

ЗАКОНОМЕРНОСТИ II МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ Ti—B—Fe

Ю. М. Максимов, А. Т. Пак, Л. Г. Расколенко, А. А. Зенин
(Томск)

В настоящее время наиболее полно изучено безгазовое горение двухкомпонентных систем [1] и недостаточно исследованы закономерности и механизм горения многокомпонентных составов. В работе на примере Ti—B—Fe приводятся экспериментальные результаты горения трехкомпонентной системы. Рассматриваются устойчивые стационарные режимы распространения волны горения, нестационарные явления при горении этой системы исследовались ранее в [2, 3].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных реагентов в работе использовали смеси порошков Ti, B, Fe и ферроборные сплавы Fe—nB с титаном. Исходные составы готовили с учетом образования TiB₂ с различным содержанием железной связки. Использовали порошки карбонильного железа, титана марки ПТС и аморфного бора. Ферроборные сплавы с различным содержанием железа готовили по методике [4]. Составы исходных композиций с учетом данных [4] приведены в таблице. Видно, что сплав 1, содержащий 83,8% Fe, это соединение FeB. Сплавы 2—4 представляют собой материал с первичными зёрнами FeB_n и эвтектики, образованной между FeB и высокобористой фазой FeB_n [4].

В опытах использовали ферроборные сплавы дисперсностью 60 мкм, дисперсность титана менялась от 60 до 650 мкм, железа и бора составляла соответственно менее 60 и 1 мкм. Исследовались цилиндрические таблетки высотой 40 и диаметром 20 мм с относительной плотностью 0,3—0,7. Образцы сжигали в бомбе постоянного давления по методике [5] в атмосфере аргона. В ряде случаев исходные образцы подогревали электрической спиралью. Распространение фронта горения по образцу фиксировали фоторегистратором ФР-14. Исследование структуры тепловой волны проводили по методике [6]. Продукты горения анализировали с помощью рентгенофазового (Дроп-2) и металлографического (ПМТ-3) анализов. Для выявления структуры зоны горения образцы закачивали в воде и на медных поддонах. Закалка позволяла зафиксировать поверхность, разделяющую исходную смесь от продуктов реакции. Через 0,3 мм от этой поверхности снимали слои, которые истирали в порошок и исследовали на приборе Дроп-2. В работе применялся также дифференциальный термический анализ (ДТА) до температур разогрева 1000°C.

Исходные составы			Исходные сплавы				
Номер композиции	Соотношение компонентов	Fe, %	Номер сплава	Соотношение компонентов	Fe, %	Фазовый состав	Микроструктура
1	Fe — B — 1/2Ti	62	1	Fe — B	83,8	FeB	FeB
2	Fe — 2B — Ti	45	2	Fe — 2B	72,1	FeB	Эвтектика *
3	Fe — 4B — 2Ti	29	3	Fe — 4B	56,4	FeB	FeB _n + эвтектика
4	Fe — 6B — 3Ti	21	4	Fe — 6B	46,3	FeB	FeB _n + эвтектика

* Эвтектика, образующаяся между FeB и FeB_n [4].

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ

При равных соотношениях компонентов скорость и максимальная температура горения смеси порошков Fe и Ti с бором выше, чем при использовании в качестве реагента сплавов. Причем если устойчивое горе-

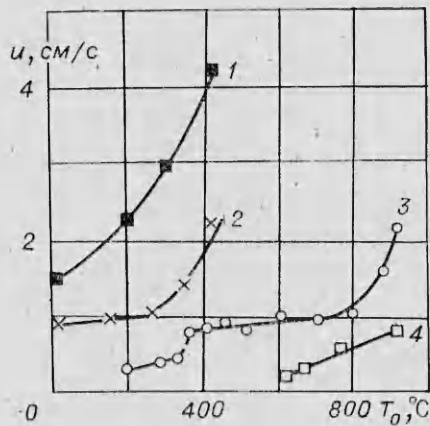
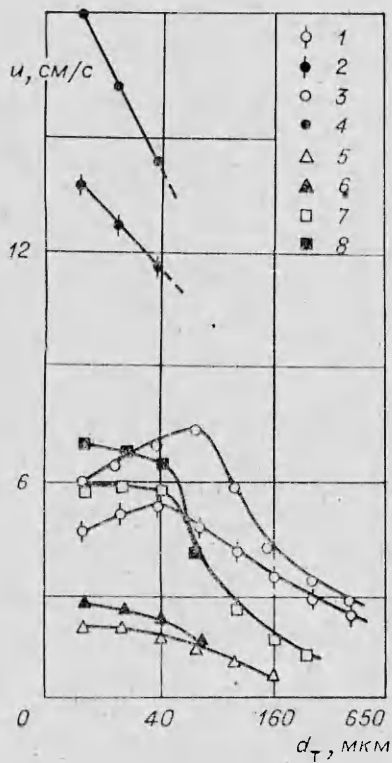


Рис. 2. Влияние температуры подогрева на скорость горения смеси порошков (1) и ферроборного сплава с титаном (2-4).
 m , %: 1 - 45, 2 - 29, 3 - 45, 4 - 62.

Рис. 1. Зависимость скорости горения от размеров частиц титана. Массовое содержание железа $m = 29$ (1, 2, 5, 6) и 21% (3, 4, 7, 8).

1-4 - смесь порошков Ti, B, Fe; 5-8 - ферроборный сплав с титаном; темные точки - режимы с термовакуумной обработкой, светлые - без нее.

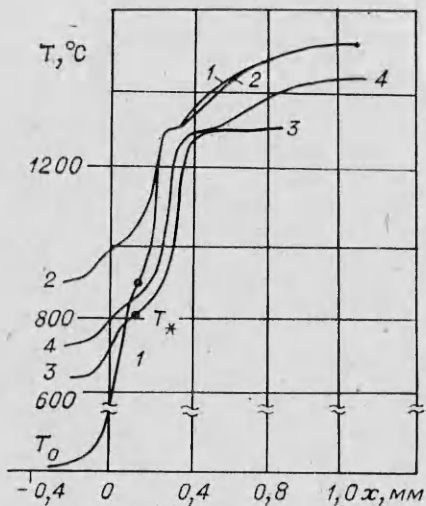


Рис. 3. Распределение температур по волне горения ($m = 62\%$).

1 - смесь порошков Ti, B, Fe; 2-4 - ферроборный сплав с титаном. T_0 , °C: 1 - 20, 2 - 900, 3 - 650, 4 - 750.

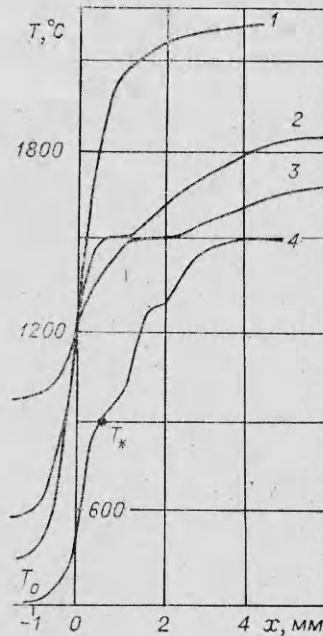


Рис. 4. Распределение температур по волне горения ферроборного сплава с титаном ($m = 45\%$).

T_0 , °C: 1 - 900, 2 - 570, 3 - 430, 4 - 300.

ние смеси порошков возможно до содержания железа 60%, то сплав с титаном горит устойчиво до 40% Fe. Ниже приведены основные результаты по зависимости скорости горения от условий эксперимента.

Влияние плотности на скорость горения смеси порошков имеет ярко выраженный экстремальный характер. В случае горения ферроборного сплава с титаном скорость горения менее чувствительна к изменению плотности.

На рис. 1 представлена зависимость скорости горения от размера частиц титана. Видно, что с ростом d_{Ti} скорость горения сплавов падает. Для смеси порошков Ti, В, Fe зависимости $u(d_{Ti})$ имеют максимум. Уменьшение скорости горения при $d_{Ti} < 40$ мкм кажущееся и обусловлено выделением сорбированных газов с порошков-реагентов в зоне горения. Фронт горения перемещается по разбухающему образцу, что приводит к занижению скорости горения [7, 8]. Известно [9], что термовакуумная обработка, удаляя сорбированные газы, позволяет измерить истинную скорость перемещения фронта. На рис. 1, 2, 4, 6, 8 приведены скорости горения смеси порошков Ti, В, Fe и сплавов Fe-nB с титаном, прошедших предварительную обработку при $T_0 = 500^\circ\text{C}$ в течение 6 ч при давлении 10^{-2} Па. Видно, что такая обработка смеси приводит к существенному росту u и лишь незначительно увеличивает скорость горения сплавов.

Использование в качестве реагентов сплавов оказывает влияние на макроструктуру конечного продукта. Сгоревшие образцы имеют равномерную усадку по сечению образцов. Причем чем меньше железа в исходных составах, тем больше разница между пористостью продуктов сгорания сплавов и смеси порошков Ti, В, Fe. Отсюда следует вывод о том, что использование в качестве реагентов сплавов значительно снижает газовыделение во фронте, способствуя образованию однородного продукта.

На рис. 2 представлена зависимость $u(T_0)$. Для всех исследуемых составов свойственно монотонное возрастание скорости горения. Исключение составляет ферроборный сплав с титаном с массовым содержанием железа $m = 45\%$, который обнаруживает своеобразную зависимость, характеризующуюся чередованием участков слабой и сильной чувствительности u к изменению T_0 .

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ЗОНАМ ГОРЕНИЯ

Состав 1. Сплав F—B горит с титаном устойчиво при температурах подогрева 600°C (рис. 3, 3). Приведенный температурный профиль указывает на стадийность протекания реакции в волне горения. При $T_0 = 650^\circ\text{C}$ первая стадия имеет максимальную температуру горения $T_* = 800^\circ\text{C}$. С ростом T_0 максимальная температура первой стадии увеличивается и при $T_0 = 900^\circ\text{C}$ составляет 1030°C . Вторая стадия соответствует изотермическому участку с $T_{n1} = 1340^\circ\text{C}$. Повышение T_0 приводит к уменьшению длины этого участка и увеличению T_* . Согласно диаграмме состояния [10], изотермический участок на профиле соответствует образованию эвтектики TiB₂—Fe. При остывании образца на температурном профиле обнаруживается изотермический участок с $T_{n1} = 1340^\circ\text{C}$, отвечающий температуре кристаллизации расплава. Микроструктура конечного продукта представляет собой эвтектику TiB₂—Fe с первичными кристаллами TiB₂.

При горении смеси порошков Ti, В, Fe того же состава (смесь горит без подогрева) для первой стадии $T_* = 900^\circ\text{C}$ (рис. 4, 4). Как и в случае горения сплава, при $T_{n1} = 1340^\circ\text{C}$ имеется изотермическая площадка плавления, а при остывании продукта — изотермический участок кристаллизации эвтектики.

Для состава 2 осредненные распределения температуры по зонам горения приведены на рис. 4. Видно, что при $T_0 = 300^\circ\text{C}$ зона реакции состоит из нескольких температурных стадий. Для первой стадии $T_* = 900^\circ\text{C}$. Как и у сплава 1, на профиле имеется изотермический участок с $T_{n1} = 1340^\circ\text{C}$. С ростом T_0 температурный профиль изменяется и при $T_0 = 450^\circ\text{C}$ зона реакции состоит из двух стадий. На температурном профиле появляется изотермический участок с $T_{n2} = 1500^\circ\text{C}$, который, по видимому, соответствует плавлению ферроборного сплава. Дальнейшее повышение T_0 сокращает протяженность этой площадки, приводя к тому, что при $T_0 = 900^\circ\text{C}$ зона реакции имеет монотонно растущую тем-

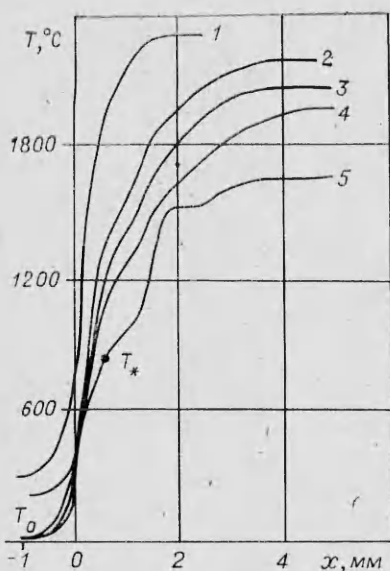


Рис. 5. Распределение температур по волне горения смеси порошков Ti, V, Fe ($m = 45\%$).
Массовое содержание разбавителя TiB_{12} , %:
1—3—0, 4—10, 5—20. T_0 , °C: 1—300, 2—220, 3—5—20.

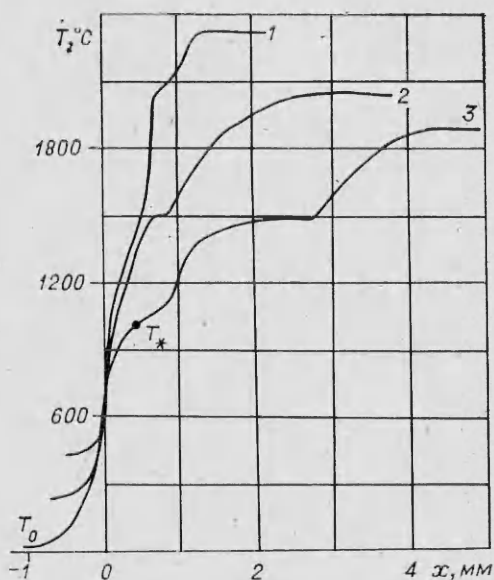


Рис. 6. Распределение температур по волне горения ферроборного сплава с титаном ($m = 29\%$).
 T_0 , °C: 1—420, 2—250, 3—20.

пературу. На температурном профиле остывания продукта выявляется площадка, связанная с кристаллизацией расплава TiB_2-Fe .

При горении смеси того же состава изотермических участков протекания реакции нет. Лишь при значительном разбавлении смеси диборидом титана выявляется изотермический участок с $T_{п2} = 1500^\circ C$ и первая стадия с $T_* = 800^\circ C$ (рис. 5,5).

Составы 3, 4. Распределения температуры в волне синтеза сплава 3 приведены на рис. 6. У сплава 3 максимальная температура первой стадии составляет $1000^\circ C$. На температурном профиле имеется изотермическая площадка с $T_{п2} = 1500^\circ C$. С ростом T_0 повышается T_* и сокращается протяженность изотермического участка. Излом на профиле (кривая 1), по-видимому, связан с распадом фазы TiB по перитектической реакции $TiB \rightarrow TiB_2 + ж$. У сплава 4 изотермический участок обнаруживается только при значительном разбавлении состава диборидом титана.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТАДИЙНОСТЬ ПРОЦЕССА

Переходя к обсуждению причин стадийности протекания реакции и ее влияния на фазовый состав продуктов, рассмотрим распределения температуры по зонам горения. Как видно из приведенных данных, для всех составов характерна многостадийная структура волны синтеза. Первая стадия указывает на химическую стадийность, поскольку ее температура T_* зависит от T_0 . Эта стадия начинается в твердой фазе, так как, согласно тройной диаграмме состояния [11], в системе $Ti-B-Fe$ при температурах ниже $1000^\circ C$ жидкая фаза не образуется. Рентгенофазовый анализ закаленных слоев фиксирует образование фазы Fe_2B , в меньших количествах $FeTi$ и еще реже — TiB_2 . Согласно [12], коэффициенты твердофазной диффузии бора в железо значительно больше, чем в титан. Поэтому в смеси порошков Ti, B, Fe преимущественно протекает реакция образования промежуточной фазы Fe_2B . Последнее подтверждается металлографией, а также данными ДТА. При горении сплавов с титаном на начальном этапе происходит образование твердого раствора бора в титане и фазы Fe_2B .

Развитие реакции во второй стадии осложнено протеканием в режиме химического превращения фазовых переходов первого рода, в результате чего температурный профиль оказывается разделенным на два участка (см., например, рис. 4).

Наличие изотермических участков на температурном профиле приводит к тому, что скорость горения определяется температурой фазового перехода T_p , а не максимальной температурой горения. Это означает, что имеет место ЭМГ-2 [13]. В этом случае становится понятным вид зависимости $u(T_0)$ (см. рис. 2). Согласно [12], для ЭМГ-2 $u \sim (T_p - T_0)^{-m/2}$, где m — показатель степени в кинетическом законе взаимодействия компонентов $\varphi(\eta) \sim \eta^{-m}$; η — глубина превращения. Для сплава 2, например, в интервале начальных температур 200—300° и 400—700°С, $T_p = \text{const}$ основным параметром, влияющим на скорость горения, является T_0 . Скачок в зависимости $u(T_0)$ при $T_0 = 320 \div 400^\circ\text{C}$ связан с переходом плавления в режиме химического превращения от $T_{п1} = 1340^\circ\text{C}$ к $T_{п2} = 1500^\circ\text{C}$. Резкое увеличение $u(T_0)$ на участке $T_0 = 800 \div 900^\circ\text{C}$ связано, по-видимому, с переходом плавления из режима химического превращения в режим Стефана, которому отвечает ЭМГ-1 [14]. Аналогичным образом можно объяснить и вид зависимости $u(T_0)$ для сплава 3. Кроме того, сопоставление зависимостей $u(T_0)$ сплавов 2 и 3 указывает на одинаковый характер степени торможения реакции с глубиной превращения.

Изотермические площадки при $T_p = 1340$ и 1500°C на температурных профилях можно объяснить в первом случае образованием во фронте горения эвтектического расплава, во втором — плавлением неизрасходованных в ходе реакции исходных порошков. Поскольку эвтектической жидкости отвечает исходный состав строго определенной концентрации, то наиболее вероятно, что образование эвтектики происходит при контактном плавлении порошков. Явление контактного плавления [15, 16] заключается в том, что при нагревании двух контактируемых твердых тел на поверхности соприкосновения происходит плавление вещества при температурах, близких к эвтектическим (т. е. ниже температур плавления исходных порошков).

В данном случае металлографические исследования закаленных первых слоев указывают на образование эвтектик при контакте порошков Fe и Ti ($T_p = 1085^\circ\text{C}$ [17]) и при контакте Fe и В ($T_p = 1200^\circ\text{C}$ [4]). Высокие скорости нагрева в низкотемпературных участках фронта приводят к тому, что контактное плавление протекает в режиме Стефана, представляющем собой неинвариантное плавление.

В последующих слоях металлография обнаруживает образование эвтектики $\text{TiB}_2\text{—Fe}$, которой, согласно [10], соответствует $T_p = 1340^\circ\text{C}$. Поскольку эвтектический расплав образуется в высокотемпературных участках фронта, то ввиду малых скоростей нагрева плавление протекает при постоянной температуре (процесс инвариантен). Такой характер распределения температур находится в соответствии с описанным в [18], где исследовалось влияние скорости нагрева на плавление бинарных сплавов. Согласно [18], при малых скоростях нагрева на термических кривых наблюдалось появление горизонтальных площадок. При увеличении скорости нагрева площадки вырождались в перегиб.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что взаимодействие реагентов в волне горения сопровождается контактным плавлением исходных порошков. В заключение отметим, что конечные продукты во всех случаях представляли собой материал на основе первичных зерен TiB_2 и эвтектики $\text{TiB}_2\text{—Fe}$. Рентгенофазовый анализ в ряде случаев обнаруживает небольшие количества неравновесных фаз Fe_2B , FeB , FeTi . Они образовались в первой стадии и не успели раствориться в жидкости во второй. Количество неравновесных фаз возрастает, если дисперсность одного из компонентов исходной шихты больше дисперсности других. Однородная двухфазная структура обеспечивается в случае использования исходных порошков одного размера.

Авторы выражают благодарность А. Г. Мержанову, Е. А. Некрасову за обсуждение работы и Б. Ш. Браверману за помощь в проведении металлографических исследований.

Поступила в редакцию 15/XII 1982,
после доработки — 1/VII 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. Вестн. АН СССР, 1979, 8.
2. Ю. М. Максимов, А. Т. Пак и др. ФГВ, 1979, 15, 3.
3. Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов, А. Т. Пак и др. ФГВ, 1981, 17, 4.
4. К. И. Портной, М. Х. Левинская, В. М. Ромашов. Порошковая металлургия, 1969, 8.
5. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
6. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Персиян. Докл. АН СССР, 1980, 250, 4.
7. В. И. Вершинников, А. К. Филопенко. ФГВ, 1978, 14, 5.
8. А. К. Филопенко, В. А. Бушин, В. И. Вершинников. ЖФХ, 1982, 2.
9. Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий и др. Матер. VI Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Алма-Ата, 1980.
10. А. К. Шурип, В. Е. Панарин. Металлы, 1974, 5.
11. Т. Ф. Федоров, Ю. Б. Кузьма. Неорганические материалы, 1967, 3, 8.
12. Г. В. Самсонов, И. М. Вишицкий. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
13. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 235, 6.
14. А. G. Merzhanov. Comb. Flame, 1969, 13, 2.
15. Д. Д. Саратовкин, П. А. Савинцев. Докл. АН СССР, 1951, 130, 4.
16. Л. К. Савицкая, П. А. Савинцев. Изв. вузов. Физика, 1961, 6.
17. И. И. Корнилов. Титан. М.: Наука, 1975.
18. Е. С. Кучеренко, И. В. Салли.— В кн.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1974.

РАССЕЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ И КОЭФФИЦИЕНТ ЗАТУХАНИЯ В ОТКОЛЬНО-ПОВРЕЖДЕННОМ МАТЕРИАЛЕ

А. М. Молодец, А. Н. Дремин
(Черноголовка)

Известно [1—6], что отделившаяся в результате откола пластина испытывает затухающие продольные колебания (рис. 1). Экспериментальные графики затухающих колебаний скорости свободной поверхности пластины обычно демонстрируются как сопутствующая информация в опытах по определению откольной прочности. Однако это явление представляет интерес и само по себе [2, 3]. Действительно, рассеяние энергии в колеблющейся пластине не определяется непосредственно механическими свойствами поврежденного материала, которые необходимо знать при расчете развития откольного разрушения.

Цель данной работы — выбор реологической модели, которая отражала бы реакцию откольно-поврежденного материала на знакопеременные нагрузки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Из экспериментальных графиков можно получить коэффициент затухания α , который определяем по огибающей затухающих колебаний (см. рис. 1, a , штрихпунктирная линия). Эта огибающая с хорошей точностью [2] описывается экспоненциальной зависимостью

$$u(t) = w - \bar{w} \simeq u_0 \exp(-\alpha t) \sin(\omega t), \quad (1)$$

где w — текущее значение скорости свободной поверхности; \bar{w} — постоянная скорость центра инерции летящей пластины; $\omega = 2\pi/T$ — круговая частота; T — период колебаний; t — время; $u_0 = \text{const}$. В (1) и в последую-