

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гейдон. Спектроскопия пламени. М., ИЛ, 1959.
2. А. И. Гордов, А. С. Аржанов и др. Методы определения температур в промышленности. М., Metallurgizdat, 1952.
3. H. Hottel, F. Braughton. Ind. Eng. Chem., 1932, 4.
4. В. И. Блинов, Г. Н. Худяков. Диффузионное горение жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1964.
5. В. Круг, Г. Г. Вайде. Применение научной фотографии. М., Мир, 1975.
6. А. Г. Гейдон, Х. Г. Вольфгард. Пламя, его структура, излучение и температуры. М., Metallurgizdat, 1959.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИИ ТИТАНА С ЭЛЕМЕНТАМИ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

*В. И. Игин, А. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов,
В. М. Маслов*

(Томск, Черноголовка)

В настоящей работе изучены закономерности процессов СВС соединений титана с кобальтом (TiCo) и в ряде случаев с никелем (TiNi) и железом (TiFe). Определено влияние различных факторов (пористости, начальной температуры, степени разбавления состава конечным продуктом, величины теплотеря и т. д.) на скорость, температуру и характер горения, а также фазовый состав и структуру конечных продуктов синтеза.

Точки плавления указанных соединений ниже, чем реагентов. Этот случай при горении ранее не изучался. Продукты реакции могут быть жидкими, что приводит к некоторым особенностям процесса горения. Интерметаллические соединения TiCo и TiNi обладают эффектами памяти формы и другими полезными свойствами. В связи с использованием СВС для получения таких фаз [1—3] представляется целесообразным подробное изучение закономерностей горения этих составов.

Для исследования, методика которого полностью соответствует [2], использовались составы и порошки, указанные в табл. 1. Все составы слабоэкзотермичны и воспламеняются только после предварительного нагрева системы. Синтез состава 5 (стехиометрия TiFe) удалось возбудить только после нагрева системы до 900°C, при этом максимальная температура горения равна 1150°C.

На рис. 1 представлены зависимости максимальной температуры T_{\max} и скорости горения u от начальной температуры T_n . Можно выделить две области зависимости $T_{\max} = f(T_n)$:

1) температура горения превышает точки плавления эвтектик, но ниже точек плавления реагентов и конечного продукта, при этом она растет с увеличением начальной температуры процесса;

2) температура горения во всем интервале начальных температур процесса равна точке плавления продукта.

Скорость горения для всех составов плавно повышается с ростом T_n , а затем при $T_{\max} = T_{\text{пл. пр}}$ наблюдается резкий скачок на кривой зависимости $u = f(T_{\max})$, как это наблюдалось ранее в процессе СВС NiAl [4]. Разбавление ($b = 20\%$) состава 4 конечным продуктом не влияет на характер зависимости максимальной температуры и скорости горения от начальной температуры (см. рис. 1). Область 1 сдвигается в сторону более высоких температур, соответственно падает скорость горения.

Таблица 1

Состав	Массовый состав смеси		Стехиометрия	Марки порошков, ГОСТ или ТУ	
	Ti	ос-тальное		Ti	Ni, Co, Fe
1	44,94	Ni	TiNi	ПТЭМ-1 ТУ-48-10-22-73	ПНК-1ВЛ7 ГОСТ 97-22-71
2	44,94	Ni	TiNi	ПТС ТУ-14-1-958-74 дисперсность менее 100 мкм	ПНК-1ВЛ7 ГОСТ 97-22-71
3	44,83	Co	TiCo	ПТОМ ТУ-14-1-958-74	ПК-1 ГОСТ 97-21-71
4	44,83	Co	TiCo	ПТЭМ-1 ТУ-48-10-22-73 дисперсность менее 125 мкм	ПК-1 ГОСТ 97-21-71
5	46,17	Fe	TiFe	ПТОМ ТУ-14-1-958-74	Железо карбонильное осо- бо чистое ТУ-6-09-3000-73

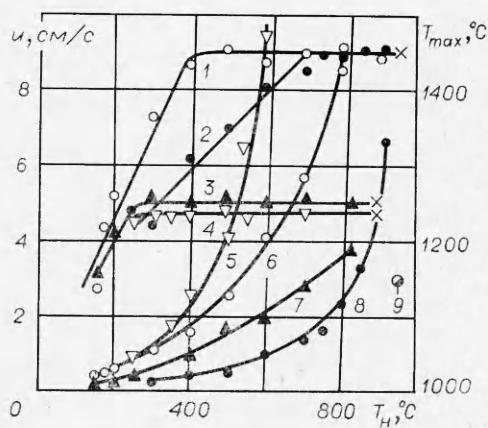
Характер горения существенно зависит от температуры предварительного нагрева. Изучение фоторегистрограмм показало, что при $T_n = 200 \div 300^\circ\text{C}$ наблюдаются сильные пульсации со сложной структурой колебания (несколько всплесков скорости в одном периоде). По мере повышения T_n пульсации слабеют. При $T_n = 600^\circ\text{C}$ режим горения составов 1—4 стационарный.

Для составов 1 и 2 при $T_n = 150\text{—}400^\circ\text{C}$ образцы сохраняют свою форму, при $T_n = 500^\circ\text{C}$ и выше наблюдается расплавление образца с последующим растеканием образовавшейся жидкой фазы. Если начальная температура равна температуре самовоспламенения ($850\text{—}900^\circ\text{C}$), то для состава 1 конечный продукт представляет слиток, а образцы состава 2 взрываются и диспергируют, что, вероятно, связано с большим газовыделением из порошка титана марки ПТС [5]. Образцы состава 3 сохраняют форму практически при всех T_n , лишь вблизи температуры воспламенения они несколько подплавляются.

Микроструктура конечного продукта, изученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, сильно зависит от максимальной температуры горения. В области I микроструктура напоминает совокупность частично слившихся друг с другом капель, размеры которых не соответствуют размерам исходных частиц порошка (рис. 2, а). Степень превращения в этом случае велика, рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы показывают, что продукт состоит в основном из фазы TiCo, а содержание фазы Ti₂Co невелико. При этом фазовый состав продукта слабо зависит от диаметра образцов, пористости и давления инертного газа. Причины образования такой структуры неясны, однако ряд на-

Рис. 1. Зависимость максимальной температуры (1—4, 9) и скорости горения (5—8) от начальной температуры.

1, 6 — состав 3; 2, 8 — состав 4 ($b=20\%$);
3, 7 — состав 1; 4, 5 — состав 2; 9 — состав 5;
точки X соответствуют температуре самовоспламенения ($d=2,0$ см, $\rho_{\text{отн}}=0,6$;
 $p_{Ar}=2$ атм).



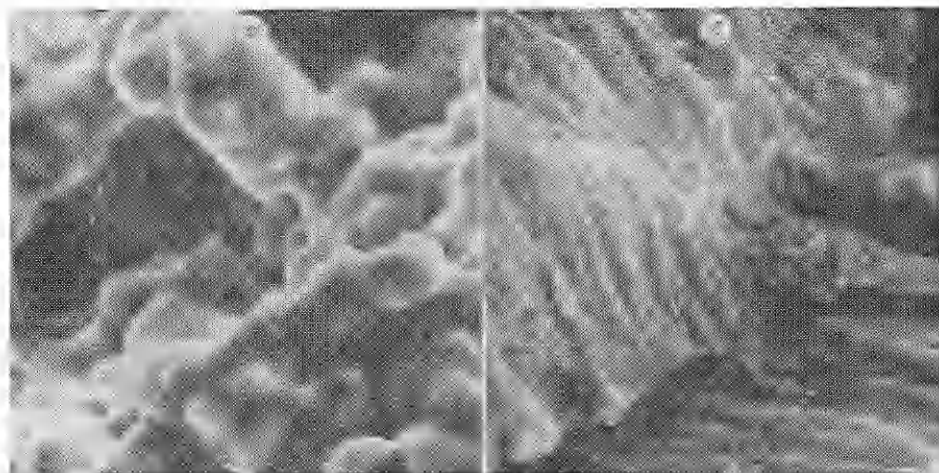


Рис. 2. Микроструктура излома образцов состава 3, синтезированных при начальной температуре 300 (а) и 800°C (б); $\times 2000$.

блюдений показывает, что большую роль в ее формировании играет газо-выделение в процессе горения.

При $T_{\max} = T_{\text{пл. пр}}$ (область 2) микроструктура конечного продукта горения состава 3 практически одинакова, независима от $T_{\text{н}}$ и соответствует литым сплавам (см. рис. 2, б). Конечный продукт состоит только из фазы TiCo.

Для составов 1 и 2 в области 1 конечный продукт состоит в основном из фазы TiNi, содержание фаз Ti₂Ni и TiNi₃ невелико. С повышением начальной температуры, когда образцы после горения теряют форму и расплавляются (область 2), фаза TiNi₃ практически исчезает, продукт состоит из соединения TiNi, содержащего следы Ti₂Ni. Микроструктура образца аналогична составу 3.

Для случаев 1 и 2 определялось влияние различных параметров (пористости, давления инертного газа, диаметра образца, дисперсности) на скорость и характер горения. В области 1 скорость горения практически не меняется с увеличением давления инертного газа (табл. 2). Влияние сорта титанового порошка на скорость горения связано с большим газо-выделением при горении смесей с порошком титана марки ПТС и для подобных составов обсуждалось ранее в [5].

Т а б л и ц а 2

Зависимость скорости горения различных составов системы Ti—Co от изменения давления инертного газа p_{Ar} , диаметра образцов d , дисперсности частиц титана d_{Ti} и относительной плотности $\rho_{\text{отн}}$

p_{Ar} , атм	u (см/с) для составов		d , см	u , см/с (сост. 3)	d_{Ti} , мкм	u , см/с (сост. 4)	$\rho_{\text{отн}}$	u , см/с (сост. 3) при $T_{\text{н}}$ (°C)		
	3	4						200	300	500
2	1,02	0,92	0,5	погас.	63	1,40	0,40	—	0,70	1,80
15	1,04	—	0,7	0,80	63—100	1,04	0,45	0,37	—	2,24
20	1,07	—	1,0	0,95	100—160	0,87	0,50	0,43	0,89	2,47
25	1,10	—	1,5	0,96	160—200	0,72	0,55	—	0,99	—
50	1,15	—	2,0	1,02	200—250	0,74	0,60	0,51	1,02	2,52
75	1,33	—	3,0	1,04	250—400	0,46	0,70	0,46	0,97	2,54
100	1,43	1,15	—	—	400—500	0,40	0,80	—	—	2,18
—	—	—	—	—	500—800	0,38	0,85	—	—	1,87

Примечание. $T_{\text{н}} = 300^\circ\text{C}$, $d = 2,0$ см, $\rho_{\text{отн}} = 0,6$, $p_{\text{Ar}} = 2$ атм, кроме тех случаев, где одна из этих величин варьировалась.

Скорость горения не зависит от диаметра в интервале $d = 1 \div 3$ см (см. табл. 2), следовательно, горение происходит в адиабатическом режиме. При диаметре 0,5 см горение прекращается. Отношение скорости горения на пределе ($u_{пр}$) к скорости горения при отсутствии теплопотерь (u_{∞}) равно $1,1 \div 1,16$, что хорошо согласуется с теоретическими представлениями о пределе автоколебательного горения [6].

При $T_n = 300^\circ\text{C}$ и дисперсности порошка титана 100—800 мкм для всех составов, независимо от давления инертного газа и диаметра образца, при горении наблюдались пульсации. Их количество в единицу времени, измеренное по числу зубцов на фоторегистрограммах, практически не зависит от диаметра в интервале 0,7—3 см. Скорость горения состава $\text{Ti} + 55,17\% \text{Co}$ (стехиометрия TiCo) растет с повышением дисперсности частиц титана, причем в интервале средних размеров частиц 320—650 мкм скорость горения практически не зависит от их величины (см. табл. 2), а горение пульсирующее. Частота пульсаций падает, а амплитуда растет с увеличением размера частиц титана. При дисперсности титанового порошка менее 63 мкм наблюдается стационарное горение.

Скорость горения исследуемых составов с повышением плотности ($\rho_{отн} = \rho/\rho_{max}$) сначала возрастает, а затем падает. Для состава 2 при $T_n = 300^\circ\text{C}$ наблюдались пульсации, при этом образцы расслаивались. При плотностях 0,4 и 0,7 на фоторегистрограммах видны сложные пульсации (два и более всплеска скорости в одном периоде), частота которых сильно падает с ростом плотности. При плотностях 0,5—0,6 сложные пульсации отсутствуют и горение близко к автоколебательному [2]. Подобная картина наблюдается и для состава 3 при начальных температурах 200 и 300°C , только частота пульсаций больше, чем у состава 2. С повышением начальной температуры до 500°C режим горения стационарный и не зависит от плотности образцов.

Полученные результаты можно объяснить, используя представления об изменении отношения тепловых активностей $\lambda_{рс}$ исходного вещества и продуктов горения с возрастанием плотности [7] (λ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность, c — удельная теплоемкость).

На рис. 3 представлена зависимость максимальной температуры и скорости горения состава 4 от степени разбавления. В качестве разбавителя использовался порошок сплава TiCo стехиометрического состава дисперсностью менее 63 мкм. С увеличением степени разбавления обе величины уменьшаются, причем при малых степенях разбавления скорость горения снижается сильнее, чем максимальная температура. Характер горения также меняется с ростом степени разбавления: от стационарного ($b = 0$) к пульсирующему, а затем к спиновому горению на пределе погасания ($b = 40\%$).

Фазовый состав продуктов горения практически не зависит от степени разбавления. Конечный продукт состоит из фазы TiCo , концентрация компонентов в которой изменяется от 51 до 60% Co , что соответствует области гомогенности [8]. При степени разбавления 40% наблюдаются отдельные частицы титана и кобальта, окруженные фазой TiCo , которые в процессе горения, по-видимому, были изолированы инертном от реагирующей смеси и поэтому не вступили в реакцию.

В области 2 максимальная температура горения практически не зависит от начальной пористости и дисперсности частиц титана (соответствующие эксперименты проведены на составе 1). Закономерности горения составов в области 2 можно описать с помощью элементарной модели горения второго рода, а именно, модели высокотемпературного плавления [9]. В соответствии с ней в структуре адиабатической волны горения выделяется зона, где происходит саморазогрев вещества до $T_{пл} < T_r$ и лишь частичное превращение вещества (глубина превращения $\eta_{пл} < 1$), и зону с постоянной температурой $T_{пл}$, в которой продолжает интенсивно

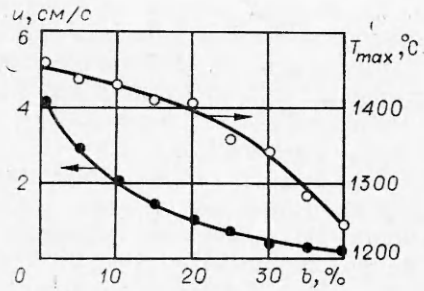


Рис. 3. Зависимость скорости горения и максимальной температуры от степени разбавления (состав 4); $T_H = 600^\circ\text{C}$, $d = 2,0$ см, $\rho_{\text{отн}} = 0,6$, $p_{\text{Аг}} = 2$ атм.

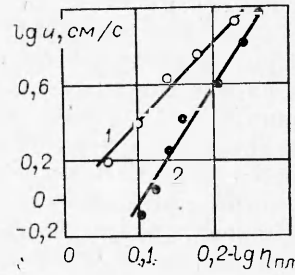


Рис. 4. Зависимость скорости горения от глубины превращения. 1 — состав 3; 2 — состав 2.

развиваться химическая реакция, но где выделившееся при этом тепло расходуется на плавление продукта, образовавшегося в зоне 1 [9]. Процесс, происходящий в первой зоне, определяет скорость распространения, а во второй зоне не влияет на нее.

Таким образом, если плавление происходит в зоне реакции одновременно с реакцией горения, то может возникнуть зона плавления, в которой скорость плавления контролируется скоростью химической реакции, а температура постоянна и равна $T_{\text{пл}}$ [9]. Для такой модели скорость распространения волны горения связана с температурой и глубиной превращения следующим соотношением:

$$u^2 = \frac{\bar{\lambda}}{Q\rho} \frac{RT_{\text{пл}}^2 k_0 \exp(-E/RT)}{f(\eta_{\text{пл}})}, \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления; $\eta_{\text{пл}}$ — глубина превращения на поверхности, где впервые достигается $T_{\text{пл}}$; Q — теплота образования продукта; E — энергия активации, ккал/моль; k_0 — предэкспонент;

$$f(\eta_{\text{пл}}) = \int_0^{\eta_{\text{пл}}} \frac{\eta_{\text{пл}} - \eta}{\varphi(\eta)} d\eta; \quad (2)$$

$\varphi(\eta)$ — кинетическая функция.

Глубину превращения, соответствующую различным T_H , можно рассчитать из выражения

$$\eta_{\text{пл}} = \frac{\bar{c}_H (T_{\text{пл}} - T_H)}{Q + (\bar{c}_H - \bar{c}_{\text{пр}}) (T_{\text{пл}} - T_H)}, \quad (3)$$

где \bar{c}_H , $\bar{c}_{\text{пр}}$ — средние теплоемкости соответственно исходных веществ и конечных продуктов; Q — теплота реакции (все значения отнесены на 1 моль продукта. Значения \bar{c}_H для Ni, Co и Ti при различных T_H взяты из [10], $\bar{c}_{\text{пр}}$ для TiNi получены из [11] путем экстраполяции в область высоких температур до $T_{\text{пл}}$. Поскольку значения теплоемкости для соединения TiCo в литературе не найдено, то по [12] при $T = T_{\text{пл}}$ она считалась равной $7n$, где n — число атомов в соединении. Теплота образования продуктов горения измерена с помощью калориметра по методике [13]. Полученные значения 17,4 и 17,8 ккал/моль при образовании соединений соответственно TiCo и TiNi хорошо совпадают с теоретическими и экспериментальными результатами, приведенными в [14].

Значения $\eta_{\text{пл}}$ представлены в табл. 3. Можно видеть, что с уменьшением температуры предварительного нагрева величины $\eta_{\text{пл}}$ растут и

Таблица 3

Результаты расчета $\eta_{пл}$

Ti-Co			Ti-Ni		
T_H, K	$u, \text{см/с}$	$\eta_{пл}$	T_H, K	$u, \text{см/с}$	$\eta_{пл}$
673	1,57	0,87	523	0,81	0,79
773	2,52	0,80	573	1,12	0,76
873	4,14	0,73	623	1,77	0,72
973	5,69	0,66	673	2,55	0,69
1073	8,39	0,59	773	4,02	0,62
1183	—	0,50	823	6,47	0,58
—	—	—	873	9,39	0,55

приближаются к единице. Из зависимости $u(\eta_{пл})$ (рис. 4) определен вид функции $f(\eta_{пл})$ и кинетический закон взаимодействия реагентов $\varphi(\eta)$ в исследуемых системах. Получены значения $f(\eta_{пл}) \approx 0,2\eta_{пл}^{-6}$, $\varphi(\eta) \approx \eta^{-4}$ и $f(\eta_{пл}) \approx \eta_{пл}^{-4}$, $\varphi(\eta) \approx \eta^{-2}$ для составов 2 и 3, что соответствует степенному закону взаимодействия компонентов [9].

Совокупность полученных результатов показывает, что параметры, наиболее пригодными для управления синтезом соединений TiCo и TiNi, являются температура предварительного нагрева и дисперсность исходных порошков. Изменяя эти параметры, удалось получить два вида продуктов: в виде слитка и пористого штабика, сохраняющего форму, причем полнота реакции в первом случае выше. Режимы синтеза, приводящие к получению продуктов разного вида, могут быть положены в основу технологии изготовления материалов с памятью формы.

Поступила в редакцию
21/VII 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. Авт. свид. СССР № 420394, В22, 1/00, 1972; Бюл. изобретений 1974, 11, 36.
2. А. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов и др. Порошковая металлургия, 1980, 1.
3. В. И. Итин, А. Д. Братчиков, Л. П. Постникова. Порошковая металлургия, 1980, 5.
4. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5.
5. В. И. Вершинников, А. К. Филоненко. ФГВ, 1978, 14, 5.
6. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1973, 9, 5.
7. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1975, 11, 1.
8. У. Цвиккер. Титан и его сплавы. М., Металлургия, 1979.
9. А. Г. Мержапов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6.
10. R. Hultgren et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Amer. Soc. Met., 1973.
11. R. J. Wasilewski, S. R. Bulter, J. Hanlon. Metal Sci. J., 1967, 1, 104.
12. У. Д. Верягич, В. П. Маширев и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.
13. В. М. Маслов, А. С. Пегапов и др. ФГВ, 1978, 14, 6.
14. L. Kaufman, H. Nesson. Calphad, 1978, 2, 1, 81.