

ЛИТЕРАТУРА

1. Vlasov V. S., Durnev V. N., Novikov V. A. Tenth Int. Conf. on MHD Electrical Power Generation. Mathematical model and numerical study results of processes in metallized carbon combustor of geophysical MHD generator.— Tiruchirappalli (India), Dec. 4—8, 1989.— P. 180—182.
2. Vlasov V. S., Durnev V. N., Novikov V. A. Proc. of the First Asian — Pacific Int. Symp. on Combustion and Energy Utilization. The mathematical model and process numerical study results in carbon metallized fuel combustor of geophysical (MHD) generator.— Beijing (China). Oct. 15—18, 1990.— P. 348—351.
3. Стернин Л. Е. Основы газодинамики двухфазных течений в соплах.— М.: Машиностроение, 1974.
4. Дурнев В. Н., Власов В. С. Движение полидисперсных ансамблей горящих частиц алюминия и углерода и ионизирующей присадки в камере порошкообразного МГД-генератора.— Деп. в ВИНИТИ 22.01.91, № 353.
5. Власов В. С., Дурнев В. Н. Движение двухфазных продуктов сгорания в генераторе плазмы.— Деп. в ВИНИТИ 24.08.89, № 5580.
6. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.— М.: Наука, 1972.
7. Шорин С. Н. Динамика сгорания твердых топлив во взвешенном состоянии // Изв. ВТИ.— 1935.— № 2.— С. 16—22.
8. Гапонов Н. М., Недоспасов А. В., Побережский Л. П. и др. К расчету электропроводности продуктов сгорания // Письма в ЖТФ.— 1975.— 1, вып. 11.— С. 502—504.
9. Shadman F., Cavendish J. C. An analytical model for the combustion of coal particles // The Can. J. Chem. Engng.— 1980.— 58.
10. Baum M. M., Street P. J. // Combust. Sci. Technol.— 1971.— 3.— P. 231.
11. Peng X., Su Z., Sha C. et al. High temperature MHD combustor modelling. Fourth Fluid Mechanics, Plasma Dynamics and Laser Conf., May 12—14, 1986.— Atlanta, GA.
12. Дурнев В. Н., Терзи Е. Д. Эволюция горящих частиц в гетерогенном химическом реакторе: Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву, Суздаль, 19—24 нояб. 1989.— Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1989.— С. 97—100.
13. Vlasov V. S., Durnev V. N. Proc. of the First Asian-Pacific Int. Symp. on Combustion and Energy Utilization. Dependence of burning zone structure around aluminium particles on burning of coal particles in plasma generator.— Beijing (China), Oct. 15—18, 1990.— P. 19—21.
14. Нигматуллин Р. Н. Динамика многофазных сред.— М.: Наука, 1987.

г. Томск

Поступила в редакцию 23/V 1991

УДК 546

Б. М. Вольпе, В. В. Евстигнеев

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СВС-СИСТЕМЕ ТИТАН — АЛЮМИНИЙ — УГЛЕРОД

На основе методики «остановки фронта горения» изучены закономерности структурообразования в смесевой СВС-системе титан — алюминий — углерод, перспективной для создания пористой металлокерамики. Установлено, что горение изученной смеси может происходить в двух различных режимах, причем в основе тепловой неединственности режима горения лежит наличие в системе металлов с существенно различными температурами плавления. Найдены начальные условия реализации возможных режимов, характер и последовательность физико-химических процессов структурообразования. Показаны роль диспергирования частиц титана и наличие конкретных механизмов карбидообразования в высокотемпературном режиме, а также влияние режима горения на структуру конечного продукта.

При разработке нового материала, получаемого в режиме горения, необходимо изучить формирование структуры продукта, установить механизм и последовательность реакций и других процессов, протекающих в исследуемой системе при СВ-синтезе. Определение закономерностей эволюции реакционной среды от исходных компонентов до целевого материала позволяет найти оптимальные параметры проведения синтеза и оформить процесс горения в адекватную технологическую схему, т. е. решить задачу многопараметрической оптимизации свойств получаемого материала, в значительной степени структурно-зависимых.

Настоящая работа посвящена изучению структурообразования в системе титан — алюминий — углерод, на основе которой авторами получен ряд перспективных пористых материалов; изложенные результаты составили основу рецептурно-технологической оптимизации процесса синтеза новых материалов. Исследование основывалось прежде всего на результатах работ, обобщенных в [1] применительно к формированию интерметаллических соединений, а также на принципах изучения эволюции сред, развитых в [2] на примере исследования макрокинетики структурных превращений при образовании карбида титана.

Экспериментальная методика предполагала получение образцов с «остановленным» фронтом горения и полностью соответствовала принятой в работе [2]. Полученные образцы исследовались металлографически (неофот-30), методами растровой электронной микроскопии (РЭМ-200, BS-300 Тесла), локального рентгеноспектрального (JXA-5A) и рентгенофазового (ДРОН-2,5) анализов. Использовались порошки титана ПТХ, ПТМ, ПТЭМ, алюминия АСД-1 и сажа ПМ-15ТС. Компоненты дозировались в расчете на получение алюминида титана в соотношении с карбидом титана 3:1, что обеспечивает оптимальные свойства продукта и устойчивое стационарное горение.

Особенность протекания СВС в исследуемой системе состоит в неединственности режима горения, т. е. возможна реализация низко- и высокотемпературного режимов, различающихся как термокинетическими параметрами, так и структурой продукта. Физической основой различия режимов горения является соотношение между температурой горения смеси T_r и температурой плавления титана $T_{пл}$. Установлено, что при $T_r < T_{пл}$ реализуется низкотемпературный режим, в остальных случаях — высокотемпературный.

Экспериментально определено, что протекание того или иного режима горения полностью обусловлено начальными условиями синтеза — температурой подогрева и энергией иницирующего импульса. Изучение структуры продуктов, полученных в различных режимах, привело к выводу о существенных различиях процессов структурообразования. Закономерно поэтому последовательное рассмотрение структурообразования в обоих возможных режимах.

Низкотемпературный режим

Начальный этап развития взаимодействия — плавление частиц Al и растекание его в условиях кинетического сопротивления со стороны не смачиваемых алюминием частиц углеродного материала, имеющих значительную суммарную поверхность и экранирующих более крупные частицы Ti от контакта с расплавленным Al. В результате образуются скопления углеродных частиц (капиллярный эффект, аналогичный перегруппировке частиц, находящихся в контакте с расплавом). Сила, действующая со стороны расплава на частицу

$$F = 2\pi r \sigma \cos \varphi$$

(r — характерный радиус частицы, φ — текущее значение контактного угла смачивания, σ — поверхностное натяжение), развивает давление $p = (2\sigma \cos \varphi)/r$ [2].

Для частицы графита с $r = 10^{-5}$ м $p = 10^5$ Па, что способно вызвать перегруппировку рыхлого каркаса частиц. При хорошем смачивании ($\varphi < 90^\circ$) действующая на частицу сила стремится перевести ее в расплав, однако при отсутствии смачивания ($\varphi \approx 180^\circ$) эта сила меняет направление на противоположное, оттесняя частицу в направлении растекания.

Невысокая скорость горения в низкотемпературном режиме объясняется отсутствием непосредственного взаимодействия между титаном и углеродом, пониженной суммарной поверхностью титанового материала, обусловленной отсутствием диспергирования частиц Ti, а также диффу-



Рис. 1. Частица титана, покрытая слоем интерметаллида; $\times 7000$.

зионным характером взаимодействия между расплавом Al и частицами Ti. Обогащение расплава титаном происходит вначале за счет его растворения до предельно допустимой в соответствии с диаграммой состояния концентрации, затем — путем растворения образующегося на поверхности титановой частицы слоя алюминидов титана.

Для протекания такого процесса требуется, с одной стороны, быстрое образование слоя интерметаллида, с другой — высокая скорость его растворения. Оба условия нашли экспериментальное подтверждение: на частицах титана в соответствующей зоне закаленного образца обнаружен интерметаллидный слой (рис. 1), время образования которого, рассчитанное по ширине реакционной зоны и скорости горения, не превышает $(2 \div 4) \cdot 10^{-2}$ с. Толщина слоя слабо меняется с продвижением в глубь зоны, что свидетельствует о примерном равенстве скоростей образования слоя и его растворения. Локальный рентгеноспектральный анализ фазового состава слоя показал, что он неоднороден по толщине. С внешней (обращенной к расплаву) поверхности слой состоит из соединения TiAl; в более глубоких слоях, достигаемых травлением, находится богатый титаном интерметаллид Ti_3Al . Установленный механизм обогащения расплава титаном находится в хорошем согласии с механизмом реагирования компонентов, описанным в [3, 4], что доказывает его типичность для СВС.

По мере повышения концентрации Ti в расплаве существенно улучшаются условия смачивания расплавом углеродных частиц. Вследствие высокой адгезионной активности титана в расплаве резко уменьшается величина угла смачивания [5], что приводит к понижению межфазной энергии в зоне контакта расплава с углеродным материалом. Начинается активное образование зародышей карбида титана, приводящее в итоге к появлению сплошного карбидного слоя, покрывающего частицу. Рост слоя продолжается в диффузионном режиме, так как объем расплава мал для растворения карбидного слоя. Процесс увеличения объема расплава за счет растворения титана и интерметаллида сопровождается расходом расплава на образование карбидного слоя, поэтому расплав не заполняет весь объем межчастичного пространства, а лишь покрывает углеродные частицы слоем толщиной 1—5 мкм. В пользу диффузионного характера роста карбидов свидетельствует хорошее соответствие между средними размерами частиц углерода и образующихся карбидов, а также изменение стехиометрии карбидов по толщине от $TiC_{0.5}$ до TiC в более глубоких слоях карбида. Механизм роста карбидов за счет диффузии титана в углерод (а не наоборот, как в классической модели) описан в работе [6]; в настоящей статье указанный механизм вновь подтвержден экспериментально.

К началу охлаждения реагирующей среды достигается практически полное исчерпание углеродного материала, а также растворение мелких частиц Ti. Крупные частицы расходуются не полностью. Конечная структура продукта отражает характер процессов структурообразования и представляет собой карбиды титана, покрытые послойно осажденным обедненным твердым раствором титана в алюминии с областями интерметаллидов системы Ti—Al. Интерметаллиды наблюдались на обедненных углеродом (в результате скоплений) участках в виде кристаллов дендритного строения.

Высокотемпературный режим

Высокотемпературный режим реализуется при начальной температуре 623 К и выше. При этом в зоне прогрева отмечаются следы межчастичного взаимодействия Al с Ti, приводящего к получению субмикронных интерметаллидных слоев на поверхности частиц титана.

Начальный этап эволюции среды — плавление Al и интенсивное растекание образующегося расплава с одновременным диспергированием частиц Ti и химическим растворением новых высокоактивных поверхностей. Наличие диспергирования обнаружено при изучении зоны первичного растекания. На рис. 2 показана частица титана в начальный момент смачивания ее расплавом. Видны следы проникновения расплава в межзеренное пространство — первая ступень диспергирования. В зоне растекания не обнаружены сохранившие целостность частицы Ti, однако есть фрагменты этих частиц, не успевшие полностью перейти в расплав. Это позволяет сделать вывод о высокой скорости диспергирования, превышающей скорость химического растворения титанового материала.

Возможность диспергирования частиц создается одновременным выполнением ряда условий: термодинамического (условия Гиббса — Смита [5]), структурного (наличие поликристаллической структуры частиц) и морфологического (достаточно малого значения диэдрального угла в местах выхода межзеренных границ на поверхность частицы).

Рассмотрение морфологического условия позволяет дать объяснение такому явлению, как различие скорости горения составов с использованием порошков титана сходной granulometрии, но изготовленных различными способами и отличающихся морфологией зерен. Установлено, что более высокие скорости горения достигаются при использовании порошков с малым размером кристаллитов, а также повышенной энергией межфазных границ, запасенной при метастабильной кристаллизации частиц или механической обработке (наклепе).

Быстрое обогащение растекающегося расплава титаном приводит к резкому уменьшению угла смачивания углеродного материала. Массовое зарождение карбидных зерен во фронте растекания (рис. 3) свидетельствует об интенсивном взаимодействии расплава с углеродом. Зародышеобразование карбидов протекает: во фронте растекания, на поверхности диспергируемых частиц Ti и в области расплава вблизи углеродных частиц (а также на самой поверхности этих частиц).

Во фронте растекания и в объеме расплава карбиды зарождаются, вероятно, по механизму растворного зарождения путем образования зародышей при непосредственном взаимодействии атомов титана с перешедшими в расплав фрагментами углеродного материала. Скорость процесса свидетельствует в пользу гетерогенного механизма, источником



Рис. 2. Частица титана, диспергируемая растекающимся расплавом; $\times 800$.



Рис. 3. Фронт растекания с зарождающимися первичными карбидами; $\times 1000$. 1 — фронт растекания; 2 — область исходных компонентов; 3 — область структурообразования.



Рис. 4. Частица титана с первичными карбидами на поверхности; $\times 3000$.

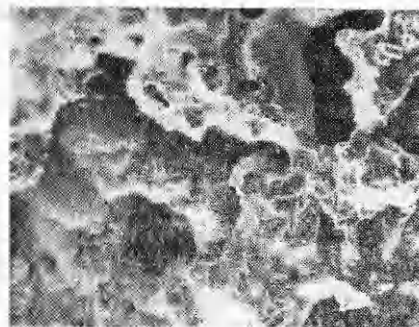


Рис. 5. Микроструктура каркаса пористого материала; $\times 1000$.

которого может стать переход углерода в расплав не путем диффузии отдельных атомов, а в виде блоков (микропакетов), т. е. квазирасстворение, при котором микропакет играет роль подложки, где зарождается и растет карбид. В пользу гетерогенного механизма свидетельствует хорошее соответствие размеров зародышей первичных карбидов, находящихся в определенной зоне образца, критическому радиусу зародыша при гетерогенном зарождении [7], с одной стороны, а с другой — среднему размеру микропакета графита, составляющему 0,15—0,35 мкм [5].

Карбидные зерна на поверхности титановых частиц возникают за счет смачивания их расплавом, содержащим растворенный углерод. Характерно, что зарождение карбидов на поверхности титана наблюдается лишь в той части зоны, до достижения которой расплав проделал определенный путь растекания, достаточный для обогащения углеродом (рис. 4).

Взаимодействию присутствующего в расплаве титана с углеродным материалом способствует расслоение расплава вблизи поверхности углеродных частиц. Согласно [5], движущей силой перераспределения компонентов при растекании с преимущественной концентрацией на поверхности углеродистого материала атомов, активных по отношению к углероду, является избирательное осаждение их под действием градиента химического потенциала $d\mu_i$, приводящее к снижению межфазной энергии, выражаемому адсорбционным уравнением Гиббса [8]:

$$-d\gamma = \Sigma \Gamma_i d\mu_i,$$

где $d\gamma$ — снижение межфазной энергии за счет перераспределения; Γ_i — избыточная поверхностная концентрация компонента.

Карбид образуется на поверхности раздела углерода с расплавом, как предполагается, по недиффузионному механизму [2]. Согласно [2], карбид титана получается на границе раздела не в виде слоя, а в виде отдельных частиц — зародышей зерен, вытесняемых впоследствии в объем расплава новыми зарождающимися зернами. Действие данного механизма в рамках изучаемой системы отличается более активной перегруппировкой карбидов после их вытеснения в область слабо смачивающего их обедненного титаном раствора, что препятствует слиянию частиц в монолитный слой.

Происходящее в результате карбидообразования обеднение расплава титаном и снижение объема расплава приводит к повышению вязкости твердожидкой среды и переходу от кинетического режима растекания к вязкому, характеризующемуся значительным понижением скорости растекания вплоть до его полного прекращения [5]. В зоне вторичного структурообразования, ограниченной для исследуемой системы областью смены режима растекания, завершается рост карбидов, идет диффузионная гомогенизация расплава и начинается его кристаллизация с формированием окончательного типа укладки карбидов в матрице.

Зоны структурных превращений	Диапазон температур	Характер структурного превращения	Результат химического взаимодействия	Зоны химических превращений
<i>Низкотемпературный режим взаимодействия</i>				
Прогрев	$T_0 = (273-623)K$	Превращений нет	Взаимодействие не обнаружено	Прогрев
Плавление и растекание	$T_{плAl} \div 1573 K$	Растекание Al с одновременным химическим растворением Ti, образование расплава и перегруппировка им частиц углерода с образованием кластеров углеродных частиц Формирование первичных слоев интерметаллида на поверхности частиц титана и карбида на поверхности углеродных частиц	Образование соединений — интерметаллидов титан—алюминий и карбид титана	Реакция
Зона структурообразования	$T_r - T_0$	Диффузионный рост карбидов; формирование окончательного состава расплава и его кристаллизация на поверхностях углеродных частиц	Дореагирование. Отсутствие химического взаимодействия	Остывание
<i>Высокотемпературный режим взаимодействия</i>				
Прогрев	$T_0 = 623 - T_{плAl}$	Межчастичное взаимодействие Ti и Al	Образование тонких диффузионных слоев алюминидов титана на поверхности частиц Ti	Прогрев, локальный разогрев смеси в зонах межчастичного взаимодействия
Плавление и растекание	$T_{плAl} \div T_{плTi}$	Плавление и растекание Al с одновременным химическим взаимодействием с Ti; диспергирование частиц Ti; смачивание расплавом углеродных частиц и зарождение первичных карбидов во фронте растекания	Образование титано-алюминиевого расплава и первичных карбидов	Реакция
Первичное структурообразование	T_r	Зарождение карбидов в объеме расплава, на поверхности частиц Ti и C; вытеснение образовавшихся первичных карбидов		
Вторичное структурообразование	$T_r - T_0$	Рост карбидов, их частичная рекристаллизация; выравнивание состава расплава в различных точках и его кристаллизация в виде матрицы на основе интерметаллидов и твердого раствора	Дореагирование. Отсутствие химического взаимодействия	Догорание. Остывание

Карбиды растут в результате диффузионного насыщения из расплава, о чем свидетельствует хорошее соответствие экспериментально определенных размеров карбидов кинетике диффузионного насыщения [7]:

$$R \approx \sqrt{2(T_0 - T_\infty) a_{ж} t / T_Q},$$

где R — средний размер карбида; T_0 и T_∞ — температура начала и окончания роста; T_Q — повышение температуры после адиабатической кристаллизации единичного карбида; $a_{ж}$ — температуропроводность расплава; t — время роста. Об относительно медленном росте карбидов свидетельствует стационарная концентрация в них углерода.

Температура завершения вторичного структурообразования зависит от состава кристаллизующейся матрицы. В соответствии с диаграммой состояния [8] она может изменяться от температуры кристаллизации твердого раствора при массовом содержании Al в расплаве менее 18% (~1873 К) до температуры образования $TiAl_3$ (1613 К). Для продукта, имеющего оптимальную структуру, первая из них близка к температуре перитектической реакции образования соединения $TiAl$ (1733 К), однако не совпадает с ней, что объясняется параллельной кристаллизацией твердого раствора с концентрацией, отличной от перитектической.

Микроструктура каркаса сформировавшегося пористого материала (рис. 5) представляет собой дисперсные карбиды титана, связанные матрицей на основе интерметаллидов системы Ti — Al и твердого раствора указанной системы.

На основании рассмотрения механизма эволюции реакционной среды составлена таблица, в которой сопоставлены этапы изменения состояния среды, зоны структурных превращений и соответствующие им физико-химические процессы.

Заключение

На примере изучаемой впервые СВС-системы Ti — Al — C экспериментально показано существование тепловой неединственности режима горения, установлены начальные условия реализации возможных режимов, характер и последовательность протекания основных физико-химических процессов, а также области их пространственной локализации в объеме эволюционирующей реакционной среды. Установлено, что смена режима горения связана с плавлением более тугоплавкого металла, приводящим к изменению характера растекания, химического растворения и протеканию карбидообразования параллельно по различным механизмам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989. — 214 с.
2. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасян А. С. и др. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении порошков титана и углерода // ФГВ. — 1990. — 26, № 1. — С. 104—114.
3. Александров В. В., Корчагин М. А. О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем // Там же. — 1987. — 23, № 5. — С. 55—63.
4. Александров В. В., Корчагин М. А., Ермишкин В. А. и др. // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1991. — Вып. 25. — С. 16—20.
5. Костиков В. И., Варенков А. Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. — М.: Металлургия, 1981. — 184 с.
6. Корчагин М. А., Александров В. В. Электронно-микроскопическое исследование взаимодействия титана с углеродом // ФГВ. — 1981. — 17, № 1. — С. 72—79.
7. Современная кристаллография. Образование и рост кристаллов // А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др. — М.: Наука, 1980. — 436 с. — Т. 3.
8. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1980. — 444 с.

г. Барнаул

Поступила в редакцию 21/III 1991,
после доработки — 14/VIII 1991