

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ  
СИСТЕМЫ Ti-C-N В ПОЛЕ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ  
ЗВУКОВОГО ДИАПАЗОНА ЧАСТОТ**

*Н. Н. Антонова, Е. А. Левашов, С. Г. Вадченко,  
А. А. Миловидов, Л. М. Крюкова*

*Московский институт стали и сплавов,  
117936 Москва*

Исследовано влияние акустических полей на процесс фильтрационного горения смесей титана и углерода в азоте, на кинетику СВС-процесса, химический и фазовый состав продуктов синтеза. Показано, что фильтрационные затруднения в достаточно широком слое образца исчезают при исходной относительной плотности шихтового материала 0,2. Наиболее полно карбонитридная составляющая формируется при атомной доле углерода в исходной шихте 0,3 и 0,5. Оптимальная частота акустического поля, стимулирующая фильтрацию азота в глубь прессовки и наиболее полное протекание процесса синтеза карбонитрида, — резонансная частота акустической системы. Метод высокочастотной киносъемки позволил выявить нестационарность процесса фильтрационного горения смесей титана с углеродом в азоте.

Использование процессов горения для синтеза тугоплавких неорганических соединений позволяет получить в режиме СВС не только простые карбиды, нитриды, бориды, но и сложные многокомпонентные продукты, состоящие из нескольких металлов и неметаллов.

Необходимость создания высокого (более 15 МПа) давления газообразного реагента [1] — одна из характерных особенностей гетерогенных систем, реагирующих по механизму фильтрационного горения. При меньшем давлении газа продукты горения с высоким содержанием азота могут быть получены путем искусственного снижения фильтрационных затруднений, например с помощью акустических колебаний различной мощности широкого диапазона частот [2]. Важно, что в этом случае сохраняются открытая пористость брикета и высокая фильтрационная способность продуктов реакции, что облегчает диффузионные процессы в зоне догорания и существенно влияет на глубину превращения в реакции синтеза [3].

Карбид и нитрид титана образуют непрерывный ряд твердых растворов. При этом период кристаллической решетки изменяется с составом практически по правилу Вегарда. В работе [4] при исследовании фазового равновесия в сплавах TiC-TiN-Ti обнаружена широкая область карбонитридного твердого раствора, состав которого описывается формулой  $TiC_xN_y[ ]_z$ , где  $[ ]$  — вакансия в неметаллической субрешетке.

Изменение содержания углерода в сплавах и концентрации неметаллических вакансий, а также замещение углерода азотом, влияют как на параметр кристаллической решетки, так и на все химические и физические свойства материала, что очень существенно для его практического использования [5].

В задачу данной работы входило: исследование влияния условий процесса и содержания углерода в исходной шихте на кинетику, химический и фазовый состав продуктов горения в системе Ti-C-N при постоянном давлении азота; определение оптимальных условий образования карбонитридной композиции в режиме фильтрационного горения в акустическом поле.

### Методика экспериментов

Влияние частоты колебаний на кинетику процесса и свойства продуктов синтеза исследовалось на экспериментальном стенде (см. [2]). Через прозрачное окно реакционной камеры с помощью скоростной кино съемки регистрировался процесс горения, а при последующей обработке кинограмм определялась линейная скорость распространения фронта горения  $V_f$ .

В работе использовались порошки титана марки ПТС (дисперсность 125–160 мкм) и сажи марки П804Т. Штабики готовились по методике мокрого прессования (связка — 0,1 %-й раствор поливинилбутираля в этиловом спирте), относительная плотность исходных прессовок  $\Theta_0 = 0,2 \div 0,4$ . Для исключения эффектов разноплотности давление прессования прикладывалось в направлении, перпендикулярном движению фронта горения. Состав исходной шихты рассчитывался на получение конечного продукта  $TiC_xN_y$ , где атомная доля углерода в исходной шихте  $x_c = 0 \div 0,6$ . Массовая доля азота в продуктах синтеза определялась на газоанализаторе ТС-136 (LECO) с погрешностью не более 0,05 %. Фрактографический анализ выполнялся с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа JSM-35 (JEOL). Рентгеновский фазовый и количественный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4 в излучении  $CoK_{\alpha}$  (17,8892 нм) с автоматическим управлением монохроматором в режиме шагового сканирования<sup>1</sup> в диапазоне углов  $2\Theta = 48\text{--}52^\circ$  (линия (200) — основная для карбида, нитрида и карбонитрида титана) с шагом  $0,05^\circ$ ; экспозиция в точке от 10 до 30 с. Для обработки дифракционных спектров использован метод аппроксимации, при этом дифракционная картина представлялась в виде суперпозиции нескольких модельных распределений, оптимальные параметры которых определялись после многократных итераций и сопоставления исходного и полного моделируемого спектра. В качестве модельных распределений использовались квадраты функций Лоренца, смещенные на величину междублетного расстояния  $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$  и с относительным весом, равным отношению интенсивностей компонент спектрального дублета. Фазовый анализ проводился с помощью программы РНАН, банк данных 36 тыс. ед. (с применением картотеки ASTM).

### Результаты и их обсуждение

Как показали рентгенографические исследования, конечные продукты в системе Ti–C–N представляют собой смесь нестехиометрических кубических карбида, нитрида и карбонитрида титана переменного состава, о чем свидетельствуют широкие расщепленные пики на рентгенограммах.

Из анализа полученных результатов следует, что частота акустического поля  $f$  не оказывает существенного влияния на линейную скорость распространения фронта горения (рис. 1, а). С ростом плотности прессовок скорость горения уменьшается, при этом снижается ее чувствительность к акустическому воздействию.

Для образцов с  $\Theta_0 = 0,4$  общее содержание азота в продуктах синтеза, полученных в поле акустических колебаний, незначительно увеличивается с ростом  $f$ . Это обусловлено различным характером влияния акустических полей на процессы нитридообразования и формирования в волне горения карбонитридной фазы (рис. 1, б).

<sup>1</sup>Программа разделения мультиплета разработана кафедрой рентгенографии и физики металлов МИСиС.

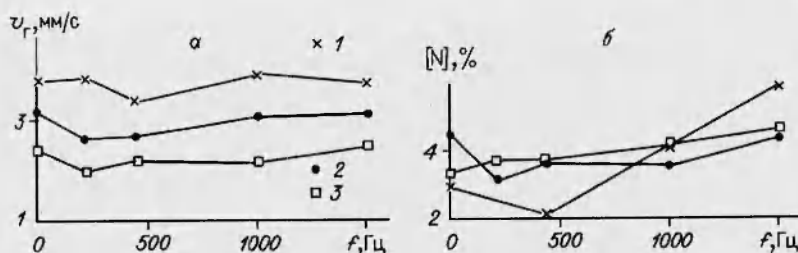


Рис. 1. Зависимости линейной скорости распространения фронта горения (а) и массовой доли азота [N] в продуктах синтеза (б) от частоты акустического поля. Плотность штабиков  $\Theta_0$ : 1 — 0,2, 2 — 0,3, 3 — 0,4.  $x_C = 0,2$ .

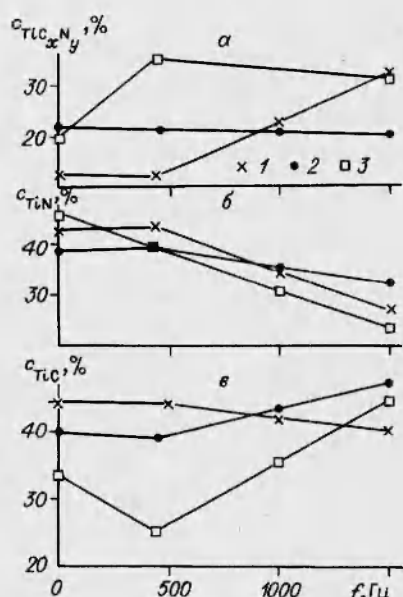


Рис. 2. Зависимости доли карбонитридной (а), нитридной (б) и карбидной (в) фаз в продуктах синтеза по результатам количественного анализа от частоты акустического поля.

$\Theta_0$ : 1 — 0,2, 2 — 0,3, 3 — 0,4.  $x_C = 0,2$ .

ва  $Ti-C_{0,2}$  в акустическом поле вблизи резонансной частоты (440 Гц) акустические колебания приводят к существенному росту глубины превращения по карбонитриду титана. Уход от резонанса увеличивает фильтрационные затруднения газа-реагента в зонах горения и догорания. Это способствует кристаллизации зерен нестехиометрического карбида титана в центральной части образца, обедненной азотом, и область кристаллизации  $TiCN$  смещается к поверхности. Высокие температуры, приводящие к плавлению  $Ti$ , и довольно высокая исходная плотность штабиков снижают открытую пористость и препятствуют фильтрации азота в глубину продукта.

Для исходных образцов с низкой относительной плотностью  $\Theta_0 = 0,2$  изменение массового содержания азота в продуктах синтеза при горении в поле акустических колебаний более существенно, чем в предыдущем случае (см. рис. 1,б). Это связано с большей площадью порового пространства и большей общей реакционной поверхностью. В данном слу-

В диапазоне  $f \leq 440$  Гц доля карбонитрида титана ( $c_{TiC_xN_y}$ ) увеличивается с 20 до 35 % (рис. 2,а). Дальнейший рост частоты воздействия лишь незначительно уменьшает величину  $c_{TiCN}$ . Обратная зависимость с ростом частоты поля наблюдается для доли нитридной фазы,  $c_{TiN}$  снижается во всем исследуемом диапазоне частот (рис. 2,б).

Скачок концентрации карбонитридной фазы в продуктах синтеза, полученных при резонансной частоте воздействия данной акустической системы (440 Гц), сопровождается столь же резким падением доли карбидной фазы  $c_{TiC}$  (рис. 2,в). В связи с тем, что с ростом частоты в диапазоне  $f = 440 \div 1500$  Гц при практически неизменной величине  $c_{TiCN}$ , одновременно с уменьшением доли нитридной фазы увеличивается доля карбида титана, можно предположить, что карбонитриды образуются преимущественно в приповерхностном слое.

Таким образом, при горении в азоте более плотных образцов состава

чае доли нитридной и карбидной составляющих при  $f > 440$  Гц падают (см. рис. 2,б,в), а карбонитридной возрастает (см. рис. 2,а). Это можно объяснить снятием фильтрационных затруднений в достаточно широком слое образца. Относительно меньшее содержание карбонитридной фазы для менее плотных образцов, возможно, связано с уменьшением времени догорания за счет более интенсивного охлаждения продуктов при формировании значительной открытой пористости.

При фильтрационном горении в акустическом поле образцов с  $\Theta_0 = 0,3$  существенного влияния акустических колебаний на процесс образования карбонитрида не обнаружено (см. рис. 1, 2). Массовая доля азота в поле акустических колебаний несколько снижается (по сравнению с контрольным образцом), что особенно выражено при воздействии с резонансной частотой (см. рис. 1,б). Доля карбонитридной фазы  $f$  падает с 21,5 до 20 % с увеличением  $f$  (см. рис. 2,а). При  $f > 440$  Гц наблюдаются также снижение доли нитридной фазы (см. рис. 2,б) и резкое возрастание карбидной. По-видимому, довольно высокие скорости процесса синтеза и недостаточно развитое поровое пространство, а также высокие температуры процесса, снижающие открытую пористость при плавлении титана в зоне реакции, приводят к тому, что принудительно фильтрующийся под воздействием поля акустических колебаний азот не достигает центральных частей горящего образца, а малые времена протекания СВС-процесса не позволяют полностью происходить реакциям в зоне дореагирования. Таким образом, в данном случае наблюдается взаимоисключающее влияние целого комплекса факторов, в результате чего воздействие поля акустических колебаний на процесс синтеза выражено заметно слабее.

Рассмотрим влияние начальной плотности шихтовых брикетов и акустического поля на структуру продуктов синтеза системы Ti-0,2C-N. На рис. 3 представлены характерные изломы центральной части синтезированных образцов. Видно, что с увеличением  $\Theta_0$  растет размер ячеек твердого раствора. Общий объем пор и поверхность порового пространства уменьшаются. Это происходит за счет слияния частиц расплавленного титана, образования очагов большого размера. Как видно из рис. 3,а,б, наложение акустических колебаний на процесс синтеза брикетов с  $\Theta_0 = 0,4$  увеличивает размер ячеек твердого раствора. При меньших плотностях (рис. 3,в,г) под воздействием поля форма ячеек твердого раствора более округлая, их размер уменьшается с ростом частоты колебаний. Поверхность порового пространства остается довольно высокой.

Исследование кинограмм процесса, химического и фазового состава карбонитридных композиций, синтезированных в поле акустических колебаний, в зависимости от состава исходной шихты (массовых долей титана и углерода) при постоянной относительной плотности брикетов 0,2 позволило выявить ряд интересных особенностей протекания процессов СВС в системе Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>y</sub>.

С помощью высокочастотной киносъемки обнаружена автоколебательность процессов синтеза, причем с увеличением количества углерода частота колебаний растет и в опытах с шихтой Ti-(0,5÷0,6)C процесс квазистационарный. При движении волны горения на линии фронта наблюдаются серии частых ярких вспышек.

На рис. 4 представлены зависимости линейной скорости распространения фронта горения и массовой доли азота в продуктах синтеза от доли углерода в исходной шихте. С увеличением  $x_C$  величина  $v_f$  возрастает. Причем, при  $x_C \leq 0,4$  скорость фронта слабо зависит от  $f$ , а при  $x_C = 0,5$  скорость горения максимальна при  $f = 440$  Гц. Подобный, хотя и не такой яркий эффект, наблюдается и для системы с  $x_C = 0,3$ , что позволяет выделить составы Ti-0,3C-N и Ti-0,5C-N из общего ряда.

Общее содержание азота в продуктах синтеза падает при увеличении  $x_C$  от 0 до 0,2, затем практически не изменяется до  $x_C = 0,4$  (в случае  $f = 440$  Гц возрастает при  $x_C = 0,3$ ) и далее растет с увеличением  $x_C$ . В данном случае по содержанию азота в продуктах синтеза также можно выделить отмеченные ранее составы с  $x_C = 0,3$  и 0,5.

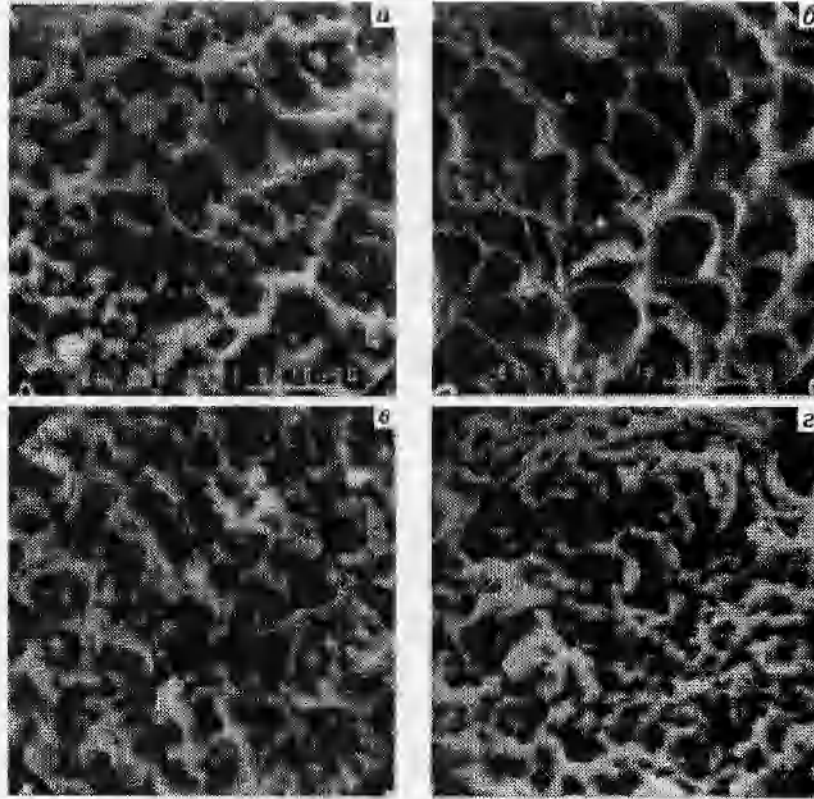


Рис. 3. Характерные изломы центральной части образцов, синтезированных в акустическом поле.  
 $\Theta_0 = 0,4$  (а, б), 0,2 (в, г). а, в — без воздействия; б, г — при  $f = 1500$  Гц,  $x_C = 0,2$ .  $\times 1500$ .

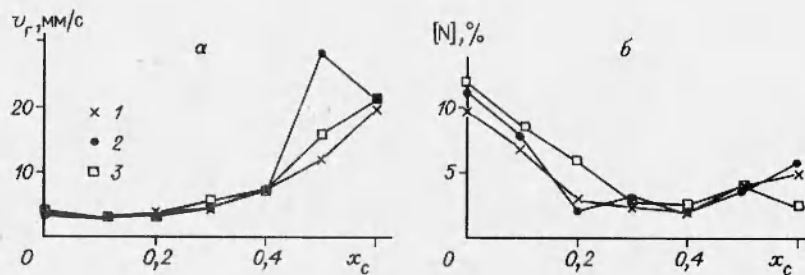


Рис. 4. Зависимости линейной скорости распространения фронта горения (а) и массовой доли азота в продуктах синтеза (б) от доли углерода в исходной шихте в поле акустических колебаний.  
 $f$ , Гц: 1 — 0, 2 — 440, 3 — 1500.

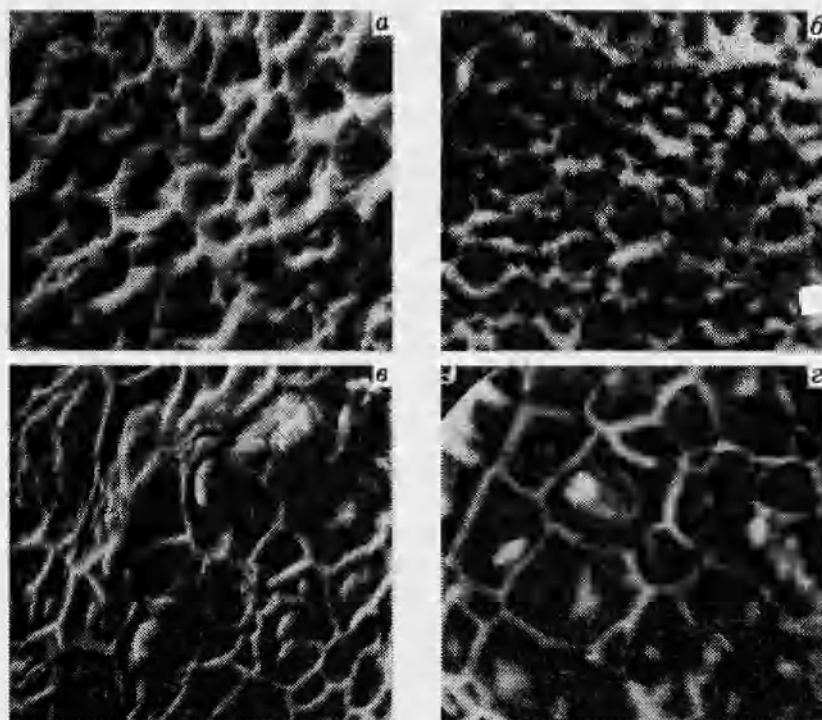
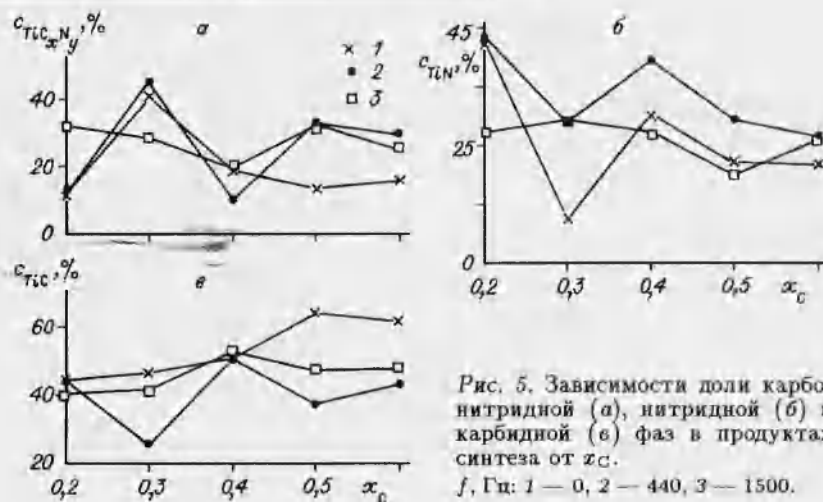


Рис. 6. Характерные изломы центральной части синтезированных образцов.  $x_C = 0,3$  (а, б) и  $0,5$  (в, г).

а, в — без акустического воздействия; б, г — в поле с частотой 1500 Гц.  $\times 1500$ .

При анализе данных рентгенографии нужно отметить, что доля карбонитридной составляющей проходит через два максимума (рис. 5,а) при  $x_C = 0,3$  и  $0,5$ ; количество карбидной и нитридной составляющих несколько снижается (рис. 5,б,в). По-видимому, при  $x_C \leq 0,3$  происходит преимущественное азотирование материала; при  $x_C > 0,5$  преобладает процесс карбидообразования. В случае  $x_C = 0,3 \div 0,5$  наблюдается конкуренция этих процессов.

На рис. 6 представлены микроструктуры изломов синтезированных образцов. Видно, что с увеличением количества углерода в исходной ших-

те становится более четкой огранка ячеек твердого раствора, увеличивается их размер. Кроме того, наблюдается все большее оплавление материала, что связано с высокими температурами процесса. При  $x_C = 0,3$  акустическое воздействие приводит к измельчению частиц, поверхность порового пространства остается довольно высокой. В случае  $x_C = 0,5$  при наложении акустического поля растет размер ячеек твердого раствора, их огранка становится более четкой, однако из-за высоких температур синтеза открытая пористость в центральных частях образца в обоих случаях (без воздействия и в поле акустических колебаний) практически отсутствует, карбонитридная фаза образуется в приповерхностном слое, ширина которого увеличивается под воздействием поля. Это согласуется с рис. 5, а — доля карбонитридной фазы в случае  $x_C = 0,3$  больше, а карбидной меньше. Причем, акустическое поле частотой 440 Гц в обоих случаях облегчает фильтрацию в штабике — доля нитридной и карбонитридной составляющих больше в образцах, синтезированных в поле колебаний (см. рис. 5, а, б).

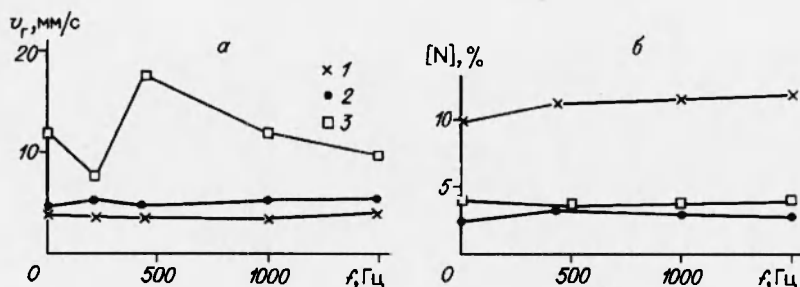


Рис. 7. Зависимости  $v_r$  (а) и  $[N]$  (б) в продуктах синтеза от частоты акустических колебаний.  
 $x_C$ : 1 — 0, 2 — 0,3, 3 — 0,5.

При исследовании ряда систем с различным содержанием углерода в исходной шихте можно отметить, что с увеличением  $x_C$  растет абсолютная величина, а также чувствительность скорости горения к частоте акустического воздействия (рис. 7, а), причем при  $x_C = 0,5$  наиболее ярко видно увеличение этого параметра при резонансной частоте системы.



Рис. 8. Зависимости доли карбонитридной (а), нитридной (б) и карбидной (в) фаз в продуктах синтеза системы Ti-C-N от частоты акустических колебаний.  
 $x_C$ : 1 — 0,3, 2 — 0,5.

Содержание азота в продуктах синтеза при  $x_C = 0$  несколько возрастает с увеличением частоты акустического поля (рис. 7, б). При этом количество карбонитридной составляющей (рис. 8, а) достигает максимума также при  $f = 440$  Гц, причем в случае  $x_C = 0,3$  доля  $TiC_xN_y$ -фазы

выше, чем для системы с  $x_C = 0,5$ . С ростом частоты воздействия величина  $\sigma_{TiC_xNy}$  снижается для системы с  $x_C = 0,3$ , а при  $x_C = 0,5$  она остается практически неизменной.

Количество нитридной фазы (рис. 8,б) возрастает при наложении акустического поля (до 440 Гц), а затем остается неизменным в системе  $x_C = 0,3$  и падает при  $x_C = 0,5$ . Содержание карбидной фазы в продуктах синтеза в акустическом поле снижается с ростом частоты воздействия, а далее (от 440 до 1500 Гц) монотонно возрастает.

Таким образом, акустическое воздействие с  $f = 440$  Гц (резонансная частота акустической системы [2]), по-видимому, стимулирует образование карбонитридной фазы (за счет более полного насыщения нестехиометрического карбида титана азотом) и увеличение нитридной составляющей. В этом случае частично снимаются фильтрационные затруднения, процесс синтеза протекает более полно. Уход от резонанса приводит к изменению фазового состава продуктов и увеличению его неоднородности.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Более чувствительны к изменениям акустического воздействия образцы с относительной плотностью  $\Theta_0 = 0,4$ , однако в большей степени снятие фильтрационных затруднений в широком слое наблюдается при  $\Theta_0 = 0,2$ .

2. Наиболее полно карбонитридная составляющая формируется при  $x_C = 0,3$  и  $0,5$ .

3. Оптимальная частота акустического поля, стимулирующая фильтрацию азота в глубину прессовки и наиболее полное протекание процесса синтеза карбонитрида, — резонансная частота акустической системы.

4. Метод высокочастотной кино съемки позволил выявить нестационарность процесса фильтрационного горения смесей титана с углеродом в азоте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Б. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 251–256.
2. Антонова Н. Н., Вадченко С. Г., Левашов Е. А., Миловидов А. А. Об особенностях влияния акустических полей на процесс горения тугоплавких металлов в азоте // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 24–29.
3. Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений и материалов: Дис. ... докт. хим. наук. Черноголовка, 1988.
4. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.
5. Самсонов Г. В. Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969.

Поступила в редакцию 8/VII 1994 г.,  
в окончательном варианте — 16/II 1995 г.