

6. Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Влияние теплопотерь на распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. Материалы третьего Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— М., 1972.— С. 104—109.
7. Сенлярский Б. С., Алдушин А. П., Шкадинский К. Г. Нестационарные явления при фильтрационном горении // «Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем».— Черногоровка, 1977.— С. 29—32.
8. Шкадинский К. Г., Струнина А. Г., Фирсов А. И. и др. Исследование процесса горения малогазовых составов.— Препр.— Черногоровка, 1990.
9. Берман В. С., Рязанцев Ю. С., Шевцова В. М. Нестационарное распространение двухстадийной последовательной реакции в κ -фазе // ФГВ.— 1981.— 17, № 6.— С. 72—76.
10. Вольперт В. А., Кришеник П. М. Нестационарные режимы распространения двухстадийных волн горения.— Препр.— Черногоровка, 1985.

п. Черногоровка

*Поступила в редакцию 23/XII 1991,
после доработки — 13/III 1992*

УДК 536.46; 621.762

*О. Ю. Ефимов, Н. Г. Заринов, В. Н. Блошенко, В. А. Божий,
А. А. Каштанова, У. Л. Белинская*

ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КАРБИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС В ВАКУУМЕ

Исследовано влияние остаточного давления на структуру и свойства пористого карбида титана, полученного методом СВС в вакууме. Показано, что при увеличении остаточного давления уменьшаются прочностные свойства материала, увеличивается разброс значений предела прочности. Дополнительная серия экспериментов, в которой за счет использования крупного графита была заторможена скорость реакции, показала, что в зависимости от остаточного давления меняется морфология крупных пор. На боковых поверхностях образцов обнаружены слои с пониженной пористостью и недогоревшим графитом, что дополнительно способствует выстраиванию пор в цепочки. Уменьшение прочностных свойств и увеличение разброса их значений обусловлено зарождением грубых дефектов в виде крупных пор и цепочек пор.

Осуществление процесса СВС при давлениях ниже атмосферного позволяет получать пористые материалы на основе тугоплавких соединений с высоким уровнем прочностных свойств [1]. Так, карбид титана TiC, полученный данным способом, при полностью открытом характере пор обладает прочностью 50—100 МПа при пористости 50—60 % [2].

Повышение прочности пористого конечного продукта связано с газификацией летучих примесей при горении порошковых смесей в вакууме [3], но особенности структурообразования остаются неясными, поэтому в данной работе изучалось влияние остаточного давления на структуру и прочностные свойства TiC, полученного методом СВС в вакууме.

В экспериментах глубину вакуума изменяли от 133,3 до $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Шихту для синтеза TiC готовили смешиванием порошков титана марки ПТМ и графита полифракционного состава с максимальным размером частиц 63 мкм. Прессованные заготовки диаметром 10 и высотой 20 мм подвергали предварительной термовакуумной обработке (ТВО) при температуре 973 К 10 мин и инициировали в них реакцию СВС при том же остаточном давлении. Температура горения образцов во всех случаях составляла ~3000 К.

Структуру полученных образцов исследовали на изломах и металлографических шлифах методами оптической (Neophot-32) и растровой электронной микроскопии (JSM-840 A с приставкой Link-860). Количественный металлографический анализ производили методом случайных секущих, А. А. Глаголева [4] и эквивалентных площадей с использованием программы для ПЭВМ. Химический состав образцов контролировали на

Рис. 1. Зависимость предела прочности пористого TiC, полученного методом СВС в вакууме от остаточного давления в камере реактора.

Верхняя кривая — максимальные значения; нижняя — минимальные.

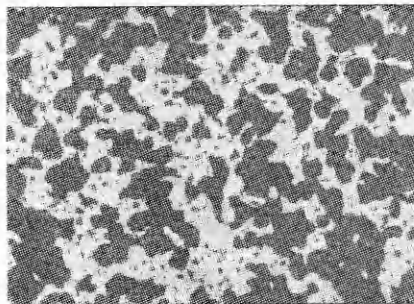
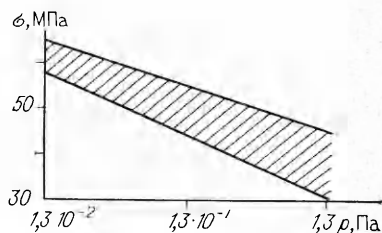


Рис. 2. Структура TiC, полученного при $p = 1,3 \cdot 10^{-1}$ Па (непротравленный шлиф, оптическая металлография, $\times 50$).

приборе Sunerprobe-733 методами микрорентгеноспектрального анализа. Рентгеновский фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4М. Механические свойства определяли на универсальном динамометре фирмы «Инстрон» осадкой при комнатной температуре и скорости нагружения 1 мм/мин по методике [5]. Характер пористости определяли методом гидростатического взвешивания.

На рис. 1 представлена зависимость предела прочности пористого карбида титана от глубины вакуума. Видно, что при увеличении остаточного давления в реакторе прочность материала падает, а разброс ее значений растет ($\sigma_{\text{ср}} = 59$ и 40 МПа при $p = 1,3 \cdot 10^{-2}$ и $1,3$ Па соответственно).

Для объяснения $\sigma(p)$ рассмотрим структуру полученных материалов. Образцы независимо от остаточного давления имеют пористое строение с хаотическим расположением и открытым характером пор (рис. 2). Объемная доля закрытых пор в TiC не превышает 1%. Карбид титана имеет состав, близкий к стехиометрическому, и по рентгеновским данным соответствует TiC_{0,92}. Обнаружено, что пористость образцов не зависит от глубины вакуума и составляет $54 \pm 3\%$. Изменения среднего размера пор d_n и карбидного тела при уменьшении p незначительны и находятся в пределах ошибки измерений ($d_n = 65$ мкм, $d_{\text{TiC}} = 65$ мкм при $p = 1,3$ Па и $\bar{d}_n = 60$ мкм, $d_{\text{TiC}} = 40$ мкм при $p = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па). Следует также отметить, что при росте остаточного давления в реакторе увеличиваются среднеквадратичное отклонение и дисперсия параметров структуры.

Для установления связи между параметрами структуры материалов и их механическими свойствами, а также для уточнения особенностей структурообразования карбидного тела в вакууме проведена дополнительная серия экспериментов, в которой искусственно заторможена скорость реагирования Ti с C, что было достигнуто увеличением размеров частиц неплавящегося компонента в исходной шихте. Показано, что при сохранении ранее выбранных условий синтеза углерод полностью реагировал с титаном при массовом содержании в исходной шихте 60% графита полифракционного состава с размером частиц < 63 мкм и 40% частиц графита фракции 100–125 мкм. Образцы, полученные из такой шихты, сжигали в вакууме при остаточном давлении 133,3, 1,3 и $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па.

На рис. 3 обращает на себя внимание наличие поверхностных слоев толщиной до 1,2 мм с пониженной пористостью и большим количеством недогоревшего графита в образцах, сгоревших при $p = 1,3 \cdot 10^{-3}$ и 1,3 Па

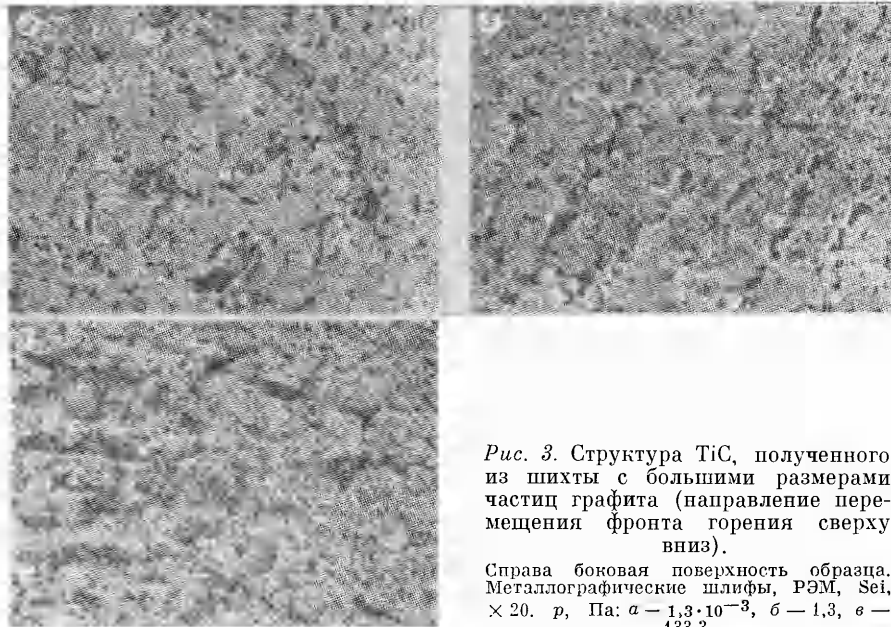


Рис. 3. Структура TiC, полученного из шихты с большими размерами частиц графита (направление перемещения фронта горения сверху вниз).

Справа боковая поверхность образца. Металлографические шлифы, РЭМ, Sei, $\times 20$. p , Па: $a - 1,3 \cdot 10^{-3}$, $b - 1,3$, $c - 133,3$.

и практическое отсутствие снижения пористости у поверхности при $p = 133,3$ Па. Следует отметить, что наличие поверхностных слоев на боковых поверхностях является характерной особенностью образцов, полученных методом СВС в вакууме.

Результаты количественного анализа структуры данных образцов сведены в таблицу, откуда следует, что объемная доля пор, параметры решетки, размеры зерен TiC, составляющих карбидное тело образцов, полученных во второй серии экспериментов, не зависят от глубины вакуума, как и в первой серии. Несколько увеличивается интегральная ширина рентгеновских дифракционных пиков образцов TiC, полученных при $p = 133,3$ Па по сравнению с TiC, полученном при $p = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, что, возможно, связано с взаимодействием примесных газов с формирующимся карбидным телом и образованием карбооксидов.

Основное отличие в структуре второй серии образцов состоит в значительном изменении морфологии крупных пор от глубины вакуума при неизменной объемной доле пор. Если для образца, сгоревшего при $p = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, морфология пор аналогична наблюдаемой в первой серии экспериментов, т. е. расположение пор хаотическое (см. рис. 3, *a*), то при $p = 1,3$ Па (рис. 3, *b*) крупные поры выстраиваются в выраженные цепочки, а при $p = 133,3$ Па цепочки пор преимущественно расположены уже перпендикулярно направлению перемещения фронта горения по шихте (рис. 3, *c*). Таким образом, при уменьшении скорости реакции в образцах изменилась конфигурация пор при прочих сходных значениях параметров структуры. Рассмотрим, за счет чего это может произойти.

При предварительной термовакuumной обработке и в процессе реакции СВС газифицируются летучие примеси. При этом общее количество летучих примесей складывается из примесей, выделившихся при предварительной термовакuumной обработке и в процессе горения. Соотношение количества этих примесей изменяется с глубиной вакуума в камере реактора: чем глубже вакуум, тем больше примесей выделяется в процессе обработки и соответственно меньше при горении. Следует отметить, что при $p > 13,3$ Па происходит даже до-

Номер опыта	p , Па	r , %	d_{TiC} , мкм	δ	α , °
1	133,3	53,1	24,21	0,394	4,329
2	1,3	50,4	26,58	0,344	4,330
3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	51,4	21,69	0,349	4,328

Примечание. r — объемная доля пор, δ — ширина дифракционных пиков TiC, α — параметр решетки.

Полнительное увеличение содержания кислорода во время термовакуумной обработки за счет его растворения в титане (более подробно процесс газификации летучих примесей изучен в работах [3, 6]). Поэтому при увеличении давления в камере реактора возрастает количество примесных газов, выделяющихся при горении шихты, и они соответственно вносят больший вклад в процессы структурообразования карбидного тела.

При перемещении фронта горения по шихте в зоне прогрева выделяются остаточные примесные газы, которые фильтруются преимущественно через конечный продукт. При этом они расширяют поры, раздвигая реагирующую жидкую массу. С увеличением количества выделяющихся газов поры начинают выстраиваться в цепочки. В этой связи становится ясен механизм образования расслоений в карбидном теле при $p \geq 133,3$ Па. В данном случае давление примесных газов не только раздвигает расплавленные капли реагирующего полупродукта, но и отрывает их друг от друга, образуя поперечные несплошности.

Возникновение на боковых поверхностях слоев с пониженной пористостью дополнительно способствует выстраиванию пор в цепочки, так как уменьшается фильтрация газов и паров через боковые поверхности образцов, но при интенсивном газовыделении, когда уже образуется поперечная слоистость ($p \geq 133,3$ Па) поверхностные слои также разрываются примесным газовыделением (см. рис. 3, в). Следовательно, примесное газовыделение принимает активное участие в процессах структурообразования. При большом количестве примесных газов, выделяющихся в процессе горения (что аналогично уменьшению глубины вакуума), увеличивается вероятность закладки и роста цепочек пор и расслоений. Появление подобных, даже единичных, как в первой серии экспериментов, грубых дефектов снижает предел прочности материала, так как они являются концентраторами напряжений, и увеличивает разброс значений прочности пористых материалов. В том же случае, когда шихту предварительно не дегазируют, структура пористых материалов формируется преимущественно примесным газовыделением и никак не связана со структурой исходной шихты.

Отсюда можно заключить, что при подавлении примесного газовыделения в процессе горения можно управлять структурой и свойствами пористого конечного продукта путем изменения структуры исходной шихты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Merzanov A. G., Borovinskaya J. P., Bloshenko V. N. et al. Porous refractories and their manufacture // Междунар. заявка (PCT Int.) № WO 9007.13 от 28 июня 1990 г.
2. Ефимов О. Ю., Валнев Р. З., Боровинская И. П. и др. Получение пористых композиционных материалов (ПКМ) методом СВС // Тез. докл. 16-й Всесоюз. конф. «Порошковая металлургия». Ч. 3. Теория и технология композиционных материалов.— Свердловск, 1989.— С. 21.
3. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П. и др. Самоочистка СВС — карбида титана от примесного кислорода // ФГВ.— 1984.— 20, № 6.— С. 90—94.
4. Салтыков М. Е. Стереометрическая металлография.— М.: Металлургия, 1970.
5. Ефимов О. Ю., Сахно А. И., Мамлеев Р. Ф. Методика механических испытаний образцов из хрупких материалов // Заводская лаборатория.— 1989.— № 6.— С. 95—96.
6. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П. // Окисление частиц металла в зоне прогрева при горении СВС-систем // ФГВ.— 1985.— 21, № 1.— С. 93—98.

п. Чернооголовка

*Поступила в редакцию 2/VIII 1991,
после доработки — 10/IV 1992*