

4. Мамян С. С., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ возможности металлотермического восстановления окислов металлов в режиме горения/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1978.
5. Юхвид В. И., Бровинская И. П., Мержанов А. Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // ФГВ.— 1983.— 19, № 3.— С. 30—32.
6. Лисин Ф. Н., Еловик Г. Н. // Изв. АН СССР. Металлы.— 1979.— № 5.— С. 33.
7. Маурах М. А., Митин С. М. Жидкие тугоплавкие окислы.— М.: Металлургия, 1979.— С. 109.
8. Белащенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках.— М.: Атомиздат, 1970.— С. 47, 112.
9. Юдаев Б. Н. Теплопередача.— 2-е изд.— М.: Высш. шк., 1981.— 319 с.
10. Мержанов А. Г., Штессель Э. А. // Докл. АН СССР.— 1970.— 191, № 4.— С. 779.
11. Околович Е. В. Горение гетерогенных систем с плавящимися негазифицирующими компонентами. Канд. дис.— Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1970.— 128 с.
12. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. // Докл. АН СССР.— 1972.— 204, № 5.— С. 1139—1142.
13. Булаев А. М., Степанов Б. В. Взаимодействие высокотемпературного двухфазного расплава с металлической подложкой // АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1987.— 38 с.
14. Гребер Г., Эрк С., Григуль У. Основы учения о теплообмене.— М.: ИЛ, 1958.
15. Штессель Э. А. Химическая естественная конвекция/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1977.
16. Мержанов А. Г., Прибыткова К. В., Штессель Э. А. // Изв. АН СССР. МЖГ.— 1975.— 4.— С. 563—568.
17. Самарский А. А. Введение в численные методы.— М.: Наука, 1982.— С. 236.

*п. Черноголовка*

*Поступила в редакцию 26/II 1992*

УДК 546.07 : 541.412

*Б. М. Вольпе, В. В. Евстигнеев*

### ОСОБЕННОСТИ СВС В СЛОЖНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

На основании измерения температуры и скорости горения, а также изучения структуры продукта исследованы особенности взаимодействия в сложной СВС-системе, рассчитанной на образование пористого проницаемого материала с гетерогенным каркасом.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) позволил получить ряд перспективных материалов на основе интерметаллических соединений [1]. Однако получение компактного (либо пористого с компактным каркасом) материала без дополнительного воздействия на реакционную среду возможно лишь в системах, для которых адиабатическая температура горения не ниже температуры плавления продукта [2]. Вместе с тем существует ряд практически привлекательных интерметаллидов (например, соединения в системе  $Ti + Al$ ), для которых указанное условие не выполняется. Получение компактного материала в таких системах возможно на основе подхода, предполагающего расширение реакционной системы дополнительным компонентом, вступающим хотя бы с одним из основных компонентов в экзотермическую реакцию, тепловыделения которой достаточно для формирования компактной структуры продукта, в данном случае многофазного (гетерогенного).

Реализация предлагаемого подхода требует изучения комплекса термокинетических параметров взаимодействия в расширенной системе в функции начальных условий и степени обогащения системы дополнительным компонентом. Разработка на основе сложной системы нового материала (в данной работе — пористого, проницаемого) предполагает в качестве одной из основных задач подбор стандартных компонентов, обеспечивающих синтез по оптимальному с точки зрения структурных

свойств продукта режиму, а также определение концентрационных пределов горения по всем составляющим.

В настоящей работе применительно к созданию пористого проницаемого материала Ti—Al—C исследованы влияние на режим синтеза характеристик исходных порошков компонентов, расширения слабоэкзотермической эквивалентной смеси Ti—Al углеродом, а также особенности взаимодействия в тройной и более сложных системах, полученные введением в базовую легирующих элементов с целью модифицирования свойств продукта.

Методика эксперимента состояла в приготовлении на основе стандартных порошков реакционных смесей Ti—Al—C, а также смесей с введением помимо углерода легирующих элементов, которые различно взаимодействуют с базовыми компонентами. Использовались следующие материалы: Ti—ПТМ, ПТХ, ПТОМ размером частиц  $d = 40 \div 60$  мкм, ПТЭС ( $d = 180$  мкм), Al—АСД-1...АСД-4 и ПА-0...ПА-4 ( $d = 12 \div 40$  мкм в зависимости от марки), углерод—сажа ПМ-15ТС и коллоидный графит; легирующие элементы—электролитические порошки W, Mo, Cr, Cu, Zr, а также порошок кремния кристаллического КР-1. Дисперсность порошков легирующих элементов составляла 40—60 мкм, массовое содержание основного вещества—не ниже 99,2 %.

СВС происходил в атмосфере аргона. Регистрировались температуры горения  $T_g$  (термопарой ВР 5/20, диаметр спая 100 мкм) с выводом на светолучевой осциллограф Н-071.6М и скорости горения (по времени между сигналами двух термопар, разнесенных на заданное расстояние внутри образца). Структуру зон реакции изучали металлографически (Neophot-32) на образцах с остановленным по методике [3] фронтом горения.

Как установлено, устойчивое горение смесей с формированием пористого продукта, структура каркаса которого содержит матрицу на основе твердого раствора и интерметаллических соединений системы Ti—Al с распределенными в ней дисперсными карбидами титана, возможно при содержании углерода в исходной смеси [C] не менее 4 %, максимально допустимая (с точки зрения свойств продукта)  $[C] \leq 18$  %. При такой концентрации карбид титана образует в структуре материала сплошной каркас, что приводит к резкому падению механической прочности. Целесообразность принятых концентрационных пределов по углероду подтвердилась для различных марок порошков всех входящих в состав смеси компонентов.

Эксперименты показали (рис. 1), что наиболее сильно на развиваемую при горении  $T_g$  влияет концентрация углерода. При этом  $T_g$  возрастает с начальной величины  $1643 \pm 10$  К, соответствующей температуре образования соединения TiAl [4], до 2228 К при  $[C] = 18$  % (титан—ПТХ). Наблюдаемое повышение температуры обусловлено протеканием реакции образования карбида титана, экзотермический эффект которой высок; при этом  $T_g$  увеличивается по мере приближения к стехиометрическому соотношению Ti и C в смеси.

Вид порошка углерода не оказывает влияния на стационарность распространения волны горения и мало сказывается на величине максимальной температуры горения  $T_{max}$ . Так, при переходе от мелкодисперсной сажи ПМ-15ТС к коллоидному графиту с  $d = 45$  мкм  $T_g$  снижается на 50—75 К, хотя наблюдается заметное (на 3—4 мм/с) снижение скорости горения  $u$ , связанное, как предполагается, со сменой механизма взаимодействия расплава с углеродом—от капиллярного растекания к поверхностному реагированию [5].

Существенное влияние на величину  $T_g$  оказывает дисперсность порошка Ti. Наибольшая температура развивается при использовании мелкодисперсных порошков ПТХ, ПТМ, ПТОМ (см. рис. 1). Температура и скорость горения смесей с крупными порошками титана существенно ниже, что получило объяснение на основе изучения структуры фронта горения в закаленных образцах. Как установлено, на поверхности круп-

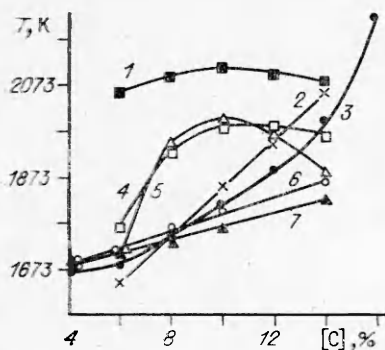


Рис. 1. Зависимость температуры горения от вида порошков компонентов и содержания углерода в реакционной смеси. 1 — Ti — ПТЭС, Al — АСД-4; 2 — Ti — ПТЭС, Al — ПА-4; 3 — Ti — ПТХ, АСД-1; 4 — Ti — ПТЭС, Al — АСД-1; 5 — Ti — ПТЭС, Al — ПА-0; 6 — Ti — ПМТ, Al — АСД-1; 7 — Ti — ПТМ «А», Al — АСД-1 (углерод — сажа ПМ-15ТС).

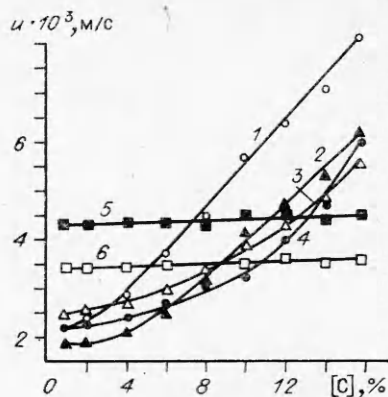


Рис. 2. Зависимость скорости горения от вида порошков компонентов и содержания углерода в реакционной смеси. 1 — Ti — ПТХ, Al — АСД-4; 2 — Ti — ПТХ, Al — ПА-0; 3 — Ti — ПТХ, Al — АСД-1; 4 — Ti — ПТХ, Al — ПА-4; 5 — ПТЭС, Al — АСД-4; 6 — Ti — ПТЭС, Al — ПА-4 (сажа ПМ-15ТС).

ных частиц Ti зарождаются первичные карбиды за счет взаимодействия с находящимся в зоне плавления углеродным материалом. Высокая скорость зарождения и быстрый рост карбидов приводят к образованию плотного слоя карбидных частиц вокруг не до конца перешедшей в расплав титановой частицы. Карбидный слой служит препятствием как дальнейшему переходу Ti в расплав, так и транспорту к титановой частице обогащенного алюминием расплава и углеродного материала, что приводит к торможению реакционного взаимодействия, а следовательно, и к снижению интенсивности тепловыделения, что и сказывается на развиваемой при горении температуре.

Замедление реакционных процессов подтверждается наблюдаемым понижением скорости горения (рис. 2). Уменьшение величины  $u$  для смесей с крупными порошками Ti хорошо согласуется с выводами теории горения гетерогенных конденсированных систем. В [6] показано, что для реакций, сопровождающихся плавлением компонентов, функция тепловыделения обратно пропорциональна кубу среднего размера частицы тугоплавкого компонента (точнее, кубу среднего размера активированного комплекса, представляющего собой тугоплавкую частицу, покрытую слоем расплава). Результатом такой зависимости является расширение зоны реакции, смещение максимума скорости тепловыделения от температур, близких к  $T_r$ , в область меньших значений  $T$  и приближение зависимости  $u(T)$  к линейной [6]. Действительно, практическое постоянство скорости горения смесей с крупнодисперсным титаном (см. рис. 2) обеспечивает и линейность ее зависимости от  $T_{max}$ .

Принципиально, что существенной характеристикой порошка более тугоплавкого металла (титана) служит именно его дисперсность, так как, несмотря на различие технологических методов получения исследованных порошков, морфология частиц (а следовательно, и удельная поверхность) была сходной для всех марок (исключая ПТЭС), а содержание газовых примесей на поверхности порошков уравнивалось длительной вакуумной сушкой.

При проведении синтеза в смесях с порошками алюминия различных марок характерно существенное повышение  $T_r$  с увеличением дисперсности Al. Отмеченная закономерность наблюдается для порошков как группы АСД, так и группы ПА. Рост  $T_r$  можно связать с повышенной реакционной способностью мелкодисперсных порошков, имеющих значительную удельную поверхность, а также с их более быстрым переходом в расплав и растеканием, что экспериментально подтверждено

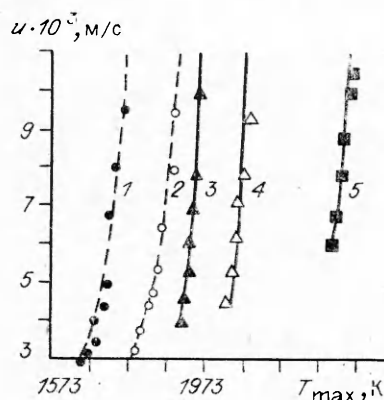


Рис. 3. Зависимость скорости горения от максимальной температуры и содержания углерода в реакционной смеси: Ti — ПТХ, Al — АСД-1, сажа ПМ-15ТС.  
[C], %: 1 — 6; 2 — 10; 3 — 12; 4 — 14; 5 — 16;  
--- — низкотемпературное семейство кривых; — — высокотемпературное.

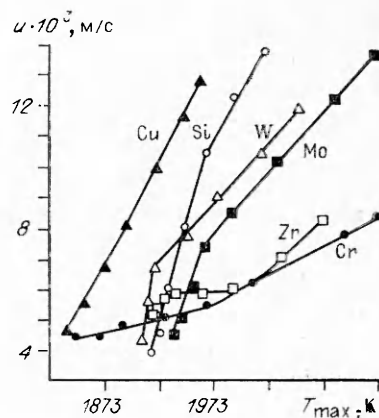


Рис. 4. Зависимость скорости горения легированных смесей от максимальной температуры и вида легирующего элемента. Базовая смесь — Ti (ПТХ) + Al (АСД-1) + 16 % С (ПМ-15ТС), содержание легирующих — 10 %.

сужением реакционной зоны в исследованных образцах. При использовании мелких порошков Ti величина  $u$  растет во всем интервале концентраций углерода и тем больше, чем меньше средний размер частиц алюминиевого порошка.

Интересная особенность поведения  $T_{\max}$  горения системы Ti — Al — С — прекращение ее роста, а в некоторых случаях даже снижение, при [C] > 11 %, когда в продукте еще нет следов избыточного углерода. Изучение структуры продуктов, образующихся в смесях указанного состава, позволило объяснить ход температуры на основе заключения о том, что при данной концентрации достигается предельная плотность распределения первичных карбидов; при больших концентрациях углерода преимущественным становится эндотермический процесс роста карбидных зерен. Процесс роста карбидов — основной в зоне структурообразования — может экранировать более высокотемпературные процессы в соответствии с представлениями о структуре волны горения, развитыми в элементарной модели горения 2-го рода [7].

Изменение  $T_{\max}$  с концентрацией углерода показывает, что развиваемые при синтезе температуры могут быть ниже и выше температуры плавления титана  $T_{\text{пл Ti}}$ . Переход через точку плавления Ti приводит к смене режима взаимодействия, что отражается как на структуре зоны реакции и конечного продукта, так и на зависимости  $u(T_{\max})$ . На рис. 3 отчетливо прослеживается увеличение  $u$  при переходе  $T_{\max}$  через точку плавления Ti (изменение угла наклона соответствующих кривых). Характерно постоянство вида зависимости, свидетельствующей о жидкофазном механизме взаимодействия и схожей с аналогичными зависимостями для бинарных систем, образующих интерметаллиды [1], а также постоянство углов наклона семейств кривых на участках ниже и выше  $T_{\text{пл Ti}}$ , свидетельствующее о неизменности характера взаимодействия на каждом из температурных интервалов.

Таким образом, исследуемая система характеризуется неединственностью режима взаимодействия, обусловленной переходом через точку плавления одного из компонентов. Превышения температуры горения исследованной системы над температурой плавления титана можно добиться также увеличением начальной температуры синтеза до 623 K и выше.

Как показали исследования, характер взаимодействия резко меняется также при переходе максимальной температуры горения легированных смесей через точки фазовых превращений второго рода (рис. 4).

Угол наклона зависимостей  $u(T_{\max})$  для составов, содержащих W, изменяется при температурах, соответствующих положению линии ликвидус диаграммы состояния Ti—W, а в случае с молибденом — ликвидусу фазовой диаграммы Ti—Mo. Изменение характера зависимости для составов с Zr (с наличием двух точек перегиба) связано в одном случае с плавлением легирующего элемента.

Для составов, легированных кремнием, кривая претерпевает излом в точке плавления Ti, так как температура горения существенно выше точки плавления Si, и процесс перехода кремния в расплав происходит в зоне прогрева, не оказывая влияния на ход зависимости. По сходной причине отсутствует излом для составов, содержащих Cu, так как  $T_{\text{пл Cu}}$  невысока по сравнению с  $T_{\text{г}}$ , а точка плавления Ti соответствует максимальной температуре, развиваемой этими составами при горении.

Интересным представляется факт замедления скорости горения с температурой при переходе через точки плавления некоторых легирующих элементов. Это явление, по мнению авторов, обусловлено конкурирующим влиянием двух факторов: увеличения количества жидкой фазы в реакционной зоне, что способствует более интенсивному взаимодействию расплава с углеродом, и изменения физических свойств расплава (прежде всего вязкости, краевого угла смачивания и результирующей скорости растекания). Наблюдаемая величина  $u$  есть результат действия обоих факторов, которое может быть как сонаправленным, так и противоположным.

Отмечена также близость значений  $T_{\max}$  легированных составов характерным точкам бинарных диаграмм состояния компонентов. Так,  $T_{\max}$  при горении легированных молибденом смесей ограничена линией ликвидус диаграммы состояния Ti—Mo, а в случае с W изменяется в соответствии со значениями температуры ликвидус бинарной диаграммы Ti—W во всем интервале легирования (до 25 % W).

Можно говорить о близком соответствии максимальной температуры горения систем, содержащих Si, температуре плавления эвтектики Ti—Si при заэвтектических концентрациях Si по отношению к Ti. Для смесей, легированных Cr, значение  $T_{\max}$  лимитируется температурой образования состава  $\text{Cr}_3\text{O}_2$ , обнаруживаемого в структуре образцов в виде частиц с  $d = 3 \div 8$  мкм. В тех случаях, когда значения  $T_{\max}$  не соответствуют характерным линиям диаграмм состояния, они, видимо, определяются теплотами образования промежуточных продуктов и термодинамическими условиями химического растворения указанных компонентов.

Таким образом, исследованы особенности взаимодействия в сложной системе, рассчитанной на образование пористого проницаемого материала с гетерогенной структурой каркаса. Выявлено влияние на термокинетические параметры синтеза концентрационного и дисперсного состава смеси. Показано, что за счет расширения слабоэкзотермической системы дополнительным компонентом можно повысить температуру горения и обеспечить формирование компактной структуры каркаса. Установлено, что в расширенной системе возможна реализация различных режимов взаимодействия, существенно отличающихся механизмом и термокинетическими параметрами, причем смена режима происходит при достижении температурой горения температуры плавления титана. Смена режима взаимодействия наблюдается также в легированных смесях, для которых отмечено изменение термокинетических параметров горения при переходе через точки фазовых превращений компонентов, а также соответствие максимальной температуры горения температуре указанных превращений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений.— Томск: Изд-во ТГУ, 1989.— 214 с.
2. Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В., Филатов В. М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. 1. Термодинамический анализ // Порошковая металлургия.— 1982.— № 12.— С. 4—9.

3. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасян А. С. и др. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // ФГВ.— 1990.— 26, № 1.— С. 104—114.
4. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов.— М.: Metallургия, 1980.— 464 с.
5. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // ФГВ.— 1978.— 14, № 5.— С. 26—32.
6. Хайкин Б. И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.— С. 227—244.
7. Мержанов А. Г. Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР.— 1977.— 233, № 6.— С. 1130—1133.

г. Барнаул

Поступила в редакцию 9/XII 1991,  
после доработки — 8/VII 1992

УДК 536.46

*Д. В. Струнин*

### ПЕРЕСТРОЙКА УСТАНОВИВШИХСЯ РЕЖИМОВ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ В ПОЛЕ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПАРАМЕТРОВ

Предложено объяснение смены установившихся режимов распространения твердого пламени в цилиндрическом образце при изменении определяющих параметров. Объяснение основано на выводах теории устойчивости стационарной волны к двумерным возмущениям. Из нее вытекает, что при понижении калорийности состава образца заданного диаметра число возбуждаемых мод сначала растет, а затем уменьшается. Данное следствие согласуется с изменением фронта горения.

Многочисленные эксперименты по безгазовому горению [1, 2 и др.] показывают, что установившиеся нестационарные режимы движения волны горения по образцу сменяют друг друга определенным образом при изменении определяющих параметров. Между тем задача объяснить эту смену оказывается очень непростой и еще не решена. Это связано во многом с ограничениями, которые заложены в используемых теориях и математических методах. Например, теория бифуркации [3] и феноменологическая теория [4—6] основаны на введении малого параметра  $\epsilon$ , что позволяет аналитически искать решение в виде степенного ряда по этому параметру. В качестве  $\epsilon$  естественным образом принимается малое удаление в область определяющих параметров, отвечающих неустойчивости плоской стационарной волны. В результате исследование удается провести до конца, но в очень узкой зоне неустойчивости. В то же время некоторые режимы горения, в частности спиновый, наблюдались при большом удалении в эту область. В работах по численному моделированию есть свои затруднения, связанные с большой длительностью счета. Кроме того, задача объяснить чередование режимов в них, по-видимому, специально не ставилась.

В предлагаемой работе данная проблема исследуется с позиций теории двумерной устойчивости стационарной волны. При этом малый параметр не вводится, но время наблюдения за фронтом ограничивается так, что растущие малые возмущения плоского фронта еще описываются линейной теорией. Естественно, на этом пути нельзя выяснить все детали режима, который установится в конце концов при развитии и последующей нелинейной стабилизации возмущений. Однако линейная теория может дать информацию о его качественном характере.

Примером такой информативности может служить анализ теплодиффузионной устойчивости газового пламени. Он показывает отсутствие мнимой части инкремента возмущения, говорящее о том, что возмуще-