

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Lovachev, V. S. Babkin et al. Comb. Flame, 1973, 20, 2.
2. А. Н. Баратов.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
3. L. A. Lovachev. Comb. Sci. Techn., 1979, 20, 209.
4. Г. М. Махвиладзе, С. Б. Щербак. Разностная схема для численного исследования нестационарных двумерных движений сжимаемого газа. Препринт ИПМ АН СССР. № 113. М., 1978.
5. Г. М. Махвиладзе, С. Б. Щербак. ИФЖ, 1980, 38, 3, 528.
6. И. М. Желева, Г. М. Махвиладзе, Х. И. Христов. Теор. и приложна механика, 1979, 3, 76.
7. Г. М. Махвиладзе, И. П. Николова. Развитие очага горения в реагирующем газе в условиях естественной конвекции. Препринт ИПМ АН СССР, № 189, М., 1981.
8. Ю. П. Глаголева, В. А. Жмайло и др.— В сб.: Численные методы механики сплошной среды. Т. 5, № 1. Новосибирск, 1974.
9. В. А. Андрущенко, Л. А. Чудов.— В сб.: Математические модели течений жидкости. Новосибирск, 1978.
10. В. С. Бабкин, А. В. Вьюн.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
11. А. Д. Марголин, В. П. Карпов, Е. С. Северин. ФГВ, 1973, 9, 6, 862.
12. В. Н. Кривулин, Л. А. Ловачев и др. ФГВ, 1975, 11, 6, 890.
13. В. С. Бабкин, А. В. Вьюн. ФГВ, 1976, 12, 2, 222.
14. S. Crescitelli, V. Russo et al. Comb. Sci. Techn., 1977, 15, 201.
15. В. Н. Кривулин, Е. А. Кудрявцев и др.— В сб.: Горение газов и натуральных топлив. Черногловка, 1980.

## СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ С ДИАГРАММОЙ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ Ti—Co, Ti—Ni

*В. И. Итин, А. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов, В. Н. Доронин*  
(Томск)

При самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) соединений на температурном профиле в зоне реакции наблюдаются изотермические участки [1]. Их появление приводит к образованию площадки на кривой зависимости максимальной температуры горения ( $t_{\max}$ ) от начальной температуры процесса  $t_n$  [2—4]. Для составов со стехиометрией интерметаллических соединений (Ni, Al, TiCo, TiNi и др.) температура горения, соответствующая площадке, расположена на кривой ликвидус и равна точке плавления интерметаллида [2—4]. Конечный продукт в этом случае имеет структуру слитка и может быть в дальнейшем переработан в полуфабрикат [5].

Таким образом, для получения методами горения точек на диаграмме состояния необходимо снять зависимость максимальной температуры горения от начальной температуры для различных составов на диаграмме состояния, определить температуру, которая соответствует площадке, и изучить внешний вид и структуру слитка. Это позволит построить кривую ликвидус и таким образом описать высокотемпературную часть диаграммы состояния.

Методы измерения температур горения, использующие тонкие (5—10 мкм) или в ряде случаев обычные (50—100 мкм) термпары [6], показания которых измеряют светолучевым осциллографом с термпарным усилителем или цифровым вольтметром, обеспечивают достаточную точность и достоверность полученных результатов.

В настоящей работе метод горения использован для построения кривой ликвидус в системах Ti—Co и Ti—Ni, диаграммы состояния которых представлены на рис. 1, 2. Эти системы многофазные, причем для ряда фаз наблюдается конгруэнтное плавление. Исследовались изменения максимальной температуры, скорости горения и фазового состава конечных продуктов от соотношения компонентов в исходной смеси при различных начальных температурах. Поскольку диаграммы состояния указанных систем изучены, для иллюстрации метода в ряде случаев считалось до-

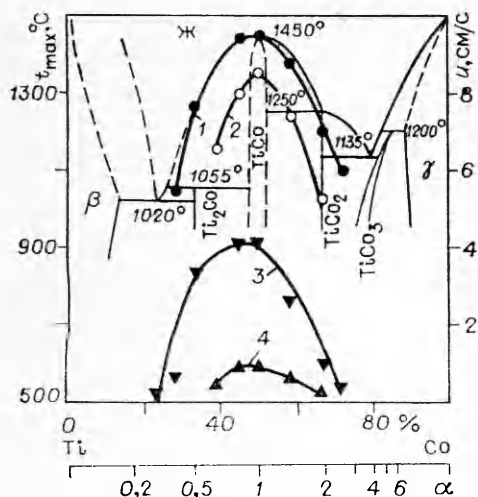


Рис. 1. Диаграмма состояния Ti—Co, зависимость  $t_{\max}$  (1, 2) и  $u$  (3, 4) от соотношения компонентов  $\alpha$  (верхняя ось абсцисс — соотношение компонентов по массе, нижняя — по числу атомов).  
1, 3 —  $t_H = 600^\circ\text{C}$ ; 2, 4 —  $t_H = 300^\circ\text{C}$ .

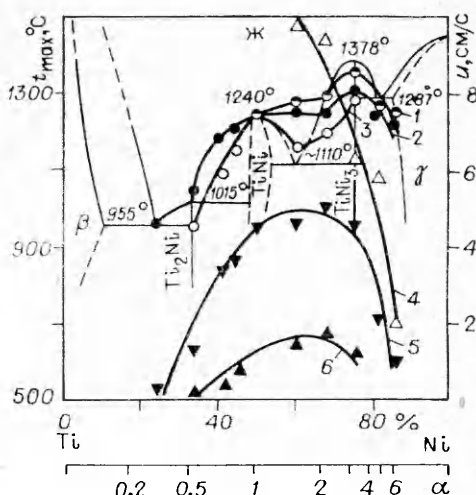


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Ti—Ni, зависимость  $t_{\max}$  (1—3) и  $u$  (4—6) от соотношения компонентов.  
1, 4 —  $t_H = 800^\circ\text{C}$ ; 2, 5 —  $t_H = 600^\circ\text{C}$ ; 3, 6 —  $t_H = 300^\circ\text{C}$ .

статочным совпадением максимальной температуры горения состава с известной температурой ликвидус.

Предварительные термодинамические расчеты (табл. 1) показали, что для всех стехиометрических составов в системах Ti—Co и Ti—Ni существуют условия, при которых адиабатическая температура равна точке плавления фазы и совпадает с температурой ликвидус. Для соединений  $\text{Ti}_2\text{Co}$ ,  $\text{TiCo}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{TiNi}$  эта ситуация реализуется, когда начальная температура близка к комнатной, для фаз  $\text{TiCo}$  и  $\text{TiNi}_3$  — при  $t_H \approx 200^\circ\text{C}$ , а для фазы  $\text{TiCo}_2$  необходим предварительный нагрев до  $500^\circ\text{C}$ . Таким образом, изменение начальной температуры позволяет повысить максимальную температуру горения до температуры ликвидус.

Исследовались смеси порошков кобальта ПК-1 и никеля ПНК1-ВЛ7 с титаном ПТЭМ-1 ( $d_{T1} < 125 \mu\text{м}$ ). Фазовый состав и структура продуктов горения изучались методами металлографического (МИМ-8), рентгеноструктурного (УРС-50 ИМ, ДРОН-2) и локального рентгеноспектрального анализов (ЖХА-5А). Соотношение компонентов в шихте удобно выразить через безразмерный коэффициент  $\alpha$  (отношение числа атомов кобальта или никеля к числу атомов титана). Составы смесей указаны в табл. 2. Начальная пористость штабика равна примерно 40%, диаметр штабика 2, а высота 2,5 см. Методики приготовления образцов, определения скорости и максимальной температуры горения описаны ранее в [9].

На рис. 1, 2 представлены зависимости максимальной температуры и скорости горения смесей Ti—Co и Ti—Ni от соотношения компонентов при различных начальных температурах. Интервал концентраций, при которых возможен синтез в волне горения, увеличивается с ростом начальной температуры процесса. При повышении концентраций кобальта или никеля в исследуемых системах зависимость скорости горения от соотношения компонентов имеет максимум, причем максимальные скорости горения соответствуют эквиатомному составу  $\text{TiCo}$  ( $\alpha = 1$ ) и составу с  $\alpha = 1,5$  в системе Ti—Ni. Более высокой начальной температуре соответствует и большая скорость горения. Установлено, что при  $t_H = 300^\circ\text{C}$  режим горения для всех составов Ti—Co и Ti—Ni пульсирующий.

Заметное отклонение состава от эквиатомного приводит к усложнению пульсаций. При начальных температурах  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  для всех ис-

Таблица 1

Значения теплоты реакции  $q$  и расчетной адиабатической температуры горения  $t_{ад}$  соединений титана с кобальтом и никелем

Стехиометрия соединений	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$q$ , кал/г	$t_{пл}$ , °C	$t_{ад}$ (°C) при $t_{н}$ , °C				
				25	50	150	200	500
Ti <sub>2</sub> Co	28,47	184	1055	1073	1095	1151	1185	1411
TiCo	17,4	163	1450	1374	1388	1450	1483	1717
TiCo <sub>2</sub>	26,13	158	1250	966	979	1036	1066	1278
TiCo <sub>3</sub>	29,83	133	1200	1180	1195	1260	1295	1546
Ti <sub>3</sub> Ni	19,2	124	1015	1006	1022	1093	1131	1395
TiNi	16,2	152	1240	1260	1281	1336	1369	1646
TiNi <sub>3</sub>	33,2	148	1378	1291	1303	1355	1384	1665

Примечание. Расчеты  $q$  и  $t_{ад}$  проведены по методике [7]. Значения  $\Delta H_{298}^{\circ}$  взяты из [8], а для TiCo измерены в [3].

следованных составов в системе Ti—Ni наблюдается стационарный режим горения и только для состава с массовым соотношением компонентов Ti + 87,6% Ni при  $t_{н} = 800^{\circ}\text{C}$  на фоторегистрограммах видны слабые пульсации. При  $600^{\circ}\text{C}$  для Ti + 50% Co и Ti + 55,17% Co характерен стационарный режим горения. С увеличением содержания кобальта ( $\alpha > 1$ ) он сменяется последовательно автоколебательным, пульсирующим и режимом горения со сложными колебаниями. Снижение содержания кобальта ( $\alpha < 0,8$ ) приводит к пульсирующему режиму. На пределе горения наблюдались спиновой и пульсирующий со сложными колебаниями режимы горения.

Установлено, что температура горения в зависимости от состава меняется подобно линии ликвидус на диаграмме состояния (см. рис. 1, 2). Для системы Ti—Co (см. рис. 1) при  $t_{н} = 600^{\circ}\text{C}$  они практически совпадают. При горении смесей Ti—Ni наблюдаются два максимума температур горения (см. рис. 2), соответствующих составам со стехиометрией TiNi и TiNi<sub>3</sub>. При различных начальных температурах участки, на которых максимальные температуры горения совпадают с точками на линии

Таблица 2

Фазовый состав конечных продуктов горения систем Ti—Co и Ti—Ni

Смес	$m$ , %	$\alpha$	Состав фаз	Основной продукт	Состав фаз	Основной продукт
			$t_{н} = 300^{\circ}\text{C}$		$t_{н} = 600^{\circ}\text{C}$	
Ti+mCo	32,50	0,30	—	—	$\beta$ , Ti <sub>2</sub> Co, TiCo	Ti <sub>2</sub> Co
	38,00	0,50	—	—	Ti <sub>2</sub> Co, TiCo	Ti <sub>2</sub> Co
	44,00	0,64	Ti <sub>2</sub> Co, TiCo	Ti <sub>2</sub> Co	—	—
	50,00	0,81	TiCo	TiCo	Ti <sub>2</sub> Co, TiCo	TiCo
	55,17	1,00	TiCo	TiCo	TiCo	TiCo
	63,00	1,38	TiCo, TiCo <sub>2</sub>	—	TiCo, TiCo <sub>2</sub>	—
	71,11	2,00	—	—	TiCo <sub>2</sub>	TiCo <sub>2</sub>
76,25	2,61	—	—	TiCo <sub>3</sub>	TiCo <sub>3</sub>	
Ti+mNi	28,50	0,23	—	—	Ti <sub>2</sub> Ni	Ti <sub>2</sub> Ni
	38,00	0,50	Ti <sub>2</sub> Ni, TiNi	Ti <sub>2</sub> Ni	Ti <sub>2</sub> Ni, TiNi	Ti <sub>2</sub> Ni
	46,50	0,71	Ti <sub>2</sub> Ni, TiNi	Ti <sub>2</sub> Ni	Ti <sub>2</sub> Ni, TiNi	TiNi
	55,06	1,00	Ti <sub>2</sub> Ni, TiNi	TiNi	TiNi	TiNi
	65,00	1,52	Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	TiNi, Ti <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	—
	71,80	2,08	TiNi, TiNi <sub>3</sub>	TiNi	—	—
	78,60	3,00	TiNi, TiNi <sub>3</sub>	TiNi <sub>3</sub>	TiNi, TiNi <sub>3</sub>	TiNi <sub>3</sub>
	83,80	4,22	—	—	TiNi <sub>3</sub> , $\gamma$	TiNi <sub>3</sub>
	87,50	5,71	—	—	TiNi <sub>3</sub> , $\gamma$	TiNi <sub>3</sub>

ликвидус диаграммы состояния, соответствуют определенным интервалам концентраций компонентов.

Необходимо отметить, что максимальные температуры горения в системе Ti—Ni практически совпадают с точками на линии ликвидус в интервале концентраций  $0,33 \leq \alpha \leq 1,0$  при  $t_n = 600^\circ\text{C}$  и выше, а при  $1,0 \leq \alpha \leq 1,52$  при  $t_n = 300^\circ\text{C}$ . В то же время в интервале  $2,1 \leq \alpha \leq 4,2$  такое совпадение наблюдается только при  $t_n = 800^\circ\text{C}$ .

Отклонение зависимости  $t_{\max} = f(\alpha)$  для исследуемых систем от линии ликвидус связано прежде всего с тем, что в ряде случаев выбранная начальная температура процесса не обеспечивает полного совпадения максимальной температуры горения с точкой ликвидус. Но приведенные экспериментальные данные показывают, что такую начальную температуру всегда можно подобрать, изменяя ее в зависимости от состава, что обеспечивает это совпадение.

Во всем исследованном интервале концентраций компонентов в исходной смеси фазовый состав конечных продуктов, определенный с помощью рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, практически соответствует диаграмме состояния. Большинство продуктов многофазные и состоят из известных по равновесной диаграмме состояния интерметаллидов (см. табл. 2). В конечных продуктах, образующихся при горении составов, отвечающих однофазной области, наблюдается в небольшом количестве присутствие других фаз, но их содержание падает при повышении начальной температуры процесса.

Как видно из рис. 1, 2 минимальные температуры горения соответствуют концентрационным пределам горения и близки к эвтектическим температурам. Таким образом, горение в исследуемых системах возможно только при участии жидкой фазы, образующейся при контактном плавлении.

С ростом максимальной температуры горения компоненты растворяются в эвтектическом расплаве и он переходит в жидкий раствор, концентрация которого определяется диаграммой состояния. В этом случае для анализа экспериментальных результатов могут быть использованы представления, развитые в [10, 11].

Для составов, лежащих в двухфазной области при низких начальных температурах синтеза, температура горения находится между солидусной и ликвидусной температурами. В результате продукт взаимодействия состоит из жидкого раствора и твердой фазы, составы которых соответствуют диаграмме состояния. Тепловыделение в зоне реакции в этом случае связано с растворением компонентов в расплаве и кристаллизацией образующегося из расплава интерметаллического соединения. Окончательное формирование продукта происходит при охлаждении, причем в процессе неравновесной кристаллизации возможно перераспределение компонентов между кристаллизующимся жидким раствором и твердой фазой.

В случае, когда температура горения равна или несколько превышает ликвидусную температуру (это условие реализуется для большинства изученных составов при  $t_n = 600^\circ\text{C}$ ), компоненты полностью растворяются в эвтектическом расплаве и продукт взаимодействия представляет собой жидкий раствор. Содержание компонентов в нем соответствует составу исходной смеси. Для составов с конгруэнтной точкой плавления жидкий раствор кристаллизуется в слиток, состоящий из интерметаллического соединения (TiCo, TiNi). Образование следов других фаз в этом случае связано с ликвационными процессами при кристаллизации. Для составов, лежащих в двухфазной области, жидкий раствор при охлаждении распадается и из него выделяются кристаллы интерметаллического соединения. Формирование конечного продукта СВС определяется условиями неравновесной кристаллизации.

Если из раствора кристаллизуются две фазы, тепловыделение в зоне реакции и соответственно температура горения определяются тепловыми эффектами и соотношением глубин кристаллизации обеих фаз. Увеличение глубины кристаллизации фазы с более высоким тепловым эффектом

кристаллизации приводит к росту температуры горения выше ликвидусной. Этим обстоятельством можно, по-видимому, объяснить непрерывное повышение  $T_1$  с увеличением  $T_n$  для эвтектического состава  $Ti + 65\% Ni$ , соответствующего совместной кристаллизации соединений  $TiNi$  и  $TiNi_3$ .

Полученные результаты показывают, что методы горения могут быть использованы для построения высокотемпературной части диаграммы состояния.

Поступила в редакцию 26/1 1982

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. СВС-процесс: теория и практика горения. Препринт. Черноголовка, 1980.
2. В. М. Маслов, И. И. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5.
3. В. И. Итин, А. Д. Братчиков и др. ФГВ, 1981, 17, 3.
4. В. И. Итин, А. Д. Братчиков, А. В. Ленинских. ФГВ, 1981, 17, 5.
5. В. И. Итин, В. И. Хачии и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1980, 16, 11.
6. В. М. Маслов, И. И. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5.
7. И. И. Новиков, И. И. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
8. L. Kaufman, I. Nesor. Calphad, 1978, 2, 1.
9. А. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов и др. Порошковая металлургия, 1980, 1.
10. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. ФГВ, 1981, 17, 2.
11. Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков, Ю. М. Максимов. ФГВ, 1981, 17, 3.

### О ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ ГОРЕНИЯ В ПОТОКЕ С ПОМОЩЬЮ ФОРКАМЕРНОГО ФАКЕЛА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ $H_2$

*В. П. Богославский, И. Б. Самойлов*  
(Москва)

Изучалось влияние основных параметров струи продуктов сгорания водородно-воздушных смесей на концентрационные пределы стабилизации пламени предварительно перемешанных пропано-воздушных смесей в турбулентном потоке. Предпринята также попытка определения критериев моделирования процесса стабилизации при использовании форкамерных устройств.

#### Схема экспериментальной установки и особенности методики

Поджигающая струя вытекала из кварцевой камеры — форкамеры объемом  $0,5 \text{ см}^3$ . Камера сгорания основной смеси представляет собой прямоугольный канал  $10 \times 20 \times 180$  мм с кварцевыми окнами. Форкамерный факел вытекал соосно основному потоку, как показано на рис. 1. Объемная доля форкамерной смеси по отношению к основной в разных опытах составляла 1—8%. Скорость потока изменялась в диапазоне 3—20 м/с.

Значение коэффициента избытка в основной смеси  $\alpha_{см}$ , при котором в камере сгорания возникает устойчивое горение, характеризует концентрационный предел стабилизации пламени в данных условиях. Предварительные опыты показали, что рассмотрение предела по срыву пламени нецелесообразно, так как он существенно зависит от температуры стенок камеры.

Наличие предела определялось визуально и по результатам измерения температуры на выходе из камеры сгорания. Типичная зависимость этой