

**СВС–МЕТАЛЛОКОМПОЗИТЫ – СТРУКТУРНАЯ
САМООРГАНИЗАЦИЯ.
МУЛЬТИУРОВНЕВАЯ ИЕРАРХИЧЕСКАЯ СХЕМА.**
к.т.н, доц. В.Ю. Костыря, аспирант Р.В. Морозов,
аспирант Ю.Н.Ушаков, д.т.н., проф. И.Е.Долженков,
магистр П.В.Травинина, аспирант Г.В.Кокашинская

Национальная металлургическая академия Украины

Постановка проблемы исследования. В мире существуют понятия органично взаимосвязанные между собой. Как только мы произносим одно слово, совершенно произвольно в сознании возникает другое, поясняющее (дополняющее) первое. В качестве примера можно отметить, - космонавтика и Юрий Гагарин; живопись и Рафаэль; индустриализация и Днепрогэс; морская мощь и линкор. Таких примеров можно привести целое множество. Но не будет преувеличением отметить, что услышав слово «металл» у многих людей возникнут совершенно различные ассоциации, - и дымящие доменные печи, и расплавленная сталь, и металлопрокат, и металлолом и ажурные конструкции Эйфелевой башни. Это свидетельствует о многообразии восприятия людьми понятия «металл» («металлический материал»). И, возможно, нет такого понятия (определения), однозначно характеризующее слово «металл», которое будет понятно, как профильным специалистам, так и обывателям.

Во многих литературных источниках «металл» характеризуется и органолептически (цветом, весом, блеском), и химическим составом стали или сплава (качественным и количественным наличием в локальном единичном объеме различных рекомбинаций химических элементов), свойствами (механическими, физическими, технологическими), а также параметрами такой физической величины, как структура. Пожалуй именно структура используется для характеристического обозначения металлических материалов, как многими знаменитыми учеными, - Д.К.Черновым, К.Ф.Стародубовым, К.П.Буниным, А.А. Бочваром, Г. Тамманом, В. Яндером, Г. Хюттигом; - так и в научно-прикладных публикациях. Широко известно постулируемая схема:

$$\text{МЕТАЛЛ} = \mathbf{f} \text{ (структура)}$$

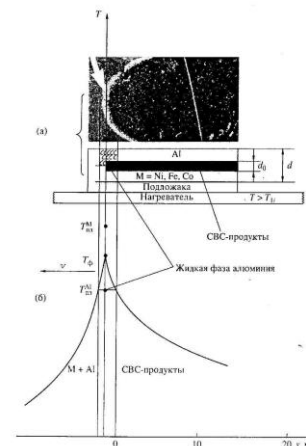
Кстати, само понятие «структура» (от латинского *structura* - строение, расположение) пришло в материаловедение благодаря Д. Эрикссону и Д. Бьюкенену, из математики, и первоначально (в XIX веке) обозначало непустое множество для элементов которого постулируются две операции объединение и пересечение. Такую - же закономерность несёт в себе и термин «технология», кроме того в восприятии обывателя именно технологии получения формируют структуру металлического материала, всесторонне характеризую его.

В качестве примера рассмотрим материалы, получаемые при помощи технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС в системах с гетерофазными реагентами является новым направлением в области СВС. Первоначально автоволновое движение фронта реакции в тонких плёнках наблюдалось при окислении металлических слоёв. Это явление

названо автоволновым окислением металлов. На двухкомпонентных гетерофазных (металл–оксидных) системах при адиабатическом нагреве твёрдофазный синтез также идёт в режиме СВС (волной горения). Самоподдерживающийся характер распространения определён тем, что зона реакции совпадает с границей раздела исходной плёнки и продуктов реакции. Интенсивное тепло-выделение на фронте значительно повышает температуру на нём. В результате аррениусовской зависимости коэффициента диффузии от температуры процесс горения идёт исключительно на фронте. Тепловой механизм СВС в тонких плёнках аналогичен процессу взрывной кристаллизации. Основные характеристики процессов схожи в следующих случаях: существование температуры инициирования реакции T_0 , самоподдерживающееся распространение фронта новой фазы, высокая температура фронта, идентичные зависимости скорости распространения фронта от температуры, возможность существования жидкой зоны на фронте. С теоретической точки зрения процесс взрывной кристаллизации хорошо изучен, поэтому он был применён к анализу явлений, возникающих при СВС и автоволновом окислении металлов. Температура фронта T_f лежит в интервале $T_{пл}(M) > T_f > T_{пл}(Al)$, поэтому на фронте может существовать жидкая фаза алюминия. При этом алюминий диффундирует в нижний слой металла (например: $M=Cu, Fe, Co$), находящийся в твёрдой фазе. Если наименьшая эвтектическая температура продуктов реакции $T_{пл}(Эв)$ меньше температуры фронта $T_f > T_{пл}(Эв)$, то жидкая зона должна включать, кроме жидкого алюминия также жидкие продукты реакции.

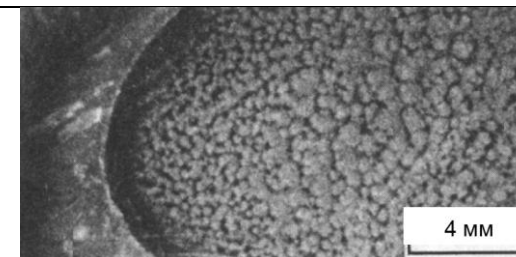
Всё это очень актуально с точки зрения структурооценки целевого СВС - продукта, в особенности при анализе поведения материалов, полученных методом СВС под нагрузкой.

Анализ проблемы и постановка целей статьи, исследование проблемы и выводы. Анализируя зависимость степени превращения $\eta(T_S)$ для систем Cu-Al, Fe-Al с наличием дополнительной инертной фазы с огромным тепловым сопротивлением, например керамики, можно отметить следующее. Из зависимости $M(T_S)$ следует существование температуры начала синтеза T_{01} и температуры T_{02} , при которой степень превращения имеет максимальное значение. При этом видно, что температуры инициирования T_{01} для Al/Fe, Al/Cu систем, равны ~ 550 К, ~ 620 К соответственно. Так при температурах $T > T_0$ с алюминием реагирует полностью, а (0-30)% кобальта и (0-20)% железа не успевают прореагировать. Анализ морфологии поверхности даёт возможность предположить, что в интервале температур $T_{02} > T_0 > T_{01}$ синтез идёт не на всю глубину, а захватывает толщину, равную d на границе раздела плёнок. Толщина d быстро увеличивается с увеличением температуры подложки, и при температуре T_{02} синтез идёт на всю глубину. Большая доля поверхности соприкосновения реагентов значительно уменьшает температуру инициирования T_0 . Эта температура для системы Cu-Al на 600-750 градусов ниже соответствующей температуры на порошках.



- а – Снимок и схематическая иллюстрация СВС с жидкой зоной алюминия на фронте, которая показана стрелкой;*
б – температурный профиль, перпендикулярный фронту реакции, и объяснение жидкой зоны алюминия на фронте.

Эксперименты показывают, что автоволновые режимы твёрдофазного синтеза в образцах бывает двух видов. Первый вид аналогичен СВС на порошках, где в результате реакции получают соединения с довольно большой отрицательной энтальпией образования. Первый тип реакций рассмотрен во второй главе. Второй вид характеризуется возникновением, после прохождения первой волны СВС по образцу, второго фронта (фронт фазового расщепления), который идёт в обратном порядке первому фронту. Ко второму виду относится СВС в железо–оксидных материалах, где продукты реакции содержат в основном твёрдые растворы алюминия и германия. Поэтому после первого цикла СВС создаётся эффект перемешивания слоёв реагентов. Так как после первого цикла образуются исходные реагенты, то в образце снова можно инициировать волну реакции. Так на одном и том же образце СВС был инициирован около 300 раз, и мог инициироваться далее. Это явление, названное множественным СВС, возникает только на образцах второго вида. Движение фронта СВС и фронта фазового разложения легко наблюдать визуально. Первый фронт СВС имеет резкую границу, так как есть разница в отражении от зеркальной поверхности исходной плёнки и от поверхности прореагировавшего образца, создающей диффузное рассеяние. Скорость фронта СВС v_f возникает при температуре инициирования T_0 со значения $v_f \sim 3 \cdot 10^{-3}$ м/с и возрастает с температурой по закону близкому к аррениусовскому. Движение фронта СВС можно остановить, если понизить температуру плёнки ниже температуры инициирования T_0 . Понижение температуры образца вызывает появление фронта разложения, который начинается от границы, оставленной фронтом СВС.



Снимок фронта СВС и в продуктах реакции образца (300нм)
Al/Fe(210).

После иницирования СВС при $T_s > T_0$ сопротивление образца возрастает. Понижение температуры подложки ниже температуры иницирования $T_s < T_0$, возвращает сопротивление образца к первоначальному значению. Равенство удельных сопротивлений образца до и после СВС и совпадение их с удельным сопротивлением алюминиевого слоя подтверждает, что после фазового расслоения алюминий образует в плёнке перколяционный кластер. Многократное иницирование СВС несколько повышает первоначальное сопротивление, что связано с возможным окислением образца остаточным кислородом. Само по себе протекание твердофазных СВС-реакций в мультифазных системах связано с действием ряда металлургических процессов, стимулируемых температурой синтеза и характером остывания компакта. Именно эти процессы определяют морфологию структуры синтезируемых материалов как во время, так и после силового компактирования. Начиная от локального разогрева поджигового участка шихты, протекания СВС-структурообразования и до последующего остывания компакта, его структурные ингредиенты подвергаются интенсивному воздействию высоких температур – термическому воздействию. И не будет преувеличением, что именно термическое воздействие (структурная термообработка) придает всем синтезируемым СВС-материалам присущий им уникальный комплекс свойств. Поскольку разрабатываемые материалы претерпевают в результате технологии получения силового компактирования, нагрев до определенной температуры, выдержку при ней и последующее охлаждение с заданной скоростью то о них можно говорить как о «самотермообрабатывающихся». Сочетание высокотемпературного нагружения синтезируемого композита с варьированием скорости объемного охлаждения компакта может быть приравнено к термомеханической обработке (ТМО). В момент приложения формообразующей деформации поверхностные слои образца закаляются в результате интенсивного теплоотбора пресс-формой, а после завершения силового воздействия по всему объему компакта протекают процессы самоотпуска. В процессе самотермообработки СВС-металлокомпозиты получают информационный потенциал о степени структурной самоорганизации и величине эффекта наследования. Это выражается в формировании на всех уровнях структурной иерархии строго определенного ансамбля составных ингредиентов. Общую концепцию протекания процессов самотермообработки можно представить в виде схемы.

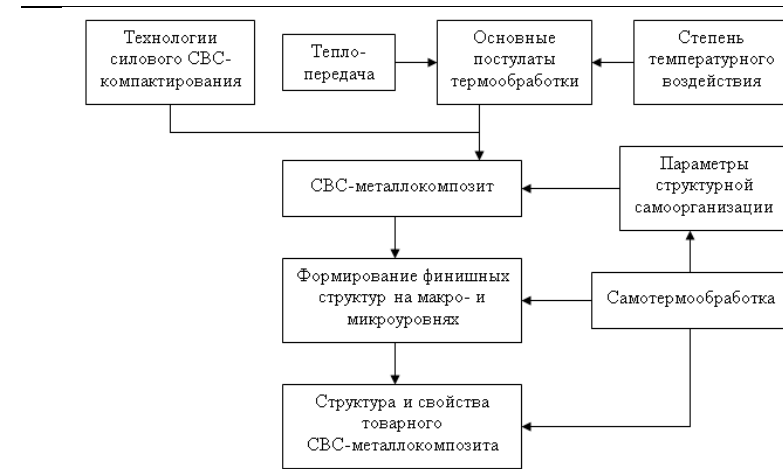


Схема общей концепции протекания процессов самотермообработки в СВС-материалах

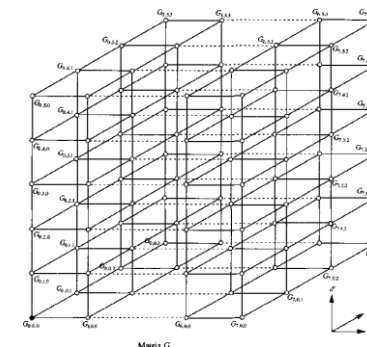
Степень термического воздействия у самотермообработываемых СВС-металлокомпозитов регулируется соотношением критериев "температура–время" и определяет следующие фазовые и структурные превращения: формирование, рост и зональная консолидация структурно-фазовых ингредиентов металлической матрицы и фазы-связки; миграция границ в матрице; мартенситное превращение в матрице и фазе-связке; термодинамическая стабилизация полученных структур. После протекания последней стадии первичного структурообразования синтезируемый СВС-композит начинает подвергаться самотермообработке, причем следует подчеркнуть, что степень термического воздействия на финишное структурообразование интенсивнее в тех локальных микрообъемах материала, которые примыкают к оксидной упрочняющей фазе. Это объясняется более высоким термическим сопротивлением оксидной фазы по сравнению с матричной, металлоидной. На мультиуровневом иерархическом уровне структура СВС-металлокомпозитов может быть рассмотрена как конгломерат из:

а) бесструктурной зоны оплавления;

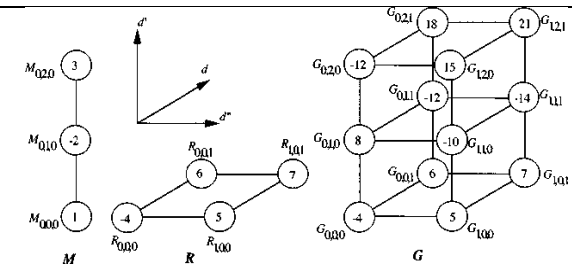
б) зоны закалки из твердофазного состояния: матричного твердого раствора; зоны предвыделения металл-оксидных твердых растворов (фаза-связка).

Причем структурные превращения, проходящие в этих зонах, зависят как от внешних условий и температурного фактора (совпадение с "классической" термообработкой), так и от степени перекрытия структурообразующих потоков с возможной локально-диффузионной структурной стабилизацией.

Это свидетельствует о том, что фазоструктурообразование при самотермообработке не могло произойти по механизму объемной диффузии, а реализовалось за счет структурно-деформационных перестроек и локальной диффузии. Сформировавшаяся в результате СВС-самотермообработки структура зон плавления и закалки из твердофазного состояния последующее температурное воздействие воспринимает по-разному, в зависимости от величины накопленной при СВС-консолидации энергии Гиббса. Следует отметить, что зона оплавления в структуре СВС-металлокомпозитов занимает не более 15 об. %. Таким образом в результате протекания СВС-реакции, повсеместно проявляется объективная цикличность процесса межсистемной структурной регуляции материала, когда последовательно провоцируется набор или сброс соответствующего потенциала, его фиксация и генерация во внешнее пространство с охватом определенного сектора среды. Затем вновь коррекция потенциала в более фрактально-глобальном плане и фиксация новой схемы, более или менее конструктивной относительно предыдущего уровня стабильности и т.д. Таким образом, происходит поэтапная модификация необходимого для существования потенциала, причем зафиксировать его объект может только в том случае, если он структурирован по принципу базовой для данной системы или сегмента основы. Если структуризации в соответствии с оптимальным принципом не происходит, то наличие квантового барьера с соответствующей константой не позволит набрать активный потенциал соответствующий ее значению. Примером может служить кронекерово произведение двух решеток в многомерном пространстве, оно коммутативно тогда и только тогда, когда не существует общего для обоих измерения. В трехмерном пространстве так бывает в случае умножения двух векторов или вектора и матрицы. В четырехмерном пространстве коммутативным может оказаться и произведение двух матриц. Если решеток, произведение которых необходимо найти, больше двух, то общей размерности не должно быть ни у одной пары решеток. Эти правила, очевидно, никак не объясняют коммутативности произведения двух различных степеней одной решетки.



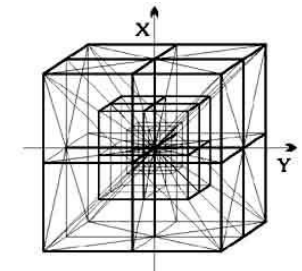
Трехмерное кронекерово произведение $G = M * R$



Кронекерово произведение матрицы и перпендикулярного ей вектора.

Рассматривая элементарные структуры, отметим, что, во-первых, они построены по определенному базовому принципу, во-вторых, чем больше в нем внутренних противоречий, тем ниже его физиологические возможности и тем быстрее он гибнет. И наконец, в-третьих, в структуре действует строгая иерархия субформ (*атомно-кристаллических сингоний*) от самых простых до чрезвычайно восприимчивых и сложных, где каждая из них выполняет свои особые функции. При этом они никогда не смешиваются друг с другом, так как существует система барьерных "кордонов", формирующих разделение как функциональных состояний, так и возможностей комбинированного проявления различных субъектов системы.

Говоря вообще, кронекерово произведение двух решеток в многомерном пространстве коммутативно тогда и только тогда, когда не существует общего для обоих измерения. В трехмерном пространстве так бывает в случае умножения двух векторов или вектора и матрицы. В четырехмерном пространстве коммутативным может оказаться и произведение двух матриц кристаллических решеток. Если решеток, произведение которых необходимо найти, больше двух, то общей размерности не должно быть ни у одной пары решеток. Эти правила, очевидно, никак не объясняют коммутативности произведения двух различных степеней одной решетки полученного материала. Это, реально проявляющиеся для СВС-материалов структурные конструкции, собранные из плоскостей, имеющих хотя бы одну общую для всех составляющих точку. В этом варианте удовлетворить условие стабильности системы $X^n + Y^n + Z^n + \dots + N^n \rightarrow 0$ становится гораздо сложнее. Изначально ориентация плоскостных образований требует введения простейшей взаимно перпендикулярной трехмерности, в противном случае фрактал тут же спирализуется в бессистемный сгусток, склонный к самоликвидации. Таким образом, базис данной структурной категории будет представлять собой три взаимно перпендикулярных плоскости. Первая фаза фрактального разворота с этим коэффициентом соответствия формирует 13 аналогичных осевых параметров и соответствующую мно-



гомерно-пространственную ортогональную решетку в виде взаимосодержащих кубов. Простейший самоорганизованный структурный фрактальный объект, имеющий указанные выше характеристики, представляет собой трехуровневый куб, состоящий из **531441**-го взаимно интегрированного кубического базового модуля. Следует добавить, что данная фрактальная конструкция несет в себе прототип всех **14** типов кристаллических решеток *Браве*. В серии статей российских авторов обосновываются представления о пространственных конфигурациях и дифракционных элементах на таких регулярных топологиях, как сложные структуры с предсказуемыми детерминированными определениями порядка, за счет введения общей классификации возможных принципов заполнения (выполнения) пространства с помощью унифицированной обобщенной *Эйлеровой* характеристики – числа информационных осей симметрии. Результатом всех упомянутых исследований явилось построение общей физико-математической модели классификации многогранников и оптимальных решеточных и полостных структур плотного и сверхплотного выполнения пространства с использованием обобщенной эйлеровой характеристики в следующей трактовке :

$$N^d = \frac{T + F + R}{2}$$

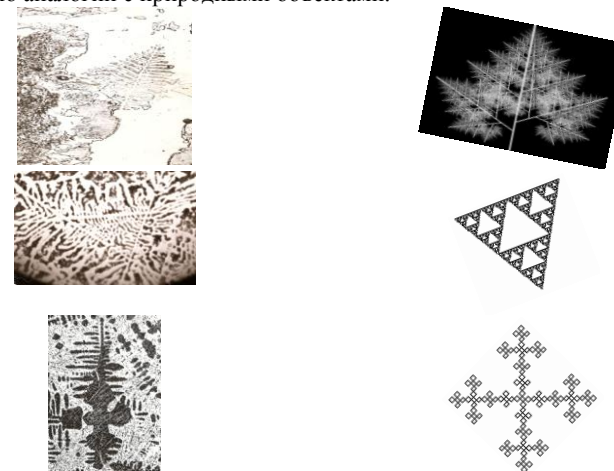
где d – топологическая размерность характеристики;

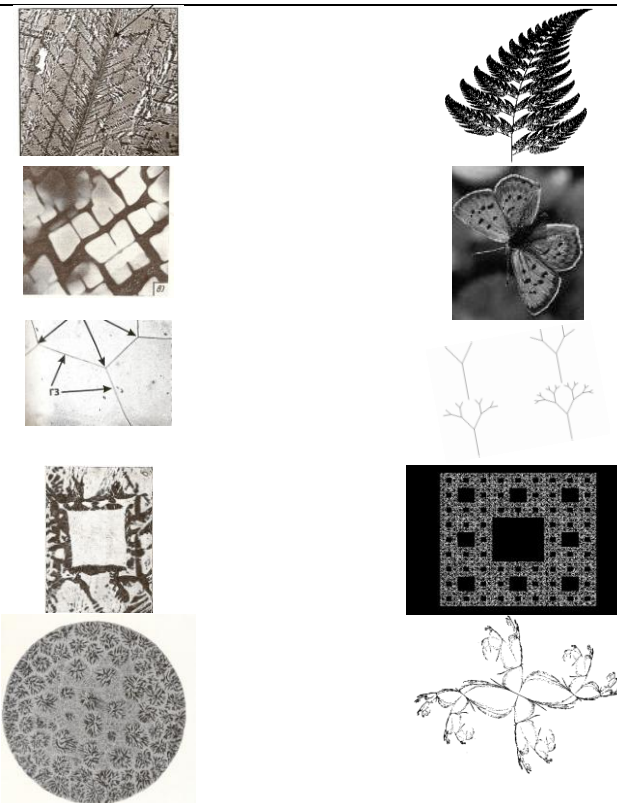
T – число вершин;

F – число граней;

R – число ребер многогранников.

При рассмотрении этой характеристики применительно к правильным платоновым телам можно убедиться в справедливости расширенной характеристики, являющейся по своей физической сути фрактальным множителем. Позволяющим провести интерпретацию структурных компонентов, в том числе и по аналогии с природными объектами.





С точки зрения структурной самоорганизации необходимо выделить два этапа эволюции первичных структурных ингредиентов СВС-компактов:
 – локальное псевдохаотическое упорядочение матричного твердого раствора;
 – окончательное ”сцементирование” элементов каркаса оксидной фазы.

В первом случае структурного эволюционирования существует несколько механизмов массопереноса, стимулирующих перестройку атомов из дальнего порядка в ближний и, как следствие, кристаллизацию. Во втором, как правило, преобладает коалесценция. Материал самоорганизуется, не нарушая целостности морфологии зерен матрицы.

Можно сформулировать качественный критерий самоорганизации первичной структуры гетерофазных СВС-композитов: *”Если исходное распределение структурных (шихтовых) ингредиентов может быть описано моделью случайной плотности упаковки (хаотическим распределением), то в процессе синтеза форма ингредиентов трансформируется в функции от контактного угла (образование диффузионно-контактных поверхностей с изоморфными соседями) до тех пор, пока сферическая упаковка атомов не преобразуется в полиэдрическую”*.

В зависимости от температуры синтеза, типа структурных ингредиентов, процентного количества "активатора горения" и других факторов, косвенно влияющих на скорость структурообразования, коалесценцию и миграцию границ зерен матрицы, размер зон структурного упорядочения варьируется в обратной зависимости от геометрических размеров их составляющих. Размер зон самоорганизации является, в принципе, константой для определенного типа геометрической структуры, механизма коалесценции и диффузионно-химической активности ингредиентов композиции. По достижении определенной скорости коалесценции размер самоорганизующихся зональных микрообъемов, прошедших полный интервал температур "солидус–ликвидус", стабилизируется. На финишных этапах первичного структурообразования ингредиенты зон самоорганизации стремятся принять равновесную форму.

Поскольку реакции образования химических соединений проходят в нестехиометрических условиях, то можно предположить, что межфазная контактная поверхность будет представлена "сэндвич-конгломератом" из послойно закристаллизовавшихся химических соединений: от оксидов до интерметаллидов. Рост количества эвтектической фазы происходит за счет утолщения границ зерен и увеличения их протяженности из-за измельчения зерна матрицы. Появление в структуре композитов эвтектической фазы при неэвтектической концентрации ингредиентов композита еще раз свидетельствует о неравновесном протекании структурообразования.

Можно предположить, что первичное структурообразование в СВС-материалах выполняет три основных функции в динамике конструирования композита:

- подготовки микроструктуры основной матрицы;
- подготовки субструктуры с использованием наследования ее элементов;
- подготовки субструктуры с воздействием на упрочняющую оксидную фазу, не претерпевающую существенных изменений при структурно-стабилизирующей термообработке.

Особо следует отметить стадийность и локальную мультиуровневую Саморганизацию процесса первичного структурообразования, включающую фрагментацию и "цементирование" ингредиентов структуры композита; образование мультиуровневых структурных композиций из матричного твердого раствора и фазы-упрочнителя; коагуляцию и коалесценцию; образование "вторичных" структур; смешивание составляющих композитов на атомном уровне. Соотношение интенсивностей адаптации и диссипации энергии на каждой стадии структурообразования определяется формой и размером соответствующих структурных компонентов, коэффициентами многофазной диффузии, а также температурным потенциалом стадий структурообразования. Поскольку каждая стадия структурообразования характеризуется собственным набором резонансных частот, возможна оптимизация технологических факторов получения оксиднолегированных композитов, заключающаяся в последовательном усилении информационного фактора (температуры, компактирующего давления).