равновесного продукта, при которой такой механизм мог бы работать, никем не была оценена.

Единичная реакционная ячейка показана на рис. 3.8, а и б. При этом $R_0 = \bar{R}_0(t)$; конечные частицы TiC выделяются из расплава в области $[R_1(t), R_2]$. В общем случае смещение границ расплав/TiC и C/TiC описывается уравнением (3.25)–(3.27) с тем единственным различием, что уравнение (3.25) должно быть записано в сферической симметрии. Но поскольку толщина пленки TiC мала и $D_C \gg D_{Ti}$, диффузия атомов углерода наружу через пленку TiC не является лимитирующей стадией процесса. Таким образом, процесс лимитируется диффузией атомов титана внутрь через слой TiC (см. рис. 3.8, а) и радиальное сжатие пленки описывается в виде

$$(1 - c_{23}^0) \frac{dR_0}{dt} = D_{Ti}(T(t)) \left. \frac{\partial c_C}{\partial r} \right|_{R_0(t)}, \quad (3.32)$$

$$R_0(t=0) = R_0^i, \quad R_1(t) - R_0(t) = h_0 = \text{const},$$

где h_0 – толщина пленки TiC.

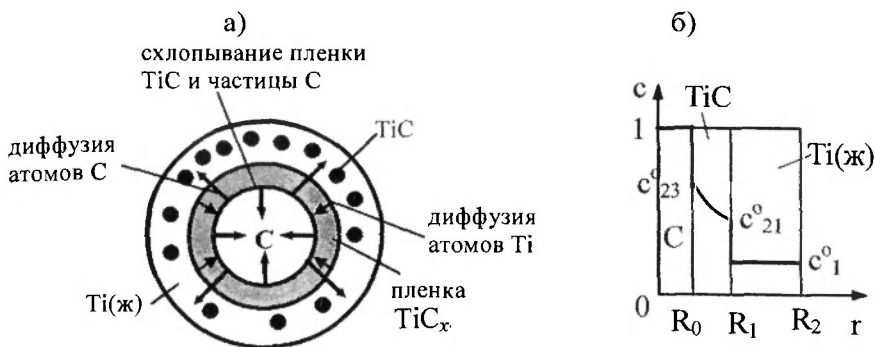


Рис. 3.8. Схема квазиравновесного механизма растворения – кристаллизации при СВС:
 а – схематическое изображение реакционной ячейки при квазиравновесном механизме растворения – кристаллизации в волне СВС в системе Ti-C;
 б – профиль концентрации углерода при диффузии через пленку TiC в реакционной ячейке

Для тонкой пленки TiC можно использовать стационарный профиль концентрации, чтобы определить градиент концентрации в точке $r = R_0(t)$ в уравнении (3.32):

$$c_c(r) = c^o_{23}R_0/r + (1 - R_0/r)(R_1c^o_{21} - R_0c^o_{23})/h_0, \quad (3.33)$$

$$R_0(t) \leq r \leq R_1(t).$$

Используя величину τ_{Ti} , определенную по уравнению (3.28), и вводя подстановку $z = R_0/R^o_0$, из уравнений (3.32) и (3.33) получим

$$zdz/(zR^o_0/h_0 + 1) = -q d\tau_{Ti}, \quad (3.34)$$

$$q = (R^o_0)^{-2} (c^o_{23} - c^o_{21})/(1 - c^o_{23}).$$

При достижении максимальной температуры T_{SHS} , что соответствует времени $t = t_{SHS}$, частица углерода полностью растворяется, т. е. $R_0(t_{SHS}) = 0$. Тогда, интегрируя уравнение (3.34) от 0 до t_{SHS} , получаем нелинейное уравнение, связывающее начальный радиус частицы углерода R^o_0 с толщиной пленки TiC:

$$h_0[R^o_0 - h_0 \ln(R^o_0/h_0 + 1)] = \tau_{Ti}(t_{SHS})(c^o_{23} - c^o_{21})/(1 - c^o_{23}). \quad (3.35)$$

Результаты численного решения уравнения (3.35) показаны на рис. 3.9. Видно, что толщина пленки TiC для начального радиуса частиц углерода $R^{\circ}_0 = 0,5$ мкм близка к периоду кристаллической решетки h_0 и равна: $h_0 = 0,5$ нм $\approx a_{\text{TiC}} = 0,4327$ нм [162] и еще уменьшается с увеличением R°_0 . Следовательно, вышеописанный квазиравновесный механизм теряет свой физический смысл: минимальная толщина кристаллической фазы должна быть близка к размеру критического зародыша, т. е. порядка 10 периодов решетки.

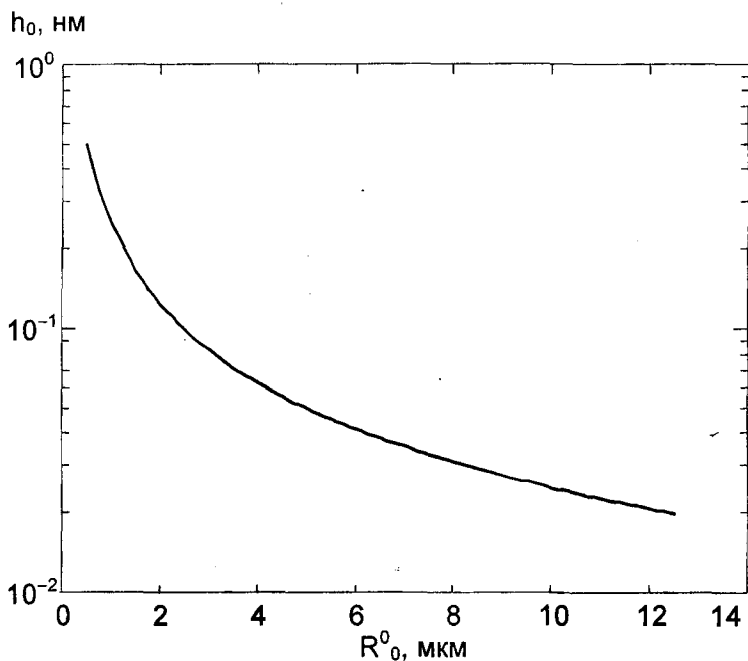


Рис. 3.9. Зависимость толщины пленки TiC на поверхности частицы углерода от ее радиуса при квазиравновесном механизме растворения – кристаллизации

3.8. Неравновесная природа формирования фаз при СВС

Таким образом, впервые разработана система оценок для сравнения тепловых и структурных характеристик СВС-продукта, вытекающих из квазиравновесной диффузионной кинетической модели

СВС, с экспериментальными данными. Проведенный последовательный анализ диффузионно-контролируемого фазообразования в неизотермических условиях, соответствующих температурному профилю волны СВС, который был выполнен с использованием экспериментальных данных по коэффициентам диффузии, продемонстрировал, что эта широко используемая квазиравновесная концепция фактически неприменима к моделированию СВС карбида титана. Это потому, что физический смысл результатов, полученных в рамках данного подхода (например, структура продукта и соответствующая плотность), существенно расходится с экспериментальными данными.

Такой вывод согласуется с многочисленными экспериментальными результатами по взаимодействию реагентов при СВС, полученными с использованием методов остановки фронта волны горения (быстрой закалки СВС-образца) в системах Ti-C [145], Ti-C-Ni-Mo [146] и Ni-Al [49], метода электротеплового взрыва в системе Ti-C [199], а также при исследовании СВС в многослойных фольгах системы Ni-Al [48], что отмечено авторами данной работы в статьях [22, 199].

Следовательно, тем самым доказано, что лежащий в основе модели “диффузионно-контролируемого роста твердого продукта” принцип локального термодинамического квазиравновесия на границах конденсированных фаз неприменим к СВС-процессам. При создании новых моделей, учитывающих реальный механизм взаимодействия и способных на качественном уровне описать влияние внешних воздействий/полей на СВС, необходимо от него отказаться.

Следует отметить, что формальное вычисление толщины слоя продукта и связанного с этим тепловыделения (без анализа структурных характеристик) для малых частиц неметаллического реагента может дать численные данные, поддерживающие квазиравновесную диффузионную модель. Это может привести к ошибочной интерпретации экспериментальных данных, как, например, в работе [189].

Таким образом, методом “от противного”, последовательно рассмотрев все возможные ситуации, авторы впервые продемонстрировали, что только неравновесный механизм растворения – кристаллизации может действовать в волне СВС, приводя к формированию частиц продукта 100 %-й плотности [22, 199]. Он включает прямой контакт твердого углерода с расплавленным титаном без присутствия

сплошного промежуточного слоя TiC. В этой ситуации формирование продукта происходит за счет растворения углерода в жидком титане на границе C/Ti(расплав) и выделение зерен TiC из расплава.

3.9. Диаграмма механизмов структурообразования при СВС

Из вышеописанных рассуждений следует, что критическая толщина слоя первичного продукта, сформировавшегося на поверхности металлической частицы перед достижением температуры плавления $h_{кр}$, которая определяется уравнением (3.21), приобретает строгий физический смысл. Этот параметр является критерием перехода от квазиравновесного диффузионно-контролируемого механизма роста (“медленный” путь формирования продукта) к неравновесному механизму растворения – кристаллизации (“быстрый” путь). Как отмечено выше, в режиме распространения волны СВС толщина этого слоя мала ($h \ll h_{кр}$) из-за высокой скорости нагрева и, следовательно, смена механизма будет всегда иметь место. Но этот критерий является важным в режиме теплового взрыва, когда скорость нагрева мала (1 – 10 К/мин) [149, 155], и, следовательно, достаточно толстый слой первичного продукта может вырасти до достижения температуры плавления металлического реагента. Более того, этот критерий однозначно показывает отличие механизма взаимодействия в волне СВС (быстрое завершение фазообразования) от традиционного печного синтеза (медленный процесс). При печном синтезе скорость нагрева мала (около 1 К/мин) и за счет диффузии в процессе нагрева формируется достаточно толстый слой первичного продукта. Далее даже если конечная температура превысит точку плавления металлического реагента, процесс будет определяться самой медленной стадией – диффузионным массопереносом через слой этого тугоплавкого соединения. При СВС (как в режиме волны, так и в ряде случаев в режиме теплового взрыва) происходит разрыв корки, растекание расплава и переход к неравновесному (быстрому) механизму фазообразования. Ранее такого физического обоснования причины различия в механизмах структурообразования никем не было получено [22, 199].

Как показано выше (раздел 3.5.2), критическая толщина сферического слоя первичного продукта (TiC) составляет около 0,6 ра-

диуса исходной частицы титана. В связи с этим определим возможность формирования критического слоя TiC на поверхности твердого титана при нагреве с различной скоростью до его точки плавления в зависимости от размера исходной частицы Ti. Рассматриваемая ситуация соответствует СВС в режиме теплового взрыва. Полученный результат позволит построить диаграмму механизмов структурообразования при СВС фаз внедрения на примере системы Ti-C.

Сравнение толщины слоя фазы-продукта h , полученной с помощью асимптотического решения (3.11)-(3.14), с результатами численного решения аналогичной диффузионной задачи Стефана [200] показало, что асимптотическая формула (3.12) дает хорошее приближение для толщины сферического слоя h до $0,7-0,75 R_2$, где R_2 – исходный радиус металлической частицы. Результаты расчетов по формулам (3.11)-(3.14) для линейного нагрева со скоростью $V_T = dT/dt = \text{const}$ и трех значений диффузионных параметров (№ 1, 11 и 14) из табл. 3.1, которые дают максимальные значения коэффициента диффузии, представлены на диаграмме механизмов структурообразования при СВС карбида титана (рис. 3.10). В области I (малые скорости нагрева, типичные для печного синтеза) за время нагрева до $T_m(\text{Ti})$ успевает сформироваться слой тугоплавкого карбида толщиной $h_{\text{кр}}$ и при дальнейшем повышении температуры жидкий титан остается внутри частицы, т. е. последующий рост продукта будет по-прежнему контролироваться диффузией через этот слой (квазиравновесный диффузионно-контролируемый или квазитвердофазный механизм). В противоположном случае, когда толщина сформировавшегося слоя TiC меньше $h_{\text{кр}}$, при $T > T_m(\text{Ti})$ жидкий титан разрывает корку и растекается, т. е. происходит переход к неравновесному механизму фазообразования по типу “растворение – кристаллизация” (область II). Как видно из рис. 3.10, при скоростях нагрева, типичных для волны СВС ($V_T \geq 10^5$ К/с), для частиц титана микронных размеров может иметь место только неравновесный механизм фазо- и структурообразования (область II).

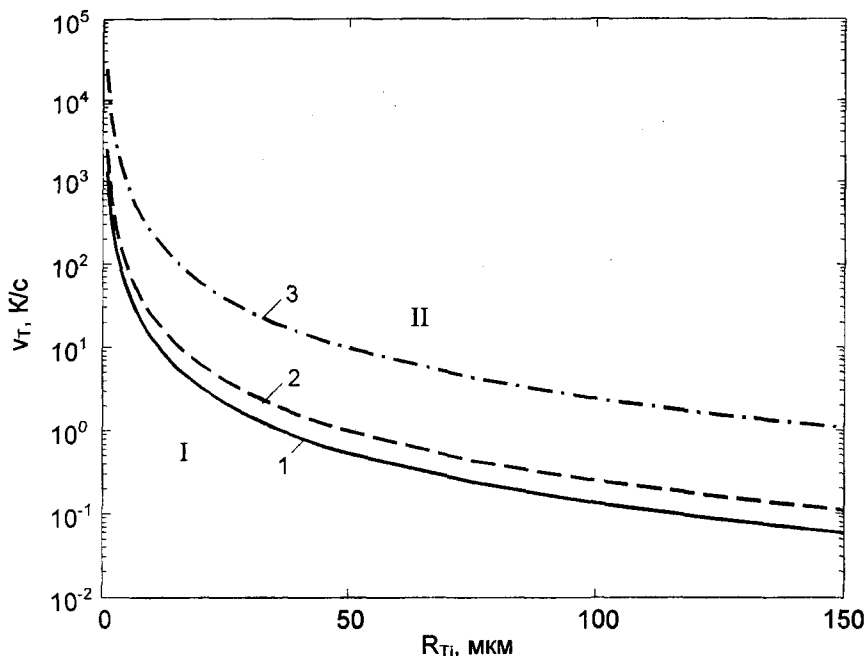


Рис. 3.10. Диаграмма структурообразования при СВЧ в системе Ti-C (зависимость скорости нагрева, при которой к моменту достижения температуры плавления титана на поверхности частицы Ti может образоваться корка TiC толщиной $h_{кр}$, от радиуса исходной частицы титана): область I – квазиравновесный диффузионно-контролируемый механизм роста TiC, область II – неравновесный механизм растворения – кристаллизации.

Расчеты для диффузионных параметров фазы TiC (см. табл. 3.1):

$$1 - E = 235,6 \text{ кДж/моль}, D_0 = 0,05 \text{ см}^2/\text{с} [163, 164, 168, 174],$$

$$2 - E = 338,9 \text{ кДж/моль}, D_0 = 77,8 \text{ см}^2/\text{с} [162],$$

$$3 - E = 347,3 \text{ кДж/моль}, D_0 = 1,31 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{с} [163]$$

Полученный результат в качественном отношении близок к экспериментальным данным [201 – 203], полученным в системе Ti-N при быстром электронагреве проволочек титана в атмосфере азота: при некоторой критической скорости нагрева наблюдалось резкое повышение скорости тепловыделения. Это может быть обусловлено только разрывом корочки первичного продукта при переходе от медленного квазиравновесного (диффузионно-контролируемого) к

быстрому (неравновесному) механизму взаимодействия. Отметим, что в системе Ti–N такой переход может наблюдаться при более высокой скорости нагрева, чем при синтезе TiC, поскольку коэффициент диффузии атомов неметалла в нитриде титана выше, чем в фазе TiC. Кроме того, на диаграмме Ti–N (перитектического типа) имеется широкая область α -фазы с высоким коэффициентом диффузии, т. е. за время нагрева до температуры начала плавления титана может сформироваться достаточно толстый слой тугоплавких фаз (α -фаза и TiN_x). Именно с этим связано наблюдаемое экспериментально в волне СВС наличие областей, где взаимодействие протекает по квазитвердофазному механизму, т. е. без растекания расплавленного титана, даже при $T > T_m(\text{Ti})$ [14]. Следовательно, при анализе механизмов структурообразования при СВС в режиме распространения волны горения в системе Ti–N надо учитывать не только диаграмму, построенную в работе [14] с участием одного из авторов данной книги, которая учитывает исходное давление газа и его эффективную фильтрацию в глубь образца, но и диаграмму типа показанной на рис. 3.10, где учитывается возможность разрыва корки первичного продукта и растекания расплава.

3.10. Механизм влияния внешних воздействий на СВС

Из вышеизложенной качественной модели неравновесного фазообразования в волне СВС при синтезе тугоплавких соединений по механизму типа “растворение – кристаллизация” становятся понятными физические причины нетеплового влияния внешнего поля на протекание СВС-процессов. Во-первых, внешнее поле может влиять на кинетику гетерогенного образования зародышей новой фазы на границе твердый реагент/расплав за счет изменения поверхностного натяжения и энергии активации нуклеации. Это должно особенно сильно проявляться для систем, в которых имеется ионная связь между атомами в продукте взаимодействия и в промежуточном высокотемпературном расплаве. Во-вторых, внешнее поле влияет на кинетику роста образовавшихся зародышей за счет изменения коэффициента диффузии в жидкой фазе. В отличие от твердых веществ в расплавах атомы более подвижны, и поэтому во внешних полях диффузия атомов растворенного неметаллического реагента

может быть существенно ускорена или замедлена – в зависимости от направления вектора электромагнитного поля по отношению к направлению движения волны горения. Это влияние должно особенно сильно проявляться в ионных расплавах. Такие физические выводы качественно согласуются с экспериментальными данными по СВС ряда оксидных фаз (ферритов) и других соединений [61, 62, 64, 65, 204 – 209 и многие другие], которые не находили объяснения в рамках известных моделей.

При СВС в условиях ультразвуковых колебаний могут измениться характеристики смачивания и растекания расплава, что неизбежно должно влиять на кинетику зародышеобразования фазы-продукта. Кроме того, ультразвук может вызвать кавитацию в микрообластях, заполненных жидкой фазой, что существенно (на порядки величины) ускоряет массоперенос (перемешивание) компонентов в расплаве и изменяет условия образования зародышей тугоплавкого продукта. Это может привести к изменению фазового состава конечного продукта, стехиометрии соединений (например, содержания углерода в фазе TiC_{1-x}) и микроструктуры образующегося материала (размера и формы зерен). Этот вывод в качественном отношении согласуется с экспериментальными данными [23, 24, 27, 28].

Глава 4. ПЕРЕХОД ОТ КВАЗИРАВНОВЕСНОГО К НЕРАВНОВЕСНОМУ МЕХАНИЗМУ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СВС ФАЗ ЗАМЕЩЕНИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

4.1. Существующие представления о механизме формирования интерметаллидов при СВС на примере системы Ni–Al

СВС широко используется для получения не только тугоплавких фаз внедрения (карбидов, нитридов и ряда боридов), но и широкой гаммы интерметаллических соединений (силицидов, алюминидов и др.) и материалов на их основе [30, 31, 39, 130, 210 – 214]. Следует отметить, что энтальпия образования интерметаллидных фаз обычно в 2-3 раза ниже по абсолютной величине, чем у карбидов или нитридов [183], поэтому в ряде систем для обеспечения СВС-процесса используют предварительный подогрев или другие методы активации шихты.

В данной работе в качестве примера рассматривается механизм фазо- и структурообразования при СВС алюминида никеля NiAl. Выбор мотивирован тем, что это соединение обладает высокой стойкостью против газовой коррозии при высоких температурах в сочетании с хорошими прочностными свойствами и имеет важное практическое значение как конструкционный материал для высокотемпературных применений [215, 216], а также для жаростойких покрытий [217].

Существенный интерес представляет СВС в многослойных тонких пленках Ni–Al с толщиной слоев h от нескольких микрон до десятков нанометров или в пакете фольги ($h = 10-100$ мкм). Этот процесс используется для сварки аморфных металлов (металлических стекол), не приводящей к кристаллизации последних [218, 219], сварки чистого алюминида никеля, обладающего высокой стойкостью к высокотемпературному окислению, с высокопрочными сплавами [220], а также для соединения микрообъектов (микросварка).

По причине важного практического значения процессы фазо- и структурообразования в тонких пленках системы Ni–Al в широком интервале температур и скоростей нагрева являлись предметом интенсивных исследований [221 – 225]. В частности, обнаружено, что при диффузионном отжиге при относительно низких температурах (250 °C) первой фазой, образующейся на ранних стадиях взаимо-

действия в тонких пленках, является NiAl_3 , при этом другие фазы системы $\text{Ni}-\text{Al}$ могут возникнуть только после достижения фазой NiAl_3 определенной толщины либо после полного расхода одного из исходных металлов [221 – 223]. При достаточно больших толщинах исходных слоев более длительный отжиг в интервале температур ниже точки плавления алюминия приводит к образованию фаз NiAl , Ni_2Al_3 и Ni_3Al . При СВС в указанной системе продуктом реакции является NiAl . В связи с этим для получения однофазного конечного продукта слои исходных чистых металлов (Al и Ni) наносят так, чтобы отношение толщин соответствовало стехиометрии соединения NiAl (50 % ат Al).

Физический механизм фазообразования при СВС в тонких пленках системы $\text{Ni}-\text{Al}$ изучен значительно меньше. Адиабатическая температура горения в этой системе составляет $T_{\text{ад}} = 1911 \text{ K}$, т. е. равна температуре плавления фазы NiAl (T_m). Следовательно, конечный продукт взаимодействия в волне СВС в адиабатических условиях – смесь твердого и жидкого NiAl . Термодинамический расчет показывает, что продукт СВС содержит 58 % мас. твердой фазы. Однако из-за теплопотерь в подложку $T_{\text{СВС}} < T_{\text{ад}}$, т. е. в волне горения возможно образование только твердого конечного продукта. Экспериментально установлено, что при СВС в порошковой шихте $\text{Ni}-\text{Al}$ [226, 227] и многослойной фольге толщиной от 10 до 100 мкм [48] реализуется механизм растворения – кристаллизации: по мере нагрева происходит растворение твердого никеля в жидком алюминии и кристаллизация продукта синтеза – фазы NiAl – из пересыщенного расплава. Такой механизм может иметь неравновесный характер, поскольку на равновесной диаграмме $\text{Ni}-\text{Al}$ [227] имеются четыре твердых фазы: NiAl_3 (температура перитектического плавления 1127 K), Ni_2Al_3 (стабильна до 1406 K), NiAl (наиболее тугоплавкая фаза) и Ni_3Al (плавится по перитектической реакции при 1668 K) и α -твердый раствор на основе никеля. Однако в литературе имеются серьезные разногласия по вопросу о присутствии твердых прослоек промежуточных фаз между жидким Al и твердым Ni при формировании СВС-продукта по типу “растворение – кристаллизация”. Так, авторы работы [226] утверждают, что растворение никеля в расплаве на основе алюминия происходит через прослойки всех твердых фаз, которые непрерывно возникают и растворяются на границе $\text{Al(ж)}/\text{Ni(тв)}$ (“through a continuous forming and dissolving of a reaction

diffusion layer on the surface on the Ni particle”), что соответствует равновесной диаграмме состояния. Такая точка зрения основана на классической теории реакционной диффузии в конденсированных фазах (см. предыдущую главу). А в работе [49] сделан однозначный вывод о том, что при $T > T_m(\text{NiAl}_3) = 1127 \text{ K}$ имеется только контакт фаз Ni(тв)/Al(расплав) без прослоек промежуточных равновесных фаз (“the system consists of only solid nickel and liquid aluminum solution”), т. е. механизм фазообразования имеет существенно неравновесный характер.

Поскольку структура и свойства сварного соединения, получаемого в результате СВС, в значительной степени определяются физико-химическим механизмом фазообразования, необходимо более детальное исследование процесса горения в тонких пленках данной системы. В связи с высокой скоростью горения и малой толщиной слоев выполнить такое исследование можно только с помощью математического моделирования. Поэтому на данной стадии работы ставится задача создания математической модели фазообразования при СВС в тонкослойной системе Ni–Al и проведение численного моделирования для определения параметрической области реализации того или иного механизма взаимодействия.

В литературе известен ряд работ по моделированию горения в данной системе. В работе [228] исследовали формирование осциллирующего режима горения с использованием классической формальной квазигомогенной модели, не несущей информации о конкретном физическом механизме взаимодействия. В работе [229] использовали квазиравновесную диффузионную модель (задачу типа Стефана), в которой лимитирующей стадией взаимодействия и соответственно тепловыделения, подпитывающего волну СВС, является твердофазная диффузия через слой продукта реакции. Однако в этой работе не конкретизировано, какая именно фаза из имеющихся в данной системе присутствует в диффузионной зоне, а характеристики этого диффузионного процесса (энергию активации E и предэкспоненциальный множитель D_0) для моделирования определяли путем “подгонки” результатов расчетов под экспериментальные данные по скорости горения и температурный профиль волны СВС. Авторы статьи [230] прямо признают, что в ней принято достаточно грубое физическое допущение. При этом полученные значения E и D_0 относятся к СВС-процессу в целом, а не к диффузионно-конт-

ролируемому росту конкретной фазы в волне СВС, т. е. не имеют четкого физического смысла.

В связи с вышеизложенным в данной работе предлагается детализированная математическая модель диффузионно-контролируемого роста фазы-продукта (NiAl), в которой учитываются конкретные значения диффузионных параметров в фазе NiAl, взятые из известных в литературе работ, экспериментальная диаграмма состояния Ni–Al [227, 230 – 232] (рис. 4.1) и другие характеристики фаз данной системы. Целью моделирования является определение области параметров (толщина слоев исходных металлов и скорость нагрева), в которой реально может работать такой механизм. Тем самым будут оценены условия реализации неравновесного механизма растворения – кристаллизации в волне СВС в данной системе – для области параметров, где квазиравновесный диффузионный механизм работать не может.

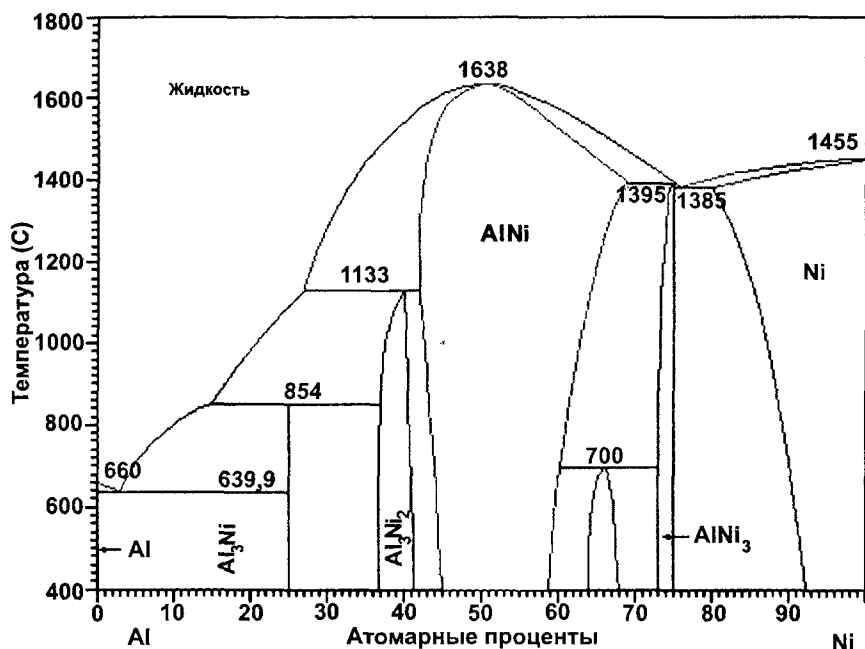


Рис. 4.1. Диаграмма Al–Ni (в % ат Ni) согласно [219 – 221]

4.2. Формулировка модели

4.2.1. Физическое обоснование

Рассмотрим диффузионно-контролируемый рост твердой фазы NiAl (далее – фаза 2) в диффузионной паре Al (фаза 1) – Ni (фаза 3) в условиях непрерывного нагрева с заданной скоростью. Это соответствует взаимодействию в режиме теплового взрыва.

Для построения модели принято только одно основное физическое допущение. Считаем, что при росте фазы NiAl нет тонких слоев других равновесных фаз системы Ni–Al (см. рис. 4.1): NiAl₃ ($T_m = 1127$ К), Ni₂Al₃ ($T_m = 1406$ К) и Ni₃Al ($T_m = 1668$ К) [230 – 232]. В модельной диффузионной паре (рис. 4.2) имеются только 3 фазы: расплав на основе Al (фаза 1), твердый интерметаллид NiAl (фаза 2) и твердый раствор или расплав на основе Ni (фаза 3). Поскольку в интерметаллических фазах, соседних с NiAl на диаграмме состояния (Ni₂Al₃ и Ni₃Al), коэффициенты диффузии на порядки ниже, чем в твердом растворе на основе никеля, и тем более ниже, чем в жидком алюминии, в такой ситуации рост фазы NiAl должен происходить быстрее, чем когда она отделена от слоев алюминия и никеля соответствующими прослойками твердых интерметаллических фаз. Следовательно, в рамках данной модели мы получим верхнюю оценку для диффузионного роста слоя продукта (NiAl) и соответственно верхнюю оценку для условий реализации такого "квазиравновесного" механизма фазообразования. Отметим, что данное допущение для контакта фаз NiAl–Ni относится только к интервалу температур ниже точки плавления фазы Ni₃Al (выше $T_m(\text{Ni}_3\text{Al}) = 1668$ К имеется равновесная граница NiAl/Ni(ж)). Для контакта фаз Al–NiAl указанное допущение действует только при $T < T_m(\text{Ni}_2\text{Al}_3) = 1406$ К; выше этой точки граница Al(ж)/NiAl является равновесной. Поскольку коэффициент взаимной диффузии, определяющий утолщение слоя фазы-продукта, возрастает с температурой по закону Аррениуса, в интервале высоких температур приведенная ниже модель дает адекватное описание процесса. При более низких температурах из-за малого коэффициента диффузии рост фазы NiAl происходит медленно. Поскольку рассматривается рост слоя NiAl в условиях достаточно быстрого нагрева, влияние сделанного допущения (об упрощенном характере диаграммы состояния) будет мало даже в области температур, к которой оно относится.

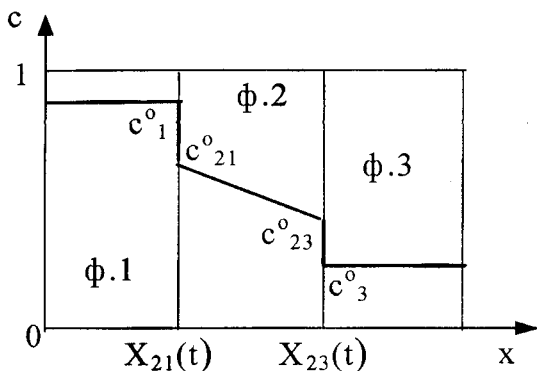


Рис. 4.2. Схема диффузионно-контролируемого роста фаз слоя NiAl (фаза 2) диффузионной паре Al (фаза 1) – Ni (фаза 3) при СВС

Рост слоя твердой фазы 2 (NiAl) описывается диффузионной задачей типа Стефана, в которой ряд параметров зависит от температуры (коэффициент взаимной диффузии в фазе NiAl, равновесные концентрации на границах и плотности фаз).

В изотермических условиях утолщение слоя NiAl (фаза 2) описывается законом $h_2 \sim (D_2 t)^{1/2}$, где D_2 – коэффициент взаимной диффузии в растущей фазе 2. Однако в неизотермических условиях при достижении температуры плавления алюминия происходит растворение фазы NiAl в расплаве. Согласно диаграмме состояния Ni–Al (см. рис. 4.1), с повышением температуры растворимость никеля в расплаве увеличивается, то же относится к растворимости алюминия в фазе 3 (твёрдый раствор на основе никеля). Поскольку чистый никель отделен от расплава слоем продукта (NiAl), установление равновесных составов фаз 1 – 3 возможно только за счет частичного растворения образующейся фазы NiAl. Таким образом, в неизотермических условиях имеет место конкуренция двух процессов: диффузионный рост слоя NiAl и растворение фазы NiAl в соседних фазах 1 и 3. Этот процесс особенно важен при температуре, превышающей температуру плавления никеля, когда растворимость алюминия в фазе 3 существенно увеличивается. Поэтому модель формирования слоя фазы 2 будет составлена из двух частей: изотермической (диффузионно-контролируемый рост) и неизотермической (растворение NiAl в соседних фазах из-за наклона линий на диаграмме состояния).

4.2.2. Изотермическая часть:
 математическая постановка задачи

Рост плоского слоя NiAl за счет твердофазной диффузии при некоторой температуре T описывается одномерной диффузионной задачей Стефана, в которой будем учитывать различие плотностей контактирующих фаз. Поскольку, как отмечено в ряде экспериментальных работ [48, 49, 226], взаимодействие при СВС в данной системе начинается после плавления алюминия, будем рассматривать интервал от температуры эвтектического плавления алюминия $T_{eu}(Al-NiAl_3) = 913$ К до адиабатической температуры СВС $T_{ад} = T_m(NiAl_{1,0}) = 1911$ К. Поскольку коэффициенты диффузии в расплавах алюминия и никеля и в твердом растворе на основе никеля значительно (на порядки) превышают коэффициент диффузии D_2 в интерметаллической фазе NiAl, есть все основания считать, что составы фаз 1 и 3 вдоль оси $0x$ постоянны и соответствуют равновесным значениям при данной температуре T . Это упрощает постановку задачи.

Тогда в изотермических условиях диффузионная задача типа Стефана для роста фазы 2 (см. рис. 4.2) состоит из:

уравнения диффузионного массопереноса в фазе 2 (NiAl):

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2(T) \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, \quad (4.1)$$

условия баланса диффузионных потоков на границе фаз 1/2 (Al(жидкий)/ NiAl (тв)):

$$\left(\rho_1(T)c_1^0(T) - \rho_2c_{21}^0(T) \right) \frac{dX_{12}}{dt} = \rho_2 D_2(T) \left. \frac{\partial c_2}{\partial x} \right|_{X_{21}(t)+0} \quad (4.2)$$

и условия баланса диффузионных потоков на границе фаз 2/3 (NiAl(тв)/Ni (тв или жидкий)):

$$\left(\rho_2c_{23}^0(T) - \rho_3(T)c_3^0(T) \right) \frac{dX_{23}}{dt} = -\rho_2 D_2(T) \left. \frac{\partial c_2}{\partial x} \right|_{X_{23}(t)-0} \quad (4.3)$$

Здесь 1, 2 и 3 – фазы Al(ж), NiAl (тв) и Ni (тв или ж) соответственно, c_2 – концентрация алюминия в фазе 2, $c_1^0(T)$ и $c_3^0(T)$ – равновесные с фазой 2 концентрации алюминия в фазах 1 и 3, $c_{21}^0(T)$ и $c_{23}^0(T)$ – равновесные составы фазы 2 на границах фаз 2/1 и 2/3 с координатами $X_{21}(t)$ и $X_{23}(t)$ соответственно, ρ_i – плотность i -й фазы, $i = 1-3$, $D_2(T)$ – коэффициент взаимной диффузии в фазе NiAl. Здесь и далее используются массовые концентрации алюминия.

Начальные условия к задаче типа Стефана (4.1) – (4.3) для роста фазы 2 имеют вид

$$h_1(t=0) = h_1^0, \quad h_3(t=0) = h_3^0, \quad h_2(t=0) = 0, \quad (4.4)$$

где h_1^0 и h_3^0 – начальные толщины слоев фаз 1 (Al(ж)) и 3 (Ni(тв)) при $T = T_{\text{cu}}(\text{Al-NiAl}_3) = 913 \text{ K}$.

Поскольку в литературе отсутствуют данные по температурной зависимости плотности твердого NiAl, в уравнениях (4.1) – (4.3) эта величина принята постоянной: $\rho_2 = 6,02 \text{ г/см}^3 = \text{const}$ [233]. Для фаз 1 (расплав на основе алюминия) и 3 (твердый раствор или расплав на основе никеля) учитывается зависимость плотности от состава фаз и температуры в виде

$$\begin{aligned} \rho_1 &= c_1^0(T)\rho_{\text{Al(ж)}}(T) + (1 - c_1^0(T))\rho_{\text{Ni(ж)}}(T), \\ \rho_3 &= c_3^0(T)\rho_{\text{Al(тв,ж)}}(T) + (1 - c_3^0(T))\rho_{\text{Ni(тв,ж)}}(T). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Значения плотностей Al и Ni, использованные для расчетов, приведены ниже.

Температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии в фазе NiAl описывается законом Аррениуса:

$$D_2(T) = D_0 \exp[-E/(RT)], \quad (4.6)$$

где энергия активации E и предэкспонент D_0 определяются из экспериментальных данных по диффузии в этой фазе в изотермических условиях. Численные значения диффузионных параметров, использованные в расчетах, приведены ниже.

4.2.3. Изотермическая часть: аналитическое решение

Для тонкого слоя NiAl можно принять стационарный (линейный) профиль концентрации алюминия $\partial c_2 / \partial x = (c_{23}^0(T) - c_{21}^0(T)) / h_2$, где $h_2(t) = X_{23}(t) - X_{21}(t)$ – толщина слоя NiAl. Тогда имеем уравнение для роста слоя NiAl при данной температуре T :

$$\begin{aligned} h_2 \frac{dh_2}{dt} &= \rho_2 D_2(T) (c_{21}^0(T) - c_{23}^0(T)) (1/K_{23} + 1/K_{21}), \\ K_{23} &= \rho_2 c_{23}^0(T) - \rho_3(T) c_3^0(T), \\ K_{21} &= \rho_1 c_1^0(T) - \rho_2(T) c_{21}^0(T). \end{aligned} \quad (4.7)$$

В изотермических условиях ($T = \text{const}$) уравнение (4.7) с учетом начальных условий (4.4) имеет простое аналитическое решение:

$$h_2(t) = [h_2^2(t_0) + 2\rho_2 D_2(T) (c_{21}^0(T) - c_{23}^0(T)) \Delta t (1/K_{23} + 1/K_{21})]^{1/2}, \quad (4.8)$$

где t_0 – начальное значение времени, $\Delta t = t - t_0$.

Тогда из уравнения (4.2) и (4.3) с учетом уравнения (4.8) получим выражения для изменения во времени толщины слоев фаз 1 и 3:

$$\begin{cases} h_1(t) = h_1(t_0) - h_2(t) K_{23} / (K_{21} + K_{23}), \\ h_3(t) = h_3(t_0) - h_2(t) K_{21} / (K_{21} + K_{23}). \end{cases} \quad (4.9)$$

4.2.4. Неизотермическая часть: математическая постановка задачи

Для неизотермических условий ($T = T(t)$) в дополнение к уравнению (4.7) для толщины слоя фазы 2 следует записать

$$dh_2(t, T) = \frac{\partial h_2}{\partial t} dt + \frac{\partial h_2}{\partial T} dT \quad \text{или} \quad h_2(t, T) = \int_{t_0}^t \frac{\partial h_2}{\partial t} dt + \int_{T_0}^T \frac{\partial h_2}{\partial T} dT,$$

где $\partial h_2/\partial T$ – скорость изменения толщины слоя фазы 2 за счет растворения в соседних фазах при нагреве из-за изменения равновесных концентраций $c_{1}^0(T)$, $c_{21}^0(T)$, $c_{23}^0(T)$ и $c_{3}^0(T)$ в соответствии с диаграммой состояния Ni–Al [223, 230 – 232] (см. рис. 4.1), а $\partial h_2/\partial t$ – скорость роста слоя фазы 2 за счет твердофазной диффузии, которая определена выше.

Для определения скорости растворения слоя твердой фазы 2 (NiAl) в соседних фазах необходимо записать уравнения баланса массы алюминия на границах NiAl/Al(ж) (2/1) и NiAl/Ni(тв или ж) (2/3), а также общий баланс массы в системе с учетом того, что фазы 1 и 3 друг с другом не контактируют – они разделены прослойкой фазы 2. Кинетика взаимодействия на границах не является лимитирующей стадией растворения. Поскольку коэффициент диффузии в расплавах и в твердом растворе на основе Ni (фаза 3) на порядок выше, чем в фазе NiAl, принято, что во всем объеме фаз 1 и 3 при изменении температуры быстро устанавливаются равновесные концентрации. Это допущение справедливо при небольшом изменении температуры, т. е. при выполнении расчета всего процесса с достаточно малым шагом по температуре ΔT .

Рассмотрим зависимость h_2 от температуры: $\partial h_2/\partial T \equiv dh_2/dT$. Поскольку фаза 2 взаимодействует с фазой 1 на границе 1/2 и с фазой 3 на границе 2/3, запишем

$$\frac{dh_2}{dT} = \frac{d\Delta X_{21}}{dT} + \frac{d\Delta X_{23}}{dT}, \quad (4.10)$$

где ΔX_{21} и ΔX_{23} – смещение границ 2/1 и 2/3 соответственно.

Запишем общий баланс массы на границах 2/1 и 2/3 из-за частичного растворения фазы 2 в фазе 1 (величина ΔX_{21}) и в фазе 3 (на величину ΔX_{23}) с учетом того, что $\rho_2 = \text{const}$, а плотности фаз 1 и 3 меняются с температурой:

$$\begin{cases} \rho_2 \frac{d\Delta X_{21}}{dT} + \frac{d(\rho_1 h_1)}{dT} = 0, \\ \rho_2 \frac{d\Delta X_{23}}{dT} + \frac{d(\rho_3 h_3)}{dT} = 0. \end{cases} \quad (4.11)$$

Для малого изменения температуры и соответственно малых величин ΔX_{21} и ΔX_{23} запишем, аналогично уравнениям (4.11), условия баланса массы алюминия на границах фаз 2/1 и 2/3 с учетом того, что составы фаз 1 и 3 постоянны по их толщине, а равновесные концентрации на границах c_{11}^0 , c_{23}^0 , c_{21}^0 и c_3^0 зависят от температуры:

$$\begin{cases} \rho_2 \frac{d(c_{21}^0 \Delta X_{21})}{dT} + \frac{d(\rho_1 c_1^0 h_1)}{dT} = 0, \\ \rho_2 \frac{d(c_{23}^0 \Delta X_{23})}{dT} + \frac{d(\rho_3 c_3^0 h_3)}{dT} = 0. \end{cases} \quad (4.12)$$

Тогда из уравнений (4.11) и (4.12) получим дифференциальные уравнения для ΔX_{21} и ΔX_{23} :

$$\begin{cases} \frac{d\Delta X_{21}}{dT} \rho_2 (c_{21}^0 - c_1^0) + \Delta X_{21} \rho_2 \frac{dc_{21}^0}{dT} + \rho_1 h_1 \frac{dc_1^0}{dT} = 0, \\ \frac{d\Delta X_{23}}{dT} \rho_2 (c_{23}^0 - c_3^0) + \Delta X_{23} \rho_2 \frac{dc_{23}^0}{dT} + \rho_3 h_3 \frac{dc_3^0}{dT} = 0. \end{cases} \quad (4.13)$$

Для интервала температуры $[T_0, T]$ (т. е. для шага по температуре dT) из систем уравнений (4.10) и (4.11) получим

$$\begin{cases} h_1(T) \rho_1(T) = h_1(T_0) \rho_1(T_0) - \Delta X_{21}(T) \rho_2, \\ h_3(T) \rho_3(T) = h_3(T_0) \rho_3(T_0) - \Delta X_{23}(T) \rho_2, \\ h_2(T) = h_2(T_0) + \Delta X_{21}(T) + \Delta X_{23}(T). \end{cases} \quad (4.14)$$

4.2.5. Неизотермическая часть: аналитическое решение

Запишем систему уравнений (4.13) в удобном для решения виде:

$$\begin{cases} \frac{d\Delta X_{21}}{dT} + \frac{\Delta X_{21}}{c_1^0 - c_{21}^0} \left(\frac{dc_1^0}{dT} - \frac{dc_{21}^0}{dT} \right) = \frac{\rho_1(T_0) h_1(T_0)}{\rho_2 (c_1^0 - c_{21}^0)} \frac{dc_1^0}{dT}, \\ \frac{d\Delta X_{23}}{dT} + \frac{\Delta X_{23}}{c_3^0 - c_{23}^0} \left(\frac{dc_3^0}{dT} - \frac{dc_{23}^0}{dT} \right) = \frac{\rho_3(T_0) h_3(T_0)}{\rho_2 (c_3^0 - c_{23}^0)} \frac{dc_3^0}{dT}. \end{cases} \quad (4.15)$$

Система (4.15) может быть решена аналитически. Для интервала температуры $[T_0, T]$ с учетом того, что $\Delta X_{21}(T_0) = 0$, $\Delta X_{23}(T_0) = 0$, решение имеет вид

$$\begin{cases} \Delta X_{21}(T) = \frac{1}{\mu_1(T)} \int_{T_0}^T Q_1(\xi) \mu_1(\xi) d\xi, & \mu_1(x) = \exp \int_{T_0}^x P_1(\zeta) d\zeta, \\ \Delta X_{23}(T) = \frac{1}{\mu_3(T)} \int_{T_0}^T Q_3(\xi) \mu_3(\xi) d\xi, & \mu_3(x) = \exp \int_{T_0}^x P_3(\zeta) d\zeta, \end{cases} \quad (4.16)$$

где μ_i , $i = 1, 3$ – интегрирующий множитель, а P_i и Q_i записываются (см. уравнение (4.15)) в виде

$$P_i = \frac{1}{c_i^0 - c_{2i}^0} \left(\frac{dc_i^0}{dT} - \frac{dc_{2i}^0}{dT} \right), \quad Q_i = \frac{\rho_i(T_0) h_i(T_0)}{\rho_2(c_i^0 - c_{2i}^0)} \frac{dc_i^0}{dT}, \quad i = 1, 3.$$

На каждом шаге по температуре рассчитываем величины ΔX_{21} и ΔX_{23} по уравнению (4.16), а затем определяем толщины фаз 1-3 по формулам (4.14).

При достаточно высокой скорости нагрева возможна ситуация, когда скорость растворения фазы 2 (NiAl) будет выше, чем скорость ее диффузионного роста, т. е. контактировать будут фазы 1 (расплав на основе Al) и 3 (твердый раствор на основе Ni). Этот случай реализуется в области относительно низких температур, где коэффициент взаимной диффузии в фазе NiAl мал. Поскольку мы рассматриваем взаимодействие фаз 1 (жидкость) и 3 (твердый раствор) через слой фазы 2 (NiAl), в такой ситуации считаем, что присутствует слой фазы 2 “нулевой толщины” ($h_2 = 0$), т. е. граничные составы фаз 1 и 3 (c_1^0 и c_3^0) соответствуют линиям, ограничивающим области гомогенности этих фаз на диаграмме состояния Ni–Al (это допущение принято для того, чтобы не выполнять громоздкий расчет линий метастабильного равновесия Al(ж) – Ni(тв), которые будут несколько смещены внутрь диаграммы). Тогда при нагреве происходит изменение толщины слоев фаз 1 и 3 в соответствии с линиями фазового равновесия. Из условия сохранения массы при нагреве от

температуры T_0 до T , т. е. на некотором шаге расчета для неизотермической ситуации, получим выражения для толщины фаз 1 и 3:

$$\begin{cases} h_1(T_{i+1}) = \frac{h_1(T_i)\rho_1(T_i)(c_1^0(T_i) - c_3^0(T_{i+1})) + h_3(T_i)\rho_3(T_i)(c_3^0(T_i) - c_3^0(T_{i+1}))}{\rho_1(T_{i+1})(c_1^0(T_{i+1}) - c_3^0(T_{i+1}))}, \\ h_3(T_{i+1}) = \frac{h_3(T_i)\rho_3(T_i)(c_1^0(T_{i+1}) - c_3^0(T_i)) + h_1(T_i)\rho_1(T_i)(c_1^0(T_{i+1}) - c_1^0(T_i))}{\rho_3(T_{i+1})(c_1^0(T_{i+1}) - c_3^0(T_{i+1}))}. \end{cases} \quad (4.17)$$

4.3. Порядок проведения расчетов и значения параметров

В данной главе исследуется нагрев двухслойной системы Ni–Al с постоянной скоростью $v_T = dT/dt = \text{const}$ в температурном интервале от $T_0 = 913$ К до $T_{\text{ад}} = 1911$ К. Тогда, вводя шаги по температуре ΔT и по времени $\Delta t = \Delta T/v_T$, можно разбить нагрев на большое число шагов-ступенек, каждый из которых включает изотермическую выдержку длительностью Δt при температуре T_i и мгновенный нагрев до температуры $T_{i+1} = T_i + \Delta T$. На каждой ступеньке на изотермической стадии происходит диффузионно-контролируемый рост фазы 2 в течение времени Δt , при этом толщины фаз 1-3 определяются по уравнениям (4.8) и (4.9). На стадии нагрева с шагом ΔT происходит смещение границ фаз из-за изменения пределов растворимости в соответствии с диаграммой состояния, при этом значения h_1 , h_2 и h_3 вычисляются по уравнениям (4.14) и (4.16).

В эксперименте измеряют начальные толщины слоев чистых металлов – алюминия и никеля. В связи с тем, что массы исходных веществ соответствуют стехиометрии $\text{NiAl}_{1,0}$, при моделировании задавали только начальную толщину алюминия h_{Al}^0 (при $T = 298$ К). Толщина слоя Ni определяется по простой формуле: $h_{\text{Ni}}^0 = h_{\text{Al}}^0(\rho_{\text{Al}}^0/\rho_{\text{Ni}}^0)x_0/(1-x_0)$, где ρ_i^0 – плотность i -го металла при комнатной температуре ($i \equiv \text{Al}, \text{Ni}$), $x_0 = 0,314$ – массовое содержание Al в $\text{NiAl}_{1,0}$. Поскольку, как отмечено выше, при СВС в условиях быстрого нагрева взаимодействие начинается с температуры плавления более легкоплавкого компонента (в данном случае при $T_0 = 913$ К), исходная толщина фазы 1 (расплав на основе Al) h_1^0 и фазы 3

(твердый раствор на основе Ni) h_3^0 определяются аналогично уравнениям (4.17), из условия баланса массы компонентов:

$$\begin{cases} h_1^0 = h_{Al}^0 \frac{\rho_{Al}^0}{\rho_1(T_0)} \frac{x_0 - c_3^0(T_0)}{x_0(c_1^0(T_0) - c_3^0(T_0))}, \\ h_3^0 = h_{Al}^0 \frac{\rho_{Al}^0}{\rho_3(T_0)} \frac{c_1^0(T_0) - x_0}{x_0(c_1^0(T_0) - c_3^0(T_0))}. \end{cases}$$

Расчет изменения толщины фаз 1, 2 и 3 продолжали до полного расхода одного из реагентов. Целью моделирования является определение области параметров (h_{Al}^0 и скорости нагрева), в которой рост слоя продукта (фазы NiAl) может протекать по механизму твердофазной диффузии. Поэтому для каждой толщины исходного слоя Al (h_{Al}^0) варьировали скорость нагрева v_T , чтобы определить некоторое критическое значение $v_T^{(кр)}$, при которой толщина слоя продукта может упасть до нуля при температуре выше точки плавления никеля $T_m(Ni)$. Это и будет верхний предел скорости нагрева, при которой может иметь место диффузионный механизм.

Если при достижении температуры плавления фазы 3 слой фазы 2 отсутствует ($h_2 = 0$) из-за того, что скорость растворения слоя этой фазы превышает скорость ее диффузионного роста при достаточно быстром нагреве, то два расплава (фаза 1 на основе Al и фаза 2 на основе Ni) неизбежно сольются и формирование алюминида никеля по механизму твердофазной диффузии станет невозможным. Поэтому в такой ситуации дальнейший счет прекращали.

Для численного моделирования необходимо знать температурные зависимости плотности металлов Al и Ni (чтобы при каждой температуре рассчитывать плотности фаз 1 и 3 по формуле (4.5)) и равновесные концентрации $c_{11}^0(T)$, $c_{21}^0(T)$, $c_{23}^0(T)$ и $c_{33}^0(T)$. Также требуются значения диффузионных параметров E и D_0 в фазе NiAl для расчета коэффициента взаимной диффузии $D_2(T)$ по формуле (4.6).

4.3.1. Плотности фаз

Плотности фаз 1-3 определяются по уравнению (4.5), в которое входят зависящие от температуры плотности жидкого алюминия

$\rho_{Al(ж)}(T)$ и твердого и жидкого никеля $\rho_{Ni(тв,ж)}(T)$. Для расчетов воспользуемся данными [177] (значения плотности жидкого Al и Ni выражены в $г/см^3$):

$$\begin{cases} \rho_{Al(ж)}(T) = 2,38 - \Lambda_{Al}(T - T_m(Al)), & \Lambda_{Al} = (2,4 - 4,0) \cdot 10^{-4}, \\ \rho_{Ni(ж)}(T) = 7,90 - \Lambda_{Ni}(T - T_m(Ni)), & \Lambda_{Ni} = (8,7 - 12,5) \cdot 10^{-4}, \end{cases} \quad (4.18)$$

где Λ_{Al} , Λ_{Ni} – численные коэффициенты.

Для расчетов брали минимальные значения $\Lambda_{Al} = 2,4 \cdot 10^{-4}$, $\Lambda_{Ni} = 8,7 \cdot 10^{-4}$. При этом согласно формуле (4.5) плотность расплавленного $NiAl_{1,0}$ (31,4 % мас. Al) при температуре плавления $T_m(NiAl_{1,0}) = 1911$ К составит $5,95$ $г/см^3$, т. е. меньше плотности твердого алюминида никеля $\rho_2 = 6,02$ $г/см^3$ [233] (при более высоких значениях Λ_{Al} и Λ_{Ni} плотность расплава $NiAl_{1,0}$ оказывается больше плотности твердой фазы $NiAl_{1,0}$). Поскольку в системе Ni–Al расплав на основе алюминия (фаза 1) образуется при эвтектической температуре $T_{eu}(Al - NiAl_3) = 913$ К (см. рис. 4.1), это значение принимали вместо температуры плавления чистого алюминия (933 К) для расчетов по формулам (4.18) и (4.5). Для жидкой фазы 1 при температурах ниже точки плавления чистого никеля для расчетов по формуле (4.5) брали значение плотности жидкого Ni при его температуре плавления – $7,90$ $г/см^3$ [177]. Для жидкой фазы 3 значения $\rho_{Al(ж)}$ и $\rho_{Ni(ж)}$ определяли по формулам (4.18).

Для твердого раствора на основе никеля (фаза 3) зависимость величины $\rho_{Ni(тв)}$ от температуры рассчитывали с учетом коэффициента объемного расширения $\beta = (1/V)\partial V/\partial T$, где V – объем в расчете на единицу массы, $V = 1/\rho$. Для чистого никеля $\beta_{Ni} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ $К^{-1}$ [236], а его плотность при температуре плавления $\rho_{Ni(тв)}(T_m(Ni)) = 8,10$ $г/см^3$ [237]. Тогда

$$\rho_{Ni(тв)}(T) = \rho_{Ni(тв)}(T_m(Ni)) \cdot \exp[-\beta_{Ni}(T - T_m(Ni))], \quad (4.19)$$

а в качестве $\rho_{Al(тв)}$ для расчета плотности твердой фазы 3 по формуле (4.5) брали значение при комнатной температуре $\rho_{Al(тв)} = 2,70$ $г/см^3$ [236].

4.3.2. Сплайн-аппроксимация линий диаграммы состояния Ni–Al

Для проведения расчетов линии равновесия фаз 1/2 и 2/3 на диаграмме состояния Ni–Al [230 – 232] аппроксимировали сплайнами (рис. 4.3).

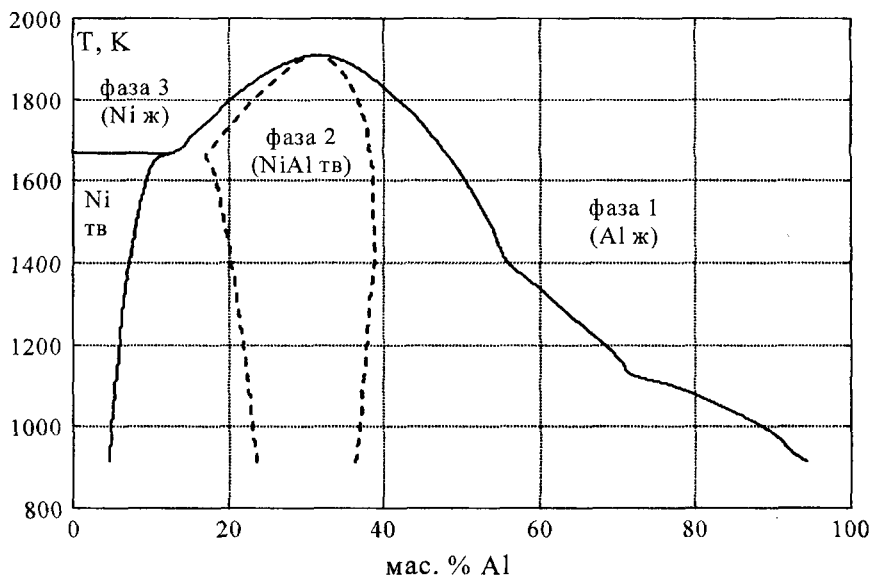


Рис. 4.3. Линии равновесия фаз 1 (Al) – 2 (NiAl) – 3 (Ni) на диаграмме Ni–Al, использованные для численного моделирования (сплайн-интерполяция)

Как отмечено выше, в качестве основного допущения в данной работе принято, что при диффузионном росте фазы 2 (NiAl) в системе отсутствуют остальные интерметаллиды. Поэтому, с целью некоторого упрощения, при сплайн-аппроксимации диаграммы состояния считали, что метастабильное равновесие фаз 1 (расплавы на основе Al) и 2 (NiAl) ниже 1406 К (точка плавления фазы Ni_2Al_3) описывается линиями равновесной диаграммы, т. е. состав фазы 1, равновесной с фазой 2, определяется линией ликвидуса, а состав фазы 2 (NiAl), равновесной с расплавленным алюминием, определяется линией равновесия NiAl– Ni_2Al_3 (это допущение принято для того, чтобы не выполнять громоздкий расчет линий метастабильного равновесия Al–NiAl). Аналогично для контакта фаз 2 и 3 (Ni) принимали, что ниже 1668 К (точка плавления фазы Ni_3Al) равновесные составы фаз описываются соот-

ветствующими линиями ограниченной растворимости в твердом состоянии. В узком интервале (68 К) между 1668 К (температура плавления Ni_3Al) и 1726 К (точка плавления чистого никеля) в системе присутствуют 4 фазы: $\text{Al}(\text{ж})/\text{NiAl}(\text{тв})/\text{Ni}(\text{ж})/\text{Ni}(\text{тв})$, а выше 1726 К – снова 3 фазы ($\text{Al}(\text{ж})/\text{NiAl}(\text{тв})/\text{Ni}(\text{ж})$). Поэтому для упрощения считали, что весь никель плавится при $T = 1668 \text{ К}$ и во всем интервале температур присутствуют три фазы: $\text{Al}(\text{ж})/\text{NiAl}(\text{тв})/\text{Ni}(\text{тв или ж})$ (см. рис. 4.3); тогда при расчете плотности фазы 3 по формулам (4.5), (4.18) и (4.19) брали значение $T_m(\text{Ni}) \equiv T_m(\text{Ni}_3\text{Al}) = 1668 \text{ К}$.

4.3.3. Параметры взаимной диффузии в фазе NiAl

Исследованию диффузии в системе $\text{Ni}-\text{Al}$ и, в частности, в интерметаллическом соединении NiAl , посвящено большое число работ [153, 158, 236 – 244]. Коэффициент взаимной диффузии в фазе NiAl измерен экспериментально при $T = 650-1300 \text{ }^\circ\text{C}$ при отжиге диффузионных пар [157, 158] и при диффузионном насыщении (алитировании) никеля при $T = 870-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [236], при реакционной диффузии в тонких пленках в интервале температуры $T = 250-440 \text{ }^\circ\text{C}$ [237]. Согласно [243] при $T = 1173-1473 \text{ К}$ при концентрации алюминия в фазе $\text{NiAl}x_{\text{Al}} \leq 40 \text{ \% ат}$ энергия активации химической (взаимной) диффузии составляет $E = 200 \text{ кДж/моль}$ и при $x_{\text{Al}} = 43-50 \text{ \% ат}$ $E \approx 250 \text{ кДж/моль}$. В ряде работ [239 – 241] экспериментально измерен парциальный коэффициент диффузии никеля $D_{\text{Ni}}^{(\text{NiAl})}$ в интерметаллиде при $T = 1273-1623 \text{ К}$ [239], $T = 1050-1550 \text{ К}$ [240], $T = 1273$ и 1523 К [241] и показана сильная зависимость этого параметра от состава фазы NiAl : в стехиометрическом $\text{NiAl}_{1,0}$ величина $D_{\text{Ni}}^{(\text{NiAl})}$ на несколько порядков ниже, чем на краях области гомогенности. В работе [242] измерен коэффициент взаимной диффузии D_2 в моноалюминиде никеля при $T = 1223-1773 \text{ К}$ в зависимости от состава NiAl , однако полученные результаты существенно ниже, чем в других работах.

В данной главе для моделирования использованы данные по коэффициенту взаимной диффузии в фазе NiAl , полученные для состава $x_{\text{Al}} = 38 \text{ \% ат}$ при $T = 1200-1600 \text{ К}$ [243] и для $x_{\text{Al}} = 54 \text{ \% ат}$ при $T = 1123-1323 \text{ К}$ [244], которые в указанных работах приведены в графической аррениусовской форме (зависимость $\lg D_2$ от $1/T$).

Эти значения выше, чем для стехиометрического NiAl, т. е. расчеты, как отмечено ранее, должны дать верхнюю оценку для скорости диффузионно-контролируемого роста фазы-продукта при СВС в данной системе. Из аррениусовского графика, приведенного в работе [243], нами получено $D_0 = 1,0 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E = 221,96 \text{ кДж/моль}$. Назовем это набором данных № 1 для вычисления D_2 по формуле (4.6). Обработка графических данных [244] для $x_{\text{Al}} = 54\%$ ат дает $D_0 = 4,752 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ и $E = 115,88 \text{ кДж/моль}$ – набор данных № 2. Температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии в фазе 2 (NiAl) для обоих наборов данных приведена на рис. 4.4 для интервала $T = 913\text{-}1911 \text{ К}$. Видно, что при температуре плавления NiAl ($T_m = 1911 \text{ К}$) $D_2 = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для набора данных № 1 и $D_2 = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для набора данных № 2.

$D_2, \text{ см}^2/\text{с}$

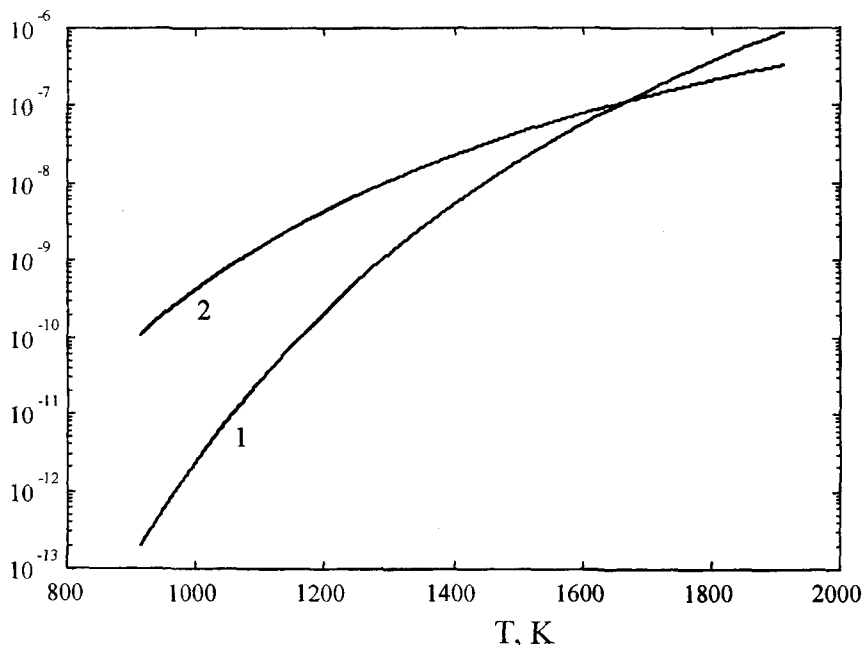


Рис. 4.4. Зависимости коэффициентов взаимной диффузии в фазе 2 (NiAl) от температуры, использованные для моделирования:

- 1 – $D_0 = 1 \text{ см}^2/\text{с}$, $E = 221,96 \text{ кДж/моль}$ для NiAl состава 38 % ат. Al (по данным [233]),
 2 – $D_0 = 4,752 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $E = 115,88 \text{ кДж/моль}$ для NiAl состава 54 % ат. Al
 (по данным [177])

Сравним полученные значения с коэффициентом диффузии в расплаве при той же температуре. Для металлических расплавов при близких размерах атомов (для жидкого алюминия атомный радиус $r_{Al} = 0,143$ нм, а для никеля $r_{Ni} = 0,124$ нм [46]) хорошую оценку коэффициента диффузии дает простая формула Сазерленда – Эйнштейна [177, 178]

$$D_i^{(m)} = k_B T / (n \pi r_i \mu), \quad (4.20)$$

где k_B – константа Больцмана, $n = 4$, r_i – атомный радиус i -го элемента ($i \equiv Ni, Al$), $\mu = \nu \rho_m$ – динамическая вязкость, ρ_m – плотность расплава, ν – кинематическая вязкость. Для жидкого никеля $\rho_m = 7,90$ г/см³ при его температуре плавления [177] (см. выше), $\nu = 0,4 \cdot 10^{-2}$ см²/с при $T = 1923$ К [180]. Тогда для диффузии никеля при $T = 1911$ К по формуле (4.20) получим оценку $D_{Ni}^{(m)} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а для диффузии алюминия в расплаве на основе никеля $D_{Al}^{(m)} = 4,6 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Это на 2 порядка выше, чем в твердом моноалюминиде никеля при той же температуре. Следовательно, приведенные выше значения D_0 и E дают разумную величину коэффициента взаимной диффузии D_2 в фазе NiAl и могут быть использованы для расчетов.

4.4. Результаты моделирования и их обсуждение

В качестве примера на рис. 4.5 приведены результаты численного моделирования формирования фазы 2 при СВС в режиме теплового взрыва в тонкопленочной диффузионной паре Al–Ni при исходной толщине слоя алюминия $h_{Al}^0 = 100$ нм (0,1 мкм). Для расчетов брали первый набор параметров взаимной диффузии в фазе 2. Поскольку при СВС скорость нагрева достигает значения 10^5 – 10^6 К/с [30, 31, 39, 210 – 212], при моделировании величину V_T варьировали в пределах 5 – $5 \cdot 10^6$ К/с, т. е. даже выше максимальной скорости нагрева в волне СВС.

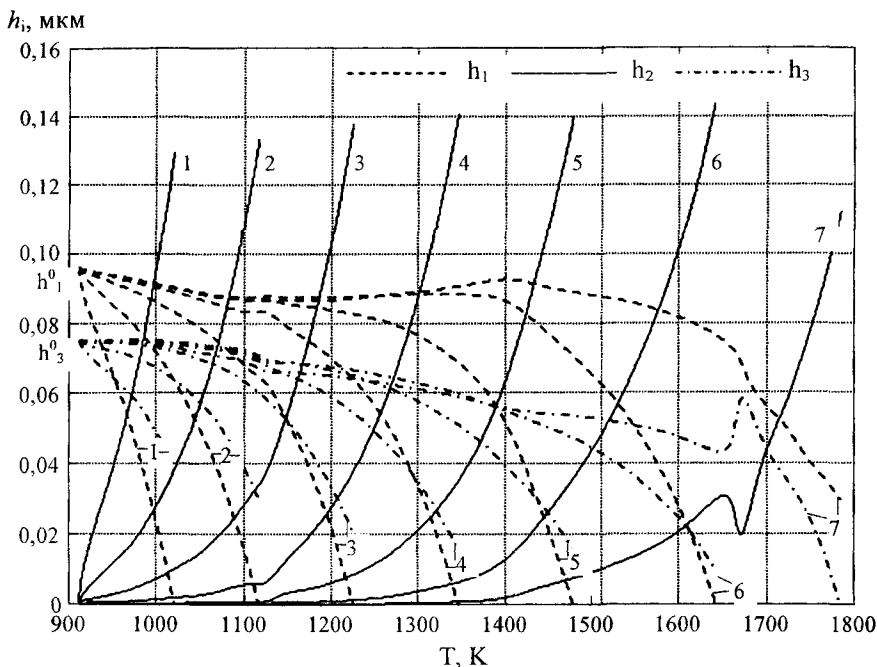


Рис. 4.5. Изменение толщины фаз 1 (расплав на основе Al), 2 (NiAl) и 3 (твердый раствор или расплав на основе Ni) при исходной толщине слоя Al 0,1 мкм. Скорости нагрева: 1 – 5 К/с, 2 – 50 К/с, 3 – $5 \cdot 10^2$ К/с, 4 – $5 \cdot 10^3$ К/с, 5 – $5 \cdot 10^4$ К/с, 6 – $5 \cdot 10^5$ К/с, 7 – $5 \cdot 10^6$ К/с. Характеристики взаимной диффузии в фазе 2: $D_0 = 1,0 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E = 221,96 \text{ кДж/моль}$

Из рис. 4.5 видно, что во всем интервале скоростей нагрева происходит почти полное превращение исходных металлов в конечный продукт, NiAl, по механизму твердофазной диффузии через слой этой фазы. С увеличением скорости нагрева возрастает температура, при которой завершается процесс (полностью расходуется алюминий), причем вплоть до $V_T = 5 \cdot 10^5 \text{ К/с}$ она ниже температуры плавления фазы 3 (твердого раствора на основе Ni) – линии 1-6 на рис. 4.5. При этом слой алюминия расходуется раньше, чем никеля. При весьма высокой скорости нагрева $5 \cdot 10^6 \text{ К/с}$ (линии 7 на рис. 4.5), температура завершения процесса превышает температуру плавления никеля, при этом раньше расходуется слой фазы 3. Это связано с различием скоростей движения границ фаз 1/2 и 2/3, что обусловлено ходом линий ликвидуса и солидуса на диаграмме Ni–Al (см.

рис. 4.3), т. е. разными зависимостями граничных концентраций от температуры: $c_{01}^0(T)$, $c_{021}^0(T)$, $c_{023}^0(T)$ и $c_{03}^0(T)$.

Скачок на кривых $h_3(T)$ и $h_2(T)$ при температуре плавления фазы 3 (1668 К) связан с изменением растворимости алюминия в расплаве на основе никеля, т. е. с растворением части образовавшегося NiAl в жидкой фазе 3. При этом раньше заканчивается слой фазы 3 (никеля), а не Al, как при меньших скоростях нагрева.

Таким образом, в данной ситуации (при малой толщине слоя исходных металлов $h_{Al}^0 = 100$ нм) скорость диффузионного массопереноса в фазе NiAl вполне может обеспечить полное реагирование никеля с алюминием в режиме теплового взрыва даже при скорости нагрева, заведомо превышающей значение V_T в волне СВС. Следовательно, утверждения авторов работы [245] о существовании быстрого массопереноса по некому “сдвиговому механизму” через сплошной слой NiAl, который якобы необходим для протекания процесса СВС в тонких пленках системы Ni–Al (но не подтвержден никакими расчетами или оценками и даже не описан детально на качественном уровне [48]), лишены физического смысла – для этого вполне достаточно обычного твердофазного диффузионного массопереноса в слое образующегося продукта. Ясно, что при меньшей толщине слоев исходных металлов также будет работать механизм твердофазной диффузии при СВС. Обнаруженная в работе [245] мартенситная структура конечного продукта (NiAl) обусловлена охлаждением сформировавшегося в волне СВС алюминид никеля за счет быстрого теплоотвода в массивную подложку, т. е. скорость охлаждения оказалась выше критического значения, необходимого для реализации термоупругого мартенситного превращения в фазе NiAl.

При большей исходной толщине слоя алюминия (и, соответственно, никеля) наблюдается смена механизма взаимодействия при увеличении скорости нагрева. В качестве примера приведем результаты для исходной толщины алюминия $h_{Al}^0 = 10$ мкм при первом наборе диффузионных параметров для фазы NiAl (рис. 4.6).

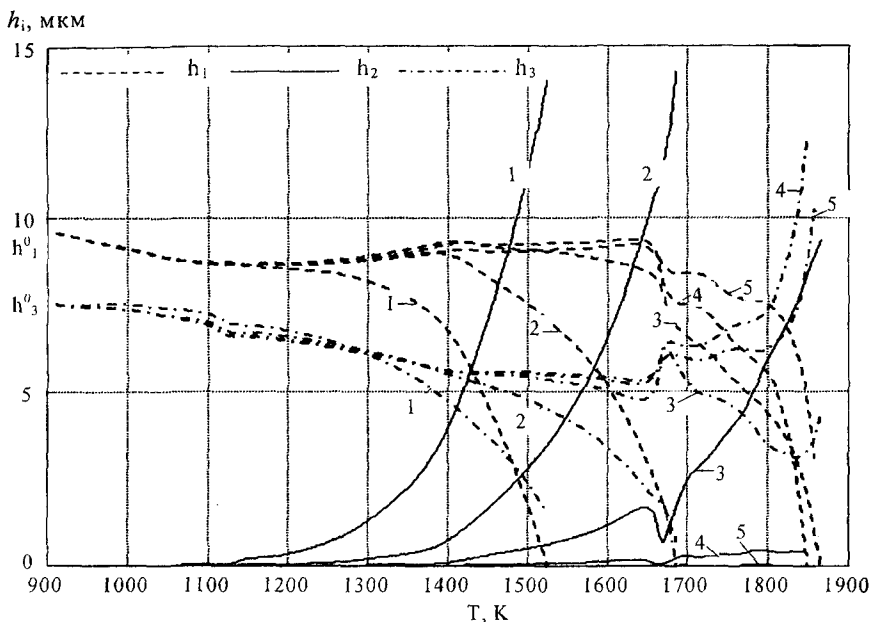


Рис. 4.6. Изменение толщины фаз 1 (расплав на основе Al), 2 (NiAl) и 3 (твердый раствор или расплав на основе Ni) при исходной толщине слоя Al 10 мкм. Скорости нагрева: 1 – 10 K/c, 2 – 10² K/c, 3 – 10³ K/c, 4 – 10⁴ K/c, 5 – 10⁵ K/c.
Характеристики взаимной диффузии в фазе 2: $D_0 = 1,0 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E = 221,96 \text{ кДж/моль}$

При невысоких скоростях нагрева (до 10³ K/c) происходит рост слоя фазы 2 (NiAl) и уменьшение толщины фаз 1 и 3 (кривые 1-3 на рис. 4.6). При этом слой алюминия (фазы 1) заканчивается раньше, чем никеля (фаза 3), что связано с различными скоростями смещения границ фаз 2/1 и 2/3 (см. уравнения (4.2), (4.3), (4.9)). Температура, при которой слой фазы 1 исчезает, т. е. образуется максимальная толщина слоя фазы 2, повышается с увеличением скорости нагрева.

Наличие скачка на кривых 3 (при $V_T = 10^3 \text{ K/c}$) обусловлено плавлением фазы 3 при $T = 1668 \text{ K}$. При скорости нагрева 10³ K/c (кривые 3 на рис. 4.6), начиная с температуры 1836 K, происходит увеличение толщины фазы 3 (расплава на основе Ni), что обусловлено частичным растворением фазы 2 в фазе 3, при этом конечная (к моменту полного исчезновения фазы 1) толщина слоя NiAl оказывается меньше, чем при меньшей скорости нагрева (линии 2).

При более быстром нагреве (начиная с $V_T \approx 2,5 \cdot 10^3$ К/с) толщина слоя фазы 2 начинает уменьшаться, что обусловлено малым временем диффузии, и к моменту полного расплавления фазы 3 составляет от несколько микрон до 0,1 мкм в зависимости от скорости нагрева. При дальнейшем повышении температуры имеется тонкий слой NiAl, разделяющий две жидких фазы (1 и 3). Толщина слоя фазы 2 почти не изменяется (или медленно уменьшается – максимум в несколько раз с ростом температуры), и происходит уменьшение толщины слоя жидкого алюминия (фазы 1) и увеличение толщины слоя никеля (фазы 3), т. е. границы фаз 2/1 (координата $X_{21}(t)$ на рис. 4.2) и 2/3 (координата $X_{23}(t)$ на рис. 4.2) смещаются влево (см. линии 4 на рис. 4.6 для $V_T = 10^4$ К/с). Это явление обусловлено тем, что тонкий слой фазы 2 при высоких температурах даже при больших скоростях нагрева, т. е. малом времени диффузии, оказывается достаточно “проницаем” для диффузии атомов Al и Ni. Границы 2/1 и 2/3 смещаются в одну сторону (влево при геометрии, показанной на рис. 4.2), и скорости их смещения обусловлены членами $K_{21}(T)$ и $K_{23}(T)$ в уравнении (4.9), т. е. тонкий слой NiAl смещается как целое. Толщина прослойки NiAl мала и составляет около 0,5 мкм при $V_T = 10^4$ К/с и около 0,1 мкм (100 нм) при $V_T = (2,5-5,0) \cdot 10^4$ К/с. Этот процесс продолжается вплоть до полного исчезновения слоя фазы 1 (расплава на основе Al) при наличии прослойки фазы 2. Отметим, что в данной модели счет прекращался после исчезновения слоя фазы 1. В такой ситуации продукт взаимодействия – зерна NiAl – могут кристаллизоваться из расплава Ni–Al (фаза 3). Такой механизм образования продукта при СВС (квазиравновесное растворение одного реагента в расплаве другого через тонкую прослойку твердого продукта и кристаллизация основного количества продукта из расплава) был впервые предложен на качественном уровне в работе [196]. Он был использован при моделировании СВС в системе Nb–С на качественном уровне [197] и СВС в системе Ni–Al на количественном уровне [149]. Однако в последней работе для расчетов не брали реальные значения коэффициента диффузии в фазе NiAl, а “подгоняли” энергию активации E и предэкспонент D_0 под экспериментальные данные по скорости горения и температурному профилю волны СВС. Как отмечено в статье [22], использованный в работе [149] коэффициент диффузии в фазе NiAl

при 1273 К на порядок превышает значение, полученное в диффузионных экспериментах [246].

Таким образом, в данной главе, с использованием реальных диффузионных характеристик фазы-продукта и диаграммы состояния, строго обоснована возможность реализации подобного механизма фазообразования при СВС в режиме теплового взрыва в системе Ni–Al (и подобных системах, образующих интерметаллические соединения) в определенном интервале скоростей нагрева и толщины исходных металлов.

Ранее было доказано, что в системе Ti–C механизм взаимодействия, при котором происходит растворение твердого углерода в жидком титане за счет диффузии атомов C через тонкую прослойку твердого карбида титана, не может иметь место из-за чрезвычайно низкого коэффициента взаимной диффузии углерода в фазе TiC при температуре СВС – тогда толщина прослойки TiC должна быть меньше характерного размера критического зародыша [22]. Однако, как отмечено выше, в системе Ni–Al подобный механизм может реализоваться в определенном интервале скоростей нагрева, при этом минимальная толщина прослойки NiAl составляет $h_{2\min} \approx 0,05-0,02$ мкм (50-20 нм) при $\dot{V}_T = 5,5 \cdot 10^4$ К/с, т. е. $h_{2\min} \approx (130-50)a_{\text{NiAl}}$ (это больше размера критического зародыша $h_{\text{кр}} \sim 10a_{\text{NiAl}}$, где $a_{\text{NiAl}} = 0,373$ нм – период кристаллической решетки NiAl [247]). Это связано с достаточно большим коэффициентом взаимной диффузии в фазе NiAl при высоких температурах (выше точки плавления никеля), а также со строением диаграммы состояния данной системы, т. е. ходом линий ограниченной растворимости. Отметим, что такой механизм, по данным расчетов, не может иметь место при температуре ниже температуры плавления никеля и возможен только при наличии двух жидких фаз. Кроме того, в данной модели не учитываются напряжения/деформации, которые могут возникнуть в прослойке фазы 2 при плавлении никеля и привести к ее разрыву и слиянию двух расплавов.

Следует также отметить, что в рамках диффузионной модели отсутствует резкий переход по скорости нагрева между ситуацией, когда слой фазы 2 утолщается (кривая 3 на рис. 4.6), и ситуацией, когда толщина фазы 2 почти не изменяется и происходит смещение этой прослойки как целого. Такой переход происходит постепенно с увеличением скорости нагрева для данной исходной толщины алюминия.

При дальнейшем увеличении V_T (более $5 \cdot 10^4$ К/с) наблюдается ситуация, когда при некоторой температуре толщина слоя фазы 2 резко падает до нуля при наличии слоя фазы 1, т. е. прослойка NiAl полностью растворяется. Такой переход происходит на узком температурном интервале $\Delta T \approx 1$ К, что превышает шаг по температуре, использованный при расчетах $\Delta T_i = 0,2$ К (т. е. точность расчета была достаточной). Температура, при которой фаза 2 исчезает, мало изменяется при увеличении V_T и составляет $T_c \approx 1860$ К. По-видимому, исчезновение фазы 2 связано с ходом линий на равновесной диаграмме Ni–Al (см. рис. 4.1 и 4.3): при $T > 1840$ К линии ликвидуса и солидуса начинают быстро сближаться к точке плавления стехиометрической фазы NiAl_{1,0}. При этом две жидких фазы (1 и 3) неизбежно сольются, т. е. единственным возможным механизмом формирования продукта будет кристаллизация зерен NiAl из расплава. Такой механизм является существенно неравновесным, т. к. на равновесной диаграмме состояния Ni–Al при указанной температуре жидкие фазы 1 и 3 должны быть непременно разделены прослойкой твердого алюминида. При этом для данной исходной толщины слоя Al существует минимальная (критическая) скорость нагрева $V_T^{(KP)}$, при которой прослойка фазы 2 исчезает, т. е. происходит переход от описанного выше квазиравновесного механизма растворения – кристаллизации с прослойкой интерметаллида – к неравновесному механизму кристаллизации продукта – фазы NiAl. Для $h_{Al}^0 = 10$ мкм критическая скорость нагрева составляет $V_T^{(KP)} \approx 7,1 \cdot 10^4$ К/с, а для $h_{Al}^0 = 100$ мкм $V_T^{(KP)} = 275$ К/с. Необходимо отметить, что указанный переход к неравновесному механизму фазообразования наблюдается в той температурной области, где линии равновесия фаз 1/2 и 2/3, использованные для расчетов, соответствуют реальной диаграмме состояния (см. рис. 4.1 и 4.3). Следовательно, при всех сделанных в данной работе допущениях полученные результаты соответствуют реальной физической ситуации.

На основе проведения большого числа расчетов с варьированием исходной толщины слоя алюминия h_{Al}^0 и скорости нагрева V_T для обоих наборов диффузионных параметров построена диаграмма структурообразования (рис. 4.7).

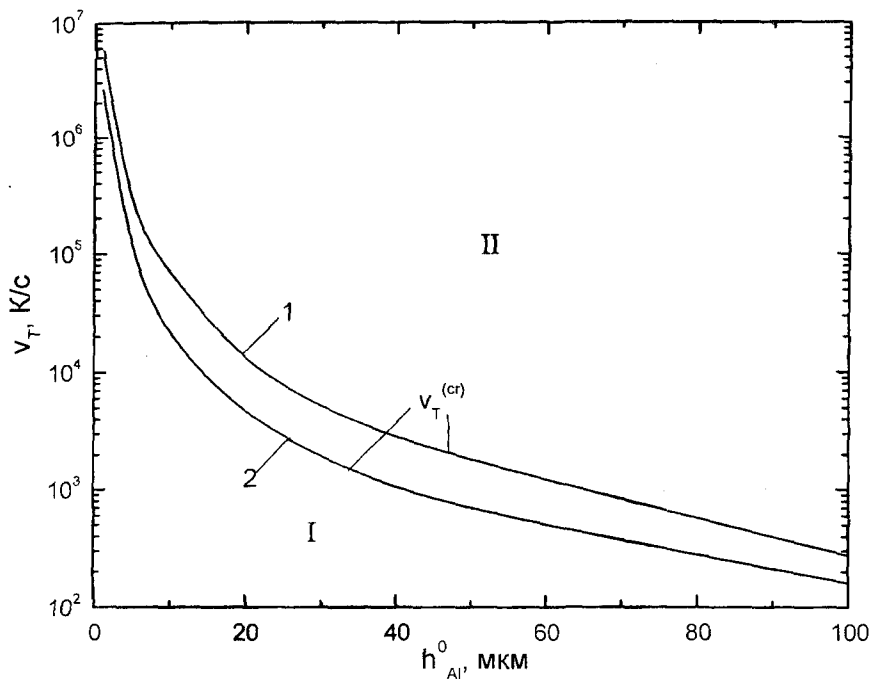


Рис. 4.7. Диаграмма структурообразования при СВС в режиме теплового взрыва в системе Ni–Al (зависимость критической скорости нагрева $V_T^{(кр)}$ от толщины исходного слоя Al); I – область реализации квазиравновесного механизма растворения – кристаллизации с прослойкой интерметаллида NiAl, II – параметрическая область неравновесного механизма растворения – кристаллизации без прослойки NiAl.

Расчет для диффузионных параметров:

- 1 – $D_0 = 1 \text{ см}^2/\text{с}$, $E = 221,96 \text{ кДж/моль}$ для NiAl состава 38 % ат. Al (по данным [233]),
 2 – $D_0 = 4,752 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $E = 115,88 \text{ кДж/моль}$ для NiAl состава 54 % ат. Al (по [177])

Линии 1 (для первого) и 2 (для второго набора диффузионных характеристик в фазе NiAl) представляют собой зависимости критической скорости нагрева $V_T^{(кр)}$, при которой исчезает прослойка фазы NiAl, от толщины исходного слоя алюминия. Они определяют переход от квазиравновесного механизма растворения – кристаллизации с диффузией атомов Al и Ni через тонкий слой интерметаллида NiAl (область I на рис. 4.7) к существенно неравновесному механизму кристаллизации без указанной прослойки (область II).

Как видно из рис. 4.7, при толщине исходного слоя алюминия более 5 мкм неравновесный механизм фазообразования реализуется

при скоростях нагрева, типичных для СВС ($V_T \sim 10^5 - 10^6$ К/с). В тонких пленках даже при весьма высоких скоростях нагрева может иметь место только квазиравновесный механизм взаимодействия – рост слоя NiAl за счет твердофазной диффузии.

Таким образом, в данной главе описана разработанная новая модель роста интерметаллической фазы-продукта NiAl, контролируемого твердофазной диффузией через слой NiAl, при СВС в системе Ni–Al в режиме теплового взрыва. Впервые проведено моделирование с использованием реальных значений диффузионных параметров, диаграммы состояния и плотностей фаз. В результате моделирования определены условия реализации диффузионно-контролируемого роста продукта – фазы NiAl. Впервые показано, что квазиравновесный механизм растворения – кристаллизации с участием тонкой прослойки равновесной интерметаллической фазы может действительно иметь место при СВС фаз замещения (интерметаллических соединений), и определены условия реализации такого механизма. Оценена критическая скорость нагрева, при которой происходит резкий переход к существенно неравновесному механизму растворения – кристаллизации (без участия твердой прослойки равновесной фазы) и построена диаграмма механизмов структурообразования (“структуродром”).

Глава 5. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

Совокупность теоретических и экспериментальных данных о динамике СВС-процессов показывает, что формирование состава и структуры конечных продуктов происходит в зависимости от типа СВС-системы и режима процесса как непосредственно в волне горения, так и на стадиях догорания и остывания продукта, поэтому конденсированные продукты горения несут определенную информацию о самом процессе и, таким образом, их анализ является дополнительным инструментом в исследованиях механизма СВС.

5.1. Влияние ультразвуковых колебаний на параметры кристаллических решеток синтезированных фаз

Полученные методом СВС с наложением УЗК образцы исследовали методом рентгенографического анализа [24, 27, 28, 124]. При исследовании неразмолотых образцов (образец, подготовленный к металлографическим исследованиям) было замечено, что имеется текстура, образующаяся в процессе синтеза. Поэтому для рентгенографических измерений приготавливали образцы в виде порошков путем размола [242].

В табл. 5.1 приведены результаты исследования фазового анализа продуктов горения системы $Ti+\beta Si$ для различных значений величины β (стехиометрический коэффициент).

Таблица 5.1

Фазовый состав продуктов горения системы $Ti+\beta Si$

$\beta = 0,5$	$\beta = 0,6$	$\beta = 0,8$	$\beta = 1,0$
$Ti_5Si_3 + \alpha Ti$	$Ti_5Si_3 + \text{следы } TiSi_2$	$Ti_5Si_3 + TiSi_2$	$Ti_5Si_3 + TiSi_2 + \text{следы } TiSi$

Из анализа данных табл. 5.1 видно, что в исследованных пределах изменения соотношения исходных компонентов в шихте в процессе горения синтезируются все фазы, достоверно известные по диаграмме состояний [249]. При горении обедненной кремнием

шихты в продуктах синтеза обнаружены фаза Ti_5Si_3 и свободный металл. При горении обедненных металлом смесей ($Ti+0,8Si$, $Ti+1,0Si$) в продуктах обнаружены более богатые кремнием фазы: $TiSi_2$ и $TiSi$. При горении шихты стехиометрического состава $Ti+0,6Si$ получен продукт, состоящий из фазы Ti_5Si_3 и очень небольшого количества фазы $TiSi_2$ (следы), что согласуется с результатами работы [250], так как независимо от состава исходной смеси в волне обязательно образуется высший силицид $TiSi_2$ даже при очень малых значениях β (например, $\beta = 0,45$). Он образуется до температурного плато ($1530^\circ C$), которое макроскопически обнаруживает его плавление. Рентгенофазовый анализ показывает наличие $TiSi_2$ в продуктах горения всякий раз, когда тем или иным способом удается подавить реакции в зоне структурообразования.

При проведении рентгенофазового анализа продуктов горения было установлено, что наложение УЗК на процесс синтеза силицидов титана приводит к изменению профилей дифракционных отражений и смещению их центров тяжести с увеличением интенсивности ультразвуковых колебаний. Результирующее положение центров тяжести дифракционных линий, как правило, в среднем приближалось к эталонным значениям местоположения пиков.

При исследовании в течение пяти минут не горевших, предварительно "озвученных" при амплитуде УЗ-колебаний, равной 10 мкм, образцов исходного состава $Ti+0,6Si$ установлено, что кристаллическая решетка титана искажается: "разбухает" [29]. В табл. 5.2 приведены рассчитанные параметры кристаллической решетки титана. Наличие фаз силицидов титана обнаружить не удалось, что можно объяснить как отсутствием фаз, так и их очень малым количеством, которое на большом по величине фоне не выявляется из-за малой интенсивности и большой размытости дифракционных пиков.

Таблица 5.2

Влияние ультразвуковых колебаний
на параметры кристаллической решетки титана

Амплитуда, мкм	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0	2,935 ₁	4,678 ₇
5	2,942 ₇	4,681 ₉

Для оценки влияния амплитуды УЗК на кристаллическую структуру продуктов синтеза было проведено определение параметров кристаллических решеток фаз Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ и $TiSi$ путем пошаговой съемки линий. Для этого были выбраны четыре недублетные, не совпадающие с линиями других фаз, линии для фазы Ti_5Si_3 с индексами Миллера $\langle 210 \rangle$, $\langle 211 \rangle$, $\langle 402 \rangle$ и $\langle 502 \rangle$ с относительными интенсивностями 47, 100, 12 и 14 % соответственно, три линии для решетки фазы $TiSi_2$ с индексами Миллера $\langle 311 \rangle$, $\langle 022 \rangle$ и $\langle 315 \rangle$ с относительными интенсивностями 100, 90 и 70 % соответственно и три линии для решетки фазы $TiSi$ с индексами Миллера $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ и $\langle 411 \rangle$ с относительными интенсивностями 80, 85 и 65 % соответственно. Линии под большими углами 2Θ для измерения параметров решеток кристаллических фаз не удалось использовать из-за малых их интенсивностей и существенного искажения их профиля. Точность определения параметров кристаллической решетки составляет три знака после запятой (четвертый знак не является точным). Такая относительно невысокая точность связана с невозможностью использования линий под большими углами 2Θ и, как правило, асимметричным искажением профиля дифракционной линии, что делало процедуру определения параметров кристаллической решетки весьма чувствительной к удалению фона.

Из полученных данных рассчитывали объем элементарной ячейки (ОЭЯ) и рентгеновскую плотность (РП). Так как кристаллическая решетка фазы Ti_5Si_3 имеет гексагональную сингонию, а фазы $TiSi_2$ и $TiSi$ – орторомбическую, то объем элементарной ячейки для этих фаз рассчитывали по формулам [251]:

для фазы Ti_5Si_3

$$V_{Ti_5Si_3} = a^2 \cdot c \cdot \sin 120^\circ,$$

для фаз $TiSi$ и $TiSi_2$

$$V_{TiSi_2} = V_{TiSi} = a \cdot b \cdot c,$$

где a , b , c – параметры кристаллической решетки.

Рентгеновскую плотность определяли по формуле [252]

$$\rho_{\text{РЕНТ}} = \frac{m_H \cdot M \cdot z}{V},$$

где m_H – масса атома водорода, $m_H = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг;

M – молекулярный вес фазы силицида;

z – число структурных единиц в элементарной ячейке.

В табл. 5.3 приведены значения молекулярных весов M и число структурных единиц z фаз синтезированных силицидов, которые использовали при расчетах.

Таблица 5.3

Число структурных единиц элементарных ячеек
и молекулярные веса фаз силицидов титана

Фаза	M	z
Ti ₅ Si ₃	323,6565	2
TiSi	75,9655	4
TiSi ₂	104,0510	8

Результаты расчетов параметров кристаллических решеток (ПКР) фаз Ti₅Si₃ и TiSi₂ приведены в табл. 5.4 и 5.5 соответственно.

Таблица 5.4

Зависимость ПКР фазы Ti₅Si₃ от амплитуды УЗК ξ (мкм)

ξ , мкм	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³
Ti+0,5Si				Ti+0,6Si				
0	7,425 ₈	5,148 ₀	0,693 ₃	245,8 ₄	7,438 ₀	5,156 ₈	0,693 ₃	247,0 ₇
5	7,422 ₅	5,142 ₉	0,692 ₉	245,3 ₈	7,433 ₃	5,157 ₇	0,693 ₉	246,8 ₀
10	7,424 ₀	5,142 ₉	0,692 ₇	245,4 ₈	7,428 ₆	5,158 ₆	0,694 ₄	246,5 ₃
15	7,428 ₀	5,146 ₉	0,692 ₉	245,9 ₃	7,425 ₁	5,161 ₅	0,695 ₁	246,4 ₄
Ti+0,8Si				Ti+1,0Si				
0	7,411 ₅	5,171 ₅	0,697 ₈	246,0 ₁	7,419 ₀	5,135 ₉	0,692 ₃	244,8 ₁
5	7,424 ₆	5,144 ₂	0,692 ₉	245,5 ₈	7,419 ₅	5,136 ₅	0,692 ₃	244,8 ₈
10	7,425 ₇	5,146 ₈	0,693 ₁	245,7 ₈	7,421 ₀	5,140 ₀	0,692 ₆	245,1 ₄
15	7,428 ₀	5,144 ₀	0,692 ₆	245,8 ₀	7,423 ₃	5,142 ₄	0,692 ₇	245,4 ₁
$a_3 = 7,429_0 \text{ Å}$, $c_3 = 5,139_2 \text{ Å}$, $c/a = 0,691_8$, $V_3 = 245,6_3 \text{ Å}^3$								

Зависимость ПКР фазы TiSi_2 от амплитуды УЗК ξ (мкм)

ξ , мкм	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
Ti+0,8Si				Ti+1,0Si				
0	8,256 ₄	4,771 ₀	8,669 ₀	341,4 ₈	8,255 ₀	4,770 ₅	8,660 ₃	341,0 ₅
5	8,256 ₇	4,775 ₇	8,670 ₈	341,9 ₀	8,255 ₆	4,771 ₈	8,665 ₂	341,3 ₆
10	8,261 ₈	4,777 ₈	8,672 ₀	342,3 ₁	8,258 ₄	4,773 ₀	8,666 ₄	341,6 ₁
15	8,263 ₃	4,777 ₀	8,670 ₆	342,2 ₆	8,261 ₉	4,774 ₆	8,668 ₀	341,9 ₃
$a_3 = 8,240_0$ Å, $b_3 = 4,780_0$ Å, $c_3 = 8,540_0$ Å, $V_3 = 336,3_7$ Å ³								

Для выявления зоны волны синтеза, в которой воздействие УЗК на образование конечного продукта вносит наибольший вклад, было проведено исследование синтезированного продукта для исходной шихты $\text{Ti} + 0,6\text{Si}$, когда ультразвуковые колебания подводили к образцам на разные стадии процесса синтеза: а) в течение времени прохождения фронта горения по образцу, т.е. на зоны прогрева и интенсивного тепловыделения (В); б) воздействие осуществляли после прохождения волны синтеза на зону дореагирования волны синтеза (Д) и в) воздействие колебаний осуществляли на все зоны волны горения (П). Затем рассчитывали объем элементарной ячейки.

На рис. 5.1 приведены результаты данных измерений.

Из приведенных экспериментальных данных и их сопоставления следует, что воздействие ультразвука на фронт горения приводит к изменению скорости его распространения и одновременно к изменению структуры продуктов, следовательно, существует связь между скоростью горения и параметрами синтезированного материала.

При воздействии УЗК только на волну горения из-за наработки промежуточных продуктов синтеза в зоне прогрева по результатам рентгеновских исследований негоревших образцов исходного состава $\text{Ti} + 0,6\text{Si}$, предварительно “озвученных” в течение пяти минут при амплитуде УЗК, равной 10 мкм, параметры кристаллической решетки титана изменились с $a_{\xi=0} = 2,935_1$ Å, $c_{\xi=0} = 4,678_7$ Å на $a_{\xi=10} = 2,948_3$ Å, $c_{\xi=10} = 4,681_9$ Å, т.е. происходит диффузия атомов кремния в решетку титана, что приводит к образованию промежуточных фаз.

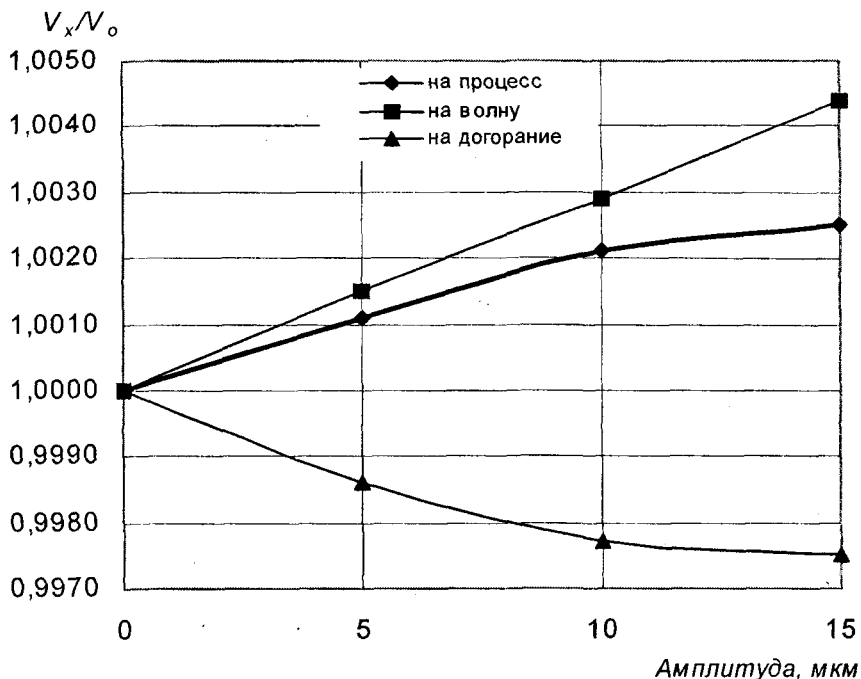


Рис. 5.1. Относительное изменение ОЭЯ при воздействии УЗК на зоны волны горения состава $Ti + 0,6Si$

Тогда в ведущей стадии волны горения будет выделяться меньшее количество тепла, чем при горении смесей без наложения ультразвука, что и проявляется в наблюдаемом снижении максимальной температуры и скорости горения. Увеличивается теплоотдача с поверхности образца. Одновременно происходит газовыделение адсорбированных на поверхности и растворенных в исходных компонентах газов, приводящее к уменьшению плотности образцов в зоне химических реакций. Поэтому ухудшаются условия роста новой фазы (ОЭЯ уменьшается). При воздействии УЗК на зону догорания за счет возрастания коэффициента диффузии из-за увеличения числа вакансий и подвижности дислокаций [74] увеличивается полнота реагирования. Это подтверждается также тем, что при УЗ-воздействии на состав $Ti + 0,6Si$ следы фазы $TiSi_2$ исчезают, ОЭЯ увеличивается. Когда УЗК накладывали на образцы в течение всего времени синтеза, указанные эффекты суммируются (см. рис. 5.1).

Приведенные результаты позволяют сделать предположение, что наложение ультразвука на образцы в процессе их синтеза приводит к изменению условий синтеза, однако наибольшее влияние УЗК на волну горения проявляется в зоне дореагирования, выражающееся в существенном изменении объема элементарной ячейки (ОЭЯ увеличивается, РП уменьшается).

Из анализа табл. 5.4 и 5.5 видно, что СВС-продукты, получаемые в обычных условиях (без воздействия УЗК во время синтеза), имеют искаженную в сравнении с эталоном кристаллическую решетку. Наложение УЗК на процесс синтеза приводит к изменению параметров кристаллических решеток синтезированных фаз, причем параметры кристаллической решетки фазы Ti_5Si_3 приближаются к эталонным значениям, а параметры кристаллической решетки фазы $TiSi_2$ удаляются от них при увеличении амплитуды колебаний.

5.2. Влияние ультразвуковых колебаний на фазовый состав и электросопротивление продуктов синтеза

При проведении рентгенофазового анализа образцов с многофазным конечным продуктом, синтезированных при воздействии ультразвуковых колебаний, по методике, описанной выше, было отмечено изменение ширины и интегральной интенсивности дифракционных линий в зависимости от амплитуды ультразвуковых колебаний и состава исходной шихты. Поэтому представляло интерес исследовать влияние УЗК на кристаллическую структуру и фазовый состав продуктов синтеза.

Как отмечалось выше, при проведении качественного рентгенофазового анализа было обнаружено существенное изменение интенсивности линий фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ в зависимости от амплитуды УЗК. Поскольку методика подготовки образцов и съемки полностью исключала возможность преимущественной ориентации кристаллитов, а эффект изменения интенсивности устойчиво наблюдался при повторных экспериментах, было разумно сделать предположение об относительном изменении количества фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$. Для проверки этого предположения необходимо было провести количественный анализ.

Методы проведения количественного анализа хорошо разработаны в [252, 253]. Наиболее достоверные из них предполагают использование внутреннего либо внешнего стандарта. К сожалению, в

нашем конкретном случае их не удалось использовать, поскольку эталонные порошки фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ являются продуктом печного синтеза и их кристаллическая структура имеет небольшие отличия от продуктов, полученных методом СВС. При съемке смеси порошка эталона и образца происходило бы наложение дифракционных линий эталона и фаз исследуемого образца, что приводило бы к искусственному “размытию” пиков и, как следствие, к ошибке в определении интегральной интенсивности.

Возможно другое определение относительного содержания фаз в образце, основанное на том, что суммарная интегральная интенсивность всех пиков (или большого числа пиков) фазы пропорциональна количеству данной фазы в пробе. Но в нашем случае имелось число наложившихся друг на друга линий с искаженным профилем и малой интенсивностью, принадлежащих разным фазам. Деконволюция наложившихся профилей и корректный учет фона в этом случае оказывались весьма сложны, если вообще возможны. Таким образом, проводить количественный фазовый анализ по суммарной интегральной интенсивности всех пиков, соответствующих фазам Ti_5Si_3 и $TiSi_2$, не представлялось возможным. Поэтому авторами для анализа были взяты дифракционные линии фаз Ti_5Si_3 $\langle 211 \rangle$ и $TiSi_2$ $\langle 311 \rangle$ со 100 % относительными интенсивностями, которые являются недублетными и близко расположены в шкале 2Θ .

Интегральная интенсивность линии I рассчитывалась по формуле [248]

$$I = \sum_{\text{по всему профилю}} I_n \cdot \Delta d_n - \frac{I_{\text{РЕФ}_{\text{лев}}} + I_{\text{РЕФ}_{\text{прав}}}}{2} \cdot \Delta d_{\text{диапазона}},$$

где $I_{\text{РЕФ}_{\text{лев}}} + I_{\text{РЕФ}_{\text{прав}}}$ – интенсивность дифракционного отражения в точке n (в шкале 2Θ); Δd_n – шаг сканирования; $\Delta d_{\text{диапазона}}$ – ширина исследуемого диапазона в шкале 2Θ .

Измерение реферативного фона проводилось следующим образом: анализ профиля линии позволял выбрать точки, где значения интенсивности соответствуют фону; в этих точках проводилось накопление до достижения 1000 отсчетов, что обеспечивало ошибку определения интенсивности фона не более 3,5 %.

Отношение интегральных интенсивностей 100 % линий фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ можно интерпретировать как оценку относительного содержания фаз в образце. Такая оценка является достаточно грубой и неприменима для определения абсолютных значений концентраций фаз, тем не менее вполне удовлетворительна при проведении относительных измерений [248].

В табл. 5.6 приведены отношения интегральных интенсивностей I_{ξ}/I_0 100 % линий $\langle 211 \rangle$ фазы Ti_5Si_3 $\langle 311 \rangle$ фазы $TiSi_2$ для составов $Ti + 0,8Si$ и $Ti + 1,0Si$. Из анализа этих данных видно, что наложение ультразвуковых колебаний на процесс СВС приводит к увеличению количества фазы Ti_5Si_3 в образце состава $Ti+0,8Si$ по отношению к фазе $TiSi_2$. Для образцов исходного состава $Ti+1,0Si$ наложение ультразвуковых колебаний на процесс СВС приводит к увеличению количества фазы $TiSi_2$ по отношению к фазе Ti_5Si_3 .

Таблица 5.6

Зависимости отношений интегральных интенсивностей I 100 % линий $\langle 211 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$ фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ соответственно и электросопротивления R от амплитуды УЗК для составов $Ti + 0,8Si$ и $Ti + 1,0Si$

ξ , мкм	$Ti + 0,8Si$		$Ti + 1,0Si$	
	I_{ξ}/I_0	R_{ξ}/R_0	I_{ξ}/I_0	R_{ξ}/R_0
0	1,00	1,00	1,00	1,00
5	1,64	1,33	0,87	0,89
10	2,00	1,54	0,81	0,85
15	3,10	1,87	0,79	0,77
20	-	-	0,76	0,70

Для подтверждения результатов рентгеновских исследований фазового состава требовалась проверка с помощью метода, использующего другой физический принцип измерения. В качестве такого метода было выбрано измерение электросопротивления синтезированных образцов R_{ξ} , так как величины электропроводностей фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ отличаются более чем в 5 раз [249]. В табл. 5.6 приведены результаты измерений электросопротивления образцов состава $Ti+0,8Si$ и $Ti+1,0Si$ в зависимости от амплитуды УЗК.

Как видно из анализа данных (см. табл. 5.6), характер изменения электросопротивления при наложении ультразвуковых колебаний

на процесс СВС совпадает с характером изменения интегральных интенсивностей вышеназванных линий, т. е. наложение ультразвуковых колебаний на процесс СВС приводит к увеличению количества фазы Ti_5Si_3 по отношению к фазе $TiSi_2$ для состава $Ti + 0,8Si$. Для образцов исходного состава $Ti + 1,0Si$ наложение ультразвуковых колебаний на процесс СВС приводит к увеличению количества фазы $TiSi_2$ по отношению к фазе Ti_5Si_3 .

5.3. Влияние ультразвуковых колебаний на микроструктуру продуктов синтеза

На рис. 5.2, *a* – 5.4, *a* представлена микроструктура образцов, синтезированных в обычных условиях без наложения УЗК на процесс горения, а на рис. 5.2, *б* – 5.4, *б* – с наложением УЗК на процесс синтеза. На всех исследуемых составах смеси $Ti + (0,5 - 0,8)Si$ видны крупные четкие зерна фазы Ti_5Si_3 , размер которых уменьшается от 20 до 8 мкм при увеличении содержания кремния в смеси. На рис. 5.2, *a* видны мелкие зерна округлой формы – фазы титана. Для составов $Ti + 0,6Si$ и $Ti + 0,8Si$ на рис. 5.3, *a* и 5.4, *a* видны еще зерна угловатой формы, размер их колеблется в пределах 12-20 мкм, что в связи с рентгенофазовыми измерениями можно интерпретировать как зерна фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$.

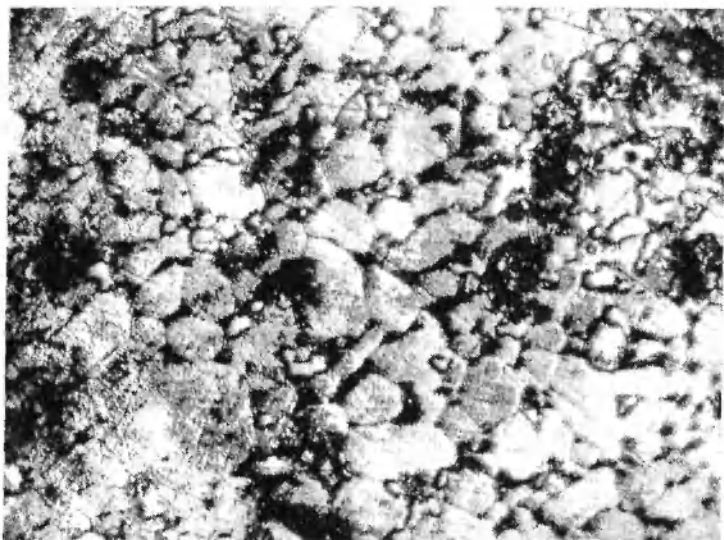
При наложении УЗК во время синтеза в образце могут возникнуть кавитационные явления в расплаве [71, 79]. Снижению порога кавитации способствует значительная насыщенность расплавов реагирующих компонентов газами, которые были адсорбированы на поверхности исходных компонентов. Кроме того, вследствие различной растворимости газов в твердой и жидкой фазах, на фронте кристаллизации образуется некоторый избыток свободного газа, что должно создавать в этой области дополнительный источник кавитационных зародышей и снижать порог кавитации.

Кавитация приводит к возникновению в расплаве реагирующих компонентов и вблизи фронта кристаллизации интенсивных ударных волн, приводящих к диспергированию растущих кристаллов, прочность которых при температурах, близких к температуре плавления, весьма мала.

Так как кавитация является источником локальных нарушений однородности и термодинамического равновесия в расплаве, то та-

кие нарушения должны приводить к изменению условий перехода из жидкого состояния в твердое, т.е. влиять на кристаллизацию реагирующих компонентов.

а)



б)

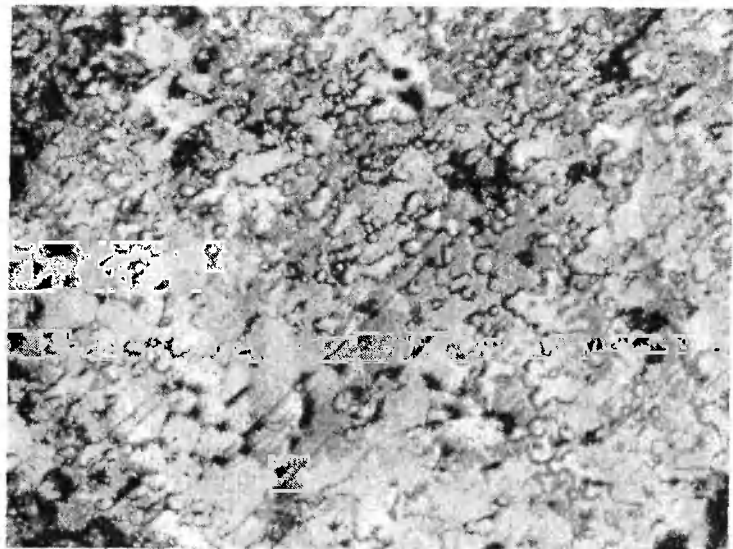
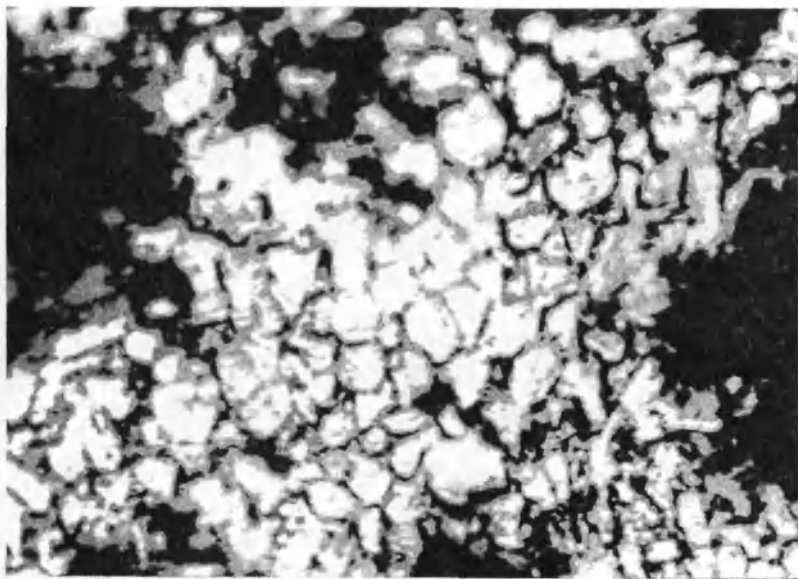


Рис. 5.2. Микроструктура образцов состава $Ti+0,5Si$
(а - $\xi = 0$ мкм, б - $\xi = 5$ мкм) $\times 1000$

а)



б)

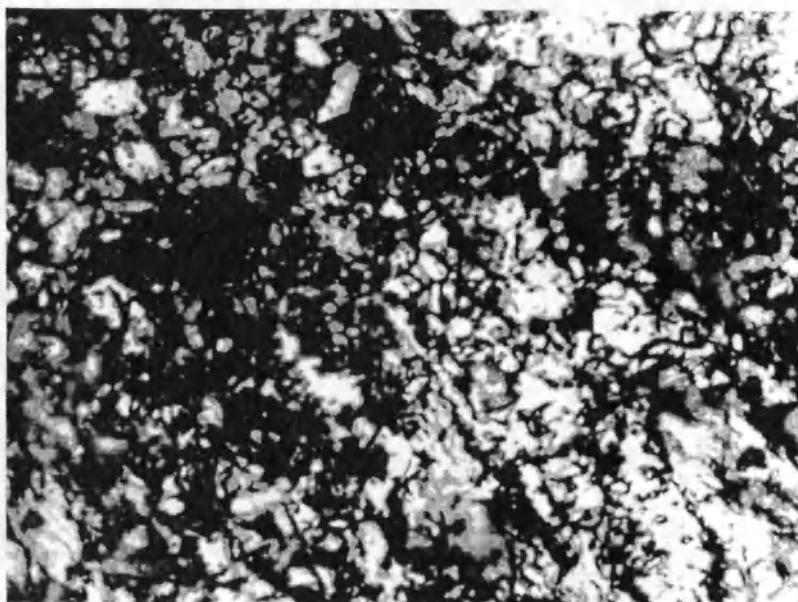
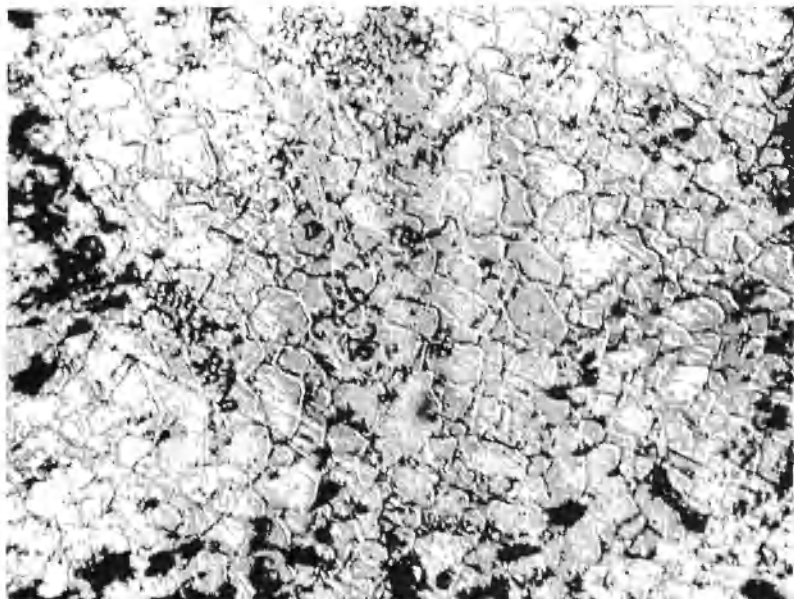


Рис. 5.3. Микроструктура образцов состава $Ti + 0,6Si$
($a - \xi = 0$ мкм, $\bar{\sigma} - \bar{\xi} = 5$ мкм) $\times 1000$

а)



б)

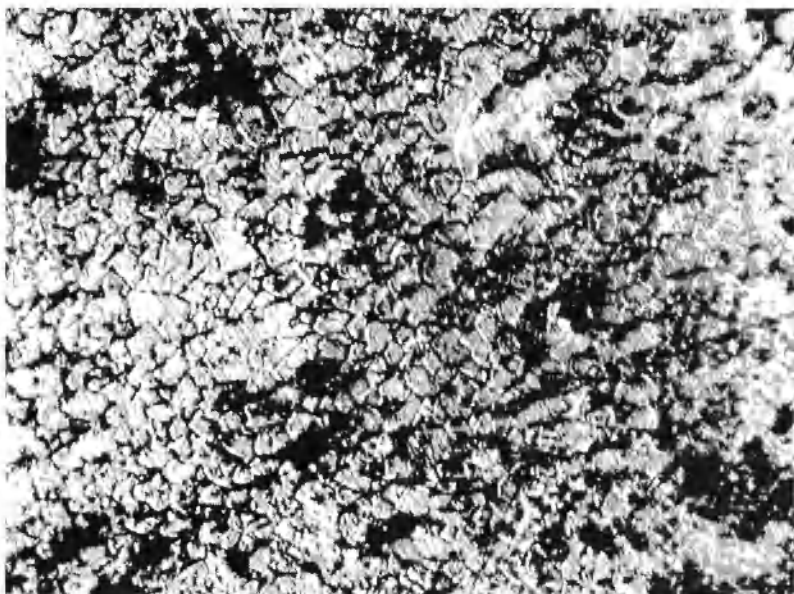


Рис. 5.4. Микроструктура образцов состава $Ti+0,8Si$
($a - \xi = 0$ мкм, $b - \zeta = 5$ мкм) $\times 1000$

Поэтому наложение ультразвуковых колебаний на процесс синтеза приводит к изменению морфологии зеренной структуры (см. рис. 5.2, б – 5.4, б), что проявляется в изменениях как размера (от 10-12 (см. рис. 5.2, б) до 4-8 мкм (см. рис. 5.4, б)), так и формы зерен. Увеличивается однородность зерен по размерам в конечных продуктах синтеза. Структура зерен становится более равноосна.

Таким образом, на основании металлографических данных можно утверждать, что увеличение содержания кремния в исходной шихте приводит к измельчению зеренной структуры синтезированных образцов, а воздействие ультразвуковых колебаний на СВС-процесс приводит к уменьшению величины зерен образующихся силицидов.

5.4. Влияние отжига на продукты синтеза

Для более полного понимания механизма воздействия ультразвука на процесс синтеза необходимо путем длительного низкотемпературного отжига разделить влияние термонапряжений и отклонений от стехиометрии от влияния УЗК на кристаллическую структуру и фазовый состав продуктов СВС. Необходимо проанализировать влияние ультразвуковых колебаний на отношение количества фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ для составов с многофазным конечным продуктом.

Отжиг проводили при температурах 600, 700 и 1000 °С в течение 6 часов в среде аргона. После каждого отжига делалась съемка отдельных пиков фаз Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ и $TiSi$. Анализ полученных данных показал, что отжиг не приводит к смещению центров тяжести рентгеновских пиков. С увеличением температуры отжига начинают проявляться линии фазы $TiSi$, что позволило провести измерение параметров кристаллической решетки фазы $TiSi$ для состава $Ti+1,0Si$ (табл. 5.7, 5.8).

Таблица 5.7

Зависимость ПКП фаз Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ от амплитуды после отжига для состава $Ti + 0,8Si$

ξ , мкм	Ti_5Si_3			$TiSi_2$		
	a , Å	c , Å	c/a	a , Å	b , Å	c , Å
0	7,415 ₆	5,162 ₀	0,696 ₁	8,271 ₀	4,801 ₉	8,555 ₇
5	7,423 ₇	5,152 ₈	0,694 ₁	8,269 ₆	4,801 ₉	8,547 ₉
10	7,426 ₅	5,146 ₆	0,693 ₀	8,269 ₆	4,799 ₈	8,549 ₃
15	7,429 ₀	5,140 ₁	0,691 ₉	8,269 ₆	4,794 ₆	8,551 ₇

Зависимость ПКР фаз Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ и $TiSi$ от амплитуды УЗК
после отжига для состава $Ti+1,0Si$

ξ , мкм	Ti_5Si_3			$TiSi_2$			$TiSi$		
	a , Å	c , Å	c/a	a , Å	b , Å	c , Å	a , Å	b , Å	c , Å
0	7,428 ₂	5,132 ₉	0,691 ₀	8,267 ₃	4,799 ₀	8,552 ₆	6,568 ₈	3,635 ₈	4,994 ₁
5	7,427 ₁	5,129 ₂	0,690 ₆	8,269 ₉	4,795 ₅	8,554 ₁	6,567 ₅	3,633 ₁	4,992 ₈
10	7,426 ₆	5,126 ₆	0,690 ₃	8,267 ₀	4,796 ₅	8,553 ₈	6,566 ₉	3,632 ₄	4,992 ₃
15	7,425 ₆	5,125 ₄	0,690 ₂	8,264 ₆	4,799 ₀	8,550 ₃	6,566 ₄	3,631 ₃	4,993 ₆
20	7,422 ₉	5,122 ₉	0,690 ₁	8,261 ₈	4,799 ₀	8,550 ₃	6,564 ₇	3,630 ₄	4,991 ₄

Кроме того, с увеличением температуры отжига начинает уменьшаться ширина пиков, т. е. отклонение параметров кристаллических решеток от эталонных вследствие нарушения стехиометрических соотношений. Были рассчитаны ОЭЯ и рентгеновская плотность (табл. 5.9, 5.10).

Таблица 5.9

Зависимость объема элементарной ячейки V и рентгеновской
плотности ρ фаз Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ после отжига от амплитуды УЗК
для состава $Ti+0,8Si$

ξ , мкм	Ti_5Si_3		$TiSi_2$	
	V , Å ³	ρ , г/см ³	V , Å ³	ρ , г/см ³
0	245,8 ₃	4,37107	339,8 ₀	4,06650
5	245,8 ₃	4,37107	339,4 ₄	4,07081
10	245,8 ₂	4,37125	339,2 ₁	4,07357
15	245,6 ₇	4,37391	339,1 ₁	4,07478

Зависимость объема элементарной ячейки V и рентгеновской плотности ρ фаз Ti_5Si_3 , $TiSi_2$, $TiSi$ после отжига от амплитуды УЗК для состава $Ti + 1,0Si$

ξ , мкм	Ti_5Si_3		$TiSi_2$		$TiSi$	
	$V, \text{Å}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$	$V, \text{Å}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$	$V, \text{Å}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$
0	245,2 ₈	4,38087	339,3 ₂	4,07225	119,2 ₇	4,22915
5	245,0 ₃	4,38534	339,2 ₄	4,07321	119,1 ₃	4,23412
10	244,8 ₇	4,38820	339,1 ₈	4,07394	119,0 ₈	4,23590
15	244,4 ₅	4,39574	339,1 ₂	4,07466	119,0 ₇	4,23625
20	—	—	339,0 ₁	4,075978	118,9 ₆	4,24017

Для этих же составов были измерены интегральные интенсивности 100 % линий $\langle 211 \rangle$ фазы Ti_5Si_3 $\langle 311 \rangle$ фазы $TiSi_2$. В табл. 5.11 приведены отношения интегральных интенсивностей I_ξ/I_0 этих линий.

Таблица 5.11

Зависимости отношений интегральных интенсивностей I_ξ 100 % линий $\langle 211 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$ фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ соответственно и электросопротивления R_ξ от амплитуды УЗК для составов $Ti+0,8Si$ и $Ti+1,0Si$ после отжига

ξ , мкм	$Ti+0,8Si$		$Ti+1,0Si$	
	I_ξ/I_0	R_ξ/R_0	I_ξ/I_0	R_ξ/R_0
0	1,00	1,00	1,00	1,00
5	1,22	1,71	0,82	0,84
10	1,34	2,15	0,64	0,67
15	1,54	2,37	0,41	0,47
20	-	-	0,23	0,17

В табл. 5.11 также приведены результаты измерений электросопротивления образцов R_ξ/R_0 состава $Ti+0,8Si$ и $Ti+1,0Si$ в зависимо-

сти от амплитуды УЗК. Как видно из анализа данных табл. 5.11, характер изменения электросопротивления при наложении ультразвуковых колебаний на процесс СВС совпадает с характером изменения интегральных интенсивностей, т. е. наложение ультразвуковых колебаний во время синтеза приводит к увеличению количества фазы Ti_5Si_3 в образце состава $Ti+0,8Si$ по отношению к фазе $TiSi_2$. Для образцов исходного состава $Ti+1,0Si$ наложение ультразвуковых колебаний на процесс СВС приводит к увеличению количества фазы $TiSi_2$ по отношению к фазе Ti_5Si_3 .

Таким образом, видно, что изменение фазового состава при синтезе с ультразвуком сохраняется и при отжиге.

Исходя из проведенных исследований можно сделать вывод, что наложение ультразвуковых колебаний на процесс СВС приводит как к изменениям параметров, характеризующих процесс горения (скорость и максимальная температура горения), так и параметров кристаллических решеток силицидов титана, т. е. воздействие ультразвуковых колебаний на СВС-процесс является эффективным физическим методом целенаправленного регулирования состава и структуры конечных продуктов синтеза и может быть использовано в качестве эффективного способа управления процессом синтеза.

5.5. Обсуждение результатов

Экспериментальные исследования процесса СВС системы с многофазным конечным продуктом титан – кремний показали, что воздействие ультразвуковых колебаний приводит как к изменению скорости, максимальной температуры горения, коэффициента теплоотдачи с поверхности образцов в окружающую среду, так и к изменению фазового состава и кристаллической структуры конечных продуктов синтеза. Такой характер воздействия УЗК 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. По результатам работы [38], доля жидкой фазы в волне горения для гетерогенных систем в зависимости от соотношения компонентов колеблется от 0,26 до 0,9.

Для объяснения полученных результатов можно предложить следующий механизм протекания процесса горения при воздействии УЗК. В спрессованном образце всегда имеются точечные контакты между частицами исходной смеси. Поэтому при наложении УЗК под действием знакопеременных напряжений в местах контактов происходит локальный разогрев исходной смеси, что приводит к образованию промежуточных продуктов синтеза в зоне прогрева. На это указывают результаты рентгеновских исследований негоревших образцов исходного состава $Ti + 0,6Si$, предварительно "озвученных" в течение пяти минут при амплитуде УЗК, равной 10 мкм. Установлено, что кристаллическая решетка титана искажается – "разбухает" (параметры кристаллической решетки титана изменились с $a_{\xi=0} = 2,935_1 \text{ \AA}$, $c_{\xi=0} = 4,678_7 \text{ \AA}$ на $a_{\xi=10} = 2,948_3 \text{ \AA}$, $c_{\xi=10} = 4,681_9 \text{ \AA}$), т. е. происходит диффузия атомов кремния в решетку титана, что приводит к образованию промежуточных фаз. Тогда в ведущей стадии волны горения будет выделяться меньшее количество тепла, чем при горении смесей без наложения ультразвука, что и проявляется в наблюдаемом снижении максимальной температуры и скорости горения. Эти изменения скорости и температуры горения за счет "разбавления" исходной шихты промежуточными продуктами реакции суммируются с изменениями за счет увеличения теплоотдачи с поверхности образца.

Ультразвуковые колебания к образцам подводили так, что колебания распространялись вначале по исходной смеси и далее по продуктам реакции, т. е. навстречу движению фронта горения. Поэтому при воздействии УЗК только на волну горения увеличивается коэффициент теплопроводности, что приводит к расширению зоны прогрева, происходит понижение температуры горения. При синтезе наблюдается интенсивное газовыделение адсорбированных на поверхности и растворенных в исходных компонентах газов, приводящее к уменьшению плотности образцов в зоне химических реакций. Кроме того, вследствие различной растворимости газов в твердой и жидкой фазах, на фронте кристаллизации образуется некоторый избыток свободного газа, который приводит к уменьшению ультразвуковой энергии, попадающей в зону догорания, за счет увеличения отраженной энергии от этого газонасыщенного слоя. Поэтому ухудшаются условия роста новой фазы (объем элементарной ячейки уменьшается). При воздействии УЗК на зону догорания

(зону структурообразования) за счет увеличения числа вакансий, подвижности дислокаций, увеличения коэффициента диффузии происходит увеличение полноты реагирования. Это подтверждается также тем, что при воздействии ультразвука на состав исходной шихты $Ti + 0,6Si_2$ следы фазы $TiSi_2$ исчезают, ОЭЯ увеличивается. Когда ультразвуковые колебания накладывали на образцы в течение всего времени синтеза, указанные эффекты суммировались (см. рис. 5.1).

Наложение ультразвука на образцы в процессе их синтеза приводит к изменению условий синтеза, однако наибольшее влияние УЗК на волну горения проявляется в зоне дореагирования, выражающееся в существенном изменении объема элементарной ячейки (ОЭЯ увеличивается, РП уменьшается).

При наложении УЗК во время синтеза в образце могут возникнуть кавитационные явления в расплаве [71, 79]. Снижению порога кавитации способствует значительная насыщенность расплавов реагирующих компонентов газами, которые были адсорбированы на поверхности исходных компонентов. Кроме того, вследствие различной растворимости газов в твердой и жидкой фазах, на фронте кристаллизации образуется некоторый избыток свободного газа, что должно создавать в этой области дополнительный источник кавитационных зародышей и снижать порог кавитации. Кавитация приводит к возникновению в расплаве реагирующих компонентов и вблизи фронта кристаллизации интенсивных ударных волн, приводящих к диспергированию растущих кристаллов, прочность которых при температурах, близких к температуре плавления, весьма мала.

Так как кавитация является источником локальных нарушений однородности и термодинамического равновесия в расплаве, то такие нарушения должны приводить к изменению условий перехода из жидкого состояния в твердое, т. е. влиять на кристаллизацию реагирующих компонентов. Поэтому наложение ультразвуковых колебаний на процесс синтеза сказывается на морфологии зеренной структуры, что проявляется в изменениях как размера, так и формы зерен. Увеличивается однородность зерен по размерам в конечных продуктах синтеза. Структура зерен становится более равноосной.

Под действием УЗК происходит изменение скоростей процессов диффузии в различных фазах [74], образующихся в процессе СВС. Наиболее вероятно, что степень этого изменения в различных фазах различна. Полагаем, что области гомогенности растущих фаз по

диаграмме состояний могут быть весьма узкими, но не нулевыми, так как тогда бы процессы диффузии не проходили. Область гомогенности определенной фазы можно рассматривать как область твердого раствора соседних по диаграмме состояний фаз в рассматриваемой фазе [254]. Известно, что постоянная решетки твердого раствора зависит от его состава. Это составляет характерную особенность твердых растворов.

Поскольку воздействие УЗК изменяет соотношение скоростей роста различных фаз, то наиболее быстро растущие фазы, если их состав не соответствует составу шихты, будут иметь состав, сдвинутый по области гомогенности в сторону состава шихты. Варьирование состава фазы в рамках области гомогенности не изменяет симметрии ее кристаллической решетки фазы, но изменяет параметры решетки. Поэтому ультразвуковые колебания вызывают изменения как количественного соотношения фаз, так и параметров решеток этих фаз.

Глава 6. КОНВЕКТИВНЫЙ ТЕПЛОПЕРЕНОС ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАССОВЫХ СИЛ В ПРОЦЕССЕ СВС

Внешние воздействия на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), такие, например, как массовые силы [255], магнитное поле [256], ультразвуковые колебания [24], изменяют как скорость горения, так и продукты реакции [23].

Теоретически рассмотрим воздействие массовых сил на распространение волны горения в процессе СВС [257, 258]. Реакционная смесь предполагается состоящей из легкоплавкого (Лк) (металла) и тугоплавкого (неметалла) компонентов. Расплав металла растекается по капиллярам, образованным тугоплавким компонентом. Капиллярное растекание наблюдалось экспериментально в работе [165] и исследовано теоретически в [166], где среда моделировалась набором независимых сферических реакционных ячеек (РЯ). Такое рассмотрение возможно, поскольку капиллярное растекание происходило только под воздействием сил поверхностного натяжения, которые также препятствуют вытеканию расплава за пределы реакционных ячеек (действием силы тяжести пренебрегали). Если же учитывать воздействие и массовых сил, то расплав может покинуть пределы реакционных ячеек. Поэтому модель среды должна предполагать возможность перетекания расплава из одной ячейки в другую.

Предполагается, что среда состоит из цилиндрических частиц легкоплавкого компонента высотой b и площадью основания S ($b \ll S^{1/2}$), равномерно распределенных среди сферических частиц неплавящегося компонента радиусом $r_s \ll b$ (рис. 6.1, а). Гетерогенная среда моделировалась набором цилиндрических ячеек длиной L и площадью основания S , которые выстроены друг за другом, соприкасаясь торцами, тем самым образуя длинные цилиндры (рис. 6.1, б). Частицы реагента металла расположены в середине каждой ячейки, соосно с ней. Вся среда состоит из набора таких длинных параллельно расположенных цилиндров. Ближайшие вдоль длины цилиндров частицы компонента металла из разных цилиндров сдвинуты друг относительно друга на любое расстояние, меньшее $(L-b)$, в силу предполагаемой равномерности распределения частиц легкоплавкого компонента.

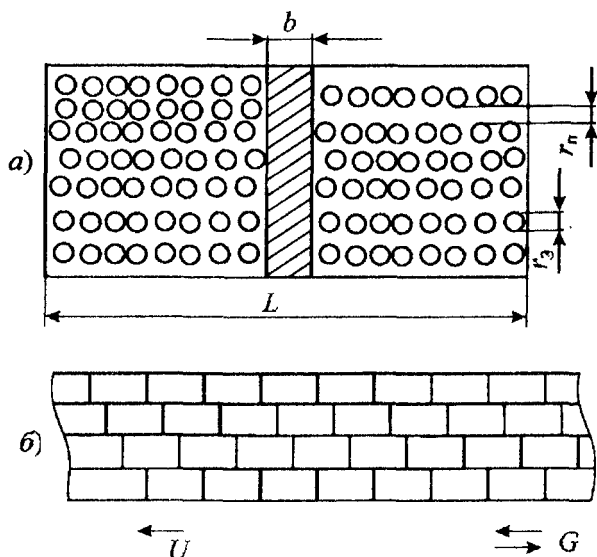


Рис. 6.1. Модель гетерогенной среды:

а) структура элементарной ячейки; б) модель среды;

L – длина ячейки; r_n – размер пор; r_s – размер частиц тугоплавкого компонента

Размеры реакционной ячейки (РЯ) считаются малыми по сравнению с толщиной зоны прогрева. Пористость тугоплавкого компонента равна m , поэтому в предположении равенства плотностей реагентов стехиометрический размер частицы реагента b равен

$$b = L[(1 - m)\beta_1\alpha_1] / [(1 - m)\beta_1\alpha_1 + \beta_2\alpha_2].$$

Здесь индексы 1 и 2 соответствуют легкоплавкому и тугоплавкому компонентам; β_i – стехиометрические коэффициенты ($i = 1, 2$), α_i – молекулярные веса реагентов. Размеры пор r_n считаются одинаковыми. Принимается модель реакционной диффузии, распределением температуры по объему ячейки пренебрегаем, так как $D/a \ll 1$, где D и a – коэффициенты диффузии и температуропроводности [259]. Число ячеек в единице объема среды $M = (SL)^{-1}$, общая функция тепловыделения равна сумме функций тепловыделения в каждой ячейке [259]. Массовые силы направлены вдоль цилиндров.

Согласно [166], по достижении металлом температуры плавления $T_{пл}$ в среде будут одновременно идти два процесса: 1) растека-

ние расплава компонента L_K по порам (характерное время t_K) и 2) химическая реакция между текущим расплавом и стенками пор (характерное время процесса t_p .) Время t_K определяется длиной ячейки $L \sim b$, поверхностным натяжением расплава σ (считаем, что растекание происходит только вдоль цилиндра) и ускорением G за счет массовых сил.

$$t_{\Pi} = r_3^2 / D(T),$$

где $D(T) = k_0 \exp(-E / RT)$; T – температура; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации диффузии; R – газовая постоянная [144].

В зависимости от величины отношения $\varepsilon = t_{\Pi} / t_K$ возможны два режима: капиллярный ($\varepsilon \ll 1$), в котором тепловыделение лимитируется стадией капиллярного растекания, и кинетический ($\varepsilon \gg 1$), где лимитирующим фактором является химическая реакция.

В капиллярном режиме тепловыделение определяется степенью растекания расплава по порам, в кинетическом режиме первоначально весь расплав растекается, а далее происходит химическая реакция. Подобную стадийность наблюдали экспериментально [260].

Капиллярное растекание описывается уравнением Левича [261]. Поскольку при наличии массовой силы существует выделенное направление вдоль G , то необходимо отдельно рассматривать растекание вдоль и против направления G . Направление массовой силы, совпадающее с направлением распространения фронта, считаем положительным, противоположное – отрицательным. В этом случае уравнения имеют вид

$$dl_1 / dt = (r_{\Pi}^2 / 8\mu)[(2\sigma / r_{\Pi} l_1) + \rho G]; \quad (6.1)$$

$$dl_2 / dt = (r_{\Pi}^2 / 8\mu)[(2\sigma / r_{\Pi} l_2) - \rho G], \quad (6.2)$$

где l_1, l_2 – пути, пройденные расплавом вдоль и против G соответственно; μ – вязкость; ρ – плотность расплава; t – время. Запишем решения уравнений (6.1), (6.2) с начальными условиями $l_1 = 0, l_2 = 0$ при $t = 0$:

$$l_1/l_0 - \ln(1 + l_1/l_0) = t/t_0, \quad -l_2/l_0 - \ln(1 - l_2/l_0) = t/t_0,$$

где $l_0 = 2\sigma/r_{\text{II}}\rho G$, $t_0 = 16\mu\sigma/r_{\text{II}}^3(\rho G)^2$. Если $t \ll t_0$, то $l_1 = l_2 \cong \cong (r_{\text{II}}t\sigma/2\mu)^{1/2}$; при $t \gg t_0$ $l_1 \cong l_0[t/t_0 + \ln(t/t_0)]$, $l_2 \cong l_0(1 - \exp(-t/t_0))$.

Тепловыделение в процессе химической реакции в обоих режимах зависит от заполненности капилляров ξ расплавом в одной реакционной ячейке (РЯ). Величина ξ определяется как отношение объема заполненных расплавом капилляров $V_{\text{зап}}(t) = mS(l_1(t) + l_2(t))$ к полному их объему в одной реакционной ячейке $V_{\text{пол}} = mS(L - b)$. Таким образом:

$$\xi(t) = V_{\text{зап}}(t)/V_{\text{пол}} = \xi_1(t) + \xi_2(t),$$

где $\xi_i(t) = l_i(t)/(L - b)$.

Поскольку скорость тепловыделения зависит как от степени превращения реагентов, так и от заполненности пор расплавом, то слагаемое в уравнении теплопроводности, описывающем тепловыделение на единицу объема, запишем в виде выражения

$$MmS(L - b) \frac{Q}{c_p} \frac{\partial(\xi\eta)}{\partial t},$$

где Q – тепловой эффект реакции на единицу массы; c_p – удельная теплоемкость; $\eta = \delta/r_3$ – степень превращения тугоплавкого реагента (δ – толщина слоя продукта, образовавшегося на частице этого реагента). Множитель $mS(L - b)$ представляет собой тот объем ячейки, в котором идет химическая реакция.

Уравнение теплопроводности по всей совокупности ячеек при стационарном распространении фронта волны горения имеет вид

$$\begin{aligned} u \frac{dT}{dx} \pm mv \frac{d}{dx} [(\xi_1 + \xi_2)\xi(\eta)(T - T_{\text{пл}} + H(T_{\text{пл}})/c_p)] = \\ = a \frac{d^2T}{dx^2} + mu \left(1 - \frac{b}{L}\right) \frac{Q}{c_p} \frac{d(\xi\eta)}{dx}, \end{aligned} \quad (6.3)$$

где u – скорость распространения волны горения; $v = r_{\text{п}}^2 \rho G / 8\mu$; $\xi(\eta)$ – функция, учитывающая расходование расплава в химической реакции; $H(T_{\text{пл}})$ – энтальпия расплава при $T = T_{\text{пл}}$, в которой учтена скрытая теплота плавления; “-“ – для положительной, “+“ – для отрицательной массовой силы.

Получим конвективное слагаемое, входящее в уравнение теплопроводности (6.3). В интегральном виде конвективное слагаемое описывает перенос тепла через поверхность S рассматриваемого объема V за счет течения жидкой фракции:

$$\int_S \xi(\eta) m \beta h(\bar{\omega} d\bar{\sigma}),$$

где $\bar{\omega}$ – скорость жидкой фракции, h – теплосодержание единицы объема жидкости, m – множитель, который описывает ту долю поверхности, которую пересекает жидкость при течении в пористой среде; он равен объемной пористости среды [262], $\xi(\eta)$ – функция, показывающая долю расплава, не израсходованного в химической реакции.

При описании модели среды сказано, что ближайшие вдоль длины цилиндра металлические частицы из разных цилиндров сдвинуты друг относительно друга на любое расстояние, меньшее $(L - b)$. Тогда вероятность обнаружить основание металлического цилиндра на расстоянии $l \leq (L - b)$ от произвольной плоскости, проведенной перпендикулярно осям цилиндров, равна $l/(L - b)$.

В качестве объема V выберем цилиндр длиной Λ и площадью основания Σ с осью, параллельной осям реакционной ячейки. Предполагаем, что Σ достаточно велика, чтобы вид функции вероятности сохранялся при определении доли металлических частиц, находящихся на расстоянии l от оснований цилиндра V . Конвективным переносом тепла через боковую поверхность объема V пренебрегаем, так как $b \ll S^{1/2}$. Вычислим конвективный поток через левое основание цилиндра V , имеющее координату x , в момент времени t . Считаем, что G направлено вдоль x .

Металлические частицы, расплав от которых достиг точки x в момент t , находятся на расстояниях, меньших $l_1(x, t)$, слева (первая

группа частиц) и на расстояниях, меньших $l_2(x, t)$, справа от нее (вторая группа частиц). Мы пишем явную зависимость l_1 и l_2 от x , так как растекание в каждой ячейке начинается по достижении температуры $T_{пл}$ в данной реакционной ячейке. Доля таких частиц соответственно равна $l_1/(L - b)$ и $l_2/(L - b)$.

Скорости растекания расплава во всех реакционных ячейках первой и второй групп считаем одинаковыми и равными соответственно $\partial l_1 / \partial t$ и $\partial l_2 / \partial t$. Это возможно, ибо $D/a \ll 1$ и все частицы каждой группы расположены на длине, не превосходящей $L - b$, т. е. все эти частицы достигли $T_{пл}$ практически одновременно. Тогда тепловой поток через левое основание равен (нормаль внешняя):

$$m\rho\xi(\eta)(L - b)^{-1} \left\{ -l_1 \frac{\partial l_1}{\partial t} + l_2 \frac{\partial l_2}{\partial t} \right\} \left[\int_{T_{пл}}^T c_p(\tilde{T}) d\tilde{T} + H(T_{пл}) \right] \Sigma,$$

где выражение в квадратных скобках представляет собой теплосодержание единицы массы расплава при температуре T , в $H(T_{пл})$ учтена скрытая теплота плавления металла. Тепловой поток через правое основание цилиндра, расположенное при $x + \Lambda$, равен (нормаль внешняя):

$$m\rho\xi(\eta)(L - b)^{-1} \left\{ l_1 \frac{\partial l_1}{\partial t} - l_2 \frac{\partial l_2}{\partial t} \right\} \left[\int_{T_{пл}}^T c_p(\tilde{T}) d\tilde{T} + H(T_{пл}) \right] \Sigma.$$

Учитывая (6.1), (6.2), получим

$$(L - b)^{-1} \left\{ l_1 \frac{\partial l_1}{\partial t} - l_2 \frac{\partial l_2}{\partial t} \right\} = v(\xi_1 + \xi_2),$$

где $\xi_1 = l_1 / (L - b)$.

Считаем, что $c_p(T)$ не зависит от температуры при $T \geq T_{пл}$, тогда полный поток через поверхность цилиндра равен :

$$\begin{aligned} & \rho m S \Sigma \left\{ \left[(c_p(T - T_{пл}) + H(T_{пл})) \xi(\eta)(\xi_1 + \xi_2) \right]_{x+\Lambda} - \right. \\ & \left. - \left[(c_p(T - T_{пл}) + H(T_{пл})) \xi(\eta)(\xi_1 + \xi_2) \right]_x \right\} \approx \\ & \approx \rho m S \Sigma \Lambda \frac{\partial}{\partial x} \left[\xi(\eta)(\xi_1 + \xi_2) \times (c_p(T - T_{пл}) + H(T_{пл})) \right]. \end{aligned}$$

Разделив этот поток на объем $V = \Sigma \Lambda$ и $c_p \rho$, получим конвективный член в уравнении теплопроводности (6.3):

$$m \nu \frac{d}{dx} \left[(\xi_1 + \xi_2) \xi(\eta) (T - T_{пл} + H(T_{пл}) / c_p) \right]. \quad (6.4)$$

При изменении направления G на обратное величина ν меняет знак. Вид конвективного слагаемого не изменится в случае полного растекания расплава, движение расплава будет происходить под действием только массовой силы, т. к. капиллярные силы, действующие с обеих сторон растекшегося расплава, скомпенсированы.

Запишем уравнение для степени превращения:

$$u \frac{d\eta}{dx} = D(T) f(\eta), \quad (6.5)$$

где $f(\eta) = r_3^{-n-1} \eta^{-n}$, n – показатель степени. Уравнения Левича (6.1), (6.2) примут вид

$$u \frac{d\xi_1}{dx} = \frac{r_{II}^2}{8\mu(L-b)} - \left(\frac{2\sigma}{r_{II}\xi_1(L-b)} + \rho G \right); \quad (6.6)$$

$$u \frac{d\xi_2}{dx} = \frac{r_{II}^2}{8\mu(L-b)} - \left(\frac{2\sigma}{r_{II}\xi_2(L-b)} - \rho G \right). \quad (6.7)$$

Граничные условия для системы уравнений (6.3), (6.5) – (6.7) таковы:

$$x = 0; T = T_{\text{пл}}, \xi_1 = \xi_2 = 0, \eta = 0, \frac{dT}{dx} = \frac{u}{a}(T_{\text{пл}} - T_3),$$

$$x \rightarrow \infty; T = T_{\Gamma}, \xi_i = \xi_{i\bar{k}} \leq \xi_{i\text{п}}; \eta = 1, \frac{dT}{dx} = 0.$$

Здесь T_{Γ} – конечная температура, $\xi_{i\bar{k}}$ – конечные значения ξ_i . $T_3 = T_0 - \chi b / (c_p L)$ – эффективная начальная температура; T_0 – начальная температура; χ – скрытая теплота плавления единицы массы металла, $\xi_{i\text{п}}$ – предельные значения ξ_i , которые могут быть достигнуты при полном растекании, причем $\xi_{\text{п}} = \xi_{1\text{п}} + \xi_{2\text{п}} = b / [m(L - b)]$.

Рассмотрим решение задачи (6.3), (6.5) – (6.7) для случая капиллярного режима. Тогда уравнения запишутся следующим образом в приближении $r_{\text{п}}(L - b)\rho G / 2\sigma \ll 1$ (для простоты считаем $\xi(\eta) = 1$):

$$u \frac{dT}{dx} \pm mv \frac{d}{dx} \left\{ (\xi_1 + \xi_2) (T - T_{\text{пл}} + H(T_{\text{пл}}) / c_p) \right\} =$$

$$= a \frac{d^2 T}{dx^2} + m \left(1 - \frac{b}{L} \right) u \frac{Q}{c_p} \frac{d(\xi_1 + \xi_2)}{dx};$$

$$u \frac{d\xi_1}{dx} = \frac{\alpha}{\xi_1} + \frac{v}{L - b};$$

$$u \frac{d\xi_2}{dx} = \frac{\alpha}{\xi_2} - \frac{v}{L - b},$$

$$\text{где } \alpha = \frac{r_{\text{п}} \sigma}{4\mu(L - b)^2}.$$

Поскольку предполагаем рассмотреть малые и линейные по S добавки к скорости u_0 , где u_0 – скорость распространения фронта при $S = 0$, то в уравнениях для ξ_2 отбросим слагаемые с S , ибо в сумме $\xi_1 + \xi_2$ эти слагаемые дают члены выше первого порядка по S . Тогда задача упростится:

$$u \frac{dT}{dx} \pm 2mv \frac{d}{dx} \left\{ \xi_1 (T - T_{\text{пл}} + H(T_{\text{пл}}) / c_p) \right\} = a \frac{d^2 T}{dx^2} + 2u \frac{\tilde{Q}}{c_p} \frac{d\xi_1}{dx}; \quad (6.8)$$

$$u \frac{d\xi_1}{dx} = \frac{\alpha}{\xi_1}; \quad (6.9)$$

$$x = 0; T = T_{\text{пл}}, \xi_1 = 0, \frac{dT}{dx} = \frac{u}{a}(T_{\text{пл}} - T_3), \quad (6.10)$$

$$x \rightarrow \infty; T = T_\Gamma, \xi_1 = \xi_{1\text{к}} \leq \xi_{1\text{п}}; \frac{dT}{dx} = 0, \quad (6.11)$$

где $\tilde{Q} = mQ(1 - b/L)$.

Первый интеграл уравнения (6.10) имеет вид

$$a \frac{dT}{dx} = (u \pm 2mv\xi_1)T \pm 2mv\xi_1(H(T_{\text{пл}})/c_p - T_{\text{пл}}) - uT_3 - u(\tilde{Q}/c_p)\xi_1, \quad (6.12)$$

откуда, в соответствии с граничным условием (6.11), получим конечную температуру:

$$T_\Gamma = \left[u \left(T_3 + \frac{2\tilde{Q}\xi_{1\text{к}}}{c_p} \right) \mp 2mv\xi_{1\text{к}} \left(\frac{H(T_{\text{пл}})}{c_p} - T_{\text{пл}} \right) \right] / (u \pm 2mv\xi_{1\text{к}}). \quad (6.13)$$

Разделив (6.12) на (6.9), получим уравнение

$$\frac{dT}{d\xi_1} = \frac{u^2\xi_1}{a\alpha} \left[\left(1 \pm \frac{2mv\xi_1}{u} \right) T \pm \frac{2mv\xi_1}{u} \left(\frac{H(T_{\text{пл}})}{c_p} - T_{\text{пл}} \right) - T_3 - \frac{2\tilde{Q}\xi_1}{c_p} \right] \quad (6.14)$$

с граничными условиями

$$\xi_1 = 0; T = T_{\text{пл}}; \xi_1 = \xi_{1\text{к}}; T = T_\Gamma. \quad (6.15)$$

Интегрируя (6.14) с граничными условиями (6.15), получаем уравнение для определения u :

$$T_{\text{пл}} - T_3 = A_{\pm} \int_0^{\xi_{1k}} \left(1 \pm \frac{2mv\xi}{u}\right)^{-2} \cdot \exp\left[-\frac{u^2}{\alpha\alpha} \left(\frac{\xi^2}{2} \pm \frac{2mv\xi^3}{3u}\right)\right] d\xi, \quad (6.16)$$

где $A_{\pm} = (\pm 2mv/u) \cdot (H(T_{\text{пл}})/c_p + T_3 - T_{\text{пл}}) - 2\tilde{Q}/c_p$.

В силу малости рассматриваемых v ищем решение в виде $u = u_0 + \delta u$, где $|\delta u/u_0| \ll 1$. Используя разложение в ряд по v и δu в подынтегральном выражении и в A_{\pm} и оставляя только слагаемые, линейные по v и δu , получаем следующие результаты.

В случае $T_{\text{пл}} \rightarrow T_3$

$$u \cong u_0 \mp vH(T_{\text{пл}})[Q(1-b/L)]^{-1}, \quad (6.17)$$

при $T_{\Gamma}^0 \rightarrow T_{\text{пл}}$

$$u \cong u_0 \mp vH(T_{\text{пл}})[2Q(1-b/L)]^{-1} \frac{T_{\text{пл}} - T_3}{T_{\Gamma}^0 - T_{\text{пл}}}, \quad (6.18)$$

где $T_3^0 = T_3 + 2\tilde{Q}\xi_{1k}/c_p$ — конечная температура при $v = 0$. В выражениях (6.17), (6.18) верхний знак — для отрицательного направления массовой силы, нижний — для положительного.

Из (6.17), (6.18) видно, что чем больше энтальпия расплава при $T = T_{\text{пл}}$, тем сильнее изменяется скорость распространения фронта массовой силы; чем больше тепловой эффект реакции, тем меньше влияние массовой силы на скорость фронта горения. Поскольку $u_0 \sim b^{-1}$ [166], то чем больше размер частиц плавящегося реагента, тем больше изменение относительной скорости u/u_0 при действии массовой силы, что наблюдали в [255]. Из (6.12), (6.13) и (6.9) получим выражения для конечной температуры:

$$T_{\Gamma} \approx T_{\Gamma}^0 \mp (2mv\xi_{1k}/u_0)H(T_{\text{пл}}) + 2\tilde{Q}\xi_{1k}/c_p \quad \text{при } T_{\text{пл}} \rightarrow T_3,$$

$$T_{\Gamma} \approx T_{\Gamma}^0 \mp (2mv\xi_{1k}/u_0)H(T_{\text{пл}})/c_p \quad \text{при } T_{\Gamma}^0 \rightarrow T_{\text{пл}}$$

(правило знаков то же, что и в (6.17), (6.18)).

Из последних соотношений видно, что при положительном направлении действия массовой силы конечная температура T_f повышается по сравнению со случаем отсутствия массовой силы, при противоположном – понижается. С увеличением размера частиц плавящегося компонента это изменение конечной температуры растет, так как $u_0 \sim b^{-1}$. Падение T_f по сравнению с адиабатической можно объяснить выносом тепла конвективным потоком из области вблизи фронта горения, а ее увеличение связано, по-видимому, с локализацией за счет конвективного переноса выделившегося в результате реакции тепла в некоторой части сгоревшего слоя вблизи фронта горения. Подобное явление сверхадиабатического перегрева зоны реакции впервые теоретически описано для фильтрационного горения в [263].

При достаточно большой отрицательной массовой силе возможен переход капиллярного режима в кинетический. В данном случае под кинетическим режимом понимается полное растекание расплава до начала химической реакции, конвективный теплоперенос осуществляется за счет движения столбика расплава, движущегося под действием только массовой силы, капиллярные силы, действующие с обеих сторон столбика, скомпенсированы.

Рассмотрим задачу (6.3), (6.4), (6.5) в кинетическом режиме ($\xi_1 + \xi_2 \equiv \xi_k$, примем $\xi(\eta) = 1 - \eta$) для отрицательного действия массовой силы:

$$u \frac{dT}{dx} + mv\xi_k \frac{d}{dx} \left[(1 - \eta) \left(T - T_{пл} + \frac{H(T_{пл})}{c_p} \right) \right] = \quad (6.19)$$

$$= a \frac{d^2T}{dx^2} + u \frac{\tilde{Q}}{c_p} \xi_k \frac{d\eta}{dx};$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = k_0 f(\eta) \exp(-E/RT) \quad (6.20)$$

с граничными условиями

$$x = 0; \quad T = T_{пл}, \quad \eta = 0, \quad \frac{dT}{dx} = \frac{u}{a} (T_{пл} - T_3) + (mv\xi_k/a) H(T_{пл})/c_p,$$

$$x \rightarrow \infty; \quad T = T_{пл}, \quad \eta = 1, \quad \frac{dT}{dx} = 0.$$

Последнее слагаемое в граничном условии для dT/dx при $x = 0$ связано с конвективным тепловым потоком. Подобное же слагаемое должно присутствовать и в (6.10), но в капиллярном режиме предполагается $\xi_1 = \xi_2 = 0$ при $x = 0$.

Первый интеграл уравнения (6.19) имеет вид

$$a \frac{dT}{dx} = u(T - T_3 - \tilde{Q}\xi_{\kappa} \eta / c_p) + mv\xi_{\kappa}(1 - \eta)(T - T_{\text{пл}} + H(T_{\text{пл}}) / c_p). \quad (6.21)$$

В соответствии с граничным условием при $x \rightarrow +\infty$ получим конечную температуру $T_{\Gamma} = T_3 + \tilde{Q}\xi_{\kappa} / c_p$, которая равна T_{Γ}^0 . Разделим (6.20) на (6.21) и, используя метод узкой зоны, получим:

$$\begin{aligned} \frac{u^2}{a} \int_0^1 \frac{(1 - \eta) d\eta}{f(\eta)} \left(\frac{\tilde{Q}\xi_{\kappa}}{c_p} + \frac{mv\xi_{\kappa}}{u} (T_{\Gamma} - T_{\text{пл}} + H(T_{\text{пл}}) / c_p) \right) = \\ = k_0 \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\Gamma}} e^{-E/RT} dT. \end{aligned} \quad (6.22)$$

При $v = 0$

$$(\tilde{Q}\xi_{\kappa} / c_p) (\tilde{u}_0^2 / a) \int_0^1 \frac{(1 - \eta) d\eta}{f(\eta)} = k_0 \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\Gamma}^0} \exp(-E/RT) dT,$$

где \tilde{u}_0 – скорость распространения фронта горения при $v = 0$ в предположении реализации кинетического режима. Из (6.21) и (6.22) с учетом $T_{\Gamma} = T_{\Gamma}^0$ получаем уравнение для определения u :

$$u^2 + u\omega - \tilde{u}_0^2 = 0, \quad (6.23)$$

где $\omega = mv(c_p(T_{\Gamma} - T_{\text{пл}}) + H(T_{\text{пл}})) / \tilde{Q}$.

Решение уравнения (6.23) имеет вид

$$u \approx \tilde{u}_0 - 0,5\omega \quad \text{при } \omega \ll \tilde{u}_0;$$

$$u \approx \tilde{u}_0^2 / \omega \quad \text{при } \omega \gg \tilde{u}_0.$$

Таким образом, при большой отрицательной массовой силе скорость фронта горения уменьшается обратно пропорционально v .

Рассмотрим теперь влияние массовой силы в случае реализации кинетического режима уже при $v = 0$. Для этого оценим отношение второго слагаемого в левой части уравнения (6.19) к первому:

$$mv_{\xi_k}^{\xi} / u_0 = m_{\xi_k}^{\xi} r_{\Pi}^2 \rho G / u_0 8\mu.$$

Подставив в последнее выражение $u_0 \sim 1$ см/с, $\xi_k \sim 1$, $m \sim 0,6$, $r_{\Pi} \sim r_3 \sim 10^{-5}$ см, $\rho = 4$ г/см³ [264], $\mu \sim 10^{-2}$ г/(см·с) (для титана), получим $mv_{\xi_k}^{\xi} / u_0 \sim 10^{-9} G$. В эксперименте [255] достигалось $G \approx 10^6$ см/с², даже при таком G рассматриваемое отношение остается много меньшим единицы. Следовательно, при кинетическом режиме влиянием массовой силы можно пренебречь. В работе [255] в случае малых частиц металла не наблюдалось изменения скорости распространения фронта горения под действием массовой силы. Оценим теперь отношение таких же слагаемых из уравнения (6.8) для капиллярного режима и учтем (6.9), (6.12); отношение имеет порядок $mr_{\Pi}^3 \sigma \rho a G / 16\mu^2 u_0^3 b^2 \xi$. Подставив $b \approx 10^{-1}$ см [255], $a \sim 10^{-2}$ см²/с (для смеси TiB) [265], $\sigma \sim 10^3$ г/с² (для титана), увидим, что отношение имеет порядок $10^{-9} G / \xi$. Очевидно, что вблизи $x = 0$, где $\xi \ll 1$, это отношение даже при малых G может быть сравнимым с единицей.

Следовательно, слагаемое, описывающее конвективный перенос тепла в (6.9), важно при $\xi \ll 1$, т. е. при температурах $T \approx T_{\text{пл}}$. Факт существенности конвективного слагаемого именно при температурах, близких к $T_{\text{пл}}$, по-видимому, объясняет наличие множителя $H(T)$ при $T = T_{\text{пл}}$ в выражениях (6.17), (6.18). Определим возможность реализации кинетического режима при больших G , учитывая, что при больших G в образце образуются трещины [261] с размером $r_{\Pi} > r_3$. Пусть $r_{\Pi} \sim 10^2 r_3 \sim 10^{-3}$ см, тогда оценка времени растекания

$t_k G \sim 10^6 \text{ см/с}^2$ такова: $t_k \sim 10^{-3} \text{ с}$, для времени прогрева смеси $t_{\text{пр}}$ от $T_{\text{пл}}$ до T_g в предположении $\omega \gg \tilde{u}_0$ получим

$$t_{\text{пр}} \sim \frac{a(m_{\text{ЭК}}^{\tilde{u}_k})^2}{\tilde{u}_0^4} (r_{\text{п}}^2 \rho G / 8\mu)^2 \sim 1 \text{ с}. \quad (6.39)$$

Таким образом, $t_k \ll t_{\text{пр}}$, т. е. кинетический режим может реализовываться. Зависимость, подобная $u \sim G^{-1}$, наблюдалась в [255]. Получить плато на зависимости u/u_0 от G при положительном направлении массовой силы в рамках предложенной модели не удастся, поскольку не учитывается кристаллизация расплава, попадающего в область с температурой $T < T_{\text{пл}}$.

Предложенная в работе модель конвективного теплопереноса позволяет описывать влияние массовой силы на скорость распространения фронта горения и конечную температуру. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными [256].

Глава 7. ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ГРАДИЕНТНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ УПРОЧНЯЮЩИХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ СВС-ЛИТЬЯ

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.

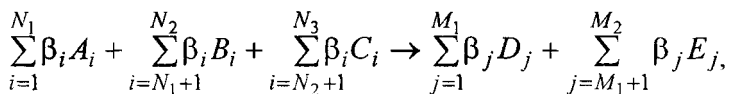
Перспективным направлением, позволяющим достаточно просто синтезировать новые материалы, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), суть которого заключается в проведении процесса синтеза в режиме горения за счет экзотермического взаимодействия компонентов без применения значительного внешнего нагрева.

СВС как метод получения материалов был предложен в то время, когда одним из главных требований к материалам была их однородность и на начальном этапе исследований СВС-процессов обеспечению однородности продукта придавалось большое значение.

Однако в последнее время возникли более интересные задачи, с прямо противоположной целью – не бороться с неоднородностью, а, наоборот, использовать ее, получая неоднородные продукты с заданной структурой неоднородности. Как оказалось, у таких материалов физические характеристики и эксплуатационные свойства могут быть лучше, чем у однородных такого же среднего состава. В общем, неоднородность материалов – проблема большая, многогранная, слабо изученная и малоразработанная. Исследовательские потребности этой области СВС и материаловедения велики. Все это определяет актуальность работы как в плане научном, так и практическом. Наиболее простым и перспективным способом получения материалов методом СВС с восстановительной стадией и градиентным распределением упрочняющих частиц является применение массовых сил.

СВС литых тугоплавких материалов – сложный и многостадийный процесс. В нем можно выделить три основные стадии: горение, фазоразделение и охлаждение продуктов горения.

Химическую схему превращения исходных порошков в СВС-металлургии можно представить в виде



где A_i – WO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , CrO_3 , V_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 и т. д.; B_i – Al , Mg , Ti , Zr и т. д.; C_i – B , Si , B_2O_3 , SiO_2 , N_2 , O_2 и т.д.; D_j – WC , Mo_2C , Cr_3C_2 , VB_2 , MoSi_2 , V_3N , Ni_3Al и т. д.; E_j – Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 и т. д.; β_i и β_j – стехиометрические коэффициенты.

В отличие от металлотермии СВС-металлургия сочетает в себе восстановительную (термитную) и элементную (СВС) химические стадии. Для широкого интервала соотношений реагентов и их дисперсности химическое превращение может протекать в режиме горения со скоростью от 10^{-3} до 10^{-1} м/с. Так, например, на скорость горения заметное влияние оказывают размер частиц алюминия и углерода, плотность исходной смеси, воздействия центробежной силы и давления газа, начальный подогрев смеси и т. д. При стехиометрическом соотношении реагентов максимальная температура горения многих составов составляет 3000 – 6000 °С, что превышает температуру плавления продуктов химического превращения, поэтому после кристаллизации они получают в литом виде.

При изучении процесса горения, когда изменялись начальные параметры, основное внимание уделяли интервалам, в пределах которых продукты горения получались в жидкофазном состоянии (в литом виде после кристаллизации).

Исследование перемешанных систем показало, что по характеру горения при атмосферном давлении их можно разделить на две группы. Горение систем из первой группы сопровождается интенсивным (в ряде случаев полным) разбросом вещества, а во второй горение протекает практически без разброса. Эксперименты, проведенные в реакционном сосуде высокого давления и центрифуге, показали, что повышенное давление и воздействие центробежной силы подавляют разброс.

Очевидно, что причиной разброса является образование и выделение газа в расплаве при горении. Термодинамический расчет показал, что газовая фаза состоит из паров металлов (Al , Cr , Ni и т. д.), субокислов (Al_2O_3 и др.) и CO . Из сопоставления экспериментальных данных и расчетов следует, что у систем, входящих в первую группу

(CrO₃-Al-C, WO₃-Al-C, MoO₃-Al-C и т. д.), наиболее высокие температура горения и суммарная концентрация газообразных продуктов.

Был проведен расчет адиабатической температуры в зависимости от начальной температуры для состава С-3 %, Cr – 12 %, Ni – 5 %, остальное Fe (80 %). Результаты расчета приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Адиабатические температуры в зависимости от начальной температуры исходной шихты

T_0 , К	$T_{ад}$, К
300	3220
400	3280
500	3350
600	3525

В условиях, когда разброс подавлен (повышенное давление газа, воздействие центробежной силы), горение плавящихся систем может протекать как в стационарном, так и в нестационарном режимах.

Скорость стационарного горения плавящихся систем можно менять от 0,2 до 10 см/с, варьируя давление инертного газа (P), величину центробежного ускорения (a), дисперсность реагентов (d_{Al} , d_c) и т. д.

Характер влияния величины центробежного ускорения на скорость горения U_0 зависит от дисперсности используемого углерода (сажа, графит).

Для всех изученных систем в интервалах $5 \leq d_{Al} \leq 100$ мкм, $0,1 \leq d_c \leq 600$ мкм U_0 с ростом размера частиц алюминия d_{Al} – падает, а с ростом размера частиц углерода d_c – возрастает.

Распределение частиц карбидов титана и хрома по объему расплава Fe-Cr-Ni в поле центробежных сил является результатом уравнивания двух встречных потоков частиц. Прямой поток – перемещение частиц под действием силы Архимеда и центробежной силы. Обратный поток – перемещение частиц в результате диффузии. Равновесное состояние в такой системе описывается распределением Больцмана:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

где W – потенциальная энергия частицы, равная работе переноса частицы массой m из точки r в точку r_0 :

$$W = -\int_{r_0}^r F dr = -\int_{r_0}^r (ma - V_k \rho_0 a) dr = -\int_{r_0}^r (\rho - \rho_0) V_k \omega^2 r dr = \frac{1}{2} V_k \omega^2 (\rho - \rho_0) (r_0^2 - r^2).$$

Здесь $a = \omega^2 r$ – центростремительное ускорение, r – расстояние от оси вращения центрифуги до заданной точки, r_0 – расстояние от оси вращения до дна литейной формы, V_k – объем частицы карбида с плотностью ρ , ρ_0 – плотность расплава. Тогда

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{V_k \omega^2 (\rho - \rho_0)}{2kT} (r_0^2 - r^2)\right]. \quad (7.1)$$

Множитель n_0 является нормировочным и находится из условия

$$\int_V n dV = \bar{n} V = N,$$

где V – объем слитка; \bar{n} – средняя концентрация частиц в объеме слитка; N – общее число частиц карбида в слитке.

Таким образом, равновесное распределение концентрации частиц карбидов по высоте слитка подчиняется экспоненциальному закону. Причем более плотные карбиды ($\rho > \rho_0$) концентрируются у дна слитка, а менее плотные ($\rho < \rho_0$) – у поверхности.

Из выражения (7.1) следует также, что распределение карбидов сильно зависит от размера карбидных частиц ($V_k \approx R_k^3$, R_k – усредненный радиус частицы) и от угловой скорости вращения ротора центрифуги ω .

В реальных СВС-процессах равновесное состояние достигается редко. Для оценки степени равновесности фактического состояния удобно использовать величину ω^{-1} , как это сделано в работе [266]:

$$\omega^{-1} = \frac{t_{\text{rel}}}{t_{ph}}. \quad (7.2)$$

Здесь величина t_{rel} характеризует скорость охлаждения (кристаллизации) слитка:

$$t_{\text{rel}} \approx \frac{d^2}{\chi}, \quad (7.3)$$

где d – диаметр слитка; χ – температуропроводность расплава. Величина t_{ph} – характеризует скорость процесса фазоразделения:

$$t_{ph} = \frac{\nu}{R_k^2} \left(\frac{\rho_0}{|\Delta\rho|} \right) \frac{L}{a}, \quad (7.4)$$

где ν – кинематическая вязкость расплава; $\Delta\rho = (\rho - \rho_0)$ – разность плотностей карбида и расплава; L – высота слитка. Подставляя (7.2) и (7.3) в выражение (7.4) получим:

$$\omega^{-1} = \frac{d^2 R_k^2 |\Delta\rho| a}{\chi L \nu \rho_0}. \quad (7.5)$$

В работе [266] показано, что при $\omega^{-1} \geq 2$ система достигла равновесного состояния (т. е. градиент концентрации частиц карбида достиг максимального значения для данных условий и может быть вычислен по формуле (7.1)), при $\omega^{-1} \leq 0,8$ разделение фаз еще не началось и распределение можно считать равномерным. При промежуточных значениях ω^{-1} распределение частиц также имеет промежуточный характер между равномерным и экспоненциальным. Таким образом, если приведенные теоретические оценки верны (см. формулы (7.1) и (7.5)), то распределением частиц карбидной фазы по высоте слитка можно управлять, подбирая факторы внешнего

воздействия (частоту вращения ω , размеры слитка L , d) и состав реагентов (т. е. изменяя $\Delta\rho$, ρ_0 , ν и температуру горения T).

Характеристики исходных компонентов шихты приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Характеристики исходных порошков

№ п/п	Исходный компонент	Марка	ГОСТ или ТУ	Химический состав, по паспорту		Размер частиц порошка, мкм
				основное в-во, вес. %	тв. примеси, вес. %	
1	Fe ₂ O ₃	чда	4173-77	99	0,004	20...50
2	Cr ₂ O ₃	чда	3776-68	99	0,004	1...5
3	TiO ₂	ч	6-09-1211-65	98	0,500	1...5
4	Al	АСД-1	48-6-100-75	99,2	0,440	1...10
5	NiO	ч	6-09-2645-78	99	0,060	1...10
6	Графит	МПГ	6-37-65	99,8	0,2	90...160
7	Сажа	ПМ-15ТС	ОСТ 381531-73	Зольность менее 0,04 % (вес.) примесной серы менее 0,25 % (вес.)		0,1

В экспериментах использовали химически чистые полидисперсные порошки окислов CrO₃, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, V₂O₅, NiO с размером частиц менее 10 мкм. Алюминий вводили в систему в виде порошка или пудры. В большинстве опытов использовали полидисперсный порошок алюминия марки АСД-1 с размером частиц менее 10 мкм. В качестве углерода применяли мелкодисперсную сажу ПМ-15ТС с размером частиц менее 0,1 мкм и графит с размером частиц от 40 до 600 мкм.

Сжигание проводили на воздухе в лабораторной установке центробежного литья [267] (см. рис. 7.1). Поджиг осуществляли при достижении стационарной скорости вращения центрифуги путем подачи через скользящие контакты напряжения на поджигающую спираль из нихрома.

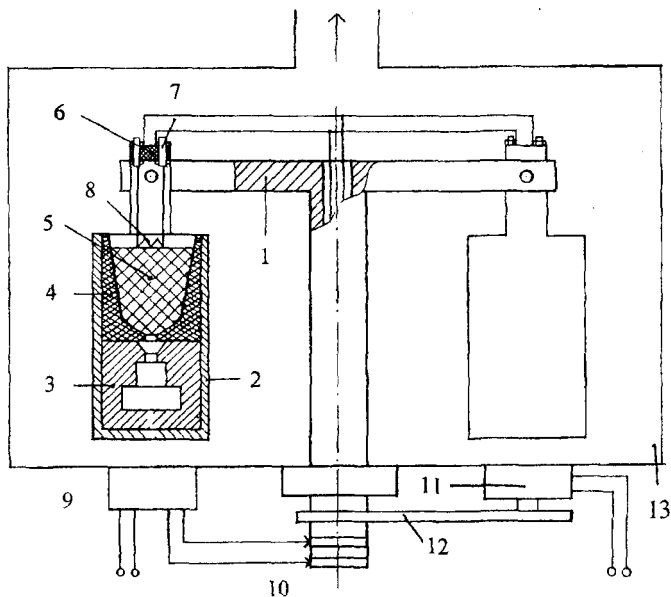


Рис. 7.1. Блок-схема лабораторной установки центробежного литья:
 1 – поворотный рычаг центрифуги; 2 – подвесной стакан; 3 – литейная форма;
 4 – реактор; 5 – экзотермическая шихта; 6 – панель поджига; 7 – клеммы; 8 – спираль;
 9 – трансформатор; 10 – скользящие контакты; 11 – электродвигатель;
 12 – клиноременная передача

Отверстие в дне реактора, который представляет собой графитовый стакан, закрывается диафрагмой – круглой железной пластиной толщиной 0,2...0,3 мм, затем в реактор плотно укладывается необходимое количество шихты соответствующего состава. В подвесной стакан устанавливаются последовательно литейная форма и реактор. Стакан подвешивается на поворотный рычаг 1, и на нем закрепляется панель поджига 6, клеммы 7 которой соединены проводами с трансформатором 9 через скользящие контакты 10. Центрифуга приводится во вращение электродвигателем 11 через клиноременную передачу 12. Когда частота вращения центрифуги достигнет заданного значения, на спираль 8 с трансформатора 9 подается питающее напряжение, она нагревается и поджигает шихту 5. Химическая реакция в шихте приводит к появлению расплавленных фаз – окисной и металлической. Процесс горения, распространяясь

по объему шихты, достигает дна реактора, диафрагма проплавляется, и металлическая фаза, как более тяжелая, через отверстие в реакторе перетекает в литейную форму 3. После завершения процесса кристаллизации расплава центрифуга останавливается и отлитая деталь извлекается из литейной формы 3. Второй подвесной стакан укомплектован аналогично первому и выполняет две функции: во-первых, балансирует всю систему, во-вторых, повышает производительность процесса.

Были получены литые образцы \varnothing 5-40 мм и твердостью 50-70 HRC₃.

Полученные материалы имеют состав (вес. %) (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Состав синтезированных материалов

Карбиды (Fe, Cr, Ti)	20-35
Никель	2-20
Железо	остальное

Рентгеновский фазовый анализ показал, что синтезированный материал состоит из железотитанохромового карбида в железоникелевой связке. Фазовый состав железоникелевой связки зависит от технологии синтеза, а точнее, от скорости охлаждения расплава. Если синтез проходил в графитовом тигле и расплав медленно остывал вместе с этим тиглем, то связка имеет структуру ОЦК железа с увеличенной постоянной решетки за счет легирования сплава. Если расплав наплавлялся на подложку, помещенную в тигель, то за счет направленного отвода тепла из расплава в подложку формировалась смешанная структура ОЦК и ГЦК. И, наконец, при литье в медный кокиль ГЦК фаза преобладает, так как скорость остывания здесь достаточно велика.

Во время синтеза протекают две реакции: восстановление металла из окисла и образование карбидов. В реакции восстановления принимают участие алюминий и углерод. Поэтому всегда существует проблема конкуренции этих реагентов в данной реакции. Установлено, что при использовании сажи доля связанного углерода составляла 0,36 %, а при применении графита – 1,16 %. Это под-

тверждает расчеты, что углерод принимает активное участие в восстановительной стадии процесса СВС. Активность углерода при восстановлении тем выше, чем меньше размер его частиц. Применение сажи в реакции восстановления нежелательно, так как образование окиси углерода идет с поглощением энергии. Для увеличения доли прореагировавшего алюминия и уменьшения доли углерода, идущего на реакцию восстановления, необходимо подобрать дисперсность реагирующих компонентов.

Износостойкость полученных образцов исследовали на лабораторной установке для торцевого шлифования по методике [268, 269]. В качестве абразива использовали шлифовальную шкурку марки 14A10HC234 и 14A50HM1223 зернистостью 100 мкм и 500 мкм соответственно, прикрепленную к диску, вращающемуся с частотой 300 об/мин.

Нагрузка при этом составляла $6,6 \text{ Н/см}^2$ ($6,6 \cdot 10^4 \text{ Па}$). Одно измерение продолжалось 20 минут, причем через каждые 5 минут обработки образец переносили в последующую ячейку для смены абразива. После абразивной обработки образцы взвешивали. Общее число испытаний было не менее 5 на каждом режиме подготовки образца и типе абразивного материала. Относительный коэффициент износостойкости определяли по формуле [270]

$$K = \rho_{\text{обр}} \cdot \Delta m_{\text{эт}} / \rho_{\text{эт}} \cdot \Delta m_{\text{обр}},$$

где $\rho_{\text{обр}}$ и $\rho_{\text{эт}}$ – плотности образца и эталона, $\Delta m_{\text{эт}}$ и $\Delta m_{\text{обр}}$ – усредненные по нескольким измерениям потери массы эталона и исследуемого образца. В качестве эталона использовали сталь Р6М5, термообработанную по стандартному режиму на твердость 64-65 HRC_Э. Образец исследуемого материала был отлит в виде цилиндра $\varnothing 7,5 \times 40$ мм в медный кокиль и испытывался как в литом, так и в термообработанном состоянии. Термообработка состояла из закалки с 1150 °С (выдержка при 1150 °С – 40 мин) и отпуска при 700 °С – 2 часа.

Полученные в результате испытаний значения коэффициента износостойкости K сведены в табл. 7.4.

Значение коэффициента износостойкости

Состояние образца Зерно абразива, мкм	Литой	Закаленный	Закаленный + + отпущенный
100	0,89	0,87	1,17
500	0,60	0,32	0,87

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что изделия и наплавки из синтезированного материала при соответствующей термообработке вполне конкурентоспособны с быстрорежущими сталями и даже превосходят их по своим свойствам. При этом стоимость готового изделия из этого материала в несколько раз ниже, чем из быстрорежущей стали.

При проведении металлографических исследований образцов, отлитых в графитовую форму при $a \approx 400g$ [271 – 275], установлено, что микроструктура литого материала имеет явную предпочтительную ориентацию в радиальном направлении, а дендритные зерна, находящиеся между ветвями, – в перпендикулярном направлении к основной оси (рис. 7.2, б).

Структура поперечного сечения отливки с центробежным литьем представляет собой светлые участки металлической основы размером порядка 120 мкм, окруженные цепочками, скоплениями и отдельными включениями (рис. 7.2, а). В плоскости шлифа наблюдаются глобулы оксидов. Участки металлической основы имеют слабо выраженную зеренную структуру размером зерна 15 ... 20 мкм. Травлением выявляется зеренная структура металла основы, расположенная в междендритных участках. Дендритные оси ориентированы по радиусу образца. Карбидная фаза формируется в участках, отвечающих дендритным осям (рис. 7.2, б).

При длительном травлении зёрна основы становятся темными. Карбидная фаза светлая (прямоугольной, сферической и неправильной форм), сконцентрирована по осям дендритов (светлые участки). Отмечается формирование различной по форме карбидной фазы, которая окружает в виде оторочки темные зёрна основы (рис. 7.2, б).

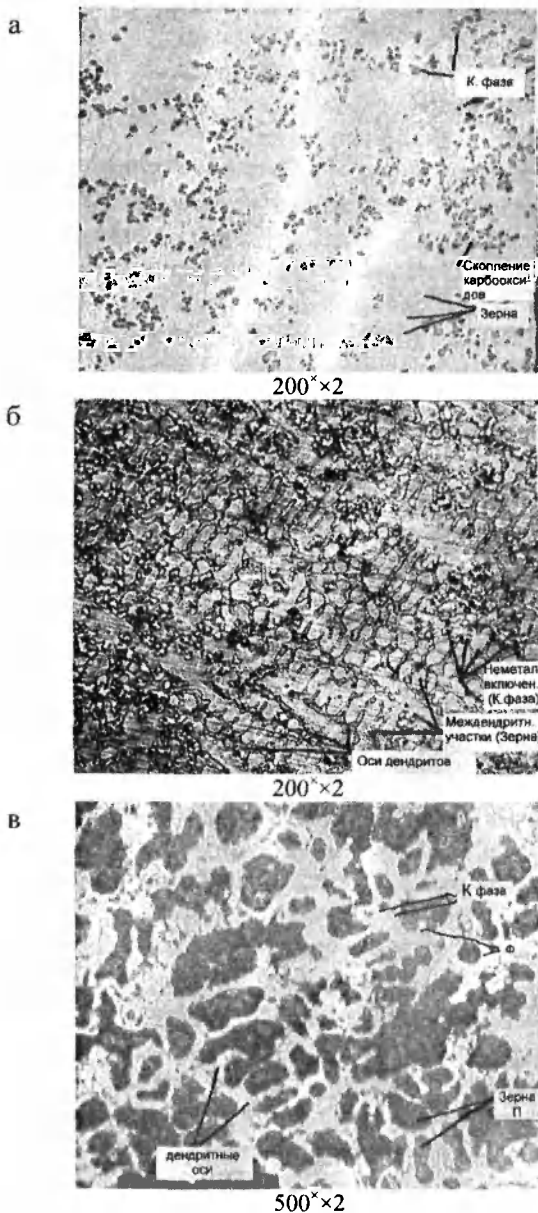


Рис. 7.2. Структура материала с центробежным литьем:
а – до травления; б, в – после травления

В верхней части отливок имеет место образование отдельных участков структуры эвтектик (рис. 7.3). Количественная доля структуры эвтектик составляет 1/30 часть от общей структуры. Величина участков эвтектик, их морфология и дисперсность обусловлены характером диффузионных процессов, протекающих при обработке, что зависит от процентного соотношения исходных компонентов. Расположение эвтектик в верхней части отливок является следствием их кристаллизации в последнюю очередь, как самых легкоплавких.

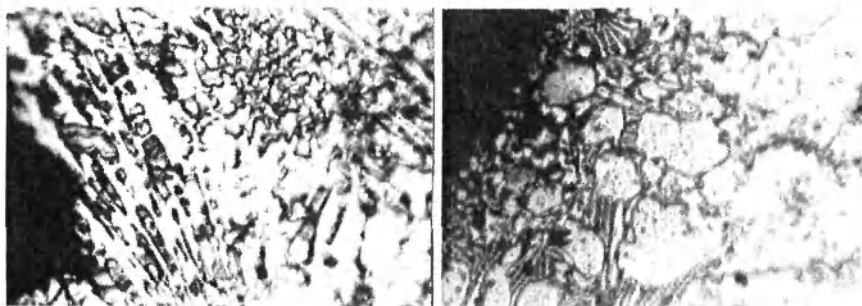


Рис. 7.3. Структура эвтектик в верхней части отливок, 550^x

При затвердевании в отливках образуются крупные зерна, ориентированные в направлении теплоотвода. Каждое зерно включает в себя семейство дендритов с одинаковой ориентацией (рис. 7.4).

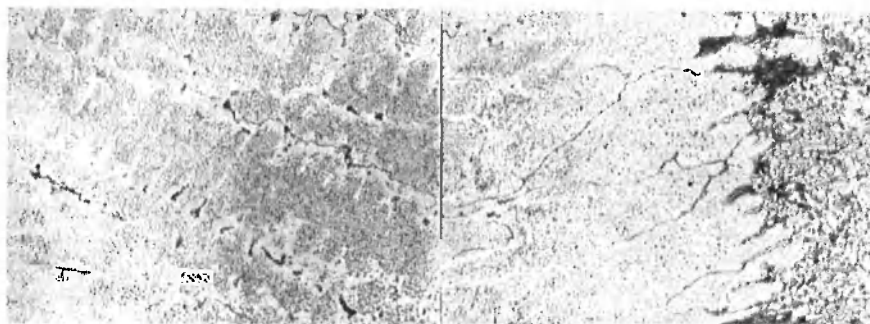


Рис. 7.4. Ориентированные в направлении теплоотвода крупные зерна-кристаллиты с дендритной структурой, 200^x

Межзеренные пространства заполнены скоплениями карбидов. Совпадение первичной дендритной структуры с границами γ -зерен свидетельствует о протекании затвердевания в γ -области. Границы зерен третичной структуры очерчены белой каймой феррита (рис. 7.5).

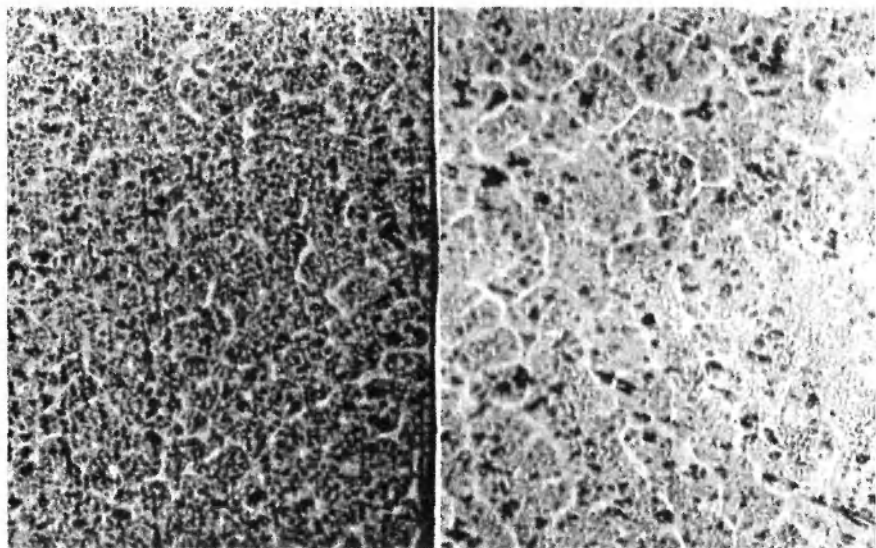


Рис. 7.5. Равноосное внутрикристаллитное зерно, 260 \times

Размер зерен составляет 25 ... 50 мкм. Минимальное значение величины зерна отвечает отливке с равным процентным содержанием легирующих элементов. Границы зерен третичной структуры не связаны с дендритной, первичной структурой и вторичной, аустенитной. Сохранение в отливках трех видов структур свидетельствует о значительной ликвации расплава.

Во время кристаллизации происходит самоорганизация процесса затвердевания, приводящая к возникновению слоистой микроструктуры слитка. На рис. 7.6 приведена микроструктура слитка.



Рис. 7.6. Структура слоистых структур, 250 \times

Добавки в исходную шихту бора привели к увеличению твердости синтезированных образцов до 67-75 HRC₃ и изменению морфологии зеренной структуры. Структура представлена на рис. 7.7.

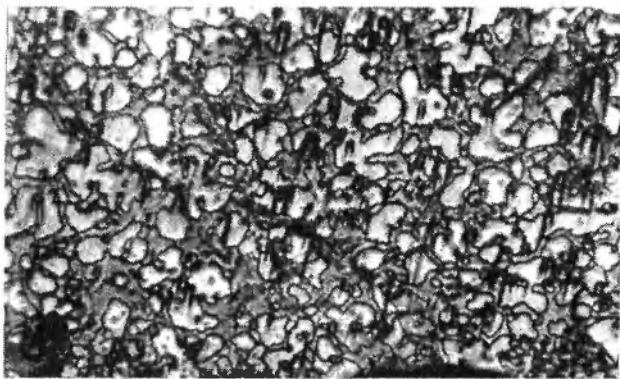


Рис. 7.7. Влияние бора на характер структуры, низ образца, 250 \times

В образцах обнаружены три характерные зоны (рис. 7.8): первая (I) зона, низ образца, зона повышенной плотности включений. Это зона быстрой кристаллизации, так как она непосредственно контактирует с холодным дном литейной формы и процессы фазоразделения здесь пройти не успевают. Величина зоны изменяется до 1000 мкм в зависимости от элементного и процентного состава материала.

Значение микротвердости по зерну металлической основы образцов составило 390 кг/мм², что соответствует микротвердости дисперсного перлита.

ВЕРХ образца

Зона	
III	Участки зерен металлической основы 75...312 мкм+ +крупные карбиды + эвтектика дендриты из включений на фоне металлической основы
II	зона – поля металлической основы, окруженные скоплениями включений Дендриты из включений на фоне металлической основы
I	зона повышенной плотности включений

НИЗ образца

Рис. 7.8. Схема формирования структуры материалов при центробежном литье

Далее следует зона (II) светлых участков металлической составляющей, окруженной четко очерченными включениями различных форм и размеров. Между зоной I и II имеют место участки светлого металлического поля с включениями, выстроенными в виде дендритов различных размеров. Для всех образцов структура верхней кромки (зона III) формируется с образованием эвтектики. В данных участках присутствуют крупные карбидные включения. Мелкие карбидные включения в зоне III имеют более высокую концентрацию, чем в зоне II (приблизительно на 50 %). Участки эвтектики (зона III) имеют размер 70 ... 300 мкм.

Таким образом, применение центробежных сил по величине более 250-400 g приводит к полному фазоразделению. При дальнейшем увеличении нагрузки более 400 g происходит образование градиентного распределения упрочняющих частиц по высоте образца. На рис. 7.9 приведены образцы синтезируемых деталей.

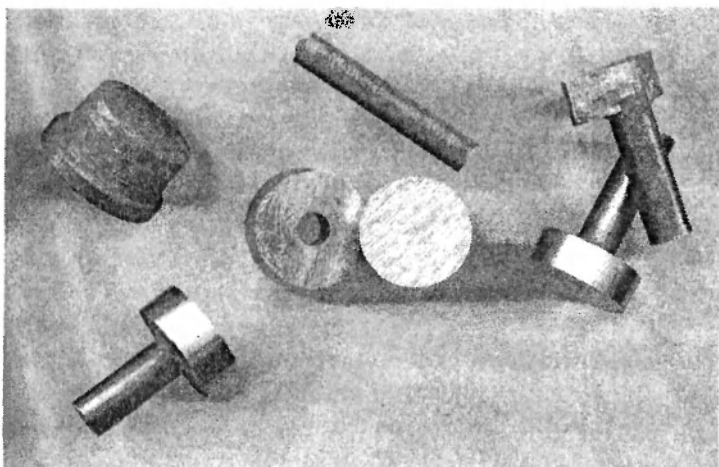


Рис. 7.9. Форма образцов, синтезированных методом СВС-литья с наложением центробежного ускорения

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Используя различные составы исходной шихты, можно получать заготовки с необходимыми по износостойкости и твердости свойствами.

2. Твердость синтезированных образцов находится в интервале 63 ... 75 HRC_Э.

3. Формирование структуры обусловлено условиями литья и распределением элементов согласно их удельному весу; характером теплоотвода при охлаждении;

- микроструктура основы металла – перлит (легированный, дисперсный);

- карбидная фаза различного состава и морфологии;

- имеются оксидные включения;

- количество оксидов и карбидов, их распределение в объеме образца связано с процентным составом исходных материалов;

- приоритетное распределение карбидов по направлению воздействия центробежной нагрузки подтверждает приведенные выше теоретические оценки;

- увеличение центробежной нагрузки приводит к измельчению зерна.

Синтезированный материал обладает уникальными свойствами, которые выражаются в том, что в относительно мягкой основе распределены, в зависимости от процессов структурообразования, дисперсные частицы карбидов. Распределение карбидов происходит по высоте образцов в соответствии с удельными весами последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов, А.Г., Боровинская, И.П., Шкиро, В.М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Диплом СССР на открытие №287. Опубл. в Бюллетене изобретений. – 1984. – № 32. – С.3.
2. Мержанов, А.Г., Боровинская, И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Доклады Академии наук СССР. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 366 – 368.
3. Шкадинский, К.Г., Хайкин, Б.И., Мержанов, А.Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. – 1971. – Т. 7, № 1. – С. 19–28.
4. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонентов через слой тугоплавкого продукта / А.П. Алдушин, Т.М. Мартемьянова, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин, К.Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва. – 1972. – Т. 8, № 2. – С. 202 – 212.
5. Зарубежные школы СВС / Под ред. А.М. Столина. – Черноголовка: ИСМАН, 1998.
6. Хусид, Б.М., Мержанов, А.Г. Структурные превращения при безгазовом горении гетерогенных систем с плавящимся металлическим реагентом // Доклады Академии наук СССР. – 1988. – Т. 298, №. 2. – С. 414 – 417.
7. Структурная макрокинетика взаимодействия титана с азотом в режиме горения / А.С. Мукасян, Е.В. Букреев, Б.М. Хусид, Б.Б. Хина, А.С. Рогачев, А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская / Препринт № 10 ИТМО АН БССР. – Минск: ИТМО АН БССР, 1991. – 45 с.
8. Khusid, B.M. Features of models for self-propagating high-temperature synthesis // International Journal of SHS. – 1992. – V. 1, No 1. – P. 48 – 54.
9. Macrokinetics of structure and phase formation of titanium nitride in self-propagating synthesis / B.M. Khusid, B.B. Khina, A.S. Mukasian, E.V. Bukreev // International Journal of SHS. – 1992. – V. 1, No 3. – P. 366 – 370.
10. Phase and chemical transformations in the self-propagating wave of an exothermal reaction in the mixture of organic powders / B.M. Khusid,

V.A. Mansurov, A.D. Ubortsev, Z.P. Shulman, A.G. Merzhanov // *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions.* – 1993. – V. 89, No 4. – P. 727 – 732.

11. О роли газофазного переноса при горении системы тантал – углерод / А.Г. Мерджанов, А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, Б.М. Хусид, И.П. Боровинская, Б.Б. Хина // *Инженерно-физический журнал.* – 1990. – Т. 59, № 1. – С.5 – 13.

12. **Хусид, Б.М., Хина, Б.Б., Баштовая, Е.А.** Численное исследование тепловых процессов при закалке вещества в волне СВС // *Физика горения и взрыва.* – 1991. – Т. 27, № 6. – С. 64 – 72.

13. Численное исследование закалки состояния вещества в волне СВС при протекании двухстадийной реакции / Б.М. Хусид, Б.Б. Хина, В.З. Куанг, Е.А. Баштовая // *Физика горения и взрыва.* – 1992. – Т. 28, № 4. – С. 76 – 82.

14. Макрокинетика структурообразования при фильтрационном горении в системе титан – азот / И.П. Боровинская, А.Г. Мерджанов, А.С. Мукасян, А.С. Рогачев, Б.Б. Хина, Б.М. Хусид // *Доклады Российской академии наук.* – 1992. – Т. 322, № 5. – С. 912 – 917.

15. Stochastic model for a wavelike exothermal reaction in condensed heterogeneous systems / A.S. Astapchik, E.P. Podvoiski, I.S. Chebotko, B.M. Khusid, A.G. Merzhanov, B.B. Khina // *Physical Review E.* – 1993. – V. 47, No 1. – P. 319 – 326.

16. Stochastic modeling of multistage combustion of condensed heterogeneous systems / B.M. Khusid, B.B. Khina, E.P. Podvoisky, I.S. Chebotko // *Combustion and Flame.* – 1994. – V. 99, No 2. – P. 371 – 378.

17. **Khusid, B.M., Khina, B.B., Demidkov, S.V.** Limits of the self-propagating high-temperature synthesis wave propagation in eutectic composite materials // *Journal of Materials Science.* – 1994. – V. 29, No 8. – P. 2187 – 2191.

18. **Khusid, B.M., Khina, B.B., Rabinovich, O.S.** Mathematical modeling of structure formation during combustion synthesis of advanced materials // *Computers and Chemical Engineering.* – 1994. – V. 18, No 11/12. – P. 1183 – 1195.

19. Применение СВС для получения пористых порошковых проницаемых композиционных материалов титан – нитрид титана / Б.Б. Хина, А.В. Беляев, П.А. Витязь, Б.М. Хусид // *Порошковая металлургия.* – 1997. – № 5/6 (395). – С.75 – 80.

20. Mathematical and experimental modelling of quenching a self-propagating high-temperature synthesis process / B.M. Khusid, V.V. Kulebyakin, E.A. Bashtovaya, B.B. Khina // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1999. – V. 42, No 22. – P. 4235 – 4252.

21. Percolation combustion: is it possible in SHS? / O.S. Rabinovich, P.S. Grinchuk, B.B. Khina, A.V. Belyaev // International Journal of SHS. – 2003. – V. 11, No 3. – P. 257 – 270.

22. **Khina, B.B., Formanek, B., Solpan, I.** Limits of applicability of the “diffusion-controlled product growth” kinetic approach to modeling SHS // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2005. – V.355, No 1. – 4. – P. 14 – 31.

23. **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.

24. **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.

25. 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. 799 – 801.

26. **Клубович, В.В., Кулак, М.М., Мальцев, В.М.** Влияние ультразвуковых колебаний на процесс синтеза и тонкую структуру продуктов горения системы титан – кремний // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 65, № 4. – С. 471 – 475.

27. **Клубович, В.В., Кулак, М.М., Чеботько, И.С.** Изучение фазового состава силицидов титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с наложением ультразвука // Весці АН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1995. – № 2. – С. 3 – 7.

28. **Клубович, В.В., Кулак, М.М., Чеботько, И.С.** Влияние низкотемпературного отжига на фазовый состав силицидов титана, полученных методом СВС при ультразвуковом воздействии // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз. тэхн. навук. – 2002. – № 2. – С. 16 – 19.

29. **Клубович, В.В., Степаненко, А.В., Кулак, М.М.** Получение новых материалов методом СВС с наложением ультразвуковых колебаний // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2003. – № 4. – С. 121 – 126.

30. **Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini, U.** Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion // *Materials Science Reports*. – 1989. – V. 3, No 7 – 8. – P. 277 – 365.

31. **Varma, A., Lebrat, J.P.** Combustion synthesis of advanced materials // *Chemical Engineering Science*. – 1992. – V. 47, No 9 – 11. – P. 2179 – 2194.

32. **Moore, J.J., Feng, H.J.** Combustion synthesis of advanced materials: part I. Reaction parameters // *Progress in Materials Science*. – 1995. – V. 39, No 4 – 5. – P. 243 – 273.

33. **Moore, J.J., Feng, H.J.** Combustion synthesis of advanced materials: part II. Classification, application and modeling // *Progress in Materials Science*. – 1995. – V. 39, No 4 – 5. – P. 275 – 316.

34. **Pampuch, R.** Some fundamental versus practical aspects of self propagating high-temperature synthesis // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 101 – 103. – P. 899 – 907.

35. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: Бином, 1999.

36. **Munir, Z.A.** Synthesis of high-temperature materials by self propagating combustion methods // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1988. – V. 67, No 2. – P. 342 – 349.

37. **Yi, H.C., Moore, J.J.** Self propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials // *Journal of Materials Science*. – 1990. – V. 25, No 2/3. – P. 1159 – 1168.

38. **Новиков, Н.П., Боровинская, И.П., Мержанов, А.Г.** Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Процессы горения в химической технологии и металлургии*. – Черноголовка: ОИХФ, 1975. – С. 174 – 188.

39. **Мержанов, А.Г.** Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1997. – № 1. – С. 8 – 32.

40. **Merzhanov, A.G., Rogachev, A.S.** Structural macrokinetics of SHS processes // *Pure and Applied Chemistry*. – 1992. – V. 64, No 7. – P. 941 – 953.

41. **Merzhanov, A.G., Stolin, A.M., Podlesov, V.V.** SHS extrusion of long sized articles from metalloceramic materials // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1997. – V. 17, No 2 – 3. – P. 447 – 451.

42. Стельмах, Л.С., Майзелия, А.В., Столин, А.М. Реодинамика и теплообмен при СВС-измельчении // Доклады Российской академии наук. – 1997. – Т. 353, № 3. – С. 358 – 361.

43. Столин, А.М., Козлов, В.В., Калугин, А.В. Формование продуктов горения методом свободного СВС-сжатия // Доклады Российской академии наук. – 1999. – Т. 365, № 2. – С. 225 – 227.

44. Grigor'ev, Yu.M., Merzhanov, A.G. SHS coatings // International Journal of SHS. – 1992. – V. 1, No 4. – P. 600 – 639.

45. Кочетов, Н.А., Рогачев, А.С., Мержанов, А.Г. О причинах тепловой микрогетерогенности волны СВС // Доклады Российской академии наук. – 2003. – Т. 389, № 1. – С. 65 – 67.

46. К вопросу о равновесности продуктов СВС / А.Г. Мержанов, Д.Ю. Ковалев, В.М. Шкиро, В.И. Пономарев // Доклады Российской академии наук. – 2004. – Т.394, № 4. – С. 498 – 502.

47. Shteinberg, A.S., Knyazik, V.A. Macrokinetics of high-temperature heterogeneous reactions // Pure and Applied Chemistry. – 1992. – V. 61, No 7. – P. 965 – 976.

48. Shteinberg, A.S., Shcherbakov, V.A., Munir, Z.A. Kinetics of combustion in the layered Ni–Al system // Combustion Science and Technology. – 2001. – V. 169, P. 1 – 24.

49. Zhu, P., Li, J.C.M., Liu, C.T. Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl // Materials Science and Engineering A. – 2002. – V. 329 – 331, No 1 – 2. – P. 57 – 68.

50. Гуров, К.П., Карташкин, Б.А., Угастэ, Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – М.: Наука, 1981.

51. Физическое металловедение. В 3 т. Т. 2. Фазовые и структурные превращения в металлах и сплавах и сплавах с особыми физическими свойствами / Под ред. У. Кана и П. Хаазена. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.

52. Тонкие пленки – взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, Дж. Майера, К.Н.Ту. – М.: Мир, 1982.

53. d'Heurle, F.M., Gas, P. Kinetics of formation of silicides: a review // Journal of Materials Research. – 1986. – V. 1, No 1. – P. 205 – 221.

54. Dybkov, V.I. Interaction of iron-nickel alloys with liquid aluminium. Part I. Dissolution kinetics // Journal of Materials Science. – 1993. – V. 8, No 23. – P. 6371 – 6380.

55. **Dybkov, V.I.** Interaction of iron-nickel alloys with liquid aluminium: Part II. Formation of intermetallics // *Journal of Materials Science.* – 2000. – V. 35, No 7. – P. 1729 – 1736.

56. **Bouche, K., Barbier, F., Coulet, A.** Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten aluminium // *Materials Science and Engineering A.* – 1998. – V.249, No 1 – 2. – P. 167 – 175.

57. **Gosele, U., Tu, K.N.** Growth kinetics of planar binary diffusion couples: “thin-film case” versus “bulk cases” // *Journal of Applied Physics.* – 1982. – V. 53, No 4. – P. 3252 – 3260.

58. **Desre, P.J., Yavary, A.R.** Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients // *Physical Review Letters.* – 1990. – V. 64, No 13. – P. 1533 – 1536.

59. **Gusak, A.M., Gurov, K.P.** Peculiarities of intermediate phase nucleation in the process of chemical diffusion // *Solid State Phenomena.* – 1992. – V.23 – 24. – P. 117 – 122.

60. **Khusid, B.M., Khina, B.B.** Kinetic model for intermetallic compound formation during interdiffusion in a binary system // *Physical Review B.* – 1991. – V.44, No 19. – P. 10778 – 10793.

61. **Морозов, Ю.Г., Кузнецов, М.В., Мержанов, А.Г.** Нетепловое воздействие электрического поля на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Доклады Российской академии наук.* – 1997. – Т. 352, № 6. – С. 771 – 773.

62. **Morozov, Yu.G., Kuznetsov, M.V. Merzhanov, A.G.** Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis // *International Journal of SHS.* – 1997. – V. 6, No 1. – P. 1 – 13.

63. Microstructural aspects of the self-propagating high temperature synthesis of hexagonal barium ferrites in an external magnetic field / L. Affleck, M.D. Aguas, I.P. Parkin, Q.A. Pankhurst, M.V. Kuznetsov // *Journal of the Materials Chemistry.* – 2000. – V.10. – P. 1925 – 1932.

64. **Feng, A., Munir, Z.A.** Effect of product conductivity on field-activated combustion synthesis // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1997. – V. 80, No 5. – P. 1222 – 1230.

65. Mechanistic investigation of electric field-activated self-propagating reactions: experimental and modeling studies / R. Orru, A. Cincotti, G. Cao, Z.A. Munir // *Chemical Engineering Science.* – 2001. – V. 56, No 2. – P. 683 – 692.

66. **Бергман, Л.** Ультразвук и его применение в науке и технике / Пер. с нем. – 2-е изд. – М.: Иностранная литература, 1957. – 726 с.

67. **Теумин, И.И.** Ультразвуковые колебательные системы. – М.: Машгиз, 1959. – 332 с.
68. Физика и техника мощного ультразвука. В 3 т. Т. 1. Источники мощного ультразвука / Под ред. Л.Д. Розенберга. – М.: Наука, 1967. – 378 с.
69. Физика и техника мощного ультразвука. В 3 т. Т. 2. Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. – М.: Наука, 1968. – 266 с.
70. Физика и техника мощного ультразвука. В 3 т. Т. 3. Физические основы ультразвуковой технологии / Под ред. Л.Д. Розенберга. – М.: Наука, 1970. – 688 с.
71. **Абрамов, О.В.** Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. – М.: Металлургия, 1972. – 256 с.
72. **Северденко, В.П., Клубович, В.В., Степаненко, А.В.** Обработка металлов давлением с ультразвуком. – Мн.: Наука и техника, 1973. – 288 с.
73. Ультразвуковая технология / Б.А. Агранат, В.И. Башкиров, Ю.И. Китайгородский, Н.Н. Хавский. – М.: Металлургия, 1974. – 504 с.
74. **Кулемин, А.В.** Ультразвук и диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 200 с.
75. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл. ред. И.П. Голямина. – М.: Сов. энциклопедия, 1979. – 400 с.
76. **Марков, А.И.** Ультразвуковая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1980. – 238 с.
77. **Клубович, В.В., Степаненко, А.В.** Ультразвуковая обработка материалов. – Мн.: Наука и техника, 1981. – 296 с.
78. **Абрамов, О.В., Хорбенко, И.Г., Шwegла, Ш.** Ультразвуковая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1984. – 280 с.
79. Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов / О.В. Абрамов, В.И. Добаткин, В.Ф. Казанцев, А.В. Кулемин, С.З. Некрасова, А.П. Панов, С.И. Пугачев, Н.Г. Семенова, Е.Ш. Статников, Г.И. Эскин. – М.: Наука, 1986. – 278 с.
80. **Агранат, Б.А., Гудович, А.П., Нежевенко, Л.Б.** Ультразвук в порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1986. – 168 с.
81. **Вагапов, И.К.** Нелинейные эффекты в ультразвуковой обработке. – Мн.: Наука и техника, 1987. – 160 с.

82. **Артемьев, В.В., Клубович, В.В., Рубаник, В.В.** Ультразвук и обработка материалов. – Мн.: Экоперспектива, 2003. – 335 с.
83. **Артемьев, В.В., Клубович, В.В., Сакевич, В.Н.** Ультразвуковые виброударные процессы. – Мн.: БНТУ, 2004. – 258 с.
84. **Асташев, В.К., Герц, М.Е.** Возбуждение и стабилизация резонансных колебаний ультразвуковых стержневых систем // Акустический журнал. – 1976. – Т. 22, № 2. – С. 192 – 200.
85. Экспериментальное исследование динамики и автоколебательного способа возбуждения магнитострикционного преобразователя, взаимодействующего с полуволновым отражателем / В.В. Клубович, И.К. Вагапов, Д.Н. Минаков, В.Н. Сакевич // Доклады АН БССР. – 1985. – Т. 29, № 10. – С. 902 – 905.
86. **Buckley, J.T., Freeman, M.K.** // Ultrasonics. – 1970. – V. 8, No 3. – P. 152 – 158.
87. Патент 2891178 (США).
88. Применение новых физических методов для интенсификации металлургических процессов / Г.А. Белоусов, В.А. Алешин, Р.А. Миюцкий и др. – М., 1974. – Вып. 77. – С. 231 – 234.
89. **Клубович, В.В., Кулак, М.М., Сакевич, В.Н.** Механизм разгрузки ультразвуковой колебательной системы от действия статической силы поджатия // Доклады АН БССР. – 1989. – Т. 33, № 11. – С. 997 – 1000.
90. **Асташев, В.К., Сакаян, А.Р.** Экспериментальное исследование динамики колебательной системы ультразвукового станка // Машиноведение. – 1967. – № 4. – С. 3 – 7.
91. **Бабицкий, В.И.** Теория виброударных систем. – М., 1978.
92. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах / Е.А. Некрасов, Ю.М. Максимов, М.Х. Зиатдинов, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 26 – 32.
93. **Кирдяшкин, А.И., Максимов, Ю.М., Мержанов, А.Г.** О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 10 – 15.
94. **Кирдяшкин, А.И., Максимов, Ю.М.** Влияние ультразвуковых колебаний на формирование структуры сплава // Пластическая деформация и актуальные проблемы прочности сплавов и порошковых материалов: тез. докл. регионального семинара. – Томск, 1982. – С. 215 – 216.

95. Максимов, Ю.М., Мержанов, А.Г., Кирдяшкин А.И. Влияние ультразвуковых колебаний на горение системы титан-бор // Проблемы технологического горения. Т. 1. Кинетика, термодинамика, механизм и теория горения. – Черногловка, 1981. – С. 53 – 55.

96. Влияние ультразвуковых колебаний на горение конденсированных систем с твердофазными продуктами реакции / Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, А.Г. Мержанов, Л.Г. Расколенко // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 6. – С. 83 – 86.

97. Горение многокомпонентных систем в ультразвуковом поле / В.А. Андреев, Е.А. Левашов, В.М. Мальцев, Н.Н. Хавский // Физика горения и взрыва. – 1987. – Т. 23, № 6. – С. 65 – 69.

98. Особенности капиллярного массопереноса в волне горения многокомпонентных гетерогенных систем / В.А. Андреев, Е.А. Левашов, В.М. Мальцев, Н.Н. Хавский // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24, №2. – С. 73 – 77.

99. Исследование влияния ультразвукового воздействия на характер протекания реакции горения при наплавке СВС-методом / Е.А. Левашов, Е.П. Теренин, И.П. Боровинская, Л.С. Андрианова // Ультразвук в технологии машиностроения-91: сб. докладов международной научно-технической конференции. – Архангельск, 1991. – С. 113 – 116.

100. Разработка физических и технологических основ ультразвуковой активации СВС высокотемпературных сверхпроводящих материалов / Е.А. Левашов, М.Д. Нерсесян, А.Г. Мержанов, Н.Н. Хавский, И.П. Боровинская, Н.В. Шипков // Ультразвук в технологии машиностроения-91: сб. докладов международной научно-технической конференции. – Архангельск, 1991. – С. 84 – 87.

101. Об изменении химической неоднородности TiC_α при воздействии мощных ультразвуковых колебаний на процесс СВС / О.В. Абрамов, Д.М. Мазо, Н.Н. Манохина, С.В. Писковский, Е.А. Левашов // Первый Всесоюзный симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике: тезисы докладов. Т. 1, ч. 1. – Черногловка, 1984. – С. 122.

102. О возможности оценки параметров и стадийности протекания процесса СВС в ультразвуковом поле / М.Н. Дубровин, Е.А. Левашов, Н.Н. Хавский, С.В. Писковский, О.В. Абрамов // Первый Всесоюзный симпозиум по макроскопической кинетике и химиче-

ской газодинамике: тезисы докладов. Т. 1, ч. 1. – Черноголовка, 1984. – С. 125.

103. **Дубровин, М.Н., Левашов, Е.А., Хавский, Н.Н.** Применение метода бегущей волны для измерения поглощаемой акустической мощности // Опыт применения ультразвуковой техники и технологии в машиностроении: тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания. Ч. 1. – М., 1985. – С. 212 – 215.

104. Учет краевого эффекта и нелинейности электродинамических датчиков при измерениях методом бегущей волны / Е.А. Левашов, М.Н. Дубровин, И.И. Китайгородский, В.М. Мальцев, С.В. Писковский // Интенсификация технологических процессов в ультразвуковом поле: сборник трудов МИСиС. – М.: Металлургия, 1986. – С. 28 – 34.

105. Измерение потерь ультразвуковой энергии в стержневых волноводах / Е.А. Левашов, М.Н. Дубровин, И.И. Китайгородский, В.М. Мальцев, С.В. Писковский // Интенсификация технологических процессов в ультразвуковом поле: сборник трудов МИСиС. – М.: Металлургия, 1986. – С. 35 – 40.

106. **Левашов, Е.А., Мержанов, А.Г., Хавский, Н.Н.** Перспективы применения акустических полей в технологиях СВЧ // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 65, № 4. – С. 503 – 506.

107. **Левашов, Е.А.** Разработка технологических процессов получения новых керамических керамико-металлических материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: дис. в виде научного доклада ... д-ра техн. наук. – М., 1995. – 97 с.

108. **Мальцев, В.М., Селезнев, В.А., Писковский, С.В.** Особенности горения системы титан-углерод в ультразвуковом поле // Химическая физика. – Т. 3, № 12. – 1984. – С. 1750 – 1754.

109. Методика исследования СВЧ-процесса в ультразвуковом поле // В.А. Селезнев, С.В. Писковский, В.М. Мальцев, В.Е. Сумкин / Тез. докл. VII семинара по электрофизике горения. – Караганда, 1984. – С. 87 – 89.

110. **Писковский, С.В., Селезнев, В.А., Мальцев, В.М.** Исследование условий теплообмена при СВЧ-процессе в ультразвуковом поле // Тез. докл. VII семинара по электрофизике горения. – Караганда, 1984. – С. 90 – 92.

111. Об изменении химической неоднородности TiC при воздействии мощных ультразвуковых колебаний на процесс СВЧ / О.В. Аб-

рамов, Д.М. Мазо, Н.Н. Манохина, С.В. Писковский, Е.А. Левашов // Тез. докл. I Всесоюзного симпозиума по макрокинетике и химической газодинамике. Т. 2, ч. 1. – Черногловка, 1984. – С. 122 – 123.

112. Исследование влияния ультразвукового поля на волну горения СВС-процесса / В.М. Мальцев, С.В. Писковский, В.А. Селезнев, О.В. Абрамов, Н.Н. Хавский, М.Н. Дубровин // Тез. докл. I Всесоюзного симпозиума по макрокинетике и химической газодинамике. Т. 2, ч. 1. – Черногловка, 1984. – С. 124 – 125.

113. **Писковский, С.В., Селезнев, В.А., Мальцев, В.М.** Горение гетерогенных систем в ультразвуковом поле // Химическая физика. – 1990. – Т. 9, № 6. – С. 830 – 834.

114. Влияние ультразвуковых колебаний на процесс горения многокомпонентных гетерогенных систем / М.М. Кулак, В.М. Мальцев, С.В. Писковский, В.А. Селезнев, В.Е. Сумкин // Ультразвук в технологии машиностроения-91: сб. докладов международной научно-технической конференции. – Архангельск, 1991. – С. 237 – 242.

115. **Herberts, J.** Non-contact electrodynamic measurement on metallic vibrators at 20 kHz // Ultrasonic. – 1967. – V.5, No 4. – P. 239 – 240.

116. Измерение амплитуды ультразвуковых колебаний с помощью рычажно-зубчатых головок / А.С. Григорьев, А.С. Живицкий, А.И. Левченко, В.А. Солоха, Д.Ф. Яхимович // Электрофизические и электрохимические методы обработки. – 1973. – № 10. – С. 25 – 29.

117. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором / И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, Н.П. Новиков, А.К. Филоненко // Физика горения и взрыва. – 1974. – Т. 10, № 1. – С. 4 – 15.

118. **Дубовик, А.С.** Фотографическая регистрация быстропротекающих процессов. – Изд. 2-е, перераб. – М.: Наука; Гл. ред. Физико-математической литературы, 1975. – 456 с.

119. **Шило, В.П.** Функциональные аналоговые интегральные схемы. – М.: Радио и связь, 1982. – 128 с.

120. **Зенин, А.А.** Структура температурного распределения при стационарном горении баллиститного пороха // Физика горения и взрыва. – 1966. – Т. 2, № 3. – С. 67 – 76.

121. **Азатян, Т.С., Мальцев, В.М., Селезнев, В.А.** Спектрально-оптическое исследование самораспространяющейся волны синтеза // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12, № 2. – С. 286 – 287.

122. **Гаррисон, Т.Р.** Радиационная пирометрия. – М.: Мир, 1964. – 248 с.

123. Некоторые закономерности горения смесей титана с кремнием при ультразвуковом воздействии / М.М. Кулак, Е.Ю. Бехли, В.В. Клубович, В.М. Мальцев, С.В. Писковский, В.А. Селезнев. – Витебск, 1990. – 24 с. – Деп. в ВИНТИ 7.04.90. – № 12366-B90.

124. Автоматизированный рентгенофазовый анализ перспективных материалов / Н.В. Румак, В.В. Малах, В.М. Коньков, И.С. Чеботько // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1989. – № 2. – С. 30 – 34.

125. Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Sets 1-34. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948 – 1984.

126. Влияние ультразвуковых колебаний на фазовый состав, электросопротивление и микроструктуру силицидов титана, полученных методом СВС / В.В. Клубович, М.М. Кулак, И.С. Чеботько, И.Н. Румянцева. – Витебск, 1992. – 16 с. – Деп. в ВИНТИ 22.12.92, № 3624-B92.

127. Кулемин, А.В. Исследование тепловых процессов в ультразвуковых волноводах, работающих при больших интенсивностях звука // Новые разработки в ультразвуковой технике: сб. – Л.: Ленинградский дом научно-технической пропаганды, 1972. – С. 3 – 12.

128. Акустические кристаллы: справочник / А.А. Блистанов [и др.]; под ред. М.П. Шаскольской. – М.: Наука; Гл. ред. Физико-математической литературы, 1982. – 632 с.

129. Ушаковский, О.В., Худяев, С.И., Штейнберг, А.С. К теории пределов горения конденсированных систем // Проблемы горения и взрыва: матер. IX Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – Черногोलвка: ОИХФ АН СССР, 1989. – С. 33–36.

130. Merzhanov, A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. – New York: VCH Publ., 1990. – P. 1 – 53.

131. Bockowski, M. High pressure direct synthesis of III-V nitrides // Physica B: Condensed Matter. – 1999. – V. 265, No 1 – 4. – P. 1 – 5.

132. Ивлева, Т.П., Мержанов, А.Г., Шкадинский, К.Г. Математическая модель спинового горения // Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 239, № 5. – С. 1086 – 1088.

133. Ivleva, T.P., Merzhanov, A.G. Structure and variability of spinning reaction waves in three-dimensional excitable media // Physical Review E. – 2001. – V. 64, No 3. – P. 216 – 218.

134. **Hwang, S., Mukasyan, A.S., Varma, A.** Mechanisms of combustion wave propagation in heterogeneous reaction systems // *Combustion and Flame*. – 1998. – V. 115, No 3. – P. 354 – 363.

135. **Varma, A., Mukasyan, A.S., Hwang, S.** Dynamics of self-propagating reactions in heterogeneous media: experiments and model // *Chemical Engineering Science*. – 2001. – V. 55, No 4. – P. 1459 – 1466.

136. **Мержанов, А.Г.** Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе // *Доклады Российской академии наук*. – 1997. – Т. 353, № 4. – С. 504 – 507.

137. **Beck, J.M., Volpert, V.A.** Nonlinear dynamics in a simple model of solid flame microstructure // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 2003. – V. 182, No 1 – 2. – P. 86 – 102.

138. **Алдушин, А.П., Хайкин, Б.И.** К теории горения смесевых систем, образующих конденсированные продукты реакции // *Физика горения и взрыва*. – 1974. – Т. 10, № 3. – С. 313 – 322.

139. **Алдушин, А.П., Каспарян, С.Г., Шкадинский, К.Г.** Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях, образующих двухфазные продукты // *Горение и взрыв / Под ред. Л.Н. Стесика*. – М.: Наука, 1977. – С. 207 – 212.

140. **Рогачев, А.С., Мукасян, А.С., Мержанов, А.Г.** Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор // *Доклады АН СССР*. – 1987. – Т. 297, № 6. – С. 1425 – 1428.

141. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода / **А.Г. Мержанов, А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, Б.М. Хусид** // *Физика горения и взрыва*. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 104 – 119.

142. Combustion synthesis in the Ti–C–Ni–Mo system. P.I. Micro-mechanisms / **J.C. LaSalvia, D.K. Kim, R.A. Lipsett, M.A. Meyers** // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1995. – V. 26A, No 11. – P. 3001 – 3009.

143. On the formation of MoSi_2 by self-propagating high-temperature synthesis / **J. Sung–Won, L. Gi–Wook, M. Jong–Tae, K. Yong–Seog** // *Acta Materialia*. – 1996. – V. 44, No 11. – P. 4317 – 4326.

144. **Некрасов, Е.А., Смоляков, В.К., Максимов, Ю.М.** Адиабатический разогрев в системе титан-углерод // *Физика горения и взрыва*. – 1981. – Т. 17, № 2. – С. 77 – 83.

145. Некрасов Е.А., Смоляков В.К., Максимов Ю.М. Математическая модель горения в системе титан – углерод // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 39 – 46.

146. Смоляков, В.К., Некрасов, Е.А., Максимов, Ю.М. О влиянии граничной кинетики в процессах стационарного горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т. 18, № 3. – С. 59 – 62.

147. Максимов, Ю.М., Смоляков, В.А., Некрасов, Е.А. К теории горения многокомпонентных систем с конденсированными продуктами взаимодействия // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 5. – С. 8 – 15.

148. Nekrasov, E.A., Tkachenko, V.N., Zakirov, A.E. Diffusive combustion of multi-component gasless systems forming multi-phase products // Combustion Science and Technology. – 1993. – V. 91, No 4/6. – P. 207 – 223.

149. A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode / A. Biswas, S.K. Roy, K.R. Gurumurthy, N. Prabhu, S. Banerjee // Acta Materialia. – 2002. – V. 50, No 4. – P. 757 – 773.

150. Oliveira, A.A.M., Kaviani, M. Role of inter-and intraparticle diffusion in nonuniform particle size gasless compacted-powder combustion synthesis. P. II. Results and comparison with experiment // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1999. – V. 42, No 6. – P. 1075 – 1095.

151. Vrel, D., Lihrmann, J.M., Tobaly, P. Contribution of solid-state diffusion to the formation of titanium carbide by combustion synthesis // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 1994. – V. 2, No 3. – P. 179 – 187.

152. Armstrong, R. Models for gasless combustion in layered materials and random media // Combustion Science and Technology. – 1990. – V. 71. – P. 155 – 174.

153. Kidson, G.V. Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems // Journal of Nuclear Materials. – 1961. – V. 3, No 1. – P. 21 – 29.

154. Williams, D.S., Rapp, R.A., Hirth, J.P. Phase suppression in the transient stages of interdiffusion in thin films // Thin Solid Films. – 1986. – V. 142. – P. 47 – 64.

155. **Atzmon, M.** The effect of interface diffusion barriers on the ignition of self-sustained reactions in metal-metal diffusion couples // *Metallurgical Transactions A*. – 1992. – V. 23A, No 1. – P. 49 – 53.

156. **Farber, L., Klinger, L., Gotman, I.** Modeling of reactive synthesis in consolidated blends of fine Ni and Al powders // *Materials Science and Engineering A*. – 1998. – V. A254. – P. 155 – 165.

157. **Janssen, M.M.P., Riek, G.D.** Reaction diffusion and Kirkendall effect in the nickel-aluminum system // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1967. – V. 239, No 9. – P. 1372 – 1385.

158. **Janssen, M.M.P.** Diffusion in the nickel-rich part of the Ni–Al system at 1000 to 1300 °C; Ni₃Al layer growth, diffusion coefficients, and interface concentrations // *Metallurgical Transactions*. – 1973. – V. 4, No 6. – P. 1623 – 1633.

159. **Song, H.Y., Wang, X.** Mathematical and experimental investigation of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of TiAl₃ and Ni₃Al intermetallic compounds // *Journal of Materials Science*. – 1996. – V. 31, No 12. – P. 3281 – 3288.

160. **Элиот, Р.П.** Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1968. – Т. 1.

161. К механизму карбидизации титана в неизотермических условиях / А.А. Зенин, Ю.М. Королев, В.Т. Попов, Ю.В. Тюркин // *Доклады АН СССР*. – 1986. – Т. 287, № 1. – С. 111 – 114.

162. **Самсонов, Г.В., Винницкий, И.М.** Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

163. **Самсонов, Г.В., Упадхая, Г.Ш., Нешпор, В.С.** Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 455 с.

164. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова, Ю.В. Левинский, А.Н. Шуршаков, Г.А. Кравецкий. – М.: Металлургия, 1974.

165. **Шкиро, В.М., Боровинская, И.П.** Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом // *Физика горения и взрыва*. – 1976. – Т. 12, № 6. – С. 945 – 948.

166. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах / Е.А. Некрасов, Ю.М. Максимов, М.Х. Зиятдинов, А.С. Штейнберг // *Физика горения и взрыва*. – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 26 – 32.

167. **Кирдяшкин, А.И., Максимов, Ю.М., Мержанов, А.Г.** О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 10 – 15.
168. **Кипарисов, С.С., Левинский, Ю.В., Петров, А.П.** Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
169. **Андриевский, Р.А., Спивак, И.И.** Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: справочник. – Челябинск: Металлургия, 1989.
170. **Sarian, S.** Diffusion of ^{44}Ti in TiC_x // Journal of Applied Physics. – 1969. – V. 40, No 9. – P. 3515 – 3520.
171. **Sarian, S.** Diffusion of carbon in TiC // Journal of Applied Physics. – 1968. – V. 39, No 7. – P. 3305 – 3310.
172. **Sarian, S.** Anomalous diffusion of ^{14}C in $\text{TiC}_{0.67}$ // Journal of Applied Physics. – 1968. – V. 39, No 11. – P. 5036 – 5041.
173. **Kohlstedt, D.L., Williams, W.S., Woodhouse, J.B.** Chemical diffusion in titanium carbide crystals // Journal of Applied Physics. – 1970. – V. 41, No 11. – P. 4476 – 4484.
174. **Adelsberg, L.M., Cadoff, L.H.** The reaction of liquid titanium and hafnium with carbon // Transactions of the Metallurgical Society of AIME 1967. – V. 239, No 6. – P. 933 – 935.
175. **Ушаков, Б.Ф., Загрязкин, В.Н., Панов, А.С.** Взаимодействие графита с титаном и цирконием // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8, № 11. – С. 1921 – 1925.
176. Diffusion of carbon in TiC_{1-y} and ZrC_{1-y} / F.J.J. Van Loo, W. Wakelkamp, G.F. Bastin, R. Metsalaar // Solid State Ionics. – 1989. – V. 32/33. – P. 824 – 832.
177. **Iida, T., Guthrie, R.I.L.** The Physical Properties of Liquid Metals. – Oxford: Clarendon Press, 1988.
178. **Лепинских, Б.М., Кайбичев, А.В., Савельев, Ю.А.** Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. – М.: Наука, 1974.
179. **Костиков, В.И., Варенков, А.Н.** Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. – М.: Металлургия, 1981.
180. Свойства элементов: справочник. Ч.1. Физические свойства / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976.
181. **Франк-Каменецкий, Д.А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987.

182. Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976.

183. **Кубашевский, О., Олкокк, С.Б.** Металлургическая термодинамика. – М.: Metallurgy, 1982.

184. **Crank, J.** The Mathematics of Diffusion. – Oxford: Oxford University Press, 1989.

185. **Любов, Б.Я.** Кинетическая теория фазовых превращений. – М.: Metallurgy, 1969.

186. **Любов, Б.Я.** Теория кристаллизации в больших объемах. – М.: Наука, 1975.

187. **Kartashov, E.M., Lyubov, B.Ya.** Analytic methods in solving boundary value problems of heat conduction in a region with moving boundaries // Heat Transfer–Soviet Research. – 1976. – V. 8, No 2. – P. 1 – 39.

188. **Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М.** Теория упругости. – М.: Наука, 1987.

189. Experimental evidence of the emptying core mechanism during combustion synthesis of TiC performed under isostatic gas pressure / S. Dubois, N. Karnatak, M.F. Beaufort, D. Vrel // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2001. – V. 9, No 5. – P. 253 – 257.

190. Fabrication of titanium carbide ceramics by high-pressure self-combustion sintering of titanium powder and carbon fiber / Seiji Adachi et al // Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – V. 72, No 2. – P. 805 – 809.

191. Влияние остаточного давления на структуру и прочностные свойства пористого карбида титана, полученного методом СВС в вакууме / Ю.Е. Ефимов [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 50 – 53.

192. **Еремеев, В.С.** Диффузия и напряжения. – М.: Энергоатомиздат, 1984.

193. **Holt, J.B., Munir, Z.A.** Combustion synthesis of titanium carbide: theory and experiment // Journal of Materials Science. – 1986. – V. 21, No 1. – P. 251 – 259.

194. **Щербаков, В.А., Штейнберг, А.С.** Влияние механизма горения смеси титан – сажа на структуру пористого продукта // Доклады Российской академии наук. – 1995. – Т. 345, № 4. – С. 501 – 505.

195. **Stauffer, D., Aharony, A.** Introduction to percolation theory. – London: Taylor & Francis, 1994.

196. **Александров, В.В., Корчагин, М.А.** О механизме и макрокинетики реакций при горении СВС-систем // *Физика горения и взрыва*. – 1987. – Т. 23, № 5. – С. 55 – 63.

197. **He, C., Blanchetiere, C., Stangle, G.C.** A micromechanistic model of the combustion synthesis process: Influence of intrinsic kinetics // *Journal of Materials Research*. – 1998. – V. 13, No 8. – P. 2269 – 2280.

198. **Князик, В.А., Мержанов, А.Г., Штейнберг, А.С.** О механизме горения системы титан – углерод // *Доклады АН СССР*. – 1988. – Т. 331, № 4. – С. 899 – 902.

199. **Khina, B.B.** Interaction kinetics in SHS: is the quasi-equilibrium solid-state diffusion model valid? // *International Journal of SHS*. – 2005. – V. 14, No 1. – P. 21 – 32.

200. **Gwo-Yan Huang, P., Chung-Hsin, Lu, Wen-Hann Sheu, T.** Numerical simulation of diffusion-controlled solid-state reactions in spherical particles // *Materials Science and Engineering B*. – 2004. – V. 107, No 1. – P. 39 – 45.

201. **Pelekh, A.E., Mukasyan, A.S., Varma, A.** Kinetics of rapid high-temperature reactions: titanium-nitrogen system // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1999. – V. 38, No 3. – P. 793 – 798.

202. Influence of preheating rate on kinetics of high-temperature gas-solid reactions / L. Thiers, B.J. Leitenberger, A.S. Mukasyan, A. Varma // *AIChE Journal*. – 2000. – V. 46, No 12. – P. 2518 – 2524.

203. Kinetics of high-temperature reaction in titanium-nitrogen system: nonisothermal conditions / L. Thiers, A.S. Mukasyan, A. Pelekh, A. Varma // *Chemical Engineering Journal*. – 2001. – V. 82. – P. 303 – 310.

204. **Munir, Z.A., Feng, A., Graeve, O.A.** Modeling solution for electric field-activated combustion synthesis // *Computational Materials Science*. – 1998. – V. 12, No 2. – P. 137 – 155.

205. Self-propagating high-temperature synthesis of ferrites MFe_2O_4 ($M = Mg, Ba, Co, Ni, Cu, Zn$): reactions in an external magnetic field / W.B. Cross, L. Affleck, M.V. Kuznetsov, I.P. Parkin, Q.A. Pankhurst // *Journal of the Materials Chemistry*. – 1999. – V. 9. – P. 2545 – 2552.

206. Microstructural aspects of the self-propagating high temperature synthesis of hexagonal barium ferrites in an external magnetic field / L. Affleck, M.D. Aguas, I.P. Parkin, Q.A. Pankhurst, M.V. Kuznetsov // *Journal of the Materials Chemistry*. – 2000. – V. 10. – P. 1925 – 1932.

207. Электроимпульсная активация СВС-процесса в порошковых смесях / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, В.Д. Китлер, В.В. Бур-

кин, В.С. Седой // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 133 – 136.

208. Dense layered molybdenum disilicide-silicon carbide functionally graded composites formed by field-activated synthesis / E.M. Carrillo-Heian, R.D. Carpenter, G.H. Paulino, J.C. Gibeling, Z.A. Munir // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84, No 5. – P. 962 – 968.

209. Synthesis of hard materials by field activation: the synthesis of solid solutions and composites in the TiB_2 – WB_2 – CrB_2 system / H. Kaga, E.M. Heian, Z.A. Munir, C. Schmalzried, R. Telle // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84, No 12. – P. 2764 – 2770.

210. **Мержанов, А.Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С. 5 – 45.

211. **Merzhanov, A.G.** History and recent developments in SHS // Ceramics International. – 1995. – V. 21. – P. 271 – 279.

212. **Merzhanov, A.G.** Combustion processes that synthesize materials // Journal of Materials Processing Technology. – 1996. – V. 56. – P. 222 – 241.

213. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications / A. Varma, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, S. Hwang // Advances in Chemical Engineering. – 1998. – V. 24. – P. 79 – 226.

214. **Игин, И.В., Найбороденко, Ю.С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во ТГУ, 1989. – 212 с.

215. **Deevi, S.C., Sikka, V.K., Liu, C.T.** Processing, properties and applications of nickel and iron aluminides // Progress in Materials Science. – 1997. – V. 42, No 1 – 4. – P. 177 – 192.

216. **Stoloff, N.S., Liu, C.T., Deevi, S.C.** Emerging applications of intermetallics // Intermetallics. – 2000. – V. 8, No 9 – 11. – P. 1313 – 1320.

217. **Коломыцев, П.Т.** Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов. – М.: Металлургия, 1991. – 239 с.

218. **Swiston, A.J., Hufnagel, T.C., Weihs, T.P.** Joining bulk metallic glass using reactive multilayer foils // Scripta Materialia. – 2003. – V. 48, No 12. – P. 1575 – 1580.

219. Investigating the effect of applied pressure on reactive multilayer foil joining / J. Wang, E. Besnoin, O.M. Knio, T.P. Weihs // Acta Materialia. – 2004. – V. 52, No 18. – P. 5265 – 5274.

220. **Pascal, C., Marin-Ayral, R.M., Tedenac, J.C.** Joining of nickel monoaluminide to a superalloy substrate by high pressure self-propagating high-temperature synthesis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 337, No 1 – 2. – P. 221 – 225.

221. **Intermetallic phase formation during annealing of Al/Ni multilayers** / A.S. Edelstein, R.K. Everett, G.Y. Richardson, S.B. Qadri, E.I. Altman, J.C. Foley, J.H. Perepezko // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – V. 76, No 12. – P. 7850 – 7859.

222. **Michaelsen, C., Lucadamo, G., Barmak, K.** The early stages of solid-state reactions in Ni/Al multilayer films // *Journal of Applied Physics*. – 1996, V. 80, No 12. – P. 6689 – 6698.

223. **Barmak, K., Michaelsen, C., Lucadamo, G.** Reactive phase formation in sputter-deposited Ni/Al multilayer thin films // *Journal of Materials Research*. – 1997. – V. 12, No 1. – P. 133 – 146.

224. **Jeske, T., Schmitz, G.** Nanoscale analysis of the early interreaction stages in Al/Ni // *Scripta Materialia*. – 2001. – V.45, No 5. – P. 555 – 560.

225. **Jeske, T., Schmitz, G.** Influence of the microstructure on the interreaction of Al/Ni investigated by tomographic atom probe // *Materials Science and Engineering A*. – 2002. – V. 327, No 1. – P. 101 – 108.

226. **Quncheng, Fan, Huifen, Chai, Zhihao, Jin.** Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of mononickel aluminide // *Intermetallics*. – 2001. – V. 9, No 7. – P. 609 – 619.

227. **Хансен М., Андерко К.** Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1. – 608 с.

228. Numerical predictions of oscillatory combustion in reactive multilayers / S. Jayaraman, O.M. Knio, A.B. Mann, T.P. Weihs // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 86, No 2. – P. 800 – 809.

229. Numerical study of the effect of heat losses on self-propagating reactions in multilayer foils / S. Jayaraman, A.B. Mann, M. Reiss, T.P. Weihs, O.M. Knio // *Combustion and Flame*. – 2001. – V. 124, No 1 – 2. – P. 178 – 194.

230. **Binary Alloy Phase Diagrams** / T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. – AMS, Materials Park, OH, 1990. – P. 183.

231. **ASM Handbook, vol. 3: Alloy Phase Diagrams** / Ed. by H. Baker. – ASM, Materials Park, OH, 1992.

232. **Nash, P., Singleton, M.F., Murray, J.L.** // Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys / Ed. by P.Nash. – ASM, Metals Park, OH, 1991. – P. 3.

233. **Синельникова, В.С., Подергин, В.А., Речкин, В.Н.** Алюминиды. – Киев: Наукова думка, 1965. – 125 с.

234. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985.

235. **Зиновьев, В.Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник. – М.: Металлургия, 1989. – 324 с.

236. **Hickl A.J., Heckel, R.W.** Kinetics of phase layer growth during aluminide coating of nickel // Metallurgical Transactions A. – 1975. – V. 6, No 3. – P. 431 – 440.

237. **Garcia, V.H., Mors, P.M., Scherer, C.** Kinetics of phase formation in binary thin films: the Ni/Al case // Acta Materialia. – 2000. – V. 48, No 5. – P. 1201 – 1206.

238. **Watanabe, M., Horita, Z., Nemoto, M.** Measurements of interdiffusion coefficients in Ni–Al systems // Defect and Diffusion Forum. – 1997. – V. 143 – 147. – P. 345 – 350.

239. **Nakajima, H., Sprengel, W., Nonaka, K.** Diffusion in intermetallic compounds // Intermetallics. – 1996. – V. 4, Suppl. 1. – P. 17 – 28.

240. Bulk and grain boundary diffusion in intermetallic compounds of the systems Ni–Al and Ti–Al / C. Herzig, S.V. Divinski, St. Frank, T. Przeorski // Defect and Diffusion Forum. – 2001. – V. 194 – 199. – P. 317 – 336.

241. **Herzig, C., Divinski, S.** Essentials in diffusion behavior of nickel – and titanium – aluminides // Intermetallics. – 2004. – V. 12, No 7 – 9. – P. 993 – 1003.

242. Single-phase interdiffusion in the B2 type intermetallic compounds NiAl, CoAl and FeAl / Nakamura Ryusuke, Takasawa Koichi, Yamazaki Yoshihiro, Iijima Yoshiaki // Intermetallics. – 2002. – V. 10, No 2. – P. 195 – 204.

243. **Helander, T., Agren, J.** A phenomenological treatment of diffusion in Al–Fe and Al–Ni alloys having B2–b.c.c. ordered structure // Acta Materialia. – 1998. – V. 47, No 4. – P. 1141 – 1152.

244. Estimation of interdiffusivity of the NiAl phase in Ni–Al binary system / H. Wei, X. Sun, Q. Zheng, H. Guan, Z. Hu // Acta Materialia. – 2004. – V. 52, No 9. – P. 2645 – 2651.

245. **Мягков, В.Г., Быкова, Л.Е.** Твердофазный синтез и мартенситные превращения в тонких пленках Al/Ni // Доклады Российской академии наук. – 2004. – Т. 396, № 2. – С. 187 – 190.

246. **Johnson, W.C., Heckel, R.W.** Mathematical modeling of diffusion during multiphase layer growth // Metallurgical Transactions A. – 1981. – V. 12, No 9. – P. 1693 – 1697.

247. **Смитлз, К.Дж.** Металлы: справочник / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1980.

248. **Липсон, Л., Стипл, Г.** Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – 384 с.

249. **Самсонов, Г.В., Дворина, Л.А., Рудь, Б.М.** Силициды. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.

250. **Зенин, А.А., Нерсисян, Г.А.** Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного неизотермического взаимодействия элементов в системах Ti-Si и Zr-Si. – Черногловка, 1980. – 42 с. (Препринт ОИХФ АН СССР).

251. **Анищик, В.М., Гуманский, Г.А.** Структурный анализ: (элементы теории, задачи, лабораторные работы). – Мн.: Изд-во БГУ, 1979. – 136 с.

252. **Зевин, Л.С., Завьялова, Л.Л.** Количественный рентгенографический фазовый анализ. – М.: Недра, 1974. – 184 с.

253. **Уманский, Я.С.** Рентгенография металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 496 с.

254. **Штейнберг, С.С.** Металловедение. Т. 1. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Металлургиздат, 1952. – 558 с.

255. **Кирдяшкин, А.И., Максимов, Ю.М., Некрасов, Е.А.** Влияние массовых сил на горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т. 22, № 1. – С. 23 – 26.

256. **Кирдяшкин, А.И., Максимов, Ю.М., Мержанов, А.Г.** Влияние магнитного поля на горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т. 22, № 6. – С. 65 – 72.

257. Влияние массовых сил на волну СВС / В.В. Клубович, С.А. Кириллов, И.М. Котин, М.М. Кулак // Доклады АН Беларуси. – 1992, – Т. 36, № 7 – 8. – С. 592 – 597.

258. Конвективный теплоперенос под действием массовых сил в процессе СВС / С.А. Кириллов, В.В. Клубович, И.М. Котин, М.М. Кулак // Физика горения и взрыва. – 1993. – Т. 29, № 2. – С. 54 – 61.

259. **Хайкин, Б.И.** К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А.Г. Мержанова. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. – С. 227 – 244.

260. **Левашов, Е.А., Богатов, Ю.М., Миловидов, А.А.** Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан – углерод // Физика горения и взрыва. – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 88 – 93.

261. **Левич, В.Г.** Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз, 1959.

262. **Ярин, Л.П., Сухов, Г.С.** Основы теории горения двухфазных сред. – Л.: Энергоатомиздат, 1987.

263. **Алдушин, А.П., Сеплярский, Б.С.** Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продувке газа // Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 241, № 1. – С. 72 – 75.

264. **Андронов, В.Н., Чекин, Б.В., Нестеренко, С.В.** Жидкие металлы и шлаки. – М.: Металлургия, 1977.

265. **Зенин, А.А., Мержанов, А.Г., Нерсиян, Г.А.** Структура тепловой волны в некоторых процессах СВС // Доклады АН СССР. – 1980. – Т. 250, № 4. – С. 880 – 884.

266. **Merzhanov, A.G.** Fluid dynamics phenomena in processes of selfpropagating high-temperature synthesis // Combust. Sci. Technol. – 1997. – V. 105. – P. 37 – 59.

267. Устройство для центробежного литья изделий и наплавки покрытий / В.В. Клубович, М.М. Кулак, В.Г. Самолетов. Полезная модель № U 20050826 от 22.12.2005.

268. ГОСТ 17367-71. Метод испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы.

269. ГОСТ 23.211-80. Обеспечение износостойкости изделий.

270. **Комаров, О.С., Сусина, О.А., Садовский, В.М.** Особенности механизма изнашивания высокохромистого чугуна // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2000. – № 1. – С. 19 – 22.

271. Износостойкий материал, получаемый методом технологии СВС-литья / В.В. Клубович, М.М. Кулак, А.А. Лапцевич, В.Г. Самолетов // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: сборник науч. трудов /

Под ред. С.А. Астапчика, П.А. Витязя. – Мн.: Технопринт; ПГУ, 2001. – С. 86 – 87.

272. **Клубович, В.В., Кулак, М.М., Самолетов, В.Г.** СВС-наплавка износостойкого материала // Современные проблемы горения и применение в практике: 4-я Международная школа-семинар, Минск, 2–7 сентября 2001 г. / АНК ИТМО НАН Беларуси. – Мн., 2001. – С. 39 – 44.

273. Дисперсно-упрочненный материал, получаемый методом СВС-литья / В.В. Клубович, М.М. Кулак, И.Н. Румянцева, В.Г. Самолетов // Прогрессивные технологии обработки материалов давлением: материалы международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.П. Северденко. В 2 ч. Ч. 1. Минск, 18–22 мая 2004 г. / БНТУ. – Мн: УП “Технопринт”, 2004. – С. 196 – 200.

274. Градиентный материал, получаемый методом СВС-литья / В.В. Клубович, М.М. Кулак, Л.Л. Платонов, И.Н. Румянцева // Актуальные проблемы прочности: материалы XLIII международной конференции. В 2 ч. Ч. 1. – Витебск, 2004. – С. 293 – 297.

275. Получение материалов с градиентным распределением упрочняющих частиц методом СВС-литья / В.В. Клубович, М.М. Кулак, Л.Л. Платонов, И.Н. Румянцева, В.Г. Самолетов // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук (в печати).

Научное издание

КЛУБОВИЧ Владимир Владимирович
КУЛАК Михаил Михайлович
ХИНА Борис Борисович

УЛЬТРАЗВУК В ПРОЦЕССАХ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Монография

Редактор Т.Н. Микулик
Компьютерная верстка Н.А. Школьниковой

Подписано в печать 25.04.2006.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Отпечатано на ризографе. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 16,2. Уч.-изд. л. 12,7. Тираж 500. Заказ 153.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Белорусский национальный технический университет.

ЛИ № 02330/0131627 от 01.04.2004.

220013, Минск, проспект Независимости, 65.