

ЛИТЕРАТУРА

1. Брейтер А. Л., Кашпоров Л. Я., Мальцев В. М. и др. ФГВ, 1971, 7, 2, 222.
2. Попов Е. И., Кашпоров Л. Я., Мальцев В. М. и др. ФГВ, 1973, 9, 2, 240.
3. Похил П. Ф., Логачев В. С., Мальцев В. М. и др. Горение металлизированных конденсированных систем.— М., 1962.
4. Похил П. Ф., Логачев В. С., Мальцев В. М. ФГВ, 1970, 6, 1, 80.
5. Брейтер А. Л., Попов Е. И., Великанова В. Л. Физика аэродисперсных систем.— Киев; Одесса: Вища шк., 1983.— Вып. 23.
6. Физико-химические свойства элементов: Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова.— Киев, 1965.
7. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Логачев В. С. и др. ФГВ, 1971, 7, 1, 51.
8. Боболев В. К., Брейтер А. Л., Мальцев В. М. и др. Докл. АН СССР, 1973, 208, 6, 1375.
9. Егорова Л. Г., Сахнев А. С., Брейтер А. Л. и др. Защита металлов, 1975, 4, 505.

г. Москва

Поступила в редакцию 1/IV 1988,
после доработки — 13/VI 1988

УДК 546

*А. Г. Мержанов, А. С. Рогачев, А. С. Мукасян,
Б. М. Хусид*

МАКРОКИНЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ БЕЗГАЗОВОМ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ ТИТАНА И УГЛЕРОДА

Особенность безгазового горения состоит в наличии пространственной структуры у исходной реакционной смеси, промежуточных и конечных продуктов горения. В широком смысле это понятие включает в себя тонкую (кристаллическую) структуру вещества, микроструктуру, описывающую морфологию, размер и взаимное расположение фазовых составляющих, и макроструктуру, характеризующую неоднородность вещества (наличие раковин и т. п.). Фазовый состав и структура продукта горения определяют его свойства.

В существующих тепловых моделях горения гетерогенных систем [1], построенных по схеме гомогенных процессов [2, 3], основную роль играют тепловой эффект химической реакции и эффективная скорость тепловыделения. Они позволяют определять скорость горения и температуру фронта, не требуя детальной информации о механизме процессов, протекающих в волне горения. Однако этих параметров недостаточно для описания структурных превращений, происходящих при гетерогенном безгазовом горении и определяющих свойства конечных продуктов.

В последние годы появился ряд работ, в которых предлагались и рассматривались различные структурные модели процессов безгазового горения. В [4] для анализа особенностей безгазового горения использована модель упорядоченной слоевой системы, ранее применявшаяся в теории горения смесевых порохов [5]. Капиллярное строение реакционной среды рассмотрено в [6]. Различные варианты реакционных ячеек, основанные на предположениях о важной роли диффузии в расплаве или в слое твердофазного продукта, анализировались в работах [7—10]. В [11] структурные схемы исходных и сгоревших образцов использовались при изучении процессов дегазации. В работах [12, 13] изучено влияние фазовых превращений (в частности, плавления реагентов и продуктов) на скорость горения.

Во всех отмеченных работах структурные модели применены для объяснения закономерностей горения, т. е. традиционные параметры горения (скорость и температура) исследовались в непосредственной взаимосвязи с пространственной организацией среды. Подобный подход со-

ставляет лишь часть структурной макрокинетики, которая рассматривает эволюцию структуры среды в ходе химических превращений, включая и вопросы структурообразования конечных продуктов реакции. Разрушение старой структуры среды и образование новой в быстрых процессах горения, как следует из представлений, развитых в [14, 15], могут протекать одновременно и приводить к образованию аморфного промежуточного состояния вещества. Напротив, в медленно горящих системах зоны собственно химических превращений и структурообразования могут сливаться. Таким образом, структурообразование при безгазовом горении играет важную роль и может влиять не только на свойства конечных продуктов, но и на скорость горения. Поэтому полное экспериментальное изучение структурных превращений при безгазовом горении составляет актуальную задачу современных исследований.

Необходимо также создать модели в теории безгазового горения, которые дали бы возможность делать конкретные выводы о структуре продуктов. Современные методы физического материаловедения, позволяющие всесторонне исследовать конечные и промежуточные (закаленные) продукты безгазового горения, могли бы служить экспериментальными средствами проверки подобных моделей. Это подтверждается появлением в последнее время экспериментальных работ, в которых исследуются различные аспекты формирования фазового состава и структуры продуктов [16—20].

Цель настоящего исследования:

- 1) экспериментально изучить последовательность фазовых и структурных превращений в волне безгазового горения системы титан — углерод,
- 2) провести теоретические оценки для нахождения основных механизмов структурообразования.

Методика эксперимента

Для изучения эволюции структуры и фазового состава в зонах горения и структурообразования получены образцы с погашенным фронтом горения. Методика приготовления образцов аналогична описанной в [21]: горение происходило в клинообразном вырезе охлаждающего медного блока в условиях больших теплотерь. Волна горения затухала на расстоянии 3,6 см от места поджигания. Непрерывно контролировалась скорость горения u_r (фоторегистратором ФР-11) и температура T в различных точках образца (вольфрам-рениевыми термопарами ВР5/20 диаметром 0,2 мм с регистрацией на ленте светолучевого осциллографа Н-155). Применение сравнительно крупных термопар обусловлено необходимостью регистрировать температуру при остывании образца. Более тонкие термопары (7—10 мкм), которые обычно используются для определения профиля нарастания T во фронте горения, не позволяют получать надежные профили остывания образцов, горящих при высоких температурах. Характерное время прогрева (и остывания) термопары диаметром 0,2 мм составляет примерно 10^{-3} с. Гашение и закалка осуществлялись в среде аргона при $p = 2$ МПа.

Характерная зависимость u_r от расстояния до места поджига представлена на рис. 1. Вблизи точки инициирования L (у основания клина) значение u_r велико вследствие избытка энтальпии, сообщенной поджигающим тепловым импульсом. После завершения переходных процессов наблюдается участок примерно постоянной скорости горения. Затем значение u_r уменьшается, причем на фоторегистратограммах отмечаются изломы, свидетельствующие о скачкообразных изменениях скорости. Кривая на рис. 1 показывает изменение средней величины скорости горения. Непосредственно в области погасания регистрируются 2—3 пульсации фронта горения, характерные для автоколебательного режима.

На рис. 2 показано изменение T в некоторых точках образца. Характерные параметры в этих точках даны в табл. 1. Из рис. 1, 2 и

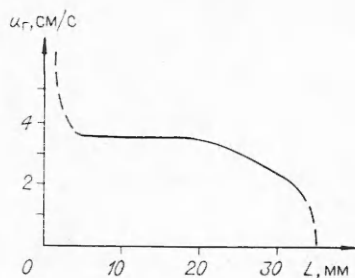


Рис. 1. Зависимость $u_g(L)$ для системы титан — сажа при сгорании в охлаждающем блоке.

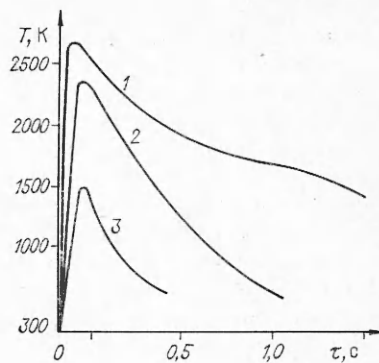


Рис. 2. Экспериментальные термограммы для некоторых точек системы титан — сажа при горении в охлаждающем блоке.

Расстояние термопары от места поджига, см: 1 — 0,3, 2 — 2,6, 3 — 3,61.

табл. 1 следует, что критическая температура, при которой прекращается горение, близка к температуре плавления титана ($T_{пл} = 1940$ К). В проведенных экспериментах продукт горения обнаружен лишь в тех точках образцов, где $T > T_{пл}$. Заметных следов твердофазного взаимодействия не было. Например, термопара, показавшая максимальную температуру $T_{max} = 1590$ К (см. табл. 1), находилась в несгоревшей части образца.

Полученные данные позволяют сделать вывод о времени закалки τ_3 . Поскольку процессы горения, догорания и структурообразования в рассматриваемой системе происходит при $T > T_{пл}$, они могут быть эффективно остановлены (закалены) с помощью уменьшения T ниже этого значения. Обозначим ΔT — разность между T_{max} в данной точке образца и $T_{пл}$ титана. Пусть ω — средняя скорость остывания от T_{max} до $T_{пл}$ в данной точке: $\omega = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{ср}$, тогда $\tau_3 \approx \Delta T/\omega$. Но из рис. 2 и табл. 1 следует, что величина ω слабо зависит от толщины охлаждаемого слоя, а значение $\Delta T \rightarrow 0$ в области погасания. Таким образом, в точке погасания $\tau_3 \rightarrow 0$. Монотонное уменьшение и стремление к нулю времени закалки свидетельствуют о том, что, изменяя угол при вершине клина (в рассматриваемых опытах он составляет $7,6^\circ$), можно добиться гашения и эффективной закалки даже сильно экзотермических смесей. Однако при этом может происходить изменение структуры волны горения. Например, толщина зоны прогрева $l \sim a/u$ (где a — температуропроводность, u — локальная скорость горения) увеличивается в области погасания примерно в 1,5 раза вследствие снижения скорости горения. Большие теплотери и падение максимальной температуры приводят, по видимому, к расширению зон горения, догорания и структурообразования.

Образцы, полученные по описанной методике, исследовались методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа на рентгеновском микроанализаторе Суперпроб-733. На рис. 3 приведены

Таблица 1

Расстояние от точки поджига, см	Толщина слоя шихты, см	Максимальная температура, К	Максимальный темп остывания, К/с	Время остывания до $T_{пл}$ T_i , с	Локальная скорость горения, см/с
0,3	0,56	2850	2200	0,75	7,5
2,6	0,25	2150	2400	0,15	3,6
3,61 *	0,12	1590	2150	—	2,4

* Район погасания.

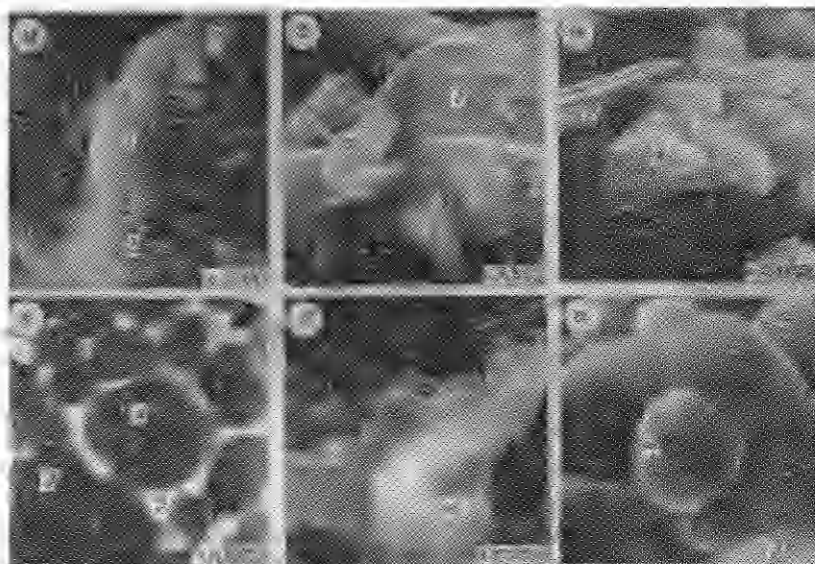


Рис. 3. Электронные микрофотографии характерных структур в волне горения системы титан — графит (а, в, д) и титан — сажа (б, г, е). Структурные составляющие: 1 — частица титана, 2 — частица графита, 3 — мелкодисперсные частицы сажи, 4 — частицы карбида титана, 5 — расплавленный титан.

три типа микрофотографии. Изображения во вторичных электронах (SEI) сделаны с изломов погашенных образцов и дают представление о морфологии фазовых составляющих (рис. 3, а, б, в, д, е). Фотографии в отраженных электронах (рис. 3, г) сделаны со шлифов в режиме «СМРО», особенность которого состоит в том, что контраст определяется средней атомной массой фазы. Более тяжелые фазы светлее.

Количественный состав фаз определялся методом микроанализа по программе ZAFM, входящей в математическое обеспечение прибора Суперпроб-733. Кроме этого, проводились рентгенофазовый послойный анализ образцов на дифрактометре ДРОН-2 и химический анализ.

Для приготовления реакционных смесей использовались порошки титана ПТС (средний размер частиц $d \approx 50$ мкм), а также отдельные его фракции, углерод — сажа ПМ-15 ($d \approx 0,1$ мкм) или размолотый в шаровой мельнице графит (d — несколько микрометров). В некоторых экспериментах исследовались титановые порошки с частицами сферической формы ($d = 100 \div 300$ мкм).

Результаты и обсуждение

При рассмотрении структурообразования в волне горения системы титан — углерод можно выделить четыре зоны. Как будет видно из дальнейшего изложения, подобное разделение достаточно условно, поскольку различные процессы структурообразования часто протекают параллельно. Тем не менее, оно помогает выделить основные ступени эволюции структуры при безгазовом горении. В табл. 2 охарактеризованы зоны структурных и соответствующие им зоны химических превращений.

Структура исходной шихты остается неизменной в зоне прогрева вплоть до $T_{пл}$. Затем расплавленный титан быстро растекается по поверхности частиц углеродного материала и одновременно происходит зарождение мелких частиц продукта реакции — карбида титана (см. рис. 3, в, г). В дальнейшем эти частицы укрупняются и их состав приближается к стехиометрическому (см. рис. 3, д, е и рис. 4). Рассмотрим подробнее все эти превращения.

Таблица 2

Зоны структурных превращений	Диапазон температур	Примерное время превращения, с	Характер структурного превращения	Результат химического взаимодействия	Зоны химических превращений
Прогрев	$T_0 \div T_{пл}$	—	Превращений нет	Взаимодействие не обнаружено	Прогрев
Плавление и растекание	$T_{пл}$	$10^{-3} - 10^{-2}$	Растекание тонкой пленки Ti с одновременной химической реакцией	Образование карбида	Реакции
Первичное структурообразование	$T_{пл} \div T_{г}$	10^{-2}	Образование мелких (≤ 1 мкм) карбидных частиц		
Вторичное структурообразование (рекристаллизация)	$T_{г} \div T_0$ (остывание)	Зависит от времени остывания образца	Возрастание размеров карбидных частиц (\sim до 10 мкм)	Химического взаимодействия нет	Остывание

Примечание. T_0 — начальная температура смеси.

Зона прогрева. Структуры реакционных смесей представлены на рис. 3, а, б. Относительно крупные частицы Ti имеют форму округлых дендритов. Скопления очень мелких частиц сажи расположены в пространстве между металлическими частицами. Частицы графита имеют осколочную форму. Поверхность титановых частиц не покрыта сплошным слоем углеродного материала. Значительная доля этой поверхности свободна от контакта с углеродом.

Зона плавления и растекания. Как показали исследования области погасания, первые признаки химического взаимодействия удается зарегистрировать там, где образовался металлический расплав. Первые порции расплава могут появиться как при $T_{пл}$ Ti, так и при более низкой температуре вследствие контактного плавления. В рассматриваемой системе это различие не существенно. Действительно, минимальная температура контактного плавления (температура эвтектики 1920 К, согласно [22]), отличается от $T_{пл}$ Ti не более чем на несколько десятков градусов. Поэтому ширина зоны контактного плавления оказалась бы значительно меньше размера частиц титана. По-видимому, металлический расплав появляется в отдельных очагах на границе зон прогрева и реакции, а затем все новые порции расплава образуются в объеме зоны реакции. При этом локальная температура и состав этих порций расплава могут варьироваться в определенных пределах, зависящих от гетерогенности реакционной смеси.

Образовавшийся расплав впитывается в мелкодисперсный уг-

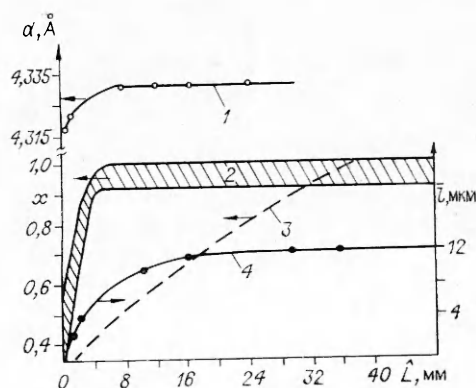


Рис. 4. Зависимость от расстояния до точки погасания.

1 — параметра кристаллической ячейки, 2 — значения x в составе TiC_x , 3 — состава, соответствующего линии солидуса при максимальной температуре в данной точке образца, 4 — размера карбидных зерен.

леродный материал. Прямые экспериментальные доказательства такого впитывания, называемого капиллярным растеканием, получены для рассматриваемой системы в работе [23]. Однако до сих пор остаются малоизученными кинетические особенности процесса впитывания. Наименьшая толщина слоя растекшегося титана на поверхности частиц углеродного реагента, которую удается наблюдать в закаленных образцах, составляет 0,1—0,5 мкм. Если размер пор в слое углеродного реагента превышает эту величину (крупные частицы углерода), поры на начальном этапе растекания не заполняются. В этом случае каждую частицу углерода можно рассматривать не как элемент пористой среды, а как отдельную частицу, находящуюся в контакте с титаном (см. рис. 3, б).

После появления первых порций расплава на границе титана и крупной углеродной частицы, показанной на рис. 3, б, должен происходить процесс, аналогичный растеканию капли по поверхности графита, т. е. распределение жидкого металла по поверхности в виде тонкой пленки [24]. Вследствие ограниченности размеров частицы графита пленка обволакивает ее со всех сторон. Исследования микроструктуры указанных пленок в закаленных образцах показали, что пленка состоит из округлых частиц карбида титана и свободного Ti (в условиях волны горения этот титан находился в жидком состоянии). На рис. 3, в показана поверхность частицы графита 2, часть которой покрыта тонким слоем карбидных частиц 4, образовавшихся при натекании расплавленного титана. Свободный Ti здесь протравлен раствором HCl для выявления микроструктуры. Образование мелкодисперсных кристаллов TiC_x одновременно с растеканием Ti (непосредственно во фронте растекания) является принципиально важной особенностью рассматриваемого процесса. Заметим, что микроструктуры, аналогичные рис. 3, в, наблюдались и при растекании микроскопических капель Ti по неограниченной поверхности графитовых пластин.

Сопоставление экспериментально наблюдаемой ширины реакционной зоны (100—300 мкм) и скорости волны горения (около 3 см/с) показывает, что растекание Ti по поверхности частиц углеродного материала в волне горения длится ~10⁻³—10⁻² с. Согласно данным [25, 26], для таких временных интервалов характерен кинетический режим, при котором существенно сопротивление растеканию, сосредоточенное вблизи периметра смачивания.

Если размер пор в слое углеродного материала сопоставим или меньше толщины пленки расплава на поверхности частиц (мелкодисперсный углерод, см. рис. 3, а), то соседние пленки сливаются в единый капиллярный мениск. В этом случае мелкие поры можно рассматривать как капилляры, а проникновение расплава в слой углеродного материала во многом аналогично пропитке пористой среды жидкостью. Данный режим рассматривался в [6], поэтому здесь лишь отметим, что время гидродинамической релаксации вязкого течения в капилляре $t_{\kappa} \approx \rho r^2 / \eta \approx 10^{-6} \div 10^{-5}$ с, где ρ , η — плотность и вязкость расплава; r — ширина капилляра. При $t > t_{\kappa}$ движение расплава зависит от сил вязкого сопротивления в зазорах между частицами С, кинетики взаимодействия металла с углеродом и морфологии образующихся кристаллов продукта (TiC_x). В исследованной системе Ti + сажа пропитка сопровождается образованием округлых мелкодисперсных частиц TiC_x, разделенных прослойками расплава (см. рис. 3, г).

Движущая сила растекания S в любом режиме — это разность энергий адгезии W_a и когезии W_k :

$$S = W_a - W_k = W_a - 2\sigma, \quad W_a = W_a^m + W_a^x,$$

где σ — поверхностная энергия на границе раздела фаз жидкость — газ; W_a^m — межмолекулярное взаимодействие; W_a^x — энергия образующихся химических связей. Для расплавленных металлов $W_k = 10^3 \div 3 \cdot 10^3$ мДж/м² [27]. Растекание возможно только в том случае, когда

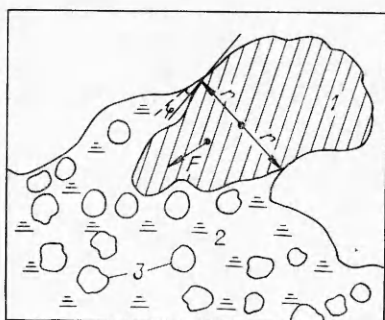


Рис. 5. Схема процесса растекания титана по частице графита.
1 — графит; 2 — расплав Ti; 3 — TiC_x.

$S > 0$, т. е. когда

$$W_a^m + W_a^x > W_k. \quad (1)$$

Если $W_a^x \simeq 0$, то (1) не выполняется, так как $W_a^m \simeq 10^2$ мДж/м², что на порядок меньше W_k . Поэтому смачивание углерода переходными металлами определяется химическим взаимодействием.

Величина W_a^x оценивается по изменению термодинамического потенциала при образовании моноатомными слоями расплава и углеродного материала слоя карбида. Для системы Ti + C $W_a^x \simeq (2-3) \cdot 10^5$ мДж/м² [28]. Следовательно, только образование химической связи на границе расплав — углерод способно обеспечить выполнение (1), поэтому растекание неразрывно связано с карбидообразованием на границе. Это объясняет тот факт, что зародыши зерен TiC_x появляются практически одновременно с началом растекания (см. рис. 3, в). Следует отметить, что в проведенных исследованиях первичные частицы продукта обнаружены повсеместно в объеме растекающегося расплава.

Капиллярные эффекты могут проявляться не только в растекании расплава, но и в перегруппировке частиц, если они не образуют достаточно жесткого каркаса. Рассмотрим силы, действующие на частицу углеродного материала, находящуюся в контакте с расплавом (рис. 5). Для простоты полагаем, что в начальный момент расплав и частица неподвижны. Пусть r — характерный радиус частицы; φ — текущее значение контактного угла; σ — поверхностное натяжение расплава, тогда сила, вытягивающая частицу в расплав, $F \simeq 2\pi r \sigma \cos \varphi$. Разделив эту величину на площадь сечения частицы, получим оценку эффективного давления, действующего на слой углеродного материала в процессе растекания расплава: $p \simeq (2\sigma \cos \varphi)/r$. Проведенные оценки показывают, что p (Па) $\geq r^{-1}$ (М). Для частиц сажи ($r \simeq 10^{-7}$ м) $p \simeq 10^7$ Па, для частиц графита ($r \simeq 10^{-5}$ м) $p \simeq 10^5$ Па. Очевидно, рыхлые скопления частиц сажи или графита в реакционной смеси, показанные на рис. 3, а, б, не образуют достаточно жесткого каркаса, способного противостоять такому давлению. Поэтому впитывание расплава сопровождается перегруппировкой частиц углеродного материала, что принципиально отличает данный процесс от пропитки пористого тела, сохраняющего свою структуру.

Итак, проникновение расплавленного Ti в слой углеродных частиц может происходить как в режиме поверхностного растекания (крупнодисперсный С), так и в режиме пропитки (мелкодисперсный С). Оба режима сопровождаются перегруппировкой частиц углеродного материала и образованием округлых кристаллов карбида. В режиме поверхностного растекания может провзаимодействовать сравнительно небольшая доля титана. Оставшийся Ti растекается по уже образовавшимся карбидным зернам. Количество металла, реагирующего в режиме пропитки, зависит от пористости пропитываемого слоя, причем происходящие при движении жидкого металла перегруппировка и растворение частиц С с образованием карбида меняют гидравлическое сопротивление пропитываемого слоя, тем самым влияя на скорость пропитки и химического превращения. Движущей силой процессов растекания и пропитки является уменьшение термодинамического потенциала вследствие химической реакции.

Зона первичного структурообразования. В результате взаимодействия С с расплавом Ti должны образоваться (согласно диаграмме состояния [22]) твердая карбидная фаза TiC_x и насыщенный углеродом расплав, причем чем выше температура горения T_r , тем меньше различаются температуры твердого и жидкого продуктов и больше углерода

находится в расплаве. В настоящее время отсутствуют литературные данные о микроструктуре продуктов на границе зон реакции и догорания, т. е. сразу же после завершения ведущей реакции горения.

Экспериментальные исследования погашенных и закаленных образцов показали, что первичные частицы карбида имеют размеры $\sim 0,1-1$ мкм. На рис. 3, г видны частицы карбида титана, зародившиеся в зоне реакции системы титан — сажа (дисперсность $\sim 0,1$ мкм). Такие же мелкие карбидные частицы образуются и в системе титан — графит (дисперсность ~ 10 мкм), как это видно из рис. 3, д. Таким образом, размер первичных частиц продукта не связан непосредственно с размерами частиц реагентов.

При анализе процессов взаимодействия углеродных материалов с расплавами рассматривают, как правило, два механизма взаимодействия [29]: непосредственное растворение углерода в расплаве и растворение углерода через нарастающий слой карбида. Прямое растворение (без образования твердого карбидного слоя) возможно лишь до тех пор, пока не будет достигнута концентрация насыщения расплава углеродом. Поскольку температура зоны реакции вблизи области погасания 2000 К, предельная массовая концентрация растворенного углерода составляет $\sim 3\%$ [22]. Нетрудно оценить, что при кристаллизации расплава из него может выпасть до 30% (по объему) карбида $TiC_{0.5}$. Как видно из рис. 3, г, д, объемное содержание карбидных частиц в растекшемся расплаве значительно выше. Следовательно, большая часть частиц карбида титана существовала в твердом состоянии в зоне реакции, а не образовалась при кристаллизации расплава.

После насыщения расплава углеродом должен образоваться, согласно существующим представлениям [29], слой твердого карбида на поверхности углеродного материала. Взаимодействие происходит благодаря диффузии С через этот слой до полного израсходования углерода или расплава. На месте частицы углеродного материала должна образоваться частица карбида, размер которой r_k связан с размером исходной углеродной частицы r_y очевидным соотношением:

$$r_k = \sqrt{\frac{\rho_y}{\rho_k c_y}} r_y, \quad r_k \simeq 1,3 r_y,$$

где ρ_y и ρ_k — плотность углеродного материала и карбида соответственно; c_y — концентрация углерода в карбиде. Однако полученные экспериментальные данные показывают, что приведенное соотношение не выполняется. В частности, в исследованной системе титан — графит $r_k \ll r_y$.

Таким образом, рассмотренные механизмы не могут объяснить наблюдаемой структуры первичного продукта. Анализируя полученный экспериментальный материал, в качестве гипотезы предлагаем следующий механизм взаимодействия. Карбид титана образуется на границе раздела углерод — расплав не в виде слоя, а в виде отдельных частиц — зародышей зерен. Через некоторое время частица карбида вытесняется в объем расплава новыми зарождающимися зернами. Слиянию их в монолитный слой может препятствовать присутствие жидкого титана. Частицу углеродного материала, окруженную карбидными зернами, рассматриваем как скопление тугоплавких частиц, погруженное в смачивающий расплав. Проникновение расплава может происходить как по границам между карбидными зернами, так и по границе карбид — углерод. Если объемное содержание расплава недостаточно велико, зарождающиеся карбидные кристаллы не могут отделиться от поверхности углеродного материала и сливаются в сплошной карбидный слой, который имеет, следовательно, поликристаллическую структуру. Если объем расплава велик, то сплошной карбидного слоя не образуется либо он распадается. При этом возможно также растворение карбида и углерода.

Распад поликристаллических карбидных слоев удалось наблюдать в следующем модельном эксперименте. Была приготовлена стехиометри-



Рис. 6. Электронные микрофотографии структур, полученных в модельных экспериментах. Шлиф, режим «сопро».
 1 — частицы сажи; 2 — карбидные области; 3 — расплавившийся Ti; 4 — отдельные частицы TiC_x ; 5 — сферическая частица Ti.

ческая смесь, в которой массовая доля составляла 56 % мелкодисперсной фракций титана ПТС (0—50 мкм), 24 % — крупнодисперсный титановый порошок с шаровидными частицами (100—300 мкм) и 20 % — сажа ПМ-15. В результате взаимодействия мелкодисперсной фракции в волне горения формировался поликристаллический карбидный каркас с включениями углерода, который затем пропитывался титаном из плавящихся сферических частиц, как это видно на рис. 6, а. Исследование погашенных и закаленных образцов позволило экспериментально проследить за развитием модельной структуры, представленной на рис. 6, б. Черные мелкодисперсные включения углерода находятся внутри карбидных областей, которые граничат с титановым расплавом. На рис. 6, в показана более поздняя стадия догорания. Видно, что в объеме расплава появилось много отдельных частиц карбида титана. Наконец, продукт горения (рис. 6, г) целиком состоит из отдельных частиц TiC_x , разделенных прослойками недореагировавшего Ti. Похожая перегруппировка частиц наблюдается при миграции расплава в композиционных материалах на основе карбидов [30].

Итак, предложенный механизм взаимодействия углеродных материалов с титановым расплавом в волне горения объясняет в общих чертах образование первичного продукта в виде мелкодисперсных карбидных частиц, разделенных прослойками расплава. В процессе догорания и остывания эти первичные частицы могут претерпевать существенные изменения, которые приводят в результате к конечной структуре продукта.

Зона вторичного структурообразования (рекристаллизации). Здесь происходит изменение состава и размеров первичных карбидных частиц. На рис. 4 показаны кривые, отражающие динамику этих изменений. Образующийся в зоне горения продукт имеет нестехиометрический состав и характеризуется значительным разбросом состава отдельных зерен. Сопоставление приведенных на рис. 4 данных микроанализа с диаграммой состояния [22] и с максимальной температурой в соответствующей точке образца показывает, что часть проанализированных карбидных частиц могла выпасть при кристаллизации расплава, другая же часть имеет сверхравновесную концентрацию C и зародилась, очевидно, на поверхности частиц углеродного материала по рассматриваемому выше механизму. Несовпадение состава частиц линии солидуса отчасти можно объяснить также локальным перегревом расплава.

Средний состав карбидных частиц в зоне догорания устанавливается за время 0,1—0,5 с, при этом сужается диапазон разброса концентрации углерода в отдельных зернах. Если упрощенно считать, что в зоне горения образуется нестехиометрический карбид $TiC_{0.5}$, который в зоне догорания переходит в TiC , то можно оценить изменения термодинамического потенциала для каждой из этих зон. Используя приведенную в [31] зависимость термодинамического потенциала Φ образования карбидов переходных металлов групп IV и V MeC_x от степени нестехиометрии x , получим для зоны горения $\Delta\Phi_1 \approx -82$ кДж/моль, для зо-

ны догорания $\Delta\Phi_2 \simeq -76$ кДж/моль. Механизмом превращения $\text{TiC}_{0,5} \rightarrow \text{TiC}$ является, по-видимому, растворение карбидов с меньшим x в расплаве и кристаллизация карбидов с большей концентрацией углерода. При этом растворяющаяся и растущая частицы существуют одновременно, разделенные прослойкой расплава. Этим объясняется разброс составов частиц в зоне догорания. Данные микроанализа согласуются с результатами послойного рентгенофазного и химического анализов (см. рис. 4).

Кривая 4 на рис. 4 показывает увеличение среднего размера карбидных частиц, которое начинается в зоне догорания и продолжается до затвердения расплава. Длительность этого процесса определяется условиями остывания образца и составляет в проведенных экспериментах 1—5 с. Движущей силой процессов структурообразования на завершающей стадии (т. е. после стабилизации состава карбида) служит избыток химического потенциала на искривленной поверхности частицы:

$$\Delta\mu = \sigma\Omega\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right),$$

где Ω — объем комплекса атомов, входящих в состав карбида; r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны частицы. Для характерных значений $\sigma \simeq 10^2$ мДж/м², $\Omega \simeq 10^{-29}$ м³, $r \simeq 10^{-6}$ м получаем $\Delta\mu \simeq 10^{-24}$ Дж. Это на четыре порядка меньше, чем при образовании карбида, поэтому рост частиц происходит гораздо медленнее, чем химические превращения в волне горения.

Увеличение среднего размера определяется растворением мелких кристаллов и ростом за счет этого крупных. Этот процесс происходит в кинетическом режиме, так как диффузионный путь атомов в расплаве за 1—5 с значительно превышает размеры частиц и ширину межчастичной прослойки расплава. В кинетическом режиме скорость движения границы кристалла пропорциональна разности значений химического потенциала в кристалле и в жидкости [32]. Для оценки коэффициента пропорциональности можно использовать аналогию рассматриваемого процесса с плавлением и кристаллизацией переохлажденного расплава. Подобный анализ проведен в [33], где показано, что при установившемся режиме скорость движения границы определяется локальной кривизной:

$$v = M\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right), \quad M = \frac{\beta_T T_{пл} \sigma \Omega}{H_{пл}} \sim (1 \div 30) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (2)$$

Здесь β_T — температурный коэффициент зависимости скорости кристаллизации от переохлаждения; $H_{пл}$ — энтальпия. Как показано в [34], в рамках самосогласованного подхода соотношение (2) приводит к уравнению для функции распределения частиц по размерам при рекристаллизации, аналогичному полученному в теории Лифшица — Слезова. Автомодельное решение уравнения для функции распределения совместно с условием сохранения вещества показывает, что квадрат среднего размера частиц $\langle r \rangle$ с течением времени линейно возрастает (см. [35, 36]):

$$\langle r \rangle = \frac{8}{9} r_c, \quad \frac{dr_c^2}{dt} = 1/2 \alpha M, \quad (3)$$

где r_c — критический радиус; $\alpha \simeq 1$. Числовые оценки по (3) показывают, что в условиях проведенных экспериментов $v \simeq 1 \div 30$ мкм/с, что согласуется с экспериментально установленными скоростями возрастания среднего линейного размера частиц карбида титана (см. рис. 4).

Морфология продукта через несколько секунд после прохождения фронта горения показана на рис. 3, е. Продукт состоит из округлых частиц карбида титана размером от единиц до десятков микрометров, образующих непрерывный карбидный каркас.

Заключение

Представленные результаты дают феноменологическое описание эволюции структур в волне горения смеси порошков Ti и C. Они показывают, что дальнейшее продвижение в понимании механизмов горения и структурообразования связано с решением двух вопросов:

- 1) по какому механизму происходит зарождение карбидных частиц;
- 2) каковы кинетические закономерности и механизм роста карбидных частиц.

Можно предположить, что отмеченные особенности структурных превращений наблюдаются и в других системах типа металл — углерод, металл — бор. Об этом свидетельствует сходство морфологий продуктов и некоторых закономерностей горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. // Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. Н. Колтыркина.— М.: Химия, 1983.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопроводность в химической кинетике.— М.: Наука, 1987.
3. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
4. Алдушин А. П., Хайкин Б. И. ФГВ, 1974, 10, 3, 313.
5. Бахман Н. И., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем.— М.: Наука, 1967.
6. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
7. Хайкин Б. И. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.
8. Некрасов Е. А., Смоляков В. К. ФГВ, 1981, 17, 5, 39.
9. Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М. ФГВ, 1984, 20, 2, 63.
10. Околович Е. В., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. ФГВ, 1977, 13, 3, 326.
11. Щербатов В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. ФГВ, 1986, 12, 4, 55.
12. Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
13. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1977, 236, 5, 1133.
14. Боровинская И. П. // Горение и взрыв.— М.: Наука, 1977.
15. Мержанов А. Г. Вестн. АН СССР, 1976, 10.
16. Корчагин М. А., Александров В. В. ФГВ, 1981, 17, 1, 72.
17. Шкиро В. М., Доронин В. П., Боровинская И. П. ФГВ, 1980, 16, 4, 13.
18. Боровинская И. П., Гальченко Ю. А., Питюлин А. Н. и др. // Первый Всесоюз. симп. по макроскопической кинетике и химической газодинамике.— Черноголовка, 1984.— Т. 2, ч. 1.
19. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Расколенко Л. Г. и др. Докл. АН СССР, 1986, 286, 4, 911.
20. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Некрасов Е. А. ФГВ, 1981, 17, 4, 33.
21. Рогачев А. С., Шкиро В. М., Чауская И. Д. и др. ФГВ, 1988, 24, 6, 88.
22. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник.— М.: Металлургия, 1976.
23. Шкиро В. М., Боровинская И. П. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
24. Костиков В. И., Маурах М. А., Митин Б. С. и др. // Высокотемпературные материалы.— М.: Металлургия, 1968.
25. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания.— М.: Химия, 1976.
26. Быховский А. И. Растекание.— Киев: Наук. думка, 1983.
27. Смитлз К. Дж. Металлы: Справочник.— М.: Металлургия, 1980.
28. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах.— Киев: Наук. думка, 1977, 212.
29. Костиков В. И., Варенков А. Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами.— М.: Металлургия, 1981.
30. Лисовский А. Ф. Миграция расплавов в спеченных композиционных материалах.— Киев: Наук. думка, 1984.
31. Борисова А. Л. Совместимость тугоплавких соединений с металлами и графитом: Справочник.— Киев: Наук. думка, 1985.
32. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Богдасаров Х. С. и др. Современная кристаллография. Т. 3: Образование кристаллов.— М.: Наука, 1980.
33. Хусид Б. М., Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1988, 298, 2, 414.
34. Hillert M. Acta Met., 1965, 13, 3, 227.
35. Лифшиц И. М., Слезов В. В. ЖЭТФ, 1958, 35, 2(8), 479.
36. Слезов В. В., Сагалович В. В. УФН, 1987, 151, 1, 67.

п. Черноголовка

*Поступила в редакцию 17/II 1988,
после доработки — 6/XII 1988*