

жаппем хрома 30—100% одинакова. Поскольку температуры плавления и горения сплавов с 60 и 66% Cr близки, ускорение горения нельзя объяснить образованием жидкой фазы во фронте.

Как видно из рис. 1, область резкого изменения  $u$  (66% Cr) соответствует области гомогенности  $\lambda$ -фазы. Максимальная температура горения сплава выше температуры фазового перехода  $\lambda \rightarrow \beta$ , поэтому наиболее вероятная причина увеличения  $u$  заключается в фазовом превращении интерметаллидной  $\lambda$ -фазы в  $\beta$ -твердый раствор при  $T = 1350^\circ\text{C}$ .

По существующим представлениям [16—18], влияние фазового перехода на скорость взаимодействия (диффузии компонентов) осуществляется посредством фазового наклепа, увеличения дефектности решетки, ее разрыхления, образования новых диффузионных каналов и межфазных границ. С макрокINETической точки зрения влияние указанных факторов можно трактовать как увеличение эффективных коэффициентов диффузии компонентов и уменьшение масштаба гетерогенности системы.

Поступила в редакцию 10/III 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Hedvall, U. Z. Rozen. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1936, 229, 416.
2. A. Simon, E. Klügel. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1952, 270, 76.
3. Р. Ф. Войтович, Э. П. Головки, Л. В. Дьяконова. *Защита металлов*, XII, 5, 1976, 590.
4. M. Daire, H. Forestier. *Proc. 4-th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids*. Amsterdam, 1960.
5. В. Б. Брик, Л. М. Кумок, Б. П. Николин и др. *Изв. АН СССР. Металлы*, 1981, 4, 131.
6. Л. Н. Лариков, В. М. Фальченко.— В кн.: *Диффузионные процессы в металлах*. Вып. 17. Киев: Наукова думка, 1968.
7. В. Б. Брик, Л. Н. Лариков, В. М. Фальченко.— В кн.: *Диффузионные процессы в металлах*. Вып. 3, Тула, 1975.
8. В. Б. Брик, Л. Н. Лариков, В. М. Фальченко. *Укр. физ. журнал*, 1975, 20, 3, 397.
9. Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов, Л. Г. Расколенко и др. *Докл. АН СССР*, 1982, 264, 3.
10. В. М. Свечников, Т. Ю. Теслюк, Ю. О. Кочержинский и др. *Докл. АН УССР. Сер. А*, 1970, 9, 837.
11. С. А. Минаева, П. Б. Будберг.— В кн.: *Фазовые равновесия в металлических сплавах*/Под ред. М. Е. Дриц. М.: Наука, 1981.
12. А. Г. Мержанов, И. П. Боровицкая. *Докл. АН СССР*, 1972, 204, 2, 366.
13. А. Г. Мержанов, И. П. Боровицкая, Ю. Е. Володин. *Докл. АН СССР*, 1972, 206, 4, 905.
14. В. М. Свечников, Г. Ф. Кобзенко, В. Г. Иванченко и др. *Докл. АН УССР. Сер. А*, 1970, 9, 833.
15. Р. Ф. Войтович, Э. П. Головки. *Высокотемпературное окисление металлов и сплавов*. Киев: Наукова думка, 1980.
16. В. В. Глазова, П. П. Куриков. *Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело*, 1963, 6, 152.
17. J. A. Hedvall. *Einführung in Die Festkörperchemie* Friedr. Braunschweig, 1952.
18. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков. *Физика металлов*. М.: Атомиздат, 1978.

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНА С УГЛЕРОДОМ ПРИ ГОРЕНИИ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРА-РАСПЛАВА

А. Н. Табаченко, Т. А. Пантелева, В. И. Игин  
(Томск)

Анализ кинетических закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза различных соединений показал, что взаимодействие компонентов в волне горения определяется механизмом реакционной диффузии или растворения. В зависимости от состава исходной смеси и условий проведения синтеза механизм взаимодействия компонентов меняется. Это явление наблюдали, например, при горении

смеси порошков никеля с алюминием [1, 2], кобальта или никеля с титаном [3], титана с углеродом [4] и т. д. Так, при исследовании горения стехиометрической смеси порошка титана с сажей взаимодействие компонентов протекает в две последовательные стадии: 1) образование карбидного слоя путем реакционной диффузии; 2) растворение углерода из карбидной фазы в жидком титане. Стадия растворения реализуется при температурах горения, обеспечивающих состояние, соответствующее раствору углерода в жидком титане [4].

Можно полагать, что стадия растворения будет ведущей, если в смесь титана и углерода ввести растворы-расплавы (металлы или сплавы с высокой температурой плавления). В соответствии с [5] они должны хорошо растворять элементы, из которых состоит целевой продукт. При этом стабильность карбидов и интерметаллидов, которые образуют компоненты раствора-расплава с основными реагентами, должна быть высокой по сравнению со стабильностью целевого продукта, в данном случае карбида титана. Тогда при охлаждении раствора-расплава путем спонтанной кристаллизации образуются карбиды [5]. Подобным сплавом может быть, например, эквиатомный сплав NiMn с температурой плавления 1061°C. Никель и марганец образуют с углеродом карбиды, а с титаном — интерметаллиды. Однако стабильность этих соединений низка по сравнению со стабильностью карбида титана.

Поскольку скорость растворения существенно выше скорости реакционной диффузии, процесс растворения обеспечивает максимальную степень превращения по сравнению с реакционной диффузией, особенно для частиц титана и углерода больших размеров. Можно ожидать также, что взаимодействие компонентов в зоне реакции и соответственно скорость горения в присутствии раствора-расплава NiMn будут определяться растворением в нем исходных компонентов и кристаллизацией конечного продукта.

В настоящей работе изучены закономерности и механизм горения составов Ti—C—Ni—Mn, в которых смесь порошков никеля и марганца (стехиометрия NiMn) в процессе горения превращается в расплав, растворяющий титан и углерод, но не образующий с ними высокостабильных соединений. При этом основное внимание уделено определению условий, при которых стадией, лимитирующей скорость горения, является растворение компонентов в расплаве-растворе.

Составы порошковых смесей (в %) приведены ниже:

Номер смеси	Ti	C	Ni	Mn	Номер смеси	Ti	C	Ni	Mn
I	50	50	—	—	IV	35	35	15	15
II	45	45	5	5	V	30	30	20	20
III	40	40	10	10	VI	25	25	25	25

Их готовили из порошков титана марки ПТОМ (ТУ-14-1-958-74), никеля марки ПНК1-Л5 (ГОСТ 9722-71) и электролитического марганца MgO дисперсностью менее 60 мкм, полученного помолом в аттриторе. В качестве углеродного материала использовали реакторный графит с размером частиц менее 100 мкм, причем в ряде случаев контролировали долю частиц с определенными размерами:

Размер фракций, мкм	63	63—80	80—100	100—125
Массовая доля, %	30,8	13,2	38,9	17,1

Отношение титана к углероду и никеля к марганцу во всех составах соответствовало эквиатому.

Порошки сушили в вакуумном шкафу ВШ-О, 035М при температуре 60—80°C в течение 2 ч, после чего дозировали на весах ВЛКТ-500г-М. Смешивали порошки 24 ч всухую в механическом смесителе со стальными шарами диаметром 0,4 см, масса которых составляла 0,2 массы порошка. Из смесей прессовали цилиндрические образцы диаметром

1,5—2 и высотой 2—2,5 см с начальной пористостью примерно 30%.

Закономерности горения изучали в бомбе постоянного давления в атмосфере гелия ( $p \approx 0,2$  МПа) с предварительной откачкой до вакуума 13,3 Па. Для повышения начальной температуры процесса использовали специальную молибденовую печь. Скорость горения определяли фоторегистратором ФР-14. Максимальную температуру горения измеряли термомпарой ВР-5/ВР-20 с диаметром термоэлектродов 100 мкм с помощью цифрового вольтметра Ш-1513 по методике [6]. Для термографических исследований использовали осциллограф Н-117.

Известно, что смеси титана с углеродом хорошо воспламеняются и горят при начальной температуре, равной комнатной. При использовании сажи и мелкого порошка титана (<45 мкм) максимальная температура горения  $T_{\max}^r > 3000^\circ\text{C}$ , а скорость горения  $u$  более 1 см/с [7]. Резкое увеличение размера частиц графита (до 100 мкм) по сравнению с сажой приводит к затруднениям при осуществлении СВС. Поэтому в настоящей работе определены условия, при которых возбуждается и протекает СВС в смесях порошков титана марки ПТОМ и реакторного графита (стехиометрия TiC) различных фракций, полученных разломом и последующим рассевом частиц с помощью набора стандартных сит. При использовании крупнодисперсных порошков графита (~100 мкм) смеси не воспламеняются и, соответственно, не горят при комнатной температуре. В этом случае повышали начальную температуру (см. таблицу), нагревая смеси перед воспламенением в специальной печи [8]. Увеличение в смеси доли более мелких частиц графита (менее 63 мкм) приводит к устойчивому зажиганию и горению, причем чем выше доля этой фракции, тем больше  $u$  и  $T_{\max}^r$ . На основании полученных результатов выбирали дисперсность частиц, при которой проводили дальнейшие эксперименты.

Большой интерес представляют зависимости  $u$  и  $T_{\max}^r$  от концентрации добавки NiMn (рис. 1, 2, таблица). Введение NiMn в смесь сильно влияет на параметры горения. Добавка 10% NiMn приводит к резкому падению  $T_{\max}^r$  и  $u$ . При увеличении концентрации NiMn эти параметры растут, достигая максимума при 30% NiMn, а затем снова падают. С ро-

NiMn, %	$T_{\text{H}}^*$ , °C	$T_{\max}^r$ , °C	$u$ , см/с
		$T_{\text{H}} = 800^\circ\text{C}$	
0	700	2560	0,24
10	500	1680	0,38
20	400	1590	0,42
30	200	1850	0,57
50	300	1790	0,33

Примечание.  $T_{\text{H}}^*$  — начальная температура устойчивого горения.

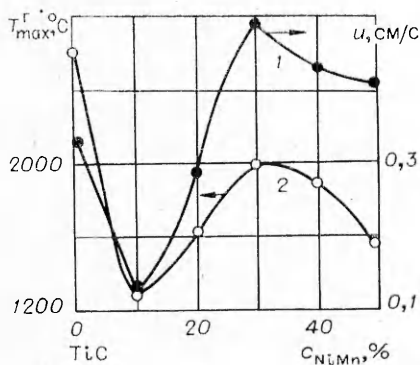


Рис. 1. Концентрационная зависимость скорости ( $u$ ) и максимальной температуры горения ( $T_{\max}^r$ ) в системе Ti—C—NiMn при  $T_{\text{H}} = 600^\circ\text{C}$  (полидисперсный графит <100 мкм).

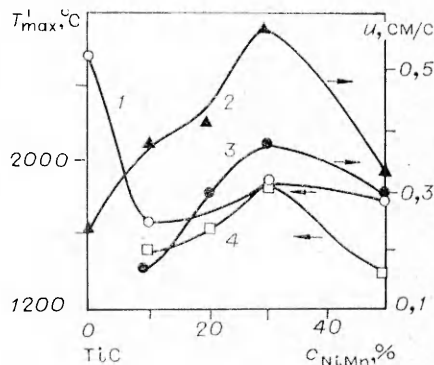


Рис. 2. Концентрационная зависимость  $u$  (2, 3) и  $T_{\max}^r$  (1, 4) в системе Ti—C—NiMn при  $T_{\text{H}} = 600^\circ\text{C}$  (3, 4) и  $T_{\text{H}} = 800^\circ\text{C}$  (1, 2).

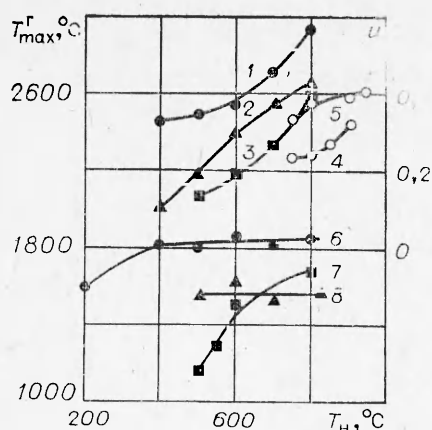


Рис. 3. Зависимость  $u$  (1—4) и  $T_{\max}^r$  (5—8) от  $T_n$ .  
1, 6 — смесь IV; 2, 8 — III; 3, 7 — II; 4, 5 — I.

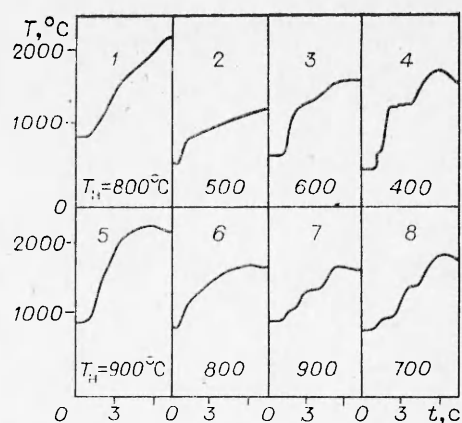


Рис. 4. Характер изменения температуры в зоне реакции.  
Состав: 1, 5 — I, 2, 6 — II, 3, 7 — III, 4, 8 — IV.

стом концентрации расплава NiMn в исходной смеси порошков начальная температура  $T_n$ , при которой возбуждается синтез в волне горения, непрерывно снижается. При этом  $T_{\max}^r$  всегда превышает точку плавления NiMn. При использовании порошка углерода с различным соотношением фракций вид кривых меняется, но характер зависимости температуры горения от концентрации добавки остается практически прежним.

Сложная зависимость  $u$  и  $T_{\max}^r$  от концентрации NiMn может быть связана со сменой механизма, лимитирующего взаимодействие компонентов при горении. Для ее объяснения изучали (рис. 3, 4) влияние  $T_n$  на параметры горения и характер изменения температуры в зоне реакции смесей I—IV (см. выше).

Анализ экспериментальных результатов показал следующее.

Для смеси титана с углеродом самораспространяющийся высокотемпературный синтез возбуждается при  $T_n = 750^\circ\text{C}$ , причем с повышением начальной температуры процесса  $T_{\max}^r$  и крутизна температурного профиля растут. Изменение величины  $T_{\max}^r$  примерно соответствует изменению  $T_n$  (см. рис. 3). На кривой температуры в зоне реакции особенностей не наблюдали.

Для смесей (Ti—C) — 10% NiMn СВС возбуждается при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Повышение  $T_n$  до  $800^\circ\text{C}$  приводит к росту  $T_{\max}^r$  с  $1157$  до  $1672^\circ\text{C}$ , при этом она остается намного ниже, чем в смеси Ti—C ( $2600^\circ\text{C}$ ). На кривой температуры (см. рис. 4, 6) отмечали перегиб, соответствующий температуре  $760^\circ\text{C}$ , с ростом  $T_n$  процесса он практически исчезает.

При дальнейшем увеличении концентрации NiMn в исследуемой смеси порошков до 30%  $T_n$  непрерывно снижается; помимо перегиба при  $760^\circ\text{C}$  наблюдается площадка при температуре  $1210^\circ\text{C}$ , близкой к точке плавления фазы TiNi. Плавление приводит к теплотратам, которые могут вызвать образование площадки на температурном профиле. При концентрации NiMn 50% начальная температура, при которой возбуждается горение, вновь повышается (см. таблицу). Особенности температурного профиля, отмеченные выше, полностью сохраняются.

С повышением начальной температуры для всех исследуемых составов скорость горения растет (см. рис. 3, 1—4). При этом  $T_{\max}^r$  для составов Ti—C, Ti—C—10% NiMn и Ti—C—50% NiMn непрерывно увеличивается (см. рис. 3, 5—6), а для смесей Ti—C—20 и 30% NiMn наблюдали участки, где  $T_{\max}^r$  не меняется с возрастанием  $T_n$  (см. рис. 3, 6, 8).

Практически для всех составов максимальная температура горения выше температур плавления промежуточных продуктов, в частности интерметаллидов, которые образуют компоненты смеси между собой. Поэтому фазовый переход, связанный с плавлением промежуточных продуктов, развивается в зоне прогрева и не оказывает заметного влияния на скорость распространения. Следует отметить, что  $T_{\max}^r$  смеси порошков титана и крупнодисперсного графита намного ниже адиабатической и температуры, которая обычно развивается в смеси порошка титана и сажи.

Поскольку температура горения выше точки плавления титана, процесс горения определяется взаимодействием частиц графита с жидким титаном, при этом степень превращения не равна единице. Судя по характеру изменения температуры, в смеси титана и графита происходит горение с узкой зоной, причем ширина зоны реакции уменьшается с ростом  $T_n$ . Можно полагать, что в этих условиях скорость распространения волны горения лимитируется образованием на поверхности частиц углерода карбидных слоев по механизму реакционной диффузии. Этот механизм определяет горение названного состава при всех значениях  $T_n$ , подтверждением этому является увеличение  $T_{\max}^r$  и  $u$  с ростом  $T_n$  (см. рис. 3, 4, 5).

Введение NiMn в смесь порошков графита и титана приводит к существенному понижению начальной температуры, при которой возбуждается и протекает горение (см. таблицу). Основная причина этого состоит в образовании в системе Ti—C—Ni—Mn жидкой фазы на основе низкотемпературного эвтектического состава. Действительно, на температурном профиле наблюдается перегиб, положение которого не зависит от  $T_n$  и составляет 760—840°C.

Сравнение двойных диаграмм состояния компонентов смеси показывает, что все они имеют эвтектику или азеотропную точку, причем минимальной эвтектической температурой (930°C) обладает система Ti—Ni. Известно, что температура эвтектики может быть заметно понижена, если ввести добавки, образующие эвтектики с компонентами системы. При введении в смесь Ti—Ni марганца и углерода эвтектическая температура должна снизиться и наблюдаемый при 760°C перегиб на температурном профиле может быть обусловлен теплотратами, вызванными образованием многокомпонентной эвтектики.

Подтверждением этого служит соответствие указанной температуры температуре начала теплового взрыва в системе Ti—C—Ni—Mn, которая равна примерно 830—850°C. Известно, что тепловой взрыв в подобных системах связан обычно с образованием жидкой фазы, которая вступает во взаимодействие с тугоплавкими компонентами, облегчая их смешивание, что обеспечивает в системе режим прогрессивного самоускорения.

При взаимодействии эвтектического расплава с частицей графита на ее поверхности образуется слой карбида титана. Карбиды других элементов, входящих в состав, при этих условиях менее стабильны. Образование и рост карбида титана приводят к тепловыделению, которое обеспечивает горение при низких начальных температурах. Однако известно, что введение в расплав NiMn карбидобразующих элементов (Cr, V, Ti) сильно замедляет растворение углерода в расплаве, особенно при температурах 1250—1350°C, причем уменьшение скорости растворения тем больше, чем ниже температура и выше концентрация карбидобразующего элемента в расплаве [9]. В процессе горения состава Ti—C—10% NiMn блокирующее действие карбидной прослойки затрудняет смешивание титана и углерода, так как скорость растворения карбидов в расплаве очень мала. Поэтому стадией, лимитирующей горение названного состава, является, как и в случае горения смеси Ti—C, реакционная диффузия. В соответствии с этим  $T_{\max}^r$  и  $u$  растут с повышением  $T_n$  (см. рис. 3, 3, 6). Скорость реакционной диффузии и соответственно сте-

пень превращения в этих условиях малы, что обуславливает низкие температуры (1200—1300°C) и скорости горения.

При увеличении содержания NiMn от 20 до 30% или начальной температуры содержание жидкой фазы в системе Ti—C—NiMn растет, а ее состав смещается в сторону снижения концентрации титана. Блокирующее действие карбидной прослойки снимается [9], и в смеси порошков развивается интенсивный массоперенос за счет резкого увеличения скорости растворения. Это вызывает смену механизма, лимитирующего горение. Появляется особенность (температурная площадка) на кривых зависимости  $\bar{T}_{\max}^r(T_H)$  (см. рис. 3, 6, 8). Названная особенность может быть обусловлена плавлением исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов [10], протеканием перитектической реакции [11], а также растворением и кристаллизацией, которые развиваются в зоне реакции [12]. Особенность возникает обычно при равенстве максимальной температуры горения температуре ликвидус на диаграмме состояния [13]. При этом скорость горения непрерывно растет, хотя горение протекает при постоянной температуре.

Поскольку температуры, соответствующие площадкам, не совпадают с точками плавления компонентов и возможных промежуточных продуктов, можно предположить, что температурные площадки для составов Ti—C—20 и 30% NiMn обусловлены процессами растворения компонентов и кристаллизации продукта в зоне реакции. Судя по характеру изменения температуры в зоне реакции, где наблюдаются температурные перегибы и площадки, горение происходит с широкими зонами реакции. Увеличение в составе концентрации NiMn до 50% приводит к заметному падению  $u$  и  $T_{\max}^r$ . В частности, это может быть связано со снижением экзотермичности состава, так как часть NiMn не принимает участия в реакции и играет роль инерта.

Таким образом, при введении в смесь порошков титана и углерода расплава-раствора NiMn начальная температура процесса существенно снижается; возможна также смена стадии, лимитирующей взаимодействие компонентов в зоне реакции и соответственно скорость распространения.

*Поступила в редакцию 28/III 1983,  
после доработки — 12/VIII 1983*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итти. ФГВ, 1975, 11, 3, 343.
2. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 703.
3. В. И. Итти, А. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1981, 17, 3, 62.
4. А. И. Кирдяшкин, Ю. М. Максимов, Е. А. Некрасов. ФГВ, 1981, 17, 4, 33.
5. В. Н. Гурин. Усп. химии, 1972, 46, 4, 616.
6. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5, 79.
7. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1977, 13, 2, 186.
8. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итти и др. Авт. свид. СССР № 420394 В22f1/00, 1972. Бюл. изобретений, 1974, 11.
9. А. Н. Табаченко, В. И. Итти. Адгезия расплавов и пайка материалов, 1981, 7, 71.
10. А. Г. Мержанов. СВС-процесс. Теория и практика горения. Препринт ОИХФ. Черноголовка, 1980.
11. В. И. Итти, А. Д. Братчиков, А. В. Ленинских. ФГВ, 1981, 17, 5, 31.
12. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. ФГВ, 1981, 17, 2, 35.
13. В. И. Итти, А. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1982, 18, 5, 46.