

*На правах рукописи*

**АНДРЕЕВ Дмитрий Евгеньевич**

**СВС ЛИТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ПОД ЦЕНТРОБЕЖНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Черноголовка – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

Научный руководитель: доктор технических наук,  
Санин Владимир Николаевич

Официальные  
оппоненты: доктор технических наук,  
Филонов Михаил Рудольфович

доктор физико-математических наук,  
Жуков Сергей Анатольевич

Ведущая организация: Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования «Самарский государственный  
технический университет»

Защита состоится « 8 » апреля 2009 г. в 10:00 на заседании  
диссертационного совета Д 002.092.01 при Учреждении Российской  
академии наук Институте структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения РАН по адресу:  
142432, Московская обл., Ногинский район, г. Черноголовка, ИСМАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.ф.-м.н.

Гордополова И.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы.**

Создание новых материалов с высокими физико-химическими свойствами и технологий их получения определяет развитие промышленности. К таким материалам относятся композиционные многокомпонентные материалы на основе интерметаллидов, которые обладают уникальными свойствами (высокая прочность, износостойкость и коррозионная стойкость в агрессивной среде при высокой температуре и т.д.). В настоящее время в промышленности эти материалы и изделия из них получают в вакуумных печах при высокой температуре в течение длительного времени с большими затратами электроэнергии.

В 80-е годы в лаборатории “Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы” ИСМАН была показана возможность автоволнового синтеза литых тугоплавких материалов в центробежных установках под воздействием перегрузки, используя смеси термитного типа. Последующее развитие этих исследований привели к созданию фундаментальных основ центробежной СВС-технологии литых тугоплавких неорганических материалов.

Данное диссертационное исследование направлено на разработку новых методов автоволнового центробежного синтеза, получение новых литых многокомпонентных сплавов на основе алюминидов титана, никеля и кобальта, получение высокоэффективных катализаторов и электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования.

Для решения этих задач проведены экспериментальные исследования на широком круге систем, направленные на управление процессом автоволнового синтеза, химическим и фазовым составами литых продуктов синтеза.

### **Цели работы.**

- Разработать научные основы центробежной СВС-технологии литых сплавов на основе интерметаллидов и функциональных композиционных материалов.
- Разработать методы химического стимулирования процесса горения в элементных и оксидных системах с низким тепловым эффектом высокоэнергетическими добавками.
- Изучить влияние высокой гравитации (центробежного воздействия) на закономерности горения, формирование химического и фазового составов продуктов синтеза, их макро- и микроструктуру.
- Изучить закономерности синтеза многокомпонентных литых сплавов, выявить оптимальные составы и условия для решения прикладных задач и создания опытных центробежных СВС-технологий.

### **Экспериментальное оборудование и методы исследования.**

Для решения поставленных задач были модифицированы центробежные установки, позволяющие осуществлять горение под перегрузкой в интервале от 1 до 1000g. Разработаны методики проведения экспериментов и исследования закономерностей и механизмов автоволнового синтеза.

Для анализа конечных и промежуточных продуктов горения использовались методы динамической рентгенографии, локального рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов, аналитической химии, металлографии и т.д.

### **Научная новизна.**

Новизна постановки диссертационного исследования состоит в разработке новых методов автоволнового центробежного синтеза, получении новых литых многокомпонентных сплавов на основе алюминидов титана, никеля и кобальта.

- Экспериментально показано, что высокоэнтальпийная добавка пероксида кальция с алюминием позволяет осуществлять горение в слабоэнтальпийных элементных смесях и получать литые Ti–Al, Cr–V и Cr–Ti–V в широком интервале соотношений компонентов и перегрузок. Установлено, что продукты горения высокоэнтальпийной смеси не принимают участия в формировании металлической фазы, а участвуют лишь в теплообмене, повышая конечную температуру системы.
- Показано, что воздействие перегрузки и варьирование состава исходной смеси позволяет получать литые многокомпонентные сплавы на основе интерметаллидов никеля, кобальта и титана, управлять их химическим и фазовым составами, микроструктурой.

### **Практическая ценность работы.**

На основе результатов фундаментальных исследований решен ряд прикладных задач и созданы опытные СВС-технологии:

- литых электродов из жаростойкого сплава на Co-основе для получения защитных покрытий,
- сплава Co–Ni–Mn–Al для получения из него высокоактивного каталитического материала для нейтрализации продуктов горения.

### **Личный вклад.**

Личный вклад состоит в постановке проблемы, создании новых методик, проведении и анализе результатов экспериментов, проведении термодинамического анализа и моделировании процесса горения, участии в решении прикладных задач.

### **Апробация работы.**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: Молодежной международной школе-конференции по инновационному развитию науки и техники (Черноголовка 2005), III, IV, V и VI-ой Всероссийских школах по структурной макрокинетике для молодых ученых (Черноголовка 2005, 2006, 2007 и 2008), Первой конференции по фильтрационному горению (Черноголовка, ИПХФ РАН, 2007), IX Международном симпозиуме по СВС (Дижон, Франция, 2007), Тринадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Ростов-на-Дону, Таганрог, 2007), 5-ой Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 2007), VIII-ой Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металлургов-молодых ученых (Екатеринбург, 2007), Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» (Санкт-Петербург, 2007), XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2008), 59-ом международном космическом конгрессе (Глазго, Шотландия, 2008), XIV-ом Симпозиуме по горению и взрыву (Черноголовка, 2008), а также в ежегодных конкурсах научных работ Института структурной макрокинеки и проблем материаловедения РАН.

Новые СВС-технологии получения литых интерметаллидных сплавов, разработанные в данной диссертации, были представлены на трех выставках инновационной продукции. По результатам конкурса эти работы получили:

*серебряную медаль* на X Международном салоне промышленной собственности (Архимед-2007), Патент №2320744 «Способ получения литого сплава»;

*золотую медаль* на XI Международном салоне промышленной собственности (Архимед-2008), Патент №2320744 «Способ получения литого сплава»;

*серебряную медаль* на VIII Международном салоне инноваций и инвестиций, Патент №2320744 «Способ получения литого сплава».

### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 35 научных работ, в том числе 7 статей и 28 тезисов докладов на конференциях. Получено 2 патента РФ.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 131 странице текста, включает 63 рисунка и 18 таблиц. Список литературы содержит 146 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность рассматриваемых задач, определены цели, рассмотрена научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены физико-химические основы теории горения и основные варианты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Наиболее подробно проанализированы работы по СВС-металлургии, а также рассмотрены промышленные способы литых сплавов на основе интерметаллидов, их свойства и области использования.

**Во второй главе** приведено описание используемых в диссертационной работе исходных порошковых материалов, представлены иллюстрации и описание центробежных СВС-установок, используемых в проведении экспериментов, методик проведения экспериментов, анализа конечных продуктов и расчета экспериментальных характеристик.

Для исследования продуктов синтеза и процесса горения в работе были использованы химический, рентгенофазовый и динамический рентгенофазовый, локальный рентгеноспектральный методы анализа.

**В третьей главе** экспериментально и методами термодинамики изучена возможность стимулирования горения высокоэнтальпийными добавками низкокалорийных элементных систем, не способных к горению, влияние высокоэнергетической добавки ( $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ ) и перегрузки на горение  $\text{Ti-Al}$  и  $\text{Ti-Cr-B}$ , формирование состава и структуры продуктов синтеза. Введение высокоэнергетической добавки ( $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ ) в исходные смеси позволило существенно повысить температуру в волне горения и получить литые продукты в режиме горения. Для наиболее простой системы  $\text{CaO}_2\text{-Al-Ti}$  проведено качественное моделирование процесса горения.

Предварительно был проведен термодинамический анализ с использованием программы "THERMO". На рис.1 представлены результаты анализа для системы на основе  $\text{Ti-Al}$ . С увеличением доли экзотермической добавки температура горения растет и при ее содержании ( $\alpha > 0,2$ ) продукты синтеза переходят в расплавленное состояние.

Экспериментальные исследования подтвердили результаты термодинамических расчетов. Смеси  $\text{Ti} + \text{Al}$  с добавкой более 20% ( $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ ) устойчиво горели, а продукты их горения имели литой вид.

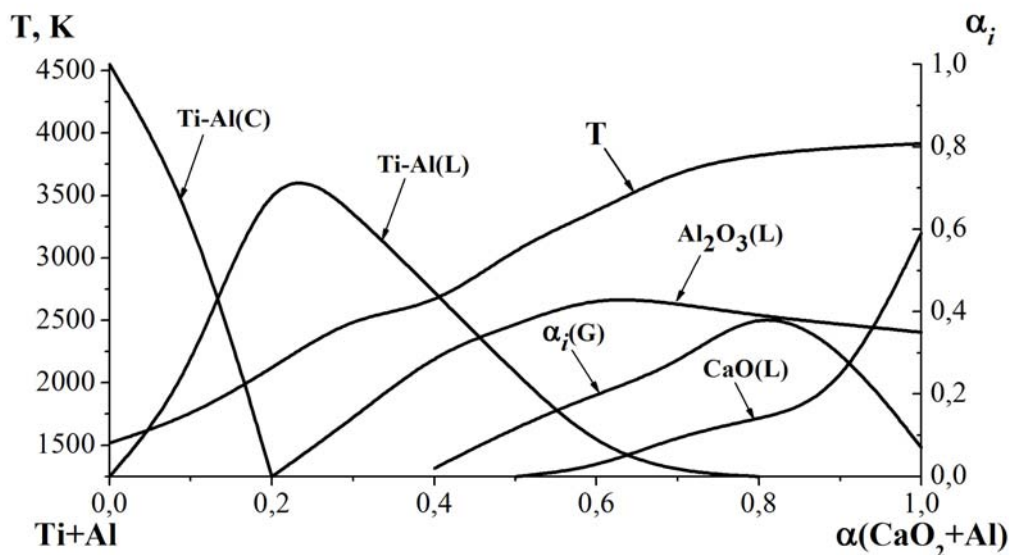


Рис.1. Влияние доли экзотермической добавки ( $\alpha$ ) на равновесный состав продуктов и температуру горения ( $T_r$ ) в системе  $(Ti + Al) + \alpha (CaO_2 + Al)$

Система  $Ti-Cr-V$  приобретает способность к горению при  $\alpha > 0,12$  %, а при содержании добавки  $(CaO_2 + Al)$  более 30 % продукты горения имеют литой вид. Для обеих систем процесс горения сопровождался интенсивным газовыделением, вызывая диспергирование (потери) продуктов горения.

Воздействие перегрузки уменьшает диспергирование и увеличивает выход металлической фазы в слиток (рис.2). Слитки, полученные при перегрузке  $a/g > 300$ , имели беспористую структуру, металлический и оксидный слой четко разделялись.

Литые продукты горения смесей  $(xTi + yAl) + \alpha(3CaO_2 + 2Al)$ , металлический и оксидный слой анализировали методами классического химического и рентгенофазового анализов. Из анализа следует, что химический и фазовый состав литых алюминидов титана можно менять в широких пределах, варьируя соотношение  $Ti$  и  $Al$  в исходной смеси. Были получены практически все известные интерметаллиды  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$  и  $TiAl_3$  (таблица 1).

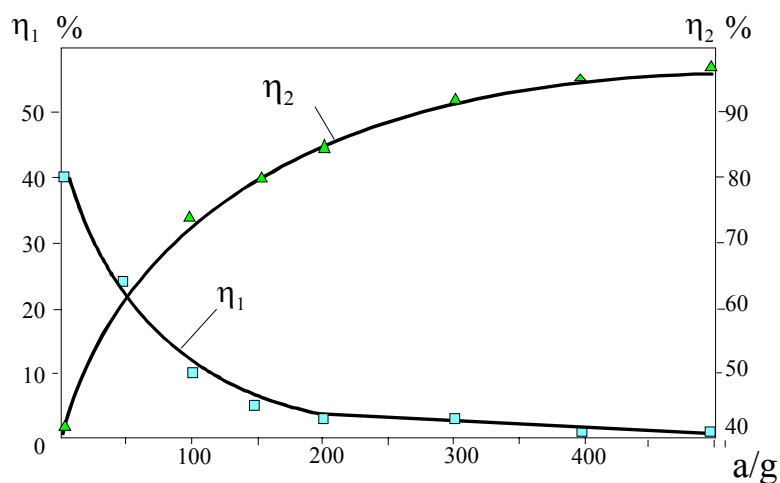


Рис.2. Влияние перегрузки на глубину диспергирования ( $\eta_1$ ) и выход металлической фазы в слиток ( $\eta_2$ )

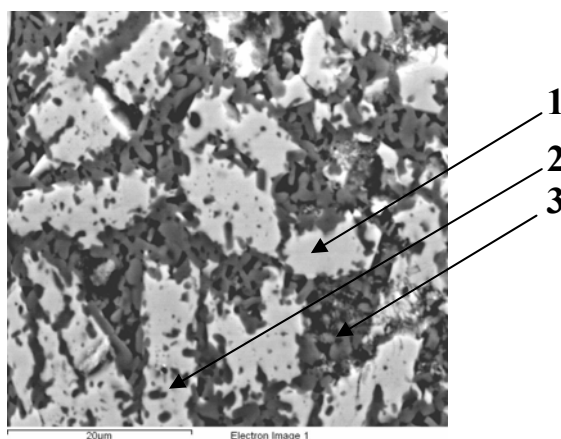
Таблица 1. Влияние изменения состава элементной смеси на химический и фазовый составы алюминидов титана. Исходная смесь:  $(xTi + yAl) + 30\%$   $(3CaO_2 + 2Al)$ ,  $a = 300g$ ,  $m = 500 g$

Исходная элементная смесь	Место пробы	Фазовый состав	Химический состав, % масс	
			Ti,	Al
3Ti + Al	верх	Ti <sub>3</sub> Al	83,2	15,2
	середина	-	-	-
	низ	Ti <sub>3</sub> Al	82,7	15,5
Ti + Al	верх	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al (следы)	62,9	34,8
	середина	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al (следы)	62,3	35,2
	низ	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al (следы)	63,2	35,4
Ti + 3Al	верх	TiAl <sub>3</sub>	36,5	61,7
	середина	-	-	-
	низ	TiAl <sub>3</sub>	36,8	61,4

Из таблицы следует, что химический состав слитков однороден по объему. Причиной этого является конвективное перемешивание расплава за фронтом горения, за счет взаимного движения фаз под воздействием высокой гравитации (перегрузки), которое приводит к гомогенизации химического и фазового составов по объему слитков Ti–Al.

Оксид кальция, образующийся в составе продуктов горения, приводит к снижению плотности и вязкости оксидной (шлаковой) фазы, и, по этой причине, способствует практически полному выходу целевых компонент в металлический слиток.

При горении системы CaO<sub>2</sub>–Al–Ti пероксид кальция участвует лишь в процессе энерговыделения, восстанавливаясь до CaO, который не вступает в химическое взаимодействие с целе-



Sp.	B	O	Al	Ti	Cr	Total
1	20,45	-	0,31	2,34	76,95	100
2	19,07	-	0,65	2,79	77,48	100
3	38,72	-	-	20,12	41,15	100

Рис.3. Микроструктура и локальный химический анализ целевой фазы на основе Ti–Cr–B

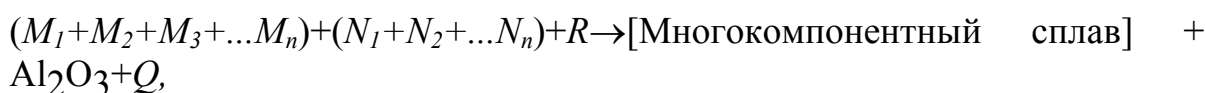


выми продуктами Ti–Al. Напротив, для композиций (CaO<sub>2</sub>–Al–Ti–Cr–B), при синтезе в установке открытого сжигания в составе продуктов горения образуется заметное количество CaB<sub>6</sub>. Однако при синтезе под центробежным воздействием были получены литые интерметаллиды, свободные от кальция (рис.3). На основе экспериментальных результатов для системы CaO<sub>2</sub>–Al–Ti была предложена модель горения, в которой в волне горения по мере повышения температуры в локальном объеме смеси последовательно происходят следующие процессы:

- разложение пероксида кальция с выделением свободного кислорода,
- плавление Al и Ti, а затем окисных пленок на их поверхностях,
- воспламенение и горение Al и Ti в атмосфере кислорода.

**В четвертой главе** рассмотрена возможность получения методом СВС-металлургии различных многокомпонентных сплавов на основе интерметаллидов Co, Ni и Ti, имеющих промышленное применение. Основное внимание уделено изучению закономерностей формирования фазового состава, макро- и микроструктуры сплава в условиях воздействия высокой гравитации, поиску оптимальных параметров синтеза.

Схема синтеза. В общем виде химическую схему для получения многокомпонентных сплавов методом СВС-металлургии можно представить как:



где  $M_n$  – оксиды Cr, Ni, Co, Nb, W, Mo, Ti и т.д.;

$N_n$  – металлы и неметаллы Re, C, Si, B и т.д.; R – металл восстановитель (Al).

Синтез сплавов. Тепловыделения (Q) в результате протекания алюмотермических реакций восстановления металлов из окислов и СВС-реакций образования интерметаллидов приводят к формированию расплава продуктов синтеза. Вследствие высоких температур горения, сам процесс синтеза очень кратковременный и, как правило, занимает несколько десятков секунд. Короткие времена синтеза и защита верхней поверхности слитка оксидным расплавом (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) от окисления позволяют проводить синтез в условиях атмосферы, что невозможно осуществить в рамках современных промышленных методов (*методы вакуумной электрометаллургии*) получения таких сплавов. Воздействие высокой гравитации, создаваемой в центробежных установках, подавляет разброс продуктов горения в процессе синтеза, интенсифицирует фазоразделение металлической (сплав) и оксидной фаз.

Автоволновой синтез сплавов на основе Co–Al. Многокомпонентные жаростойкие сплавы, как правило, применяют для нанесения защитных покрытий на детали газотурбинных двигателей и установок (ГТД и ГТУ). Возможность получения таких сплавов методами СВС-металлургии

была изучена на примере получения жаропрочного сплава на Со-основе (СВС-Ц). Для получения методом СВС-металлургии данного сплава были подобраны исходные компоненты (металлы и их оксиды, в качестве восстановителя Al) и их соотношения. Термодинамический расчет показал, что адиабатическая температура горения такой системы составляет 2800 – 2900 °С и существенно превышает температуру плавления всех конечных продуктов.

Анализ результатов химических исследований состава целевого сплава для образцов, сгоревших в различных гравитационных условиях, выявил наличие расхождения между расчетным и полученным составами (таблица 2). Так, содержание хрома, ниобия и углерода отличалось более чем на 20%. Это является результатом недостаточно полного протекания процесса экзотермического восстановления окислов до металлов. Очевидно, что для получения заданного состава необходимо скорректировать исходные смеси с учетом полноты протекания экзотермических реакций восстановления.

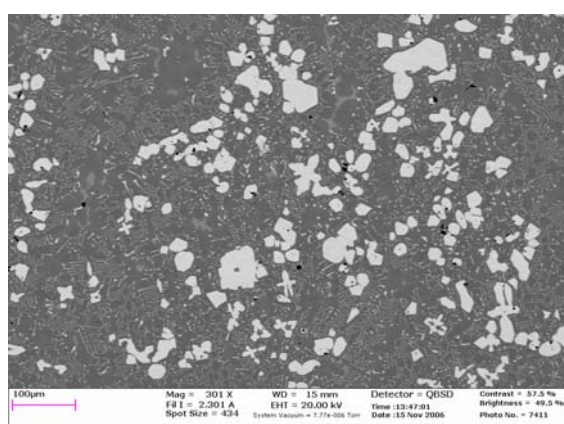
Таблица 2. Сопоставление экспериментального и расчетного состава сплава СВС-Ц

Компоненты сплава	Содержание элементов в сплаве, % масс.	
	расчет	эксперимент
Со	остальное	остальное
Cr	20,0	15,4
Nb	16,0	12,7
Mo	2,0	1,9
Al	1,0	2,0
W	3,0	2,9
Re	2,0	1,9
C	2,0	1,6

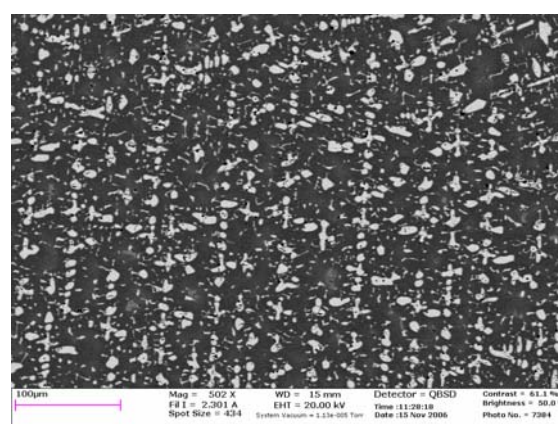
Отмечено, что воздействие перегрузки в интервале от 50 до 1000g приводит к увеличению полноты выхода всех целевых элементов (таблица 3). Варьирование состава смеси и величины перегрузки позволяет получить сплавы заданного химического состава. Воздействие перегрузки позволяет влиять на процесс структурообразования и формировать уникальную структуру сплавов. Фотографии микроструктуры сплава ХТН-61, полученного промышленным методом (а) и его аналога СВС-Ц, полученного методом СВС в центробежной установке (б), представлены на рис.4. Промышленный сплав ХТН-61 (рис.4 а) имеет крупные (до 100 мкм) включения упрочняющих фаз (карбидов Nb, Cr и интерметаллидов). Напротив, его аналог – сплав СВС-Ц (рис.4 б) имеет тонко распределенные структурные компоненты, т.е. не имеет ликваций и неоднородностей, а размер структурных составляющих уменьшился более чем в 10 раз.

Таблица 3. Влияние перегрузки на химический состав сплава СВС-Ц

Перегрузка, a/g	1	200	400	600	800	1000
Компонент						
Cr	15,4	16,2	17,5	18,0	18,6	18,9
Nb	12,7	14	15,1	15,4	15,5	15,5
Mo	1,9	1,95	2,0	2,0	2,0	2,0
Al	2,0	1,1	1,0	0,9	0,86	0,85
W	2,9	3,0	3,0	3,1	3,1	3,1
Re	1,9	1,9	1,95	1,95	1,95	1,95
C	1,6	1,8	1,8	1,85	1,9	1,9



(а)



(б)

Рис.4. Микроструктура сплавов ХТН-61, полученного промышленным методом (а) и его аналога (СВС-Ц), полученного методом центробежного СВС-литья (б)

Рост перегрузки приводит к интенсификации гравитационного конвективного движения расплава, которое обеспечивает выравнивание химического состава расплава и ускоряет процесс его охлаждения. Быстрое охлаждение приводит к формированию мелкозернистой структуры.

Автоволновой синтез сплавов Ni–Co–Mn–Al. Известно, что никель Ренея, полученный выщелачиванием алюминия из алюминидов никеля с высоким содержанием Al, обладает каталитическими свойствами и может быть использован в практике. В данном разделе изложены результаты исследования, направленные на создание новой группы каталитических материалов на основе полиметаллической системы (Ni–Al–Co–Mn) со структурой металла Ренея. Создание таких катализаторов решается в два этапа: 1 этап – автоволновой синтез многокомпонентных интерметаллидов на основе никеля с высоким содержанием Al; 2 этап – удаление Al из сплава и создание высокоактивной скелетной структуры, исследование каталитической активности и определение оптимального соотношения компонентов в катализаторе, обеспечивающего наивысшую эффективность в нейтрализации продуктов сгорания. Первый этап совместных исследований проведен соискателем с коллегами. Второй этап осуществили Е.В. Пугачева и В.Н. Борщ [1]. Для синтеза сплавов Ni–Al–Co–Mn с высоким содержанием алюминия использовали смеси алюминия с оксидами никеля, кобальта и марганца. Смеси подбирали на основе базовых двухкомпонентных систем, с высокой температурой горения. В эти смеси вводили избыток алюминия и определяли его влияние на закономерности синтеза, пределы горения и фазоразделения.

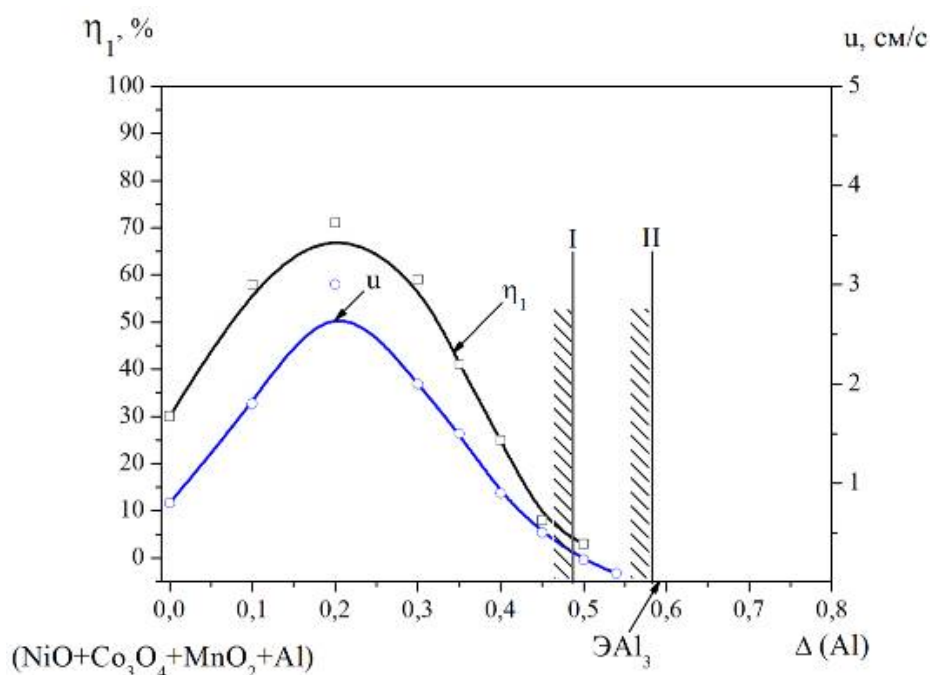


Рис.5. Влияние избытка  $\Delta(\text{Al})$  в исходной смеси (NiO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–MnO<sub>2</sub>–Al) на скорость горения (u) и потерю массы ( $\eta_1$ ). a = 1g, m = 30 г

1. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов // Доклады Академии Наук, раздел «Физическая химия». 2008, т. 419, № 6, с. 775-777.

В основной серии экспериментов использовали смесь:

$[x(3\text{NiO} + 2\text{Al}) + y(3\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{Al}) + z(3\text{MnO}_2 + 4\text{Al})] + \Delta \text{Al}$ , расчетным целевым продуктом горения которой является сплав [85 % Ni + 10 % Co + 5% Mn] +  $\Delta \text{Al}$ , где x, y, z и  $\Delta$  – массовые доли базовых смесей и компонент.

Предварительная серия экспериментов, проведенная в условиях нормальной гравитации ( $a = 1g$ ,  $P = 0,1 \text{ МПа}$ ) показала, что при избытке алюминия ( $\Delta \text{Al}$ ) в смеси более 0,3 горение сопровождается интенсивным разбросом, а продукты горения имеют слабое разделение оксидной и металлической фаз, что делает невозможным получение слитков многокомпонентных сплавов с более высоким содержанием Al (более 0,4) (рис.5).

Известно, что воздействие высокой перегрузки благоприятно влияет на процессы горения и фазоразделения. Процесс горения характеризуется ускорением фронта волны горения за счет сил гидростатического давления. Проведение синтеза в поле массовых сил для системы  $[\text{NiO}/\text{Al} + \text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al} + \text{MnO}_2/\text{Al}] + \Delta \text{Al}$  показало, что с ростом величины перегрузки (при  $a = 500g$ ) потери массы ( $\eta_1$ ) при горении существенно снижаются (с 70 до 8 %), при этом скорость горения ( $u$ ) и полнота выхода металлической фазы возрастают, а пределы горения (при  $a = 1g - \Delta_{II} = 0,58$ ; при  $a = 1000g - \Delta_{II} = 0,79$ ) и фазоразделения (при  $a = 1g - \Delta_I = 0,48$ ; при  $a = 1000g - \Delta_I = 0,74$ ) по содержанию избытка  $\Delta$  (Al) в исходной смеси расширяются. Продукты горения смеси  $[\text{NiO}/\text{Al} + \text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al} + \text{MnO}_2/\text{Al}] + 0,58 \text{ Al}$ , полученные при перегрузке  $a = 500g$  и  $P = 0,1 \text{ МПа}$ , имели литой вид, металлическая и оксидная фазы хорошо разделялись. Из результатов локального рентгеноспектрального анализа металла следует, что содержание Al в сплаве достигает 56 % масс., при этом содержание других целевых элементов составляет: Ni – 30,2; Co – 9,6; Mn – 3,8 % масс. Целевые компоненты равномерно распределены в слитке, за исключением структурных составляющих, в которых локализованы Mn и Al (красные выделения, рис.6). Из сопоставления результатов локального рентгеноспектрального и рентгенофазового (рис.7) анализов можно сделать вывод, что металлический слиток содержит в основном фазы  $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Al}_3$ ,  $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{Al}_3$ , следы Al и  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$ .

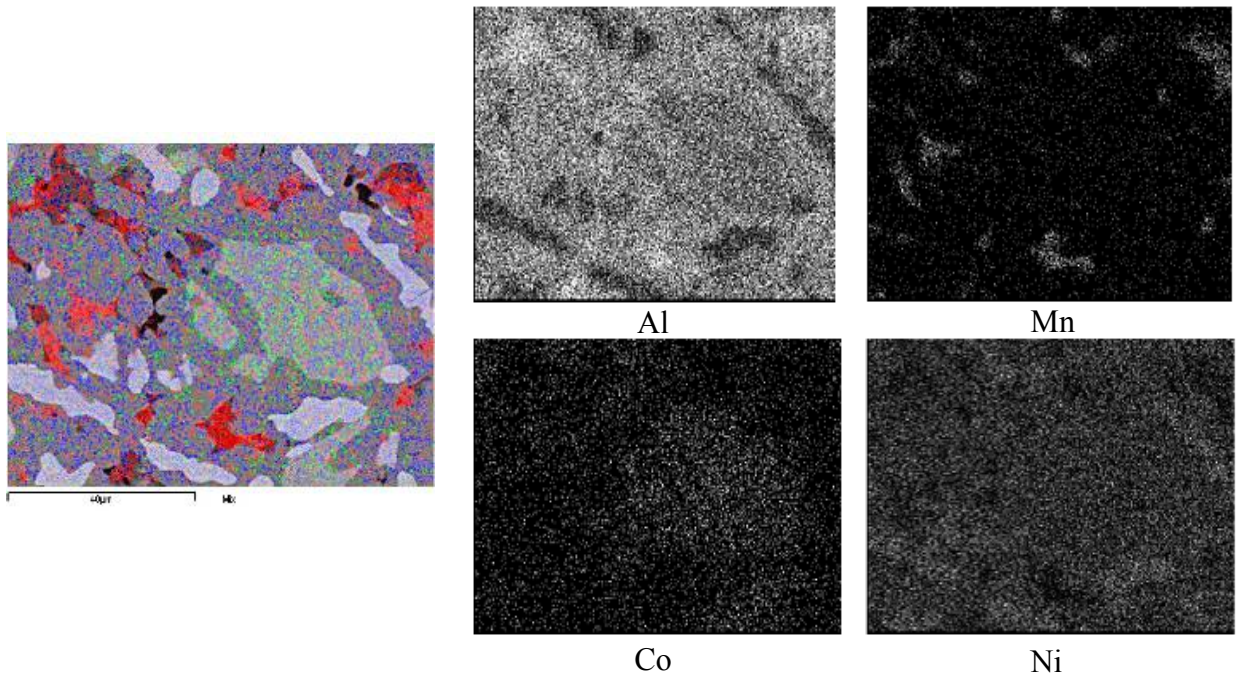


Рис.6. Структура и распределение элементов в сплаве Ni–Co–Mn–Al

После удаления алюминия путем щелочного травления сплавы имели развитую структуру с высокой удельной поверхностью ( $S_w = 10 - 20 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

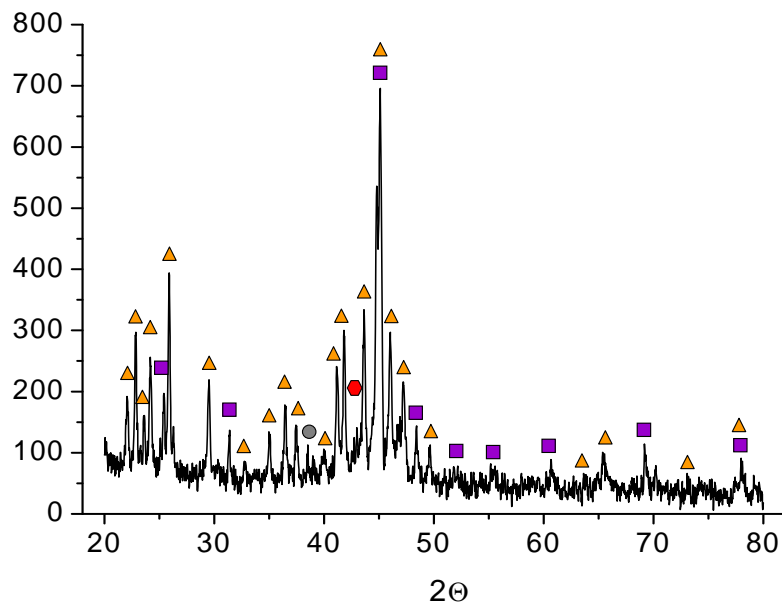


Рис.7. Фазовый состав сплава Ni–Co–Mn–Al  
 $\triangle$  –  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Co})$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Co})_2$ ,  $\bullet$  – Al,  $\blacklozenge$  –  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$

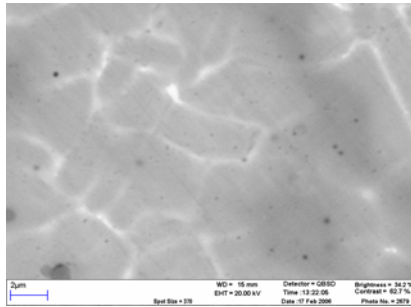
СВС легких сплавов на основе Ti-Al-Nb-V-Cr. Для создания нового поколения ГТД наиболее перспективными являются материалы на основе алюминидов титана. Они обладают уникальным комплексом свойств: малым удельным весом, высокой коррозионной стойкостью, жаропрочностью и жаростойкостью. Все это делает их привлекательным для использования в авиационной технике и в энергетике. Несмотря на вышеуказанные преимущества, алюминиды титана до сих пор не нашли массового промышленного применения. Обусловлено это в первую очередь тем, что алюминиды титана имеют низкую пластичность при нормальных температурах, недостаточно хорошие усталостные свойства, сравнительно высокую скорость роста трещин и высокие затраты при их получении. Наиболее вероятным решением этой проблемы является легирование и модифицирование такими добавками как Nb, Cr, V и др. в сочетании с разработкой новых передовых технологий.

Основная проблема в получении литых сплавов на основе Ti методами СВС-металлургии является низкая экзотермичность реакции алюмотермического восстановления оксида Ti. Поэтому для синтеза сплавов на основе алюминидов титана был использован подход высокоэнергетического химического стимулирования добавкой на основе пероксида кальция и алюминия ( $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ ). Разработанный подход был использован для синтеза литых сплавов на основе алюминидов титана, перспективных к применению в авиационном двигателестроении, среди них Ti-Al-Nb и Ti-Al-V-Cr. После экспериментального подбора оптимального количества весовой доли ( $\alpha$ ) энергетической добавки, которая составила  $\alpha = 0,3$ , и уровня создаваемой гравитации (350g), было получено несколько слитков массой 80 г и диаметром 40 мм, где выход металлической фазы был более 96% от расчетного значения.

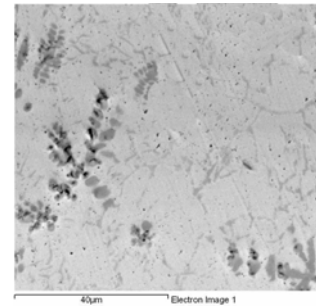
При переходе на более крупные массы для минимизации химического взаимодействия активного расплава и материала формы (графита) была отработана методика ламинирования поверхности форм путем нанесения суспензии, состоящей из частиц твердого раствора ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) на основе корунда и органического связующего, с последующей прокалкой. Такой подход позволил получить слитки массой до 1кг с минимальным содержанием примесей, при этом надо отметить, что извлечение продуктов горения из формы также облегчилось. Внешний вид целевого продукта горения (сплава) после извлечения из формы представлен на рис.8. Химический анализ слитков показал четкое соответствие требуемому составу (Ti – основа, Nb = 29,1 – 29,6 и Al = 17,3 – 18,2 % вес.), а исследование микроструктуры (рис.9) выявило высокую гомогенность распределения целевых элементов по объему слитка.



Рис.8. Внешний вид металлического слитка (Ti-Al-Nb)



(а)



(б)

Рис.9. Микрофотографии структуры синтезированных сплавов (а) – Ti-Al-Nb, (б) – Ti-Al-V-Cr

**В заключительной, пятой главе** изложены материалы практической реализации проведенных исследований.

Опытная центробежная СВС-технология получения литых дисковых и стержневых электродов из сплава на основе Co-Al для получения защитных покрытий. В данном разделе представлены результаты разработки основ одностадийной СВС-технологии получения изделий (*литых электродов*) для нанесения защитных покрытий на детали машин, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

Отработана методика получения тонких литых электродов в керамических высокотемпературных формах (рис.10). Показана возможность получения электродов  $d = 2$  мм (рис.11) из сплава на Co-основе с их последующим применением в технологическом цикле при изготовлении изделий ГТД.

Совместные исследования, проведенные с Центром СВС в МИСиС, показали перспективность СВС-электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на детали авиационных двигателей, обеспечивающих повышение физико-химических характеристик и ресурса деталей по сравнению с промышленными материалами и методами [2].

2. Левашов Е.А., Замулаева Е.И., Кудряшов А.Е., Вакаев П.В., Свиридова Т.А., Петржик М.И. Процессы формирования и свойства электроискровых покрытий на титановой подложке, полученных с использованием нано- и микроструктурных электродов WC-Co // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2006. № 5. с. 109-118.





Рис.10. Внешний вид керамических форм для получения стержневых электродов в режиме СВС



Рис.11. Внешний вид дисковых и стержневых литых СВС-электродов для ЭИЛ

Опытная центробежная СВС-технология каталитических материалов и создание каталитических фильтров. В главе 4 диссертации было показано, что полиметаллические сплавы Ni–Co–Mn–Al являются перспективными для каталитического окисления CO и углеводородов. В данном разделе изложены результаты прикладных исследований, включающих модернизацию универсальной центробежной СВС-установки, отработку технологии синтеза, поиск оптимальных условий синтеза, исследование влияния массы сжигаемой смеси на формирование сплавов (*масштабный фактор*), наработку опытной партии, разработку каталитического фильтра для очистки выхлопных газов автономных дизель-генераторных установок. Разработка каталитических материалов и конструкции фильтра каталитической очистки выхлопных газов (ФКО) проводилась при участии автора диссертационного исследования, в составе коллектива под руководством д.т.н. В.Н. Санина и к.т.н. В.Н. Борща.

Основная часть экспериментальных и технологических исследований по синтезу сплава проведена диссертантом. Для отработки технологии получения полиметаллического сплава была использована опытно-промышленная центробежная СВС-установка, позволяющая производить одновременное сжигание смеси до 15 кг (рис.12).



Рис.12. Общий вид опытно-промышленной центробежной СВС-установки

Первые эксперименты на центробежной установке в тугоплавких графитовых формах показали, что укрупнение массы получаемого слитка приводит к трудностям извлечения их из формы, после кристаллизации и охлаждения. Это вызвано тем, что по мере увеличения исходных масс, величины столба расплава, формируемого за фронтом горения, и действия перегрузки растет давление расплава на стенки формы, вызывая частичную (поверхностную) пропитку и химическое взаимодействие материала формы с расплавом. Для минимизации выявленных негативных эффектов были разработаны технологические приемы защиты внутренней поверхности, включающие нанесение на поверхность формы химически инертного и жаростойкого покрытия, предотвращающего контакт графита с расплавом.

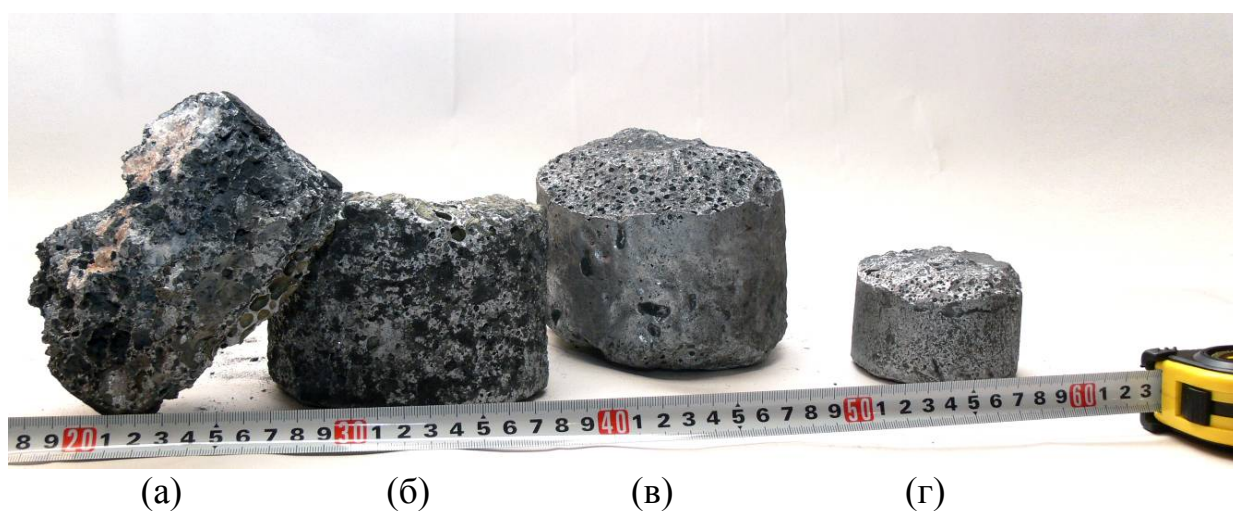


Рис.13. Внешний вид синтезированных слитков Ni–Al–Co–Mn сплава после отделения оксидной фазы. (а) – слиток  $m \approx 4$  кг, (б) – слиток  $m \approx 3,2$  кг, (в) – слиток  $m \approx 2,4$  кг, (г) – слиток  $m \approx 0,7$  кг

Полученные металлические слитки подвергали дроблению с последующей классификацией до нужной фракции 1 – 3 мм (рис.13). В качестве методики классификации порошковой фракции использовали ситовый анализ. Выбор данной фракции определялся конструкцией фильтра каталитической очистки (ФКО) и условиями его эксплуатации.

На следующем этапе классифицированные частицы сплава передавали для проведения химической обработки (щелочное травление).

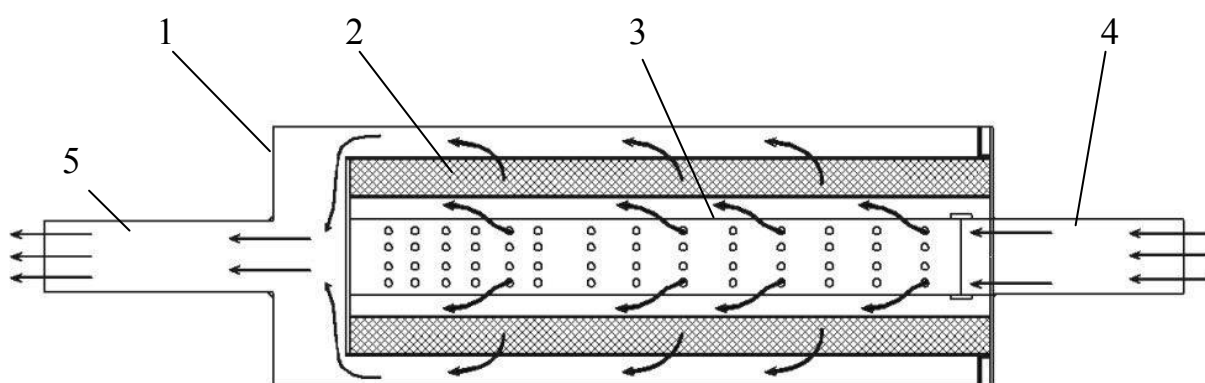
Финальным этапом выполненных НИОКР было конструирование и изготовление опытных образцов ФКО (2 шт.) для очистки отходящих газов, выделяемых при работе дизель-генератора в реальных условиях. На рис.14 а, б приведена схема и внешний вид изготовленного ФКО. Каталитический материал засыпали во внутренний объем фильтра (ФКО).

В настоящее время в г. Москве ООО “Электромодуль” проводит работы по монтажу стационарной энергоустановки на основе дизель-

генератора мощностью 275 кВт. Впервые в конструкции таких установок будет применен ФКО на основе полученных СВС-сплавов. В случае успешных испытаний разработанных конструкций ФКО рассматривается вопрос о создании совместного предприятия по их промышленному выпуску.



(а)



(б)

Рис.14. Общий вид (а) и схема (б) фильтра каталитической очистки (ФКО)  
 1 – корпус фильтра, 2 – слой катализатора в проницаемой оболочке,  
 3 – рассекаль газов, 4 – входная труба, 5 – выходная труба

### Выводы

1. Разработаны научные основы опытной центробежной СВС-технологии литых сплавов на основе интерметаллидов и функциональных композиционных материалов.

2. Показано, что высокоэзотермическая добавка пероксида кальция с алюминием позволяет осуществлять горение в слабоэзотермических элементных смесях и получать литые Ti-Al, Cr-V и Cr-Ti-V в широком интервале соотношений компонентов и перегрузок. Установлено, что продукты горения высокоэзотермической смеси не принимают участия в формировании металлической фазы, а участвуют лишь в теплообмене, повышая конечную температуру системы.

3. Экспериментально и методами термодинамики изучены закономерности автоволнового синтеза в многокомпонентных системах термитного типа. Показано, что воздействие перегрузки и варьирование компонентов исходной смеси позволяет получать литые многокомпонентные сплавы на основе интерметаллидов никеля, кобальта и титана, управлять их химическим, фазовым составом и микроструктурой, реализовывать оптимальные области получения состава и свойств, требуемых для решения ряда прикладных задач.

4. На основе результатов фундаментальных исследований решен ряд прикладных задач и созданы опытные СВС-технологии:

- литых электродов из жаростойкого сплава СВС-Ц для получения защитных покрытий,
- сплава Co–Ni–Mn–Al для получения из него высокоактивного каталитического материала для нейтрализации продуктов горения.

**Основное содержание диссертации изложено  
в следующих публикациях:**

1. Andreev D.E., Sanin V.N., Yuxhvid V.I. SHS Metallurgy of titanium aluminides. *Int. J. of SHS*, 2005, Vol. 14, No.3, pp. 219-234.
2. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Доклады Академии Наук, раздел «Физическая химия». Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов. Том 419, № 6, с. 775-777. 2008 г.
3. Андреев Д.Е. Синтез в режиме горения полиметаллических сплавов и получение из них катализаторов глубокого окисления СО. Перспективные материалы. *Металлургия и металловедение*, № 5, с. 628 – 632, 2008 г.
4. Андреев Д.Е. Центробежная СВС-металлургия литых сплавов на основе титана. Перспективные материалы. *Металлургия и металловедение*, № 5, с. 521-526, 2008 г.
5. D.E. Andreev, V.N. Sanin, V.I. Yuxhvid and A.E. Sytshev. Reactive sintering of Ti–Al and Ti–Al–Nb consolidated elemental blocks for use as consumable electrodes in vacuum arc melting. *Int. J. of SHS*, 2008, Vol. 17, No.2, pp. 136-143.
6. 3-я Всероссийская школа по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, 23 – 25 ноября 2005 г. Д.Е.Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид (ИСМАН, Черноголовка). Высокоэнергетическое химическое стимулирование СВС-процессов литых алюминидов титана, с. 38-40.
7. 4-я Всероссийская школа по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, 22 – 24 ноября 2006 г. Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Ширяева М.Ю., Борщ В.Н., Пугачева Е.В. СВС ли-

- тых интерметаллидов как перспективных материалов для катализа, с. 45.
8. V.N. Sanin, D.E. Andreev and V.I. Yuxhvid. High energy chemical stimulation of SHS reaction in low caloric systems. Abstract of IX International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (*SHS-2007*), p.191., July 1-5, 2007, Dijon, France.
  9. Всероссийская конференция с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» 11–14 декабря 2007 года, Санкт-Петербург. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е. Полиметаллические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов, с. 88-90.
  10. E.V. Pugacheva, V.N. Borshch, S.Ya. Zhuk, V.N. Sanin, D.E. Andreev. Polymetallic catalysts of deep oxidation of CO and hydrocarbons for purification of waste gases. 13 – 18 July 2008, 14-th International Congress on Catalysis, Seoul, Korea, p. 472.
  11. Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид. Закономерности горения и фазоразделения при получении литых алюминидов титана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Труды XII Российской конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. 22 – 26 сентября 2008, г. Екатеринбург, с. 26-28.
  12. V.N. Sanin, D.E. Andreev, V.I. Yuxhvid. SHS metallurgy of superalloys, from high gravity to microgravity. Proceedings of 59th International Astronautical Congress (29 September-3 October, Glasgow, Scotland), pp. 86-91.
  13. 6-я Всероссийская школа по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, 26 – 28 ноября 2008г. Андреев Д.Е. Санин В.Н., Юхвид В.И., Ковалев Д.Ю. СВС литых Cr-Ti-V, с. 112.
  14. Международный форум по нанотехнологиям. 3 – 5 декабря 2008, Москва, Россия. Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Автоволновой синтез литого жаропрочного сплава на кобальтовой основе, с. 160-161.

#### Патенты:

1. Санин В.Н., Юхвид В.И., Андреев Д.Е. Способ получения литого сплава на основе алюминидов титана. Патент № 2320744 от 27 марта 2008 г.
2. Санин В.Н., Юхвид В.И., Андреев Д.Е. Способ получения литого сплава на основе кобальта в режиме горения. Положительное решение о выдаче Патента РФ от 18.08.2008 г. (Заявка № 2007142716/02(046782)).