

## Глава 7

# ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ СВС

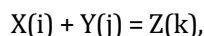
П.А. ВИТЯЗЬ, А.Ф. ИЛЬЮЩЕНКО,  
Т.Л. ТАЛАКО, А.И. ЛЕЦКО



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является эффективным энерго- и ресурсосберегающим методом получения композиционных порошков [1]. Метод основан на использовании экзотермического эффекта реакций взаимодействия большинства металлов периодической системы с бором, углеродом, азотом, кремнием и др. Сущность процесса заключается в том, что, после локального инициирования, реакция протекает в узкой зоне – волне горения, перемещающейся по образцу за счет теплопередачи. В качестве реагентов используются смеси элементов:

- металлов с неметаллами;
- металлов с металлами;
- неметаллов с неметаллами, или их соединений, способных при взаимодействии выделять большое количество тепла.

Общую схему процесса можно представить в следующем виде:



где  $X(i)$  – реагент в твердом состоянии;

$Y(j)$  – реагент в твердом, жидком или газообразном состоянии;

$Z(k)$  – продукт синтеза (карбиды, бориды, силициды, нитриды, интерметаллиды, др.) в конденсированной фазе.

Благодаря особенностям процесса: высокой температуре; кратковременности химических и физических процессов; высокой скорости внутреннего саморазогрева, протеканию реакций в условиях резкого градиента температур и др. метод позволяет синтезировать композиции, получение которых другими известными способами требует больших затрат и/или сложного дорогостоящего оборудования, либо вообще невозможно [2]. Важным технологическим преимуществом использования СВС для получения композиционных порошков является также возможность получения многокомпонентных продуктов в одну стадию даже в системах материалов, значительно отличающихся по свойствам (например, температурам плавления).



1 - ПВЭМ для сбора и обработки данных; 2- экспериментальный реактор СВС;  
3 - агрегат вакуумный ротационный; 4 - цифровая камера; 5 – модуль контроля и диагностики;  
6 – пульт управления; 7- устройство для предварительного подогрева

Рис. 1. Экспериментальный исследовательский комплекс СВС

В Институте порошковой металлургии (ИПМ) более 25 лет ведутся интенсивные исследования и разработка технологических процессов самораспространяющегося высоко-температурного синтеза композиционных порошков. Изучение основных технологических параметров синтеза (температуры и скорости горения, кинетики и стадийности процесса и т. д.) проводится с использованием экспериментального исследовательского комплекса СВС (рис. 1), изготовленного в ГНУ ИПМ [3]. Проведенные исследования и созданные термодинамические и физические модели позволили раз-

работать технологии получения широкого спектра композиционных СВС-порошков типа «металлическая связка/тугоплавкое соединение», в том числе ряд материалов, не имеющих аналогов в мире и обладающих новыми эксплуатационными свойствами. Созданное оборудование и процессы СВС-технологий защищены патентами РФ.

В качестве связок обычно используются металлы, металлические сплавы (на основе железа, никеля, алюминия) и интерметаллиды ( $\text{Ni}_x\text{Al}_y$ ,  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$ ,  $\text{Ti}_x\text{Ni}_y$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y$ ). В качестве тугоплавких соединений, как правило, используют карбиды титана, хрома, кремния и их комбинации, а также оксиды алюминия, титана и хрома.

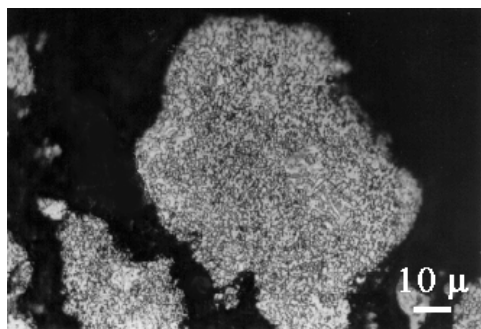
Характерными особенностями синтезируемых порошков являются:

- наличие металлургической связи между составляющими композиционной частицы;
- мелкозернистая структура с тонким объемным распределением тугоплавкой составляющей;
- постоянство фазового состава независимо от размеров порошковой композиционной частицы;
- низкая стоимость материалов (за счет низкой энергоемкости процесса по сравнению с другими методами получения).

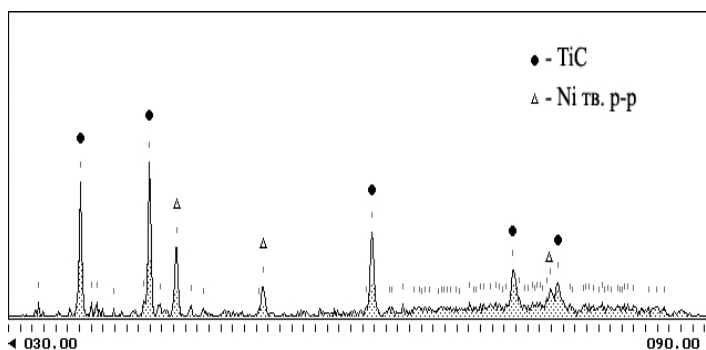
Основные этапы типовой технологической схемы процесса получения СВС-порошков включают подготовку порошковой шихты, непосредственно синтез, а также размол и классификацию полученного продукта по фракциям. В ряде случаев используют предварительную механическую активацию реакционной смеси в атриторе. Введение этой операции позволяет производить взаимоизмельчение исходных порошков до требуемого размера и формировать композиционные частицы с равномерным распределением исходных реагентов по объему. Большая контактная поверхность между реагентами и отсутствие окисных пленок на контактирующих поверхностях в композиционных частицах снижает теплотери при синтезе, а также повышает активность системы и гомогенность продукта горения. Синтез в системах с низким теплосодержанием осуществляют с использованием предварительного подогрева в печи.

Рассмотрим основные классы синтезируемых порошков более подробно.

**Металлокерамические порошки типа «карбид-металл».** Композиционные порошки типа «карбид-металл (металлический сплав)» получают синтезом карбидной фазы из элементов в присутствии металлической связки, выполняющей функцию разбавителя. Наиболее популярными являются СВС-композиции на основе карбида титана. Это связано, в первую очередь, с высоким экзотермическим эффектом реакции образования карбида титана из элементов, предоставляющим широкие возможности для выбора материала и относительного содержания связки. Кроме того, высокая твердость и износостойкость карбида титана обеспечивают отличные механические характеристики композиций на его основе. В качестве металлических связок используются железо, никель, кобальт, алюминий, медь и сплавы на их основе. Типичная структура композиционного СВС-порошка на основе карбида титана представлена на рисунке 2. Размер зерен карбидной фазы составляет, как правило, от 0,5 до 2-5 мкм. Микротвердость материала зависит от типа и относительного содержания связки и составляет в среднем порядка 950 HV<sub>0.5</sub> с диапазоном значений от 300 до 2000 HV<sub>0.5</sub>.



а



б

Рис. 2. Структура и рентгенограмма СВС- порошка 55%TiC/45%NiCr-

Синтез композиционных порошков на основе карбидов хрома из элементов несколько осложнен низким экзотермическим эффектом взаимодействия между реагентами (Cr-C). Поэтому он реализуется с использованием предварительного подогрева шихты до температур 723-873 К. Микроструктура и рентгенограмма композиционного порошка 75%Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/25%NiCr представлена на рисунке 3. Помимо основной карбидной фазы – Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> с размером зерен от 2 до 15 мкм, окруженной прослойками никелевого твердого раствора (темная фаза на рисунке 3а) в структуре материала присутствует также некоторое количество тонких включений карбида Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Микротвердость композиции составляет порядка 850-1650 HV<sub>0.5</sub>.

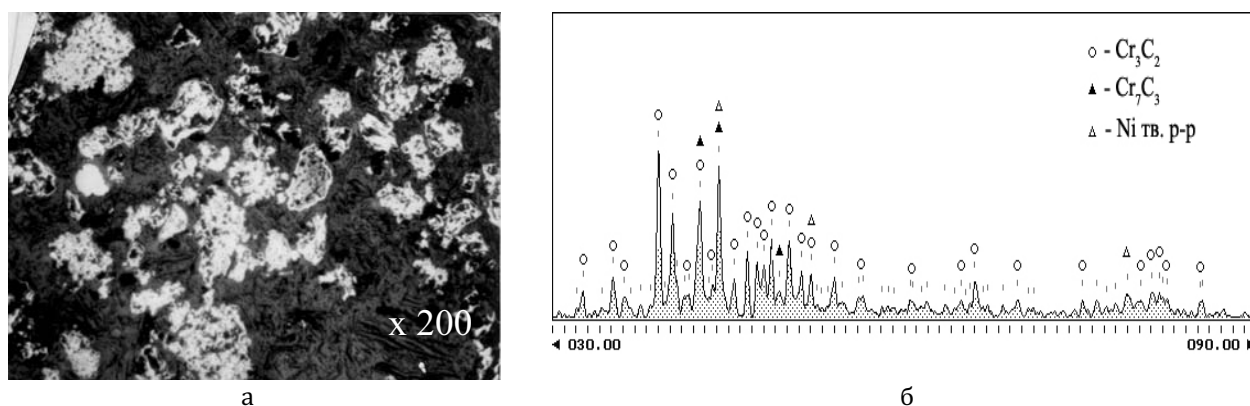


Рис. 3. Структура и рентгенограмма СВС- порошка 75%Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/25%NiCr

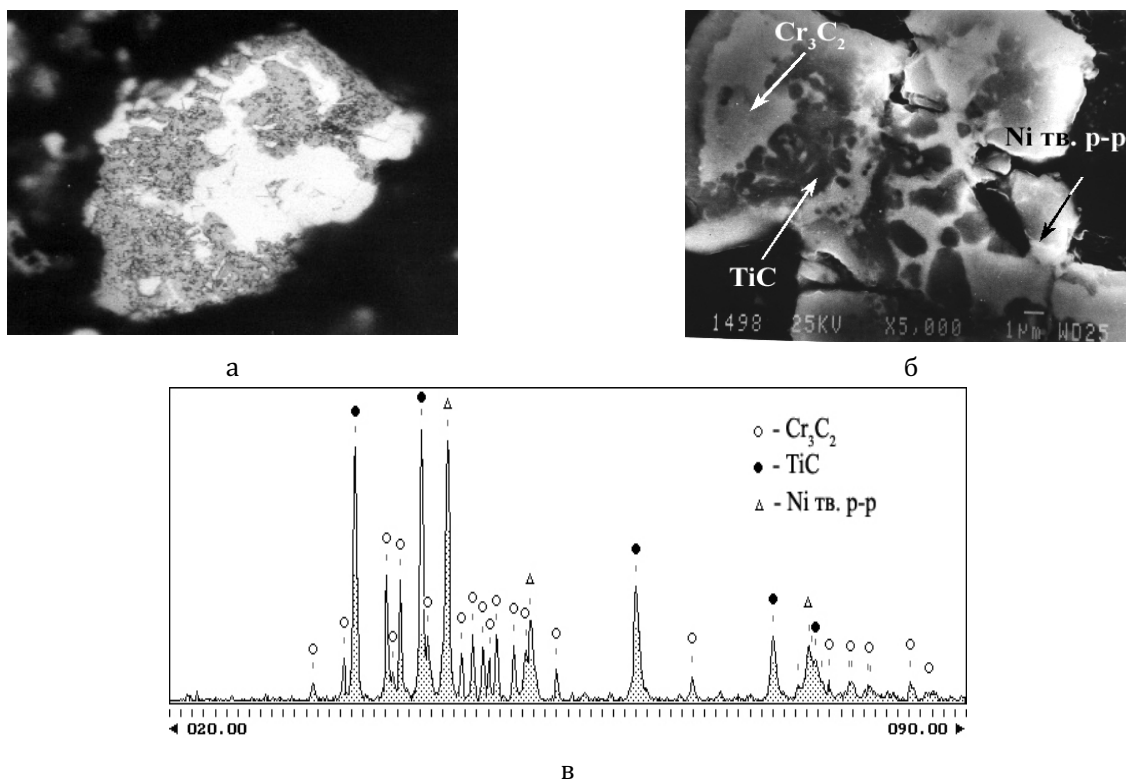
Известно, что карбиды металлов IV и VI групп периодической системы способны к образованию сложных карбидов, обладающих в ряде случаев более высокими физико-механическими характеристиками, чем карбиды, из которых они состоят [4]. Однако производство композиционных порошков на основе сложных карбидов другими методами малоэффективно из-за многостадийности и трудоемкости процессов их получения. СВС-технология позволяет эффективно синтезировать композиции на основе сложных карбидов в одну стадию [5].

Типичным примером таких материалов являются композиционные порошки системы Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-TiC/NiCr. Известно, что в карбиде титана может растворяться до 85 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [4], образуя сложный карбид титана-хрома. Порошки на основе двойных карбидов титана-хрома получают одновременным синтезом карбидов титана и хрома из элементарных порошков в присутствии порошка нихрома. Идея создания композиций на основе двойных карбидов титана-хрома основана на попытке объединения отличной износостойкости и чрезвычайно высокой твердости карбида титана с высокой коррозионной стойкостью карбида хрома. В таблице 1 представлена стойкость к окислению СВС-порошков размером менее 50 мкм при выдержке в печи с естественной конвекцией в течение 2 часов. Для учета разницы материалов по плотности в качестве характеристики стойкости материалов к окислению использовали величину прироста массы, приведенную к исходной массе исследуемого порошка. Для контроля количества хрома, растворенного в решетке карбида титана, использовали величину параметра решетки карбида титана (известно, что хром, растворяясь в решетке карбида титана, снижает его параметр решетки [6]). Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания карбида титана стойкость порошка к окислению уменьшается. Для состава с 30 % карбида хрома, несмотря на существенно меньший прирост массы, кинетика окисления все еще контролируется формированием оксидов титана, которые не обладают высокими защитными свойствами. Достаточный защитный слой оксида хрома формируется при соотношении карбидов титана и хрома 30:70 (состав 5 таблицы 1). Стойкость этого материала к окислению близка к стойкости карбида хрома. Когда условия синтеза способствуют преимущественному формированию карбида хрома состава Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и меньшему растворению хрома в решетке карбида титана (параметр решетки 0,4320), стойкость материала к окислению снова падает (состав 6 таблицы 1).

Таблица 1. Скорость окисления СВС- порошков системы  $\text{Cr}_x\text{C}_y\text{-TiC/NiCr}$  размером менее 50 мкм при выдержке в печи с естественной конвекцией в течение 2 часов

| № | Состав карбид-ных фаз, масс. %          | Параметр решетки TiC, нм | Прирост массы, мг/г при температуре (К) |     |     |     |     |     |
|---|-----------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|   |                                         |                          | 573                                     | 673 | 723 | 773 | 823 | 873 |
| 1 | 100TiC                                  | 0.4345                   | 33                                      | 36  | 38  | 63  | 73  | 362 |
| 2 | 10Cr <sub>x</sub> C <sub>y</sub> -90TiC | 0.432                    | 53                                      | 48  | 49  | 78  | 131 | 139 |
| 3 | 20Cr <sub>x</sub> C <sub>y</sub> -80TiC | 0.4315                   | 0                                       | 3   | 7   | 39  | 127 | 130 |
| 4 | 30Cr <sub>x</sub> C <sub>y</sub> -70TiC | 0.4290                   | 0                                       | 2   | 6   | 71  | 78  | 79  |
| 5 | 70Cr <sub>x</sub> C <sub>y</sub> -30TiC | 0.4280                   | 0                                       | 4   | 10  | 14  | 15  | 13  |
| 6 | 70Cr <sub>x</sub> C <sub>y</sub> -30TiC | 0.4320                   | 0                                       | 4   | 12  | 26  | 40  | 100 |
| 7 | 100Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>       | -                        | 0                                       | 0   | 3   | 5   | 10  | 9   |

Микроструктура и фазовый состав порошка (70 %  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -30 % TiC)/25 % (80 % Ni20 % Cr, масс. %), соответствующего составу 6 таблицы 1 представлены на рисунке 4. Серые области представляют собой зерна карбида титана округлой формы размером порядка 0,5-1,0 мкм, окруженные тонкими прослойками твердого раствора на основе никеля (светлые области). Содержание хрома в объеме кристаллов практически постоянно и составляет, согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, порядка 3 %. Микротвердость таких областей составляет 750-1420 кг/мм<sup>2</sup>. Порошок также содержит полиэдрические кристаллы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (светло-серые) с размером порядка 2-5 мкм и микротвердостью 1420-1650 кг/мм<sup>2</sup>. Кроме того, некоторое количество тонких включений никелевого твердого раствора присутствует в областях карбида хрома. Газотермические покрытия из синтезированных порошков карбидов хрома-титана при сравнимых механических свойствах демонстрируют чрезвычайно высокую стойкость к термоциклированию: в 8-10 раз выше по сравнению с традиционными композиционными покрытиями на основе карбидов вольфрама и хрома и отличную эрозионную стойкость при температурах до 700 °С [7].

Рис. 4. Микроструктуры и рентгенограмма СВС порошка (70 %  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -30 % TiC)/25 % (80 % Ni20 % Cr);

Другой подход к повышению свойств композиционных металлокерамических композиционных порошков на основе карбидов – разработка материала связки. Большой прогресс был достигнут при получении композиционных порошков на основе карбида титана со сложными легированными связками, обеспечивающими повышенные свойства материалов [8]. Многокомпонентные связки могут вводиться в реакционную шихту в виде уже готовых порошков сплавов, либо формироваться в процессе СВС в результате плавления и химического взаимодействия простых реагентов.

Наконец, перспективным направлением разработки антифрикционных материалов является создание композиционных порошков, содержащих в своем составе твердые смазки, такие как графит, фторид кальция и дисилицид молибдена. Порошки получают методом СВС путем введения в реакционную шихту соответствующих порошков твердых смазок. Например, СВС порошки с твердыми смазками ( $\text{TiC}/\text{NiCr}/\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiC}/\text{NiCr}/\text{CaF}_2$ ,  $\text{TiC}/\text{FeCr}/\text{графит}$ ,  $\text{TiC}/\text{FeCrMo}/\text{графит}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ ) обеспечивают отличную работоспособность покрытий в условиях сухого трения или трения с граничной смазкой, а также при высоких температурах [9].

**Композиционные порошки «интерметаллид-оксид».** Еще одним классом перспективных материалов являются композиционные порошки типа «интерметаллид-оксид» на основе алюминидов никеля, железа и титана, обеспечивающие значительное уменьшение массы за счет невысокой плотности алюминидов по сравнению с традиционно используемыми суперсплавами при сохранении высоких механических и коррозионных свойств композиций. Такие композиции методом СВС могут быть получены двумя способами: (1) синтезом интерметаллических соединений из элементов в присутствии дисперсных частиц оксидов и (2) формированием необходимых композиций с использованием алюминотермических реакций. Оба способа имеют некоторые ограничения, связанные с невысоким (в первом случае) или наоборот, слишком высоким (как во втором случае) теплосодержанием реакционных смесей.

Как отмечалось выше, использование предварительной механической активации позволяет активировать процесс синтеза в низкотемпературных системах и формировать однородную тонкозеренную структуру композиций с равномерным распределением оксидных частиц в объеме материала. На рисунке 5 представлена микроструктура композиционного порошка  $\text{NiAl}/15\%\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного механоактивируемым синтезом моноалюминида никеля из элементов в присутствии дисперсных частиц оксида алюминия. Микротвердость порошка составляет 350-650  $\text{H}_{\text{V}50}$ . Варьирование содержания оксидной фазы позволяет эффективно регулировать линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) материала.

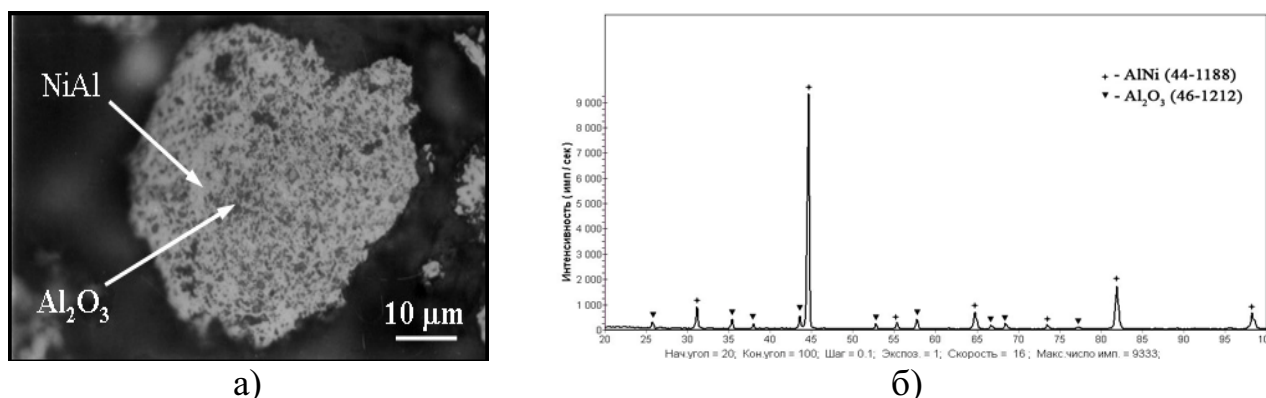


Рис. 5. Микроструктура и рентгенограмма СВС- порошка  $\text{NiAl}/15\%\text{Al}_2\text{O}_3$

Проблема получения композиций интерметаллид/оксид в системах с алюминотермическими реакциями связана с высокими температурами восстановительных реакций, приводящими к реализации процессов фазоразделения при СВС. Протекание механохимических реакций в ограниченных объемах на этапе механоактивации позволяет снизить теплосодержание реакционных смесей и получать ультрадисперсные композиты и даже нанокomпозиционные порошки в

системах с алюминотермическими реакциями [10]. Такой подход, например, был реализован в системах Fe-Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe-Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. Были получены нанокпозиционные порошки на основе моноалюминида железа FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeAl(Cr)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полностью наследующие структурную морфологию прекурсоров (рис. 6).

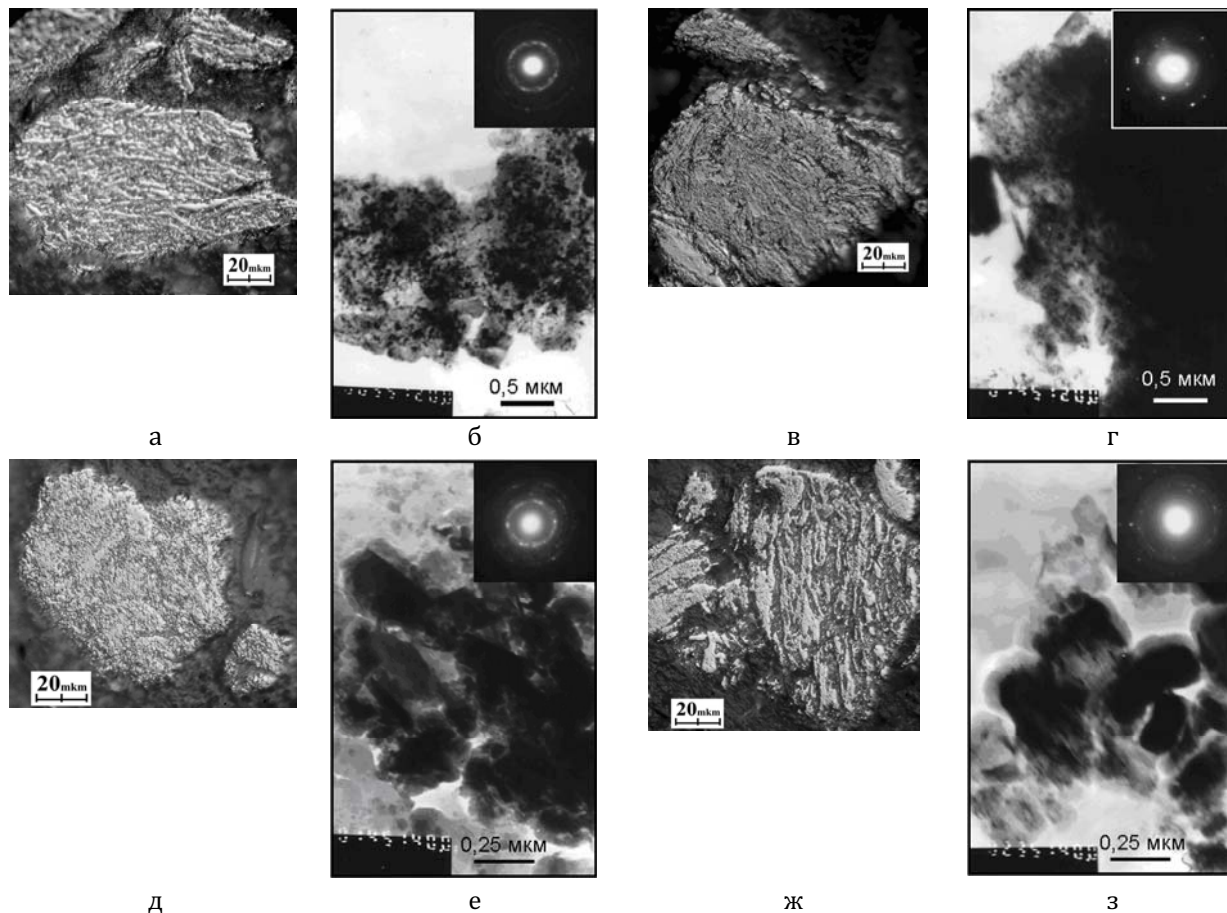


Рис. 6. Структура порошковых механокомпозигов, полученных в системах Fe-Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а,б) и Fe-Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (д, е), и продуктов СВС, полученных с использованием этих механокомпозигов: (в, г) и (ж,з), соответственно

Разработанные композиционные порошки успешно применяются для нанесения защитных износ- и коррозионностойких покрытий методами плазменного, детонационного и высокоскоростного газопламенного напыления. По сравнению с традиционно применяемыми для газотермического напыления механическими смесями и конгломерированными порошками синтезированные порошки обеспечивают сохранение фазового состава композиции в процессе напыления, равномерное распределение твердой фазы в объеме покрытия, увеличение коэффициента использования материала на 10-30% (таблица 2), а также более высокую износостойкость покрытий (таблица 3). Особенно перспективными представляются композиты Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Me, TiC/Me и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/TiC/Me, из которых получают высококачественные износостойкие покрытия, не уступающие лучшим износостойким покрытиям из композитов на основе карбида вольфрама [12]. При этом удельная стоимость м<sup>2</sup> покрытия оказывается намного меньше благодаря меньшей плотности материала, более низкой стоимости исходного сырья и повышенному коэффициенту использования материала при напылении. Свойства и назначение некоторых разработанных СВС-порошков и покрытий из них представлены в таблице 3.

Таблица 2. Сравнительные свойства HVOF-покрытий из композиционных порошков  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  / NiCr

| Свойство                               | 81 UF-NS, METCO: механическая смесь 75% $\text{Cr}_3\text{C}_2$ + 25% Ni20Cr, масс. % | Композиционный СВС-порошок того же состава                                                 |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Коэффициент использования материала, % | 32                                                                                    | 50                                                                                         |
| Содержание NiCr-связки, масс. %        | 38                                                                                    | 20                                                                                         |
| Содержание кислорода, масс. %          | 9-10                                                                                  | 6-7                                                                                        |
| Фазовый состав                         | $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , твердый раствор на основе $\gamma$ -Ni                      | $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , твердый раствор на основе $\gamma$ -Ni |

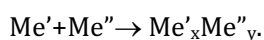
Таблица 3. Сравнительная стойкость газотермических покрытий к газоабразивной эрозии (абразив – частицы  $\text{SiO}_2$  размером 0.05-0.20 мм, расход абразива 16 г/мм<sup>2</sup>, скорость газового потока 60 м/с, угол атаки 90°)

| Материал<br>(Состав в масс. %)                                               | Метод напыления                                                       | Глубина канавки,<br>$R_{\text{max}}$ , $\mu\text{m}$ | Интенсивность изнашивания,<br>$I$ , мг/(мм <sup>2</sup> ·г) |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 81 UF-NS, METCO: механическая смесь 75% $\text{Cr}_3\text{C}_2$ + 25% Ni20Cr | Высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF)                       | 110                                                  | 0,028                                                       |
| Композиционный СВС-порошок 75% $\text{Cr}_3\text{C}_2$ / 25% Ni20Cr          | HVOF                                                                  | 100                                                  | 0,015                                                       |
|                                                                              | Плазменное напыление при пониженном давлении (LPPS), Ar- $\text{H}_2$ | 60                                                   | менее 0,005                                                 |
|                                                                              | LPPS, Ar-He                                                           | 100                                                  | 0,024                                                       |
| Композиционный СВС-порошок 55% TiC / 45% Ni20Cr                              | HVOF                                                                  | 80                                                   | 0,013                                                       |
|                                                                              | LPPS, с подогревом основы                                             | 70                                                   | менее 0,005                                                 |
|                                                                              | LPPS, с охлаждением основы                                            | 100                                                  | 0,038                                                       |
| Композиционный СВС-порошок 50% TiC / 50% Fe30Cr                              | HVOF                                                                  | 140                                                  | 0,038                                                       |
|                                                                              | LPPS, с подогревом основы                                             | 70                                                   | 0,009                                                       |

Таблица 4. Свойства и назначение синтезированных композиционных порошков для газотермического напыления

| Порошок              | Состав, масс. %                                                   | Твердость покрытий, HV | Область применения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>NCT-55</b>        | NiCr/55%TiC                                                       | 680-990                | Детали энергетического оборудования, лопатки газовых турбин последних ступеней, фрикционные поверхности деталей насосов, вкладыши (втулки) валов и направляющих шлифовальных станков, основные оси шасси, тормозные устройства самолетов, опоры компрессоров и др.                                                                                   |
| <b>FCT-50</b>        | Fe/50%TiC                                                         | 680-1300               | Стальные валы, посадочные места под подшипники, работающая с пластмассами прессовая оснастка, уплотнительные кольца и плунжеры насосов и др.                                                                                                                                                                                                         |
| <b>ASCT-50</b>       | AlSi/50%TiC                                                       | 340-430                | Детали и конструкции из алюминиевых и титановых сплавов: замки крепления роторных лопаток, винтовые лопасти летающих аппаратов, шасси самолетов, ходовые винты кораблей и подводных лодок, изнашиваемые поверхности эскалаторов, поверхности трения бытовой техники, кольца синхронизаторов, фрикционные диски, детали нитепроводящей арматуры и др. |
| <b>NAA-40</b>        | NiAl/40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 350-575                | Детали энергетического оборудования, производства и переработки химических волокон; восстановление и защита от коррозии и износа соледобывающего оборудования.                                                                                                                                                                                       |
| <b>NCC-NCT 70-30</b> | 25%NiCr/<br>75%<br>(70%Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -<br>30TiC) | 710-1100               | Рекомендуются для защиты деталей энергетического оборудования (котлов, газовых турбин, двигателей внутреннего сгорания), ковочной оснастки, дробящих роликов, матриц для горячего прессования, вкладышей подшипников, др.                                                                                                                            |
| <b>FA-15</b>         | FeAl/15%<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 390-730                | Рекомендуются для защиты от коррозии и износа энергетического оборудования, деталей оборудования для газификации угля, а также механизмов, работающих с расплавленными солями (окисляющими и карбонатными).                                                                                                                                          |
| <b>NCC-75</b>        | NiCr/75%Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>                            | 670-920                | Детали энергетического оборудования (котлов, газовых турбин и двигателей внутреннего сгорания), ковочная оснастка, дробящие ролики, матрицы для горячего прессования, вкладыши подшипников и др.                                                                                                                                                     |

Благодаря своим особенностям, метод СВС позволяет получать порошки на основе интерметаллических сплавов с уникальной структурой и свойствами. Общее химическое уравнение синтеза интерметаллидов методом СВС можно записать следующим образом:



Из-за того, что экзотермический эффект образования большинства интерметаллидов из элементов недостаточно высок, обычно для получения порошков интерметаллидов используют предварительный подогрев. Благодаря малой плотности и высоким удельным механическим

свойствам наиболее перспективны порошки на основе алюминидов никеля, железа и титана. Ниже представлены оригинальные порошки интерметаллидов, разработанные в институте порошковой металлургии.

Разработан новый порошок на основе алюминидов железа  $\text{FeAl-Fe}_x\text{Al}_y$  с повышенными механическими характеристиками [13]. Идея создания порошка заключается в создании эвтектидной структуры материала на основе моноалюминиды железа, упрочненного вторичными включениями богатых алюминием интерметаллидов, формирующимися в процессе СВС. Структура и рентгенограмма порошка представлены на рисунках 7-8.

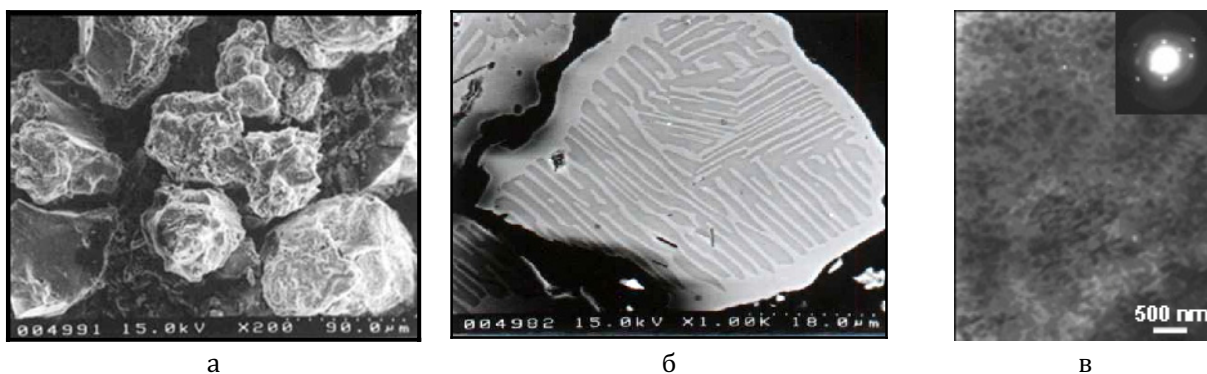


Рис. 7. Морфология поверхности (а), поперечное сечение (б) и ПЭМ-микрофотография (в) СВС-порошка  $\text{FeAl-Fe}_x\text{Al}_y$

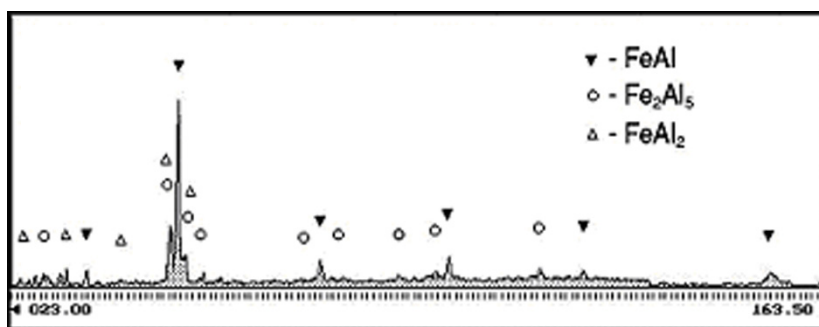


Рис. 8. Рентгенограмма СВС- порошка  $\text{FeAl-Fe}_x\text{Al}_y$

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа [14], светло-серая матричная фаза представляет собой  $\text{FeAl}$  с небольшим избытком алюминия. Пластинчатые кристаллы по составу близки к  $\text{FeAl}_2$ . Однако, согласно данным рентгенофазового анализа (см рис. 8), в структуре материала четко идентифицируются рефлексы интерметаллида  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  располагается на поверхности порошковых частиц, а также присутствует в виде тонких включений в объеме пластинчатых кристаллов (см рис. 7 в). Эта смесь фаз, видимая на ПЭМ-микрофотографиях и идентифицируемая как  $\text{FeAl}_2+\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , формируется в результате неравновесного механизма структурообразования при СВС. Микротвердость порошка составляет порядка 500-850  $\text{H}_{\text{V}50}$ . Это значительно выше микротвердости традиционных В2 сплавов на основе моноалюминиды железа (250-450  $\text{H}_{\text{V}50}$ ). При этом, трещинообразования в материале, наблюдаемого для стехиометрических моноалюминидов железа и композиций  $\text{FeAl}_2+\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , получаемых другими методами, не наблюдается. Структурные особенности материала (высокое содержание алюминия и эвтектидная структура на основе моноалюминиды железа, упрочненного тонкими включениями других алюминидов железа) обеспечивают высокую износо- и коррозионную стойкость [14]. Трибологические свойства детонационных покрытий из синтезированного порошка (стойкость к абразивному износу и эрозии, а также износу в условиях трения скольжения) близки к свойствам покрытий из композиций на основе легированных алюминидов железа и никеля, упрочненных карбидными и оксидными включениями. Стойкость к окислению HVOF-покрытий из синтезиро-

ванного порошка сравнимы со стойкостью композиции  $\text{NiCrAl-Al}_2\text{O}_3$ . На базе проведенных исследований в сотрудничестве с французскими учеными разработаны СВС-порошки для компактных порошковых изделий на основе  $\text{Fe}_3\text{Al}$  [15].

Как отмечалось ранее, СВС в многокомпонентных системах позволяет получать сложные легированные соединения. Дополнительное использование механической активации существенно расширяет возможности СВС при получении таких материалов. Так, например, использование предварительной механоактивации реакционной шихты в системе  $\text{NiCr}$  (твердый раствор хрома в никеле)- $\text{Al}$  позволило получить оригинальную структуру СВС-порошка на основе моноалюминиды никеля, легированного хромом, упрочненную дисперсными выделениями твердого раствора на основе  $\alpha$ - $\text{Cr}$ , равномерно распределенными в структуре материала и образующимися непосредственно в процессе получения материала методом СВС (рис. 9) [16]. При этом, содержание хрома, растворенного в алюминиде никеля, составляет 3-6 ат.%, что значительно выше значения предельной растворимости при комнатной температуре ( $\approx 1$  ат. %). Микротвердость порошка составляет 320-550  $\text{Hv}_{50}$ .

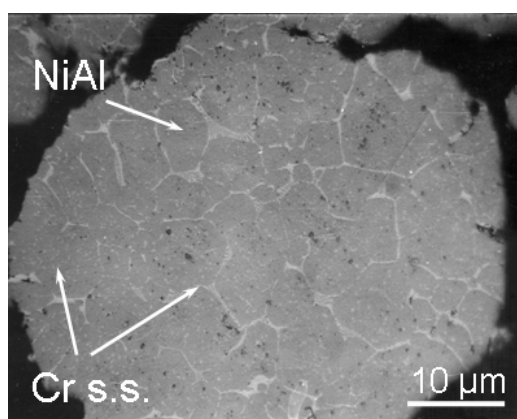


Рис. 9. Микроструктура СВС-порошка  $\text{NiAl}(\text{Cr})$

Разработан новый СВС-порошок  $\text{Ti-46Al-8Cr}$ , ат. %, на основе алюминидов титана [17]. Порошок характеризуется многофазной тонкодисперсной структурой, содержащей, в основном, алюминиды титана, легированные хромом:  $(\gamma\text{-TiAl}(\text{Cr}), \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}(\text{Cr}), \text{и } \text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}_{0,25})$  (рис. 10). Средняя величина микротвердости при нагрузке 25 г составляет 3,13 ГПа (по сравнению с 1,55-2,80 ГПа для известных гамма-сплавов), а максимальное значение – 5,72 ГПа, соответственно. Несмотря на высокое содержание интерметаллидных фаз (порядка 90-95 %), трещинообразования в синтезированных материалах, в том числе и при индентировании, не наблюдается. Полученный порошок обеспечивает повышенную жаростойкость детонационных покрытий из синтезированного материала (до 1173 К) по сравнению с традиционно применяемыми гамма-сплавами [18].

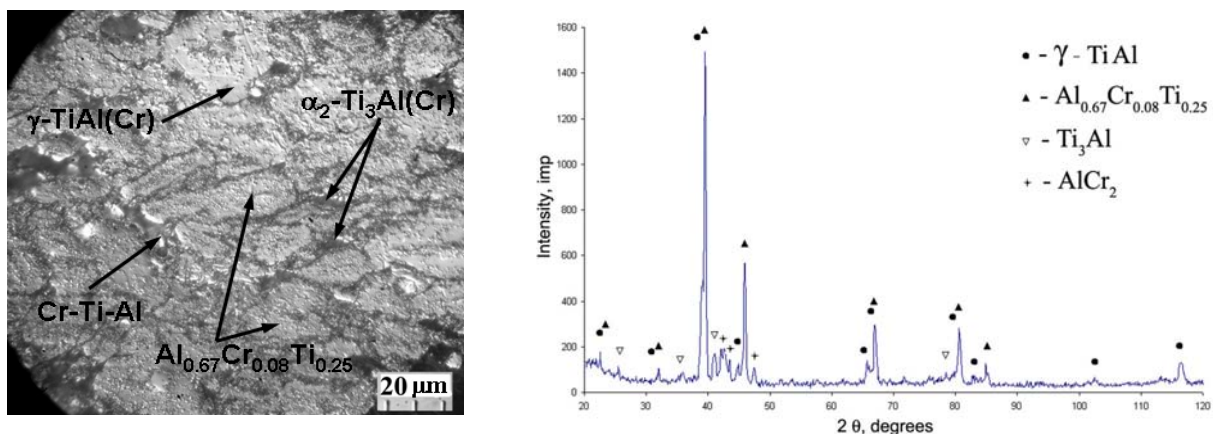


Рис. 10. Микроструктура и рентгенограмма СВС- порошка  $\text{Ti-46Al-8Cr}$ , ат. %

К числу последних разработок Института порошковой металлургии относятся сложнолегированные СВС-порошки никель-цинкового феррита [19]. Ферриты - это сложные оксиды: химические соединения оксида железа с оксидами других металлов, обладающие особыми магнитными свойствами. Традиционно ферритные порошки получают по керамической технологии из смеси порошкообразных оксидов соответствующих металлов, подвергая эту смесь длительному обжигу при высоких температурах, при котором оксиды реагируют между собой, образуя ферриты. Эту реакцию называют реакцией ферритизации или просто ферритизацией. Осуществление реакции ферритизации в режиме горения позволяет резко снизить длительность ферритизации и проводить процесс с высокой производительностью без необходимости использования электропечей с большим расходом электроэнергии. При этом разброс электрофизических параметров изделий на основе СВС-продуктов оказался в 2 раза меньше, чем изделий на основе печного продукта, что связано с высокой степенью ферритизации во время горения [20]. Специфика СВС-процессов требует наличия в исходной смеси горючего и окислителя для осуществления горения. В качестве горючего обычно применяют металлы, входящие в состав данного феррита. В качестве окислителя используется кислород. Последний может быть использован из двух источников: внутреннего источника (за счет кислорода, выделяющегося при разложении добавляемых в реакционную смесь легко разлагающихся кислородсодержащих веществ, например,  $\text{NaClO}_4$ ) и внешнего, например, кислорода воздуха или баллонного кислорода. Так, с использованием  $\text{NaClO}_4$  в качестве внутреннего источника кислорода и предварительной механоактивации реакционной шихты разработан СВС порошок Ni,Zn феррита с добавками кобальта и марганца и субмикронным размером зерен (рис. 11) для нанесения газотермических покрытий, работающих в качестве поглотителей микроволнового излучения в диапазоне частот 2-3 ГГц [21].

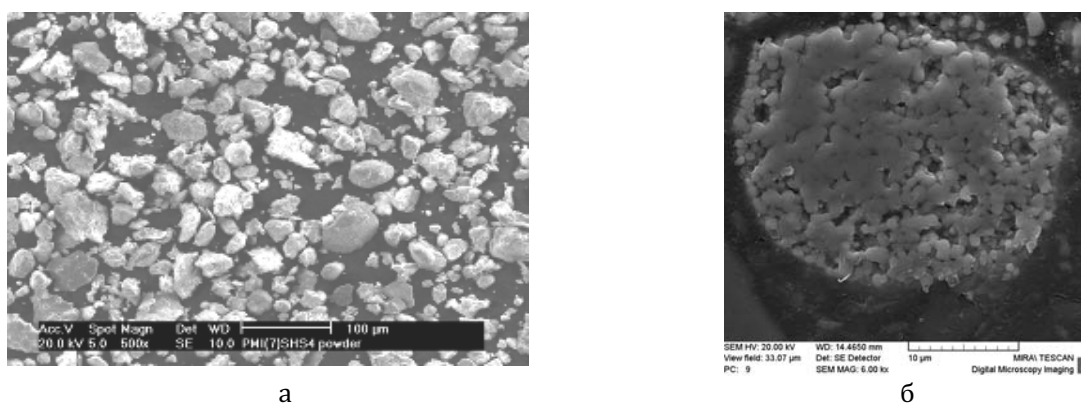


Рис. 11. Морфология поверхности (а) и поперечное сечение (б) СВС-порошка Ni,Zn-феррита

Высокие свойства, демонстрируемые газотермическими покрытиями из разработанных СВС-порошков, поставили задачу промышленного освоения разработанных технологий. Так, в Институте порошковой металлургии впервые была разработана безреакторная технология процесса синтеза композиционных порошков в режиме горения в среде воздуха, обеспечивающая возможность синтеза композиций типа «карбид-металл», «интерметаллид-оксид» и др. в условиях любого термического участка. На базе ИПМ создано опытно-промышленное производство композиционных порошков мощностью 10 т/год с возможностью выпуска порошков для напыления узкого гранулометрического состава. Основными зарубежными потребителями СВС-порошков являются фирмы «Metalspray» (США), «Union Technology» (США), «РАФАКО» (Польша). Порошки для напыления поставляются также республиканским предприятиям НПО «Химволокно» (г. Могилев, г. Гродно) и ЛМЗ «Универсал» (г. Солигорск). За период с 2000 по 2009 г.г. изготовлено и поставлено по контрактам за рубеж более 5000 кг СВС-порошков на сумму более 350 000 \$ США. Конкурентоспособность и соответствие мировому уровню разработанных материалов подтверждается наличием патентов и поставками синтезируемых порошков в США, Швецию, Японию, Германию, Индию. Пример практического использования композиционных порошков на основе двойных карбидов хрома-титана для напыления покрытий, способных про-

тивостоять комплексному воздействию износа и коррозии в узлах энергетического оборудования, работающих на твердом топливе, представлен на рис. 12. Использование покрытий из разработанных материалов позволяет в 2-2,5 раза увеличить межремонтный период бойлера, а установка бойлера на ремонт требует больших финансовых затрат (сотни тысяч долларов США).

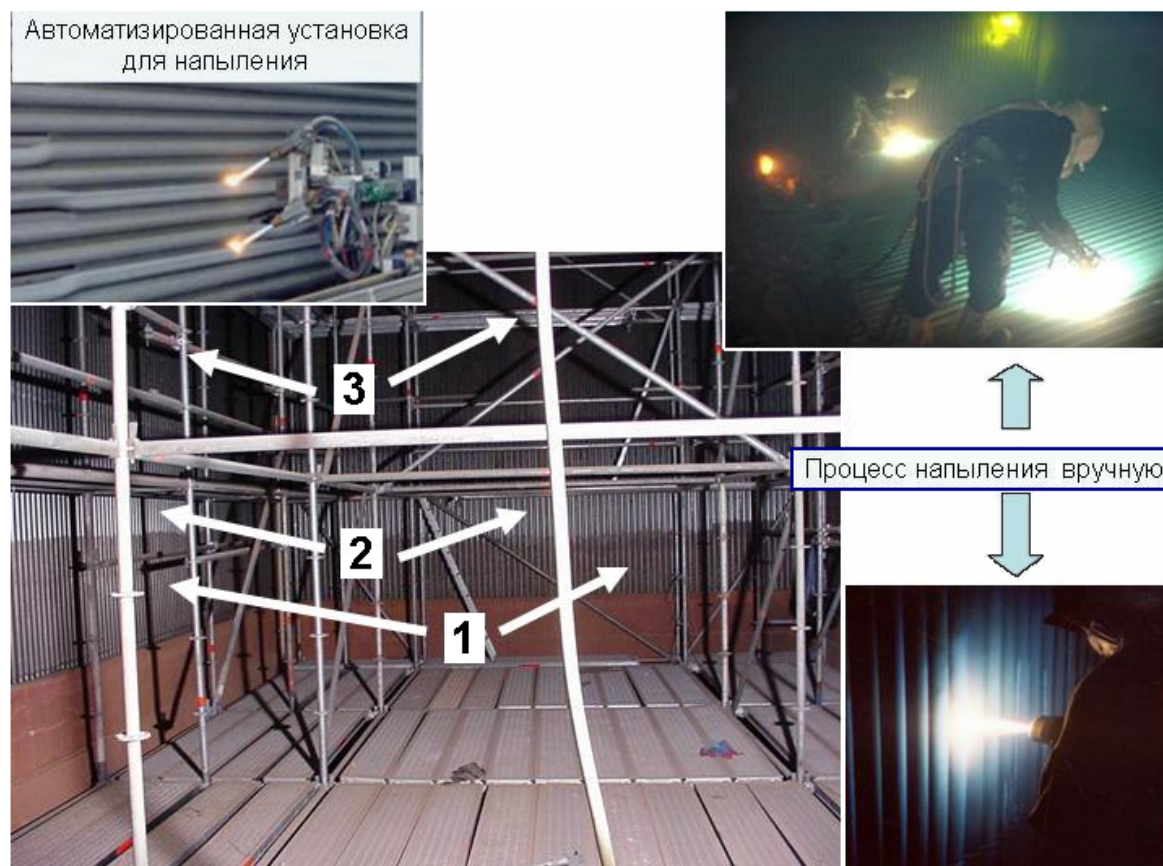


Рис. 12. Практическое использование СВС-порошков на основе двойных карбидов хрома-титана для восстановления изношенных панелей твердотопливного бойлера

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: современные проблемы / под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С.6-45.
2. Левашов А.Е., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Издательство БИНОМ, 1999. – 176 с.
3. Установка самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: пат. 1861 Респ. Беларусь, МПК7 С 01В 31/30 / А.В. Беляев, В.М. Забавский, Т.В. Гасак; заявитель ГНУ «Институт порошковой металлургии». - № а 20040399; заявл 13.08.2004; опубл. 01.12.2004.
4. Г.Н. Комратов. Кинетика окисления на воздухе порошков карбида титана и двойного карбида титана и хрома. // Порошковая металлургия, 1993, № 6, с.51-54.
5. А.П. Амосов, А.Ф. Федоров. Разработка комплексно легированных композиционных материалов на основе карбида титана для режущего инструмента. // Изв. ВУЗов. Сер. Черная металлургия, 1996 г., № 11, с. 62-65.
6. Sloof, W.G., Delhez, R., de Keijser, Th.H., Schalkoord, D., Ramaekers, P.P.J., Bastin, G.F. Chemical constitution and microstructure of  $TiC_x$  coatings chemically vapour deposited on Fe-C substrates; effects of iron and chromium, // J. of Mater. Sci., 1988, Vol. 23, pp. 1660-1672.
7. Ilyushchenko, A., Vitiaz, P., Beliaev, A., Talako, T. SHS powder materials for protective coatings in power industry, Proceedings of the International Thermal Spray Conference "Thermal Spray 2001: New Surfaces

- for a new Millennium", (Ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2001, pp. 1299-1302.
8. Азарова Т.А., Витязь П.А., Виллаге В, Штайнхоузер З. Структура и свойства композиционных материалов на основе карбида титана с добавками меди. // Республиканский межведомственный сборник научных трудов «Порошковая металлургия» (Минск), 2002, Выпуск 25, с. 85-89.
  9. Ilyuschenko, A., Shevtsov, A., Azarova, T., Okovity, V., Smurov, V., Ignatiev, M., Kovalion, E. (2002): Investigation of composite powders with hard lubricant components for thermal spraying of coatings, Proc. ITSC, Essen, Germany, March 4-6, 2002, DVS-Verl. Essen, pp. 1029-1032.
  10. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. / Отв. редактор О.И. Ломовский. - Новосибирск: Параллель, 2008. - 168 с.
  11. Витязь П.А., Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф., Лецко А.И., Ильющенко А.Ф., Беляев А.В., Барина А.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноконпозиционных порошков интерметаллида/оксид. Доклады Национальной Академии наук Беларуси, 2006, т. 50, № 3, с. 106-110.
  12. В.Ю. Ульяницкий, С.Б. Злобин, П.А. Витязь, А.В. Беляев, Т.Л. Талако, А.И. Лецко Моделирование процесса детонационного напыления метало-керамических СВС-порошков // Республиканский межведомственный сборник научных трудов «Порошковая металлургия» (Минск), 2004г., Выпуск 27, с. 116-122.
  13. Т.Л. Талако, А.В. Беляев, А.Ф. Ильющенко, А.И. Лецко. Порошковый материал на основе моноалюминидов железа и способ его получения: пат. 6545 Респ. Беларусь, МПК7 С 22С 1/04, В 22F 3/23 /; заявитель ГНУ «Институт порошковой металлургии». - № а 20000930; заявл. 11.10.2000; опубл. 15.06.2004.
  14. П.А. Витязь А.Ф. Ильющенко, Т.Л. Талако, А.В. Беляев, А.И. Лецко, В. Formanek, М.С. Яковлева Высокоскоростное газопламенное и детонационное напыление порошков алюминидов железа, полученных методом СВС. // Республиканский межведомственный сборник научных трудов «Порошковая металлургия» (Минск). - 2003. - Выпуск 26. - С. 135 - 141
  15. А.Ф. Ильющенко, А.И. Акимов, Ю.А. Федотова, А.И. Лецко, Ж. Боннэ, С. Дюбуа, Т.Л. Талако, А.В. Беляев. Влияние высокотемпературного окисления на микроструктуру и фазовый состав порошкового сплава Fe<sub>3</sub>Al // Доклады НАН Беларуси. - 2007. - Т. 51, №1. - С. 116-122.
  16. Беляев А.В., Талако Т.Л., Лецко А.И., Витязь П.А., Ильющенко А.Ф. Порошковый материал на основе моноалюминидов никеля и способ его получения. // Патент РБ № 10317, приоритет от 17.03.2005 г., опубл. 22.11.2007
  17. Патент РБ 10752, МПК (2006) В 22 F 9/16, C22C 21/00. Т.Л. Талако, А.И. Лецко, А.В. Беляев, А.Ф. Ильющенко, Т.В. Гасак. Способ получения порошкового материала на основе алюминидов титана. Опубл. Официальный бюллетень, 2008, № 3, с. 81.
  18. T. Talaka, A. Ilyuschenko, A. Letsko, T. Hasak. Structure and Properties of MASHS Titanium Aluminide-Based Powder Alloyed with Chromium // Materials Science Forum. - 2007. - Vol. 534-536. - P. 1589-1592
  19. McCartney, D.G., Zhang, D., Yellup J. Y., Bruhl M., Bobzin K., Richardt K., Talako T., Ilyushchanka A. Novel NiZn-Ferrite Powders and Coatings for Electromagnetic Applications, Proc of International Thermal Spray Conference ITSC'09 "Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications or Thermal Spray", Las Vegas, May 2009, Ed. Basil, R. Marple, Margaret M., Hyland, Yuk-Chiu Lau, Chang-Jiu Li, Rogerio S. Lima, Ghislain Montavon. ASM international, 2009. pp. 818-823.
  20. А.В. Комаров, М.Д. Нерсисян. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ферритов. // Изв Академии наук СССР, сер. Неорганические материалы, 1993, том 29, №12. С.1674-1677.
  21. McCartney, D.; Zhang, D.; Yellup, J.; Bruhl, M.; Bobzin, K.; Talako, T.; Ilyuschenko, A.; Weil, C.; Lindon, S. Development of NiZn-Ferrite Coatings for Electromagnetic Applications // Thermal Spray Bulletin 2 (2009) [2] 126-132.