

$$\frac{uda_x}{dx} = -a_1 k_1(T) + (1 - a_1) k_2(T), \quad (15)$$

$$x = -\infty: T = T_0, \quad a = 1,$$

$$x = \infty: T = T_p, \quad a = a_p.$$

Здесь эндотермической является реакция $\Pi_1 \rightarrow A_1$, разность $\Delta E = -E_2 - E_1 > 0$ определяет тепловой эффект. По виду источника в уравнении теплопроводности задача (15) описывает одностадийный фронт горения с монотонным профилем температур. Равновесные значения температуры и концентрации исходного продукта определяются уравнениями

$$T_p = T_0 + \frac{\Delta E}{c_p} (1 - a_p), \quad a_p = \frac{k_2(T_p)}{k_2(T_p) + k_1(T_p)},$$

имеющими единственное решение. В модели реакции нулевого порядка a_p находится в результате интегрирования (15), а T_p — из условия $k_1(T_p) = k_2(T_p)$, которое также дает один корень $T_p = \Delta E / (R \ln k_0)$.

Авторы благодарят В. С. Баушева и В. К. Смолякова за помощь в составлении программ для ЭВМ.

Поступила в редакцию 4/IV 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин. ФГВ, 1984, 20, 3.
2. Б. М. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 3, 4.
3. А. Г. Мержанов, Э. П. Руманов, Б. М. Хайкин. ПМТФ, 1972, 6.
4. И. В. Бутенин, Ю. И. Неймарк, Н. А. Фуфаев. Введение в теорию нелинейных колебаний. М.: Наука, 1976.
5. В. С. Баушев, Г. И. Долматов. Численные методы механики сплошной среды, 1982, 13, 2.
6. Ю. В. Ракитский, С. М. Устинов, И. Г. Чернооруцкий. Численные методы решения жестких систем. М.: Наука, 1979.
7. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений/Под ред. Дж. Уатта и Дж. Холла. М.: Мир, 1979.
8. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
9. В. С. Берман, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1973, 1.
10. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6.
11. В. А. Вольберт, Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. — В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1. Чернооголовка, 1980.
12. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1971, 7, 3.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $\lambda \rightarrow \beta$ НА ГОРЕНИЕ ТИТАНОХРОМОВЫХ СПЛАВОВ В АЗОТЕ

Ю. М. Максимов, Б. Ш. Браверман, Л. Г. Расколенко
(Томск)

Известно, что фазовые переходы в твердом теле могут ускорить протекание гетерогенных реакций. Впервые этот факт обнаружен в [1] в реакциях образования огнеупоров в условиях, близких к изотермическим. В [2] он исследовался в реакции $2\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_4 + \text{SO}_3$. Доказано, что фазовые переходы в SiO_2 ускоряют реакцию. Авторы объясняли это ускорение образованием высокоактивных промежуточных состояний вблизи температуры фазового перехода. В работе [3] обнаружено ускорение реакции окисления сплавов Ti—Zr и Ti—Hf, обусловленное полиморфным $\beta \rightarrow \alpha$ -фазовым переходом, который происходит при высоких температурах, благодаря стабилизации кислородом α -фазы. Поскольку азот является α -стабилизатором, аналогичный эффект должен наблюдаться и при азотировании этих сплавов. В [4] отмечено ускорение различных гетерогенных реакций, окисления, азотирования, хлорирова-

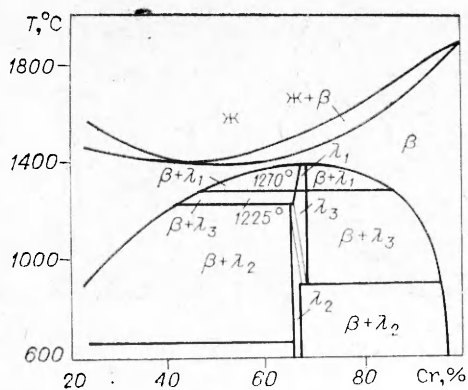


Рис. 1.

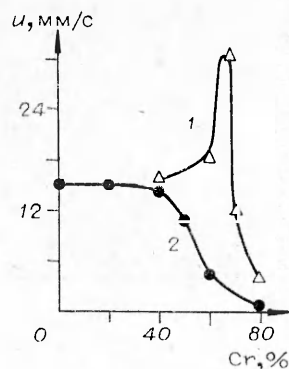


Рис. 2.

пия за счет фазовых переходов второго рода. В работах [5—8] показано, что фазовые переходы мартенситного типа в сплавах ускоряют диффузию атомов замещения.

Впервые влияние фазового перехода на гетерогенную реакцию, протекающую в существенно неизотермических условиях, отмечено в [9] при изучении горения сплавов железо — ванадий в азоте. Показано, что скорость горения σ — FeV в 3 раза больше, чем скорость горения α -твердого раствора ванадия в железе с близким содержанием ванадия. Авторами доказано, что особенности горения σ — FeV обусловлены фазовым переходом $\sigma \rightarrow \alpha$ в волне горения.

В связи с этим представляло интерес исследовать влияние фазовых переходов на горение других сплавов. В настоящей работе изучали горение сплавов титана с хромом в азоте. Известно, что при высоких температурах титан с хромом образуют непрерывный ряд твердых растворов. При температурах ниже 1370°C возникает упорядоченная (по типу λ -фаз Лавеса) фаза с примерным соотношением компонентов TiCr_2 ; область гомогенности соединения TiCr_2 — от 65 до 67% Cr. Последний вариант диаграммы состояний системы Ti—Cr приведен на рис. 1 [10, 11].

Сплавы готовили из порошков титана марки ПТЭМ и хрома марки ПХМ. Из смеси порошков заданного состава прессовали брикеты диаметром 40 мм. Брикеты спекались в печи СВШ-1-2,5 при температурах, близких к температурам солидуса в вакууме (10^{-3} Па), 3—4 ч. Спеченные брикеты измельчали, вновь прессовали и спекали. Фазовый состав контролировали при помощи рентгенофазового на установке ДРОН-2,0, металлографического на приборах МИМ-8 и ПМТ-3, а также химического анализа. Сплавы измельчали и отсеивали фракцию $40 \div 60$ мкм, которую использовали в экспериментах. Для сравнения готовили смесь порошков титана и хрома дисперсностью $40 \div 60$ мкм с различным содержанием хрома. Порошки смесей и сплавов прессовали в таблетки диаметром 10 и высотой 15 мм с пористостью 45%, которые затем сжигали в бомбе постоянного давления по методике [12, 13] в атмосфере азота при давлении 5 МПа. Скорость горения измеряли фоторегистратором ФР-14.

При указанных выше условиях сплавы горят стационарно до состава, содержащего 80% Cr. Сплавы с содержанием хрома 80% и более горят в неустойчивом режиме, чистый хром не горит. При горении смесей неустойчивый режим наблюдается для составов с массовым содержанием хрома 60% и более.

На рис. 2 приведены зависимости скорости горения u от содержания хрома для сплавов (1) и смесей (2). Наибольшую скорость горения наблюдали у сплава, содержащего 66% Cr, что соответствует области гомогенности соединения TiCr_2 , для этого сплава $u = 30$ мм/с. Смесь такого же состава в неустойчивом режиме горит со средней скоростью

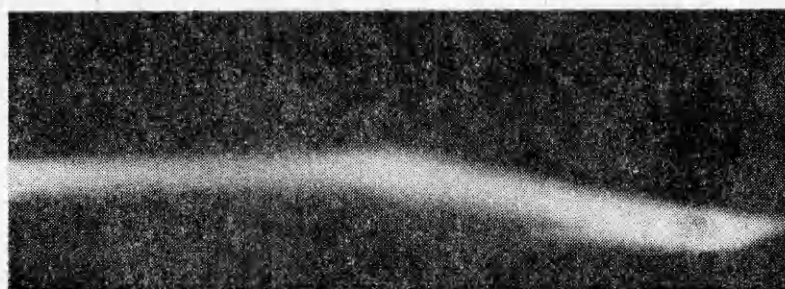


Рис. 3.

2 мм/с. Чистый титан в тех же условиях горит с $u = 15$ мм/с. Видно, что u сплава с 66% Cr в 15 раз больше скорости горения смеси такого же состава. Сплавы с 60 и 70% Cr, в которых содержится меньшее количество интерметаллида $TiCr_2$, горят медленнее, хотя и значительно быстрее смесей соответствующего состава. Сплавы с 40 и 80% Cr, в которых содержание интерметаллида еще меньше, горят еще медленнее, скорости горения этих сплавов и соответствующих смесей близки. Экспериментально измеренные максимальные температуры горения для сплавов с 60 и 66% Cr составляют примерно $1700^\circ C$, что согласно рис. 1 выше температуры плавления этих сплавов.

Рентгенофазовый анализ сгоревших образцов показал, что продукт горения сплава с 66% Cr состоит из фаз: нитрид титана и хром, продукт горения смеси с таким же содержанием хрома состоит из нитрида титана, полупериода хрома, нитрида хрома и хрома. Образцы сплава $TiCr_2$ уплотняются непосредственно за волной горения. На фоторегистрограмме процесса горения сплава титана с хромом, приведенной на рис. 3, можно заметить две наклонные прямые. Верхняя определяет скорость фронта горения, нижняя — изменение высоты образца или линейную усадку. Усадка начинается со значительной скоростью сразу после прохождения фронта горения. При горении смесей усадка не наблюдается.

Массовое содержание азота в сгоревшем образце сплава $TiCr_2$ составляет 8%, а в сгоревшем образце соответствующей смеси — 13%. Повышенное содержание азота в продукте горения смеси связано с образованием нитридов хрома Cr_2N и CrN .

На основе изложенного выше можно предложить следующий механизм формирования продукта. Нитриды хрома неустойчивы при высоких температурах, CrN диссоциирует при $1100^\circ C$, а Cr_2N — при $1740^\circ C$ [14]. В зоне реакции при высоких температурах нитриды хрома не образуются. Образование нитридов хрома должно происходить при остывании образца в стадии догорания. Сплав $TiCr_2$ после прохождения фронта горения быстро уплотняется, фильтрация азота прекращается и нитриды хрома не образуются. Смеси не уплотняются при горении, поэтому при остывании возможно протекание реакции хрома с азотом (догорания). Проведен послойный рентгеновский анализ продукта горения смеси с 66% хрома. Анализ интенсивностей отражений показывает, что содержание нитридов титана по диаметру образца примерно одинаково, что указывает на отсутствие фильтрационных затруднений при распространении волны синтеза. Содержание нитрида хрома в конечном продукте увеличивается от центра к периферии, что связано, по-видимому, с фильтрационными затруднениями при догорании образцов.

Таким образом, обнаружено значительное увеличение скорости горения сплава $Ti + 66\% Cr$. Оно не связано, по-видимому, с кинетическими особенностями азотирования сплава. Опыты [15] показали, что в интервале температур $600-900^\circ C$ скорость окисления сплавов с содер-

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 λ -фазы. Максимальная температура горения сплава выше температуры фазового перехода $\lambda \rightarrow \beta$, поэтому наиболее вероятная причина увеличения u заключается в фазовом превращении интерметаллидной λ -фазы в β -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. Мержапов, 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. Мержапов, И. П. Боровицкая. *Докл. АН СССР*, 1972, 204, 2, 366.
13. А. Г. Мержапов, 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. Куряков. *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