

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ СЖАТИЯ НА ГОРЕНИЕ ЛЕНТ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРОКАТКОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ Ti + 1.7B

С. Г. Вадченко, Д. С. Суворов, О. К. Камынина, Н. И. Мухина

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН
142432 Черноголовка, vadchenko@ism.ac.ru

Экспериментально исследовано горение в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза реакционных лент системы Ti + 1.7B, полученных прокаткой из порошковой смеси. Выявлены зависимости скорости распространения волны горения в реакционных лентах от приложенного давления. Показано, что скорость горения лент слабо зависит от давления сжатия в пределах 0.001 ÷ 4 МПа. При давлении сжатия выше 0.5 МПа при горении лент появляются непрореагировавшие области. Определено предельное значение давления, при котором горение прекращается, — 12 МПа.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), горение, реакционные ленты, прокатка, титан, бор, давление.

DOI 10.15372/FGV20210605

ВВЕДЕНИЕ

Соединения титана с бором обладают высокой температурой плавления, твердостью, хорошей стойкостью к истиранию, коррозионной стойкостью, теплопроводностью, электропроводностью и т. д. [1, 2]. Потенциальное применение материалов на основе боридов титана может быть достаточно широким: энергетические материалы, в качестве упрочняющей фазы в дисперсно-упрочненных материалах и металлматричных композитах, функционально-градиентные материалы и высокотемпературные покрытия [3–9]. Кроме того, смеси титан — бор относятся к малогазовым системам и представляют собой удобные объекты для исследования процессов горения в твердофазных гетерогенных системах. Благодаря большой энтальпии образования TiB_2 ($-\Delta H_{298}^0 = 266.1 \div 324$ кДж/моль [8–10], а по теоретическим расчетам $-\Delta H_{298}^0 = 189.77$ кДж/моль [11]), он может быть получен в результате горения смесей элементарных порошков [12]. Сравнительно недавно было показано, что порошковая смесь титана с бором, прокатанная в энергетическую ленту толщиной 0.1 ÷ 0.4 мм, горит с большей скоростью и температурой, чем

прессованный образец [13, 14]. Это уникальное свойство используется в замедлителях различных пиротехнических устройств [15, 16]. Энергетические ленты могут быть применены в устройствах инициирования горения и газопоглощения, для ускорения горения твердых топлив, нанесения покрытий, пайки и формирования структурированных многослойных материалов [17–24]. Для получения последних и равномерного соединения слоев необходимо контролировать скорость горения энергетической ленты, знать пределы распространения фронта и роль приложенных усилий сжатия.

Цель данной работы — изучение зависимости скорости горения лент из прокатанной смеси титана с бором от приложенного давления (сжатия), определение критического значения давления сжатия и исследование формирования структуры образующихся продуктов для дальнейшего применения лент при получении композиционных слоистых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [22].

МЕТОДИКА

Ленты готовили из смеси порошков титана марки ПТК-1 (200 мкм, 99 %) и аморфного бора марки В (99.4 %). Порошки смешивали в фарфоровой ступке и протирали через сито до получения однородной массы. Приготовленные в молярном соотношении Ti + 1.7B смеси прокатывали в ленты шириной $a = 16$ мм, толщиной

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00594_а).

© Вадченко С. Г., Суворов Д. С., Камынина О. К., Мухина Н. И., 2021.

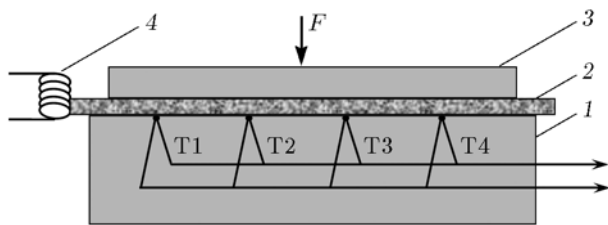


Рис. 1. Схема эксперимента:

1, 3 — медные блоки, 2 — лента из смеси Ti + 1.7V, 4 — иницилирующая спираль; T1–T4 — термопары

$b = 0.32$ мм и плотностью $\rho = 1.93$ г/см³ ($\rho_{\text{отн}} = 0.53$). Ленты разрезали на отрезки длиной $l = 70$ мм и отжигали в динамическом вакууме 0.1 кПа при 720 °С в течение 2 ч для частичного удаления водорода. Для определения скорости горения ленты укладывали на медный блок размерами 60 × 20 × 20 мм с отверстиями для ввода термопар, накрывали медным блоком размерами 60 × 16 × 6 мм и прикладывали нагрузку (рис. 1). До 1.5 МПа в качестве нагрузки использовали гири, нагрузку более 1.5 МПа создавали гидравлическим прессом. Горение образца инициировали спиралью, нагреваемой электрическим током. Термопары из проволок W/Re 5/20 толщиной 100 мкм располагались в отверстиях медного блока на расстоянии 10 мм друг от друга и касались спаем поверхности лент. Показания термопар регистрировали с помощью аналого-цифрового преобразователя L-780 (L-Card, Москва) с частотой 1 кГц. Скорость горения определяли как отношение расстояния между термопарами к промежутку времени между их показаниями. Отметим, что термопары служили в основном для определения скорости горения, так как при используемом методе их расположения показания температуры, как правило, были занижены. Ошибка измерения скорости горения складывается из ошибки измерения расстояния между термопарами и времени и не превышает 6 %. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург) с использованием монохроматического $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения. Структуру и состав образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперсионного анализа INCA Energy 300 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор состава лент Ti + 1.7V обусловлен тем, что при таком соотношении компонентов они горят с максимальной скоростью [25]. Кроме того, расчет по программе Thermo [26] состава продуктов показывает, что избыток титана в смеси Ti + 1.7V по сравнению со стехиометрическим составом Ti + 2V увеличивает количество расплава в продуктах горения от 27.4 до 33.6 %. Расчет по программе Thermo состава продуктов осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, учитывающего вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, с учетом их концентраций.

Этот фактор улучшает формирование переходных слоев при получении слоистых композиционных материалов в условиях СВС. Характерной особенностью смесей Ti + xV является то, что теплообмен с окружающей средой на скорость горения практически не влияет. Одной из причин этого является высокая скорость тепловыделения во фронте горения, превышающая скорость теплоотдачи в окружающую среду. Благодаря этому горение тонких лент в инертной газовой среде, так же как и горение многослойных нанопленок Ti–2V (толщиной 50 ÷ 3 000 нм), происходит практически в адиабатических условиях [25, 27]. В случае горения реакционных лент приложение усилий сжатия до $F = 0.12$ МПа не приводит к изменению скорости горения лент и не позволяет определить предел горения [13]. Анализ термограмм горения лент при усилиях сжатия, различающихся в 30 раз, показал, что средняя скорость горения (время прохождения волны горения между термопарами) практически не зависит от внешней нагрузки (рис. 2). По данным термопарных измерений скорость нагрева смеси от 500 до 1 500 °С во фронте горения составляет 500 000 ÷ 550 000 °С/с и не меняется при $F = 0.001$ ÷ 1.32 МПа. При усилии сжатия $F = 4.3$ МПа скорость нагрева в волне горения уменьшается до 400 000 °С/с, что может быть связано с уменьшением ширины фронта горения из-за недогорания (рис. 3). Значения полученных скоростей нагрева близки к данным, полученным в работе [28]. Отметим, что реальные скорости нагрева могут быть выше, так как расчетное собственное время релаксации используемых термопар составляет около $4 \cdot 10^{-5}$ с. При увеличении усилия сжатия улучшается контакт с медными блоками и

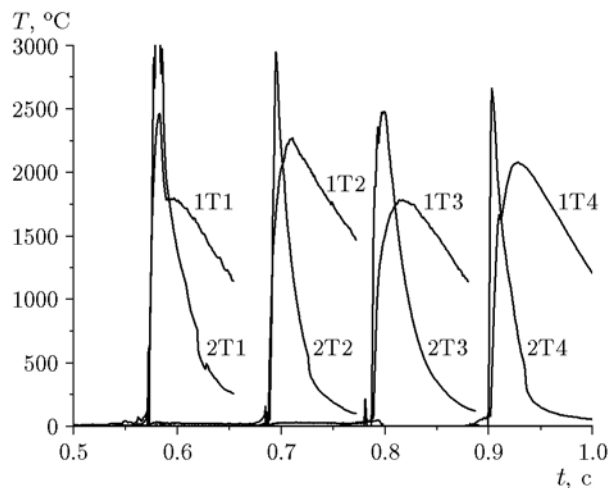


Рис. 2. Термограммы горения лент Ti + 1.7B при давлениях сжатия $F = 0.43$ МПа (1T1–1T4) и $F = 1.32$ МПа (2T1–2T4)

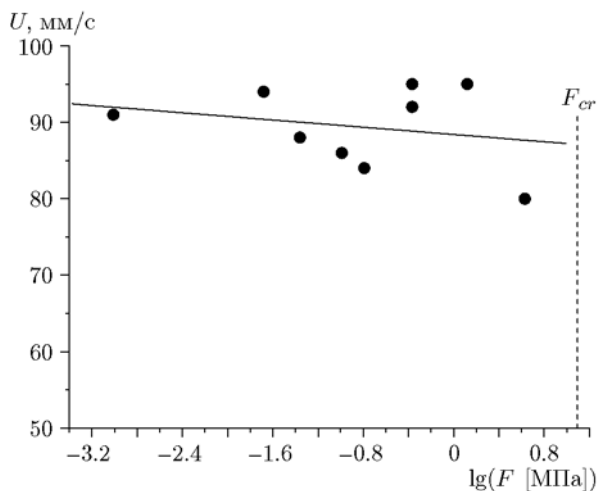


Рис. 4. Зависимость скорости горения лент Ti + 1.7B от давления сжатия пластин

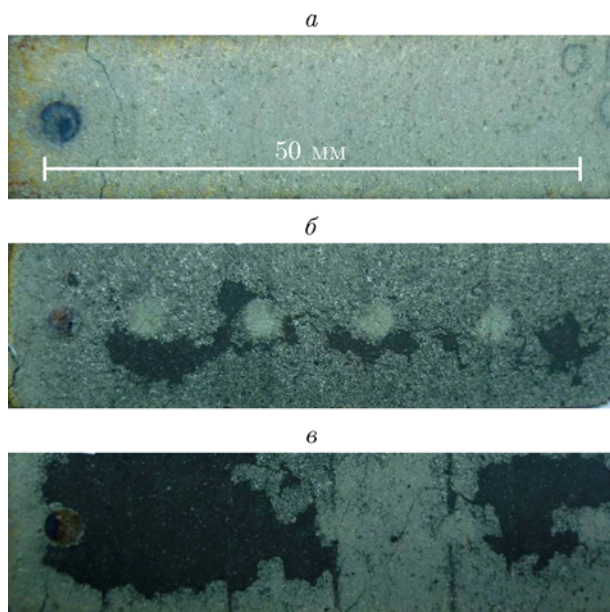


Рис. 3. Поверхность сгоревших лент Ti + 1.7B при давлениях сжатия $F = 0.43$ (а), 1.32 (б), 4.29 МПа (в):

темные области — непрореагировавшие участки лент; круглые светлые пятна по продольной оси образцов б, в расположены напротив алундовых соломки для ввода термопар

возрастает теплоотвод в них. Это приводит к увеличению скорости охлаждения от 13 000 до 30 000 °C/с.

Анализ поверхности лент, сгоревших при различных усилиях сжатия, показал, что при $F < 0.8$ МПа реакция протекает по всей поверхности ленты (рис. 3,а). При $F > 1$ МПа лен-

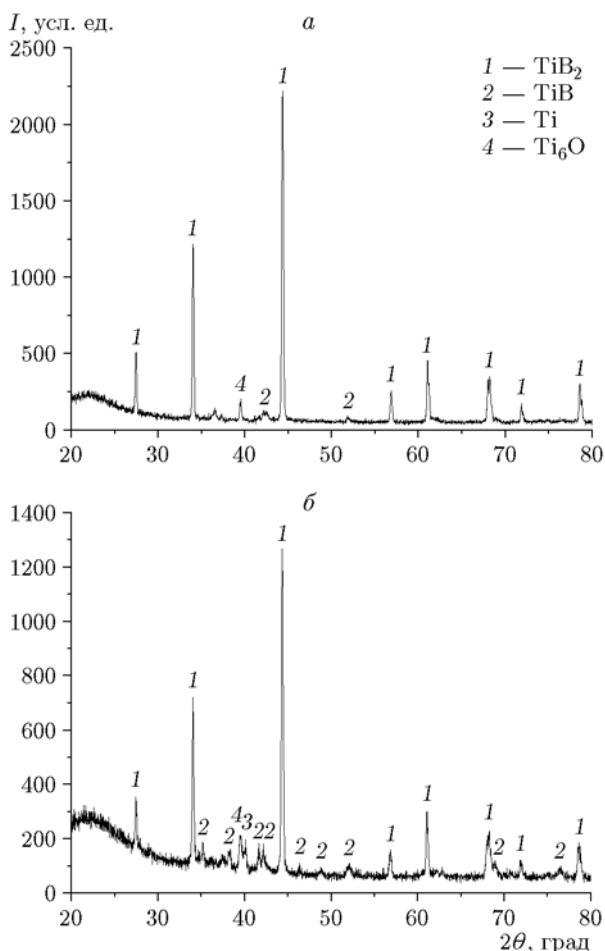


Рис. 5. Рентгенограммы поверхности лент Ti + 1.7B, сгоревших при давлениях сжатия $F = 0.43$ (а) и 1.32 МПа (б)

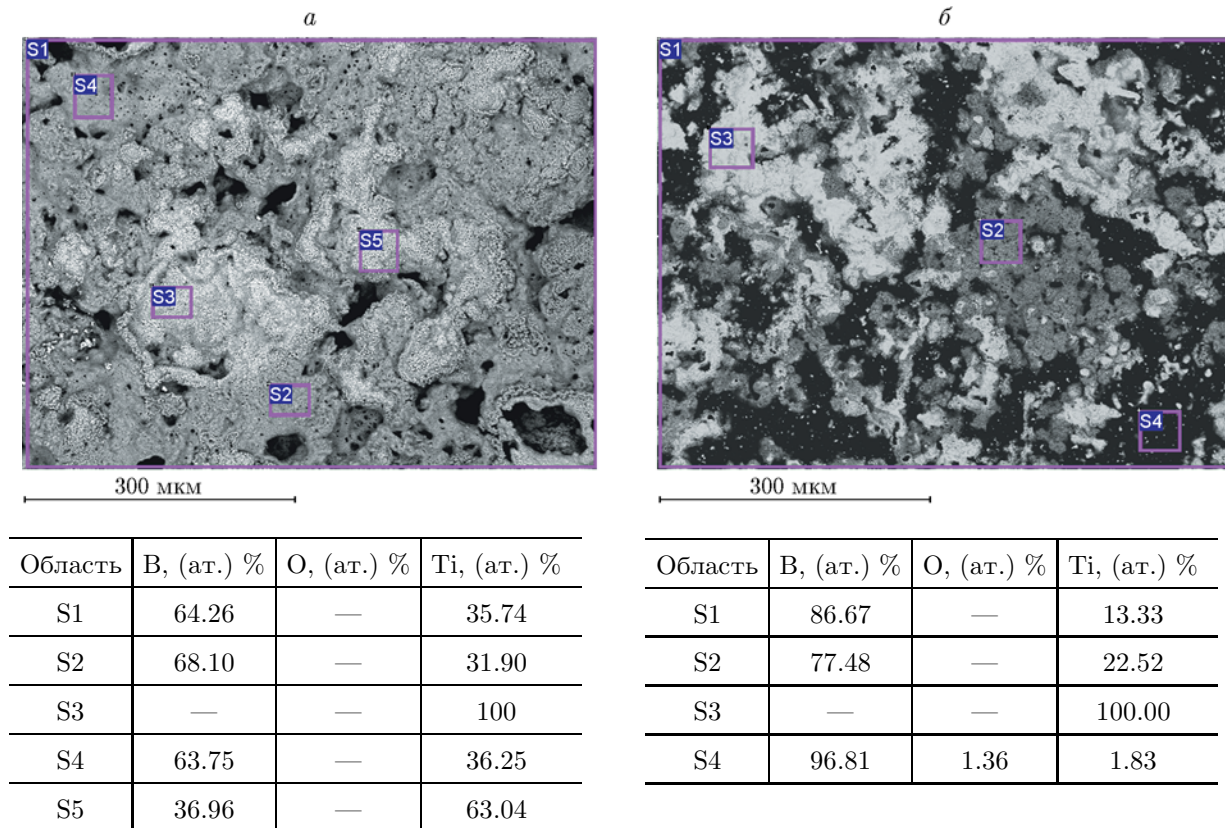


Рис. 6. Микроструктуры поверхности лент и их элементный состав при давлениях сжатия $F = 0.43$ (а) и 1.32 МПа (б)

ты реагируют не полностью, непрореагировавшая часть площади ленты при росте давления увеличивается (рис. 3, б, в). При $F = 4.29$ МПа непрореагировавшая часть площади ленты составляет около 50 % и частично может быть вызвана неравномерностью приложенного давления из-за неоднородности лент и изгиба прижимного блока.

В пределах $F = 0.001 \div 4$ МПа скорость горения лент слабо зависит от давления сжатия (рис. 4). Большой разброс значений скорости горения при давлениях сжатия $F > 1$ МПа связан с неполным реагированием лент и, по-видимому, с изгибами фронта горения [4, 25]. Критическое давление для реализации горения лент исследованной толщины и плотности, определяемое методом сжатия ленты между медными цилиндрами диаметром 6 мм, составляет $F_{cr} = 12 \pm 1$ МПа. Суть примененного метода состояла в том, чтобы определить минимальное давление сжатия, при котором волна горения не проникает в область ленты, зажатой между цилиндрами.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) поверхности лент основным продуктом горения при $F = 0.43$ МПа является TiB_2 со следами TiB и Ti_6O (рис. 5). Оксид титана образуется из-за попадания кислорода воздуха через термопарные вводы; так, на образцах заметны следы от ввода термопар через алундовые двухканальные соломки диаметром 3 мм (см. рис. 3, б). При $F = 1.32$ МПа на рентгенограммах наблюдается увеличение количества TiB и появление пиков титана, что связано с неполным сгоранием лент.

По данным микроанализа на поверхности лент, сгоревших при малых давлениях сжатия, имеются участки расплавленного титана (рис. 6). Их наличие связано как с «избытком» титана, так и с «закалкой» продуктов из-за теплоотвода. Количество таких участков незначительно, о чем свидетельствует отсутствие пиков титана на рентгенограммах. Но избыток титана по сравнению со стехиометрическим соотношением $Ti + 2B$ приводит к появлению пиков TiB . При больших давлени-

ях сжатия теплоотвод и скорость охлаждения увеличиваются и на поверхности появляются области с непрореагировавшими бором и титаном. В объеме ленты также увеличивается концентрация титана, о чем говорит рост относительной интенсивности пиков титана на рентгенограмме (см. рис. 5, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены эксперименты по определению влияния приложенного давления на скорость и характер распространения волны горения в реакционных лентах системы титан — бор, полученных прокаткой порошковой смеси. Показано, что в условиях высокой теплоотдачи при использовании медных теплоотводящих блоков и давлениях сжатия до 1 МПа реакция равномерно протекает по всей поверхности лент. При давлениях сжатия выше 1 МПа на лентах появляются непрореагировавшие участки, но средняя скорость горения слабо зависит от давления вплоть до предела горения $F_{cr} = 12 \pm 1$ МПа. Результаты термодинамического расчета подтверждаются экспериментальными данными, данными рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Полученные результаты представляют интерес для использования реакционных лент на основе смеси титан — бор в качестве энергетических материалов для соединения различных материалов, для формирования многослойных структурированных материалов и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д.** Высокотемпературные бориды. — М.: Металлургия, 1991.
2. **Basu V., Raju G. V., Suri A. K.** Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials // *Int. Mater. Rev.* — 2006. — V. 51, N 6. — P. 352–374. — DOI: 10.1179/174328006X102529.
3. **Коротких А. Г., Архипов В. А., Слюсарский К. В., Сорокин И. В.** Исследование зажигания высокоэнергетических материалов с бором и диборидами алюминия и титана // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 3. — С. 109–115. — DOI: 10.15372/FGV20180312.
4. **Koundinyan S. P., Bdzil J. B., Matalon M., Stewart D. S.** Diffusion flames in condensed-phase energetic materials: Application to Titanium — Boron combustion // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162, N 12. — P. 4486–4496. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.08.023.
5. **Zhang C. J., Kong F., Xiao S. L., Niu H., Xu L. J., Chen Y. Y.** Evolution of microstructural characteristic and tensile properties during preparation of TiB/Ti composite sheet // *Mater. Des.* — 2012. — V. 36. — P. 505–510. — DOI: 10.1016/j.matdes.2011.11.060.
6. **Cirakoglu M., Bhaduri S., Bhaduri S. B.** Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti—B binary system // *J. Alloys Compd.* — 2002. — V. 347, N 1-2. — P. 259–265. — DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00499-1.
7. **An Q., Huang L. J., Jiao Y., Bao Y., Zhong B., Geng L.** Intergrowth microstructure and superior wear resistance of (TiB + TiC)/Ti64 hybrid coatings by gas tungsten arc cladding // *Mater. Des.* — 2019. — V. 162. — P. 34–44. — DOI: 10.1016/j.matdes.2018.11.039.
8. **Horlock A. J., McCartney D. G., Shipway P. H., Wood J. V.** Thermally sprayed Ni(Cr)—TiB₂ coatings using powder produced by self-propagating high temperature synthesis: microstructure and abrasive wear behavior // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2002. — V. 336, N 1-2. — P. 88–98. — DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01918-9.
9. **Taneoka Y., Odawara O., Kaieda Y.** Combustion synthesis of the titanium — aluminum — boron system // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1989. — V. 72, N 6. — P. 1047–1049. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06268.x.
10. **Yokokawa H.** Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *J. Nat. Chem. Lab. Ind.* — 1988. — V. 83. — P. 27–121.
11. **Моисеев Г. К., Ивановский А. Л.** Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл — бор // *Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН.* — 2005. — Т. 29, № 3. — С. 5–9.
12. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических материалов // *Докл. АН СССР.* — 1972. — Т. 204, № 2. — С. 366–369.
13. **Вадченко С. Г., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Твердопламенное горение тонких пленок // *Докл. АН.* — 2006. — Т. 408, № 2. — С. 211–213.
14. **Вадченко С. Г., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** СВС в тонких пленках. Возможности технологического применения // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* — 2006. — № 5. — С. 36–43.
15. **Дудырев А. С., Демьяненко Д. Б., Ефанов В. В.** Комплекс новых пиротехнических средств для обеспечения функционирования малых космических аппаратов // *Изв. СПбГТИ (ТУ).* — 2007. — Т. 27, №1. — С. 5–9.
16. **Попов В. О.** Перспективы рецептурного развития быстрогорящих малогазовых пиротехнических композиций // *Южно-Сиб. науч. вестн.* — 2018. — Т. 24, № 4. — С. 236–241.

17. **Chen S., Meng Q., Zhang N., Xue P., Munir Z. A.** In situ synthesis and bonding of Ti—TiAl—TiC/Ni functionally graded materials by field-activated pressure-assisted synthesis process // Mater. Sci. Eng. A. — 2012. — V. 538. — P. 103–109. — DOI: 10.1016/j.msea.2012.01.020.
18. **Ferguson R. E., Shafirovich E.** Aluminum — nickel combustion for joining lunar regolith ceramic tiles // Combust. Flame. — 2018. — V. 197. — P. 22–29. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.06.032.
19. **Mukasyan A. S., White J. D. E.** Combustion joining of refractory materials // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2007. — V. 16, N 3. — P. 154–168. — DOI: 10.3103/S1061386207030089.
20. **Maznoy A., Kirdyashkin A., Kitler V., Solovyev A.** Combustion synthesis and characterization of porous Ni—Al materials for metal-supported solid oxide fuel cells application // J. Alloys Compd. — 2017. — V. 697. — P. 114–123. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.350.
21. **Камынина О. К., Вадченко С. Г., Шукин А. С.** Соединение керамических материалов с танталовой подложкой в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2018. — № 3. — С. 41–45. — DOI: 10.17073/1997-308X-2018-3-41-45.
22. **Kamynina O. K., Vadchenko S. G., Shkodich N. F., Petrov E. V.** Multilayer Ti—Ta—Ni—TiC—TiB composite by combustion-aided joining // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2020. — V. 29, N 4. — P. 220–224. — DOI: 10.3103/S1061386220040032.
23. **Пат. RU 2479382 C1.** Способ получения многослойных энерговыделяющих пленок для неразъемного соединения материалов / Вадченко С. Г., Рогачев А. С. — Оpubл. 20.04.2013, Бюл. № 11.
24. **Пат. RU 2499907 C1.** Способ получения многослойной ленты для тепловыделяющего элемента / Вадченко С. Г., Рогачев А. С., Боярченко О. Д., Кулагин Ю. А. — Оpubл. 27.11.2013, Бюл. № 33.
25. **Вадченко С. Г.** Зависимость скорости горения лент из смесей Ti + xB от концентрации бора // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 2. — С. 61–67. — DOI: 10.15372/FGV20190206.
26. **Shiryaev A. A.** Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 1995. — V. 4, N 4. — P. 351–362.
27. **Reeves R. V., Rodriguez M. A., Jones E. D., Adams D. P.** Condensed-phase and oxidation reaction behavior of Ti/2B foils in varied gaseous environments // J. Phys. Chem. C. — 2012. — V. 116, N 33. — P. 17904–17912. — DOI: 10.1021/jp303785r.
28. **Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А.** Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 1. — С. 79–90.

Поступила в редакцию 23.12.2020.

После доработки 10.03.2021.

Принята к публикации 21.04.2021.