

Таким образом, показана возможность исследования структуры волны горения СВС-систем рентгеноимпульсным методом. Полученные изображения позволяют определить форму фронта при различных режимах горения. Представляется целесообразным совместное использование рентгеноимпульсной и термопарной методики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г. и др. Зоны горения самораспространяющейся волны синтеза // ФГВ.— 1974.— 10, № 3.— С. 445.
2. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Селезнев В. А. Спектрально-оптическое исследование самораспространяющейся волны синтеза // ФГВ.— 1976.— 12, № 2.— С. 286.
3. Андреев В. А., Мальцев В. М., Селезнев В. А. Исследование горения смесей гафния и бора методом оптической пирометрии // ФГВ.— 1980.— 16, № 4.— С. 18.
4. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. // Докл. АН СССР.— 1980.— 250, № 4.— С. 880.
5. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // ФГВ.— 1981.— 17, № 1.— С. 79.
6. Зенин А. А., Нерсисян А. А., Нерсисян М. Д. Механизм и макрокинетика образования гидридов титана и циркония в волне СВС // ФГВ.— 1982.— 18, № 4.— С. 66.
7. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г. и др. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором // ФГВ.— 1980.— 16, № 2.— С. 37.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 30/V 1990

УДК 541.122

А. Ю. Тараканов, А. А. Ширяев, В. И. Юхвид

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВЫСОКОКАЛОРИЙНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ ОКИСЕЛ — ВОССТАНОВИТЕЛЬ — НЕМЕТАЛЛ

На основе построения модели термодинамических свойств компонентов расплаво́в проведены расчеты фазовых равновесий в системе $\text{Cr} - \text{Al} - \text{C} - \text{O}$ в широком диапазоне температур, давлений и составов исходных компонентов. Полученные результаты в совокупности с данными о характере протекания процессов фазоразделения и остывания расплаво́в использовались для оценки конечной структуры продукта и динамики его формирования.

В настоящее время интенсивно разрабатываются технологические процессы наплавки защитных покрытий на поверхность стальных изделий в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1]. Одно из основных условий осуществления таких процессов — использование реагентов, образующих максимально высококалорийную смесь, что обеспечивает выделение в процессе реакции количества тепла, достаточного для плавления как продуктов синтеза, так и материала подложки. Это создает условия их прочного соединения между собой и, тем самым, получения наплавки высокого качества.

Большой практический интерес в этой связи представляют системы типа окисел — восстановитель — неметалл, для которых возможен процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, продуктами которого являются расплавы различных окислых и металлических фаз. Одна из наиболее интересных систем этого класса $\text{CrO}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al} - \text{C}$ горит при $T \sim 3000 \text{ K}$, что достаточно для плавления как исходных реагентов, так и всех возможных продуктов синтеза. Таким образом, имеются все условия для получения качественной наплавки из карбида хрома на поверхность изделия из неактивного металла типа Ni, Co и т. д.

Можно предположить следующий механизм формирования материала наплавки [2, 3]. В процессе горения образуется механическая смесь жидких капель, содержащих металлы (Cr и Al) и их окислы, поскольку,

как известно из фазовых диаграмм Cr—O и Al—O, металлический и окисный расплавы практически не смешиваются между собой. В них растворяется имеющийся в системе углерод. Затем более легкие капли окисного расплава поднимаются вверх, а более тяжелые металлические опускаются на поверхность изделия, т. е. происходит пространственное фазоразделение продуктов синтеза. По мере остывания расплавы начинают кристаллизоваться. Состав кристаллических продуктов и температуры начала и конца кристаллизации расплавов существенным образом зависят от их составов. Поскольку процессы фазоразделения и остывания идут достаточно медленно, и все это время система находится в жидкой фазе (ее компоненты обладают достаточной подвижностью), можно ожидать, что в каждый момент времени в системе устанавливается некоторое квазиравновесное состояние, медленно меняющиеся параметры которого — температура и состав системы.

В данной работе исследованы характеристики термодинамического равновесия в системе Cr—Al—C—O в зависимости от состава смеси, температуры и условий проведения синтеза, которые могут характеризоваться давлением в системе или объемом, занимаемым компонентами газовой фазы. В качестве сосуществующих фаз рассматривались: газ, все известные кристаллические соединения (Cr, Al, C, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Al₄C₃, Cr₂O₃, Al₂O₃) и две жидкие фазы переменного состава (окисный и металлический расплавы). Положение равновесия определялось из условия минимума термодинамического потенциала системы:

$$G = \sum_i \sum_j^{N_j} G_{ij}(p, T, \{X_{ij}\}), \quad (1)$$

где p — давление; $\{X_{ij}\}$ — набор относительных мольных концентраций частиц сорта j в фазе i ; N_j — число сосуществующих фаз; N_i — число соединений в фазе i ; G_{ij} — потенциал Гиббса j -го соединения в i -й фазе.

Моделирование термодинамических свойств компонентов фаз

Считалось, что потенциал кристаллического соединения зависит только от температуры. Его значение выбиралось согласно [4]. Газ полагался идеальным и для его компонентов

$$G_{ig}(p, T) = G_{ig}^0(T) + \ln(p_i), \quad (2)$$

где $G_{ig}^0(T)$ — потенциал i -го компонента газа при давлении 1 атм; p_i — парциальное давление i -го компонента газа. В составе газовой фазы учитывались все соединения, для которых известны термодинамические свойства [4—9].

Определение термодинамических свойств расплавов — существенно более сложная задача. Отсутствие достоверных данных о частицах, образующих жидкие фазы, и их свойствах приводит к необходимости моделирования термодинамических свойств расплавов, исходя из имеющейся экспериментальной и теоретической информации. В качестве таковой могут быть использованы известные фазовые диаграммы систем Cr—O, Al—O, Cr—C, Al—C, Cr—Al, данные о тепловых эффектах смешения различных соединений в жидкой фазе и др. Модель жидкости должна учитывать наиболее существенные взаимодействия между входящими в нее химическими элементами. Для этого есть различные возможности, связанные с рассмотрением тепловых эффектов, потенциалов взаимодействия, корреляции между частицами и т. д.

В настоящей работе модель термодинамических свойств жидкости строилась на основе предположения, что расплав состоит не только из атомов образующих его элементов (Cr, Al, C, O), но содержит также ассоциаты частиц типа AlO, CrC и др. [10]. Набор ассоциатов зависит от химических свойств элементов. При этом все частицы образуют меж-

ду собой идеальный раствор. Очевидно, что в такой модели одному и тому же элементарному составу может соответствовать различный компонентный состав, который определяется выбором возможных ассоциатов и их потенциалов. Как показывает проведенный анализ, в рамках такой модели можно, соответствующим образом выбирая относительно устойчивые ассоциаты, учесть широкий спектр наблюдаемых в жидкости взаимодействий. Изменяя энергетические параметры ассоциатов, можно варьировать их устойчивость и, следовательно, менять свойства жидкости.

С учетом приведенных выше соображений строились модели термодинамических свойств используемых в расчетах жидких фаз. Анализ известных фазовых диаграмм систем Cr—O и Al—O [11] показывает, что в точке, близкой по составу к MeO, имеется эвтектика с температурой плавления приблизительно на 300 К ниже температуры плавления Me₂O₃. При еще большем понижении содержания кислорода линия ликвидуса резко уходит вверх и система переходит в область существования двух жидких фаз (окисного и металлического расплавов).

Таким образом, состав окисного расплава следует ограничить по атомному содержанию металла не более 50 %. Для получения расплава произвольного состава в диапазоне MeO—Me₂O₃ разумно допустить, что расплав образован тремя сортами частиц — MeO, Me₂O₃ и MeO₂. Термодинамические потенциалы этих частиц и степень диссоциации Me₂O₃ определяются из исходных данных о термодинамических свойствах жидкой фазы стехиометрического состава (Me₂O₃) и соответствия положения линии ликвидуса на фазовой диаграмме расчетному.

Используя фазовую диаграмму Cr—C [11, 12], можно тем же способом построить модель термодинамических свойств металлоуглеродного расплава. В качестве возможных компонентов выбираются частицы Cr, C, Al, Cr₃C₂. Целесообразность введения ассоциата Cr₃C₂ обусловлена тем, что при смешении жидкого Cr с C выделяется большое количество тепла [13], что свидетельствует о сильном химическом взаимодействии частиц Cr с C. Конкретный вид ассоциата выбран по соображениям удобства расчета его потенциала и степени диссоциации. Величины G частиц Cr₃C₂ и C определялись по значениям G для жидких фаз Cr₃C и Cr₇C₃ [4, 7]. Степень диссоциации частиц Cr₃C₂ находится из условия совпадения расчетной температуры плавления Cr₃C₂ справочному значению [4, 7]. Наличием ассоциатов типа AlC можно пренебречь, поскольку все известные из литературы варианты фазовых диаграмм системы Al—C [11] достаточно хорошо описываются с помощью модели идеального раствора частиц Al и C (с потенциалом, определенным выше). Ассоциаты типа CrAl имеет смысл вводить для области малого количества углерода и в данном случае они также не учитывались.

Расчеты равновесия, проведенные для системы окисный расплав — углерод, показали, что растворением углерода в расплаве окислов можно пренебречь, так как в условиях проведения синтеза равновесие в реакции C (в составе расплава) → C (в газе CO) сильно смещено в сторону газа.

Термодинамические потенциалы частиц сорта j в составе жидкой фазы i определялись как

$$G_{ij}(T, X_{ij}) = G_{ij}^0(T) + \ln(X_{ij}), \quad (3)$$

где X_{ij} — относительная мольная концентрация частиц сорта j в составе фазы i ; G_{ij}^0 — стандартный потенциал частицы сорта j в составе фазы i , рассчитанный указанным выше способом.

Цель данной работы — изучение вопроса о том, какие факторы влияют на характер распределения химических элементов между различными образующими систему фазами и посредством изменения каких величин можно управлять составом фаз, а тем самым — формированием конечной структуры продукта. Сложность проведения термодинамического анализа реальных технологических процессов, связанных с осуществлением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза за-

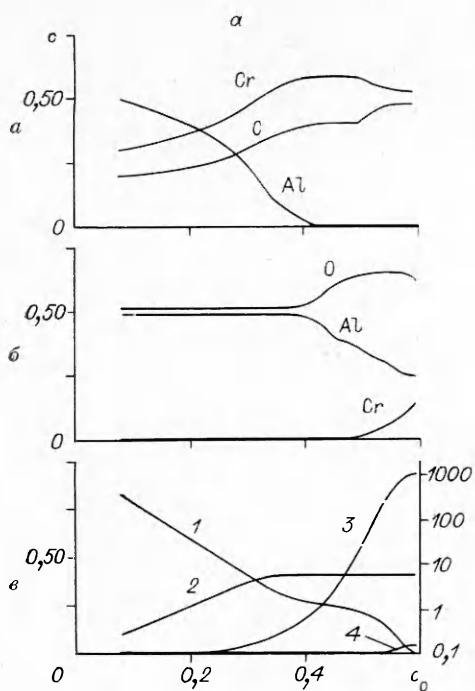


Рис. 1. Характеристики равновесия в системе Cr—Al—C—O в зависимости от атомной доли кислорода; ($C_{Cr}:C_{Al}:C_C = 3:6:2$; $T = 2200$ К).
 а — расплав Me—C; б — расплав Me—O; в — относительное количество сосуществующих конденсированных фаз и равновесное давление газа: 1 — доля расплава Me—C, 2 — доля расплава Me—O, 3 — p_{CO} , 4 — доля C.

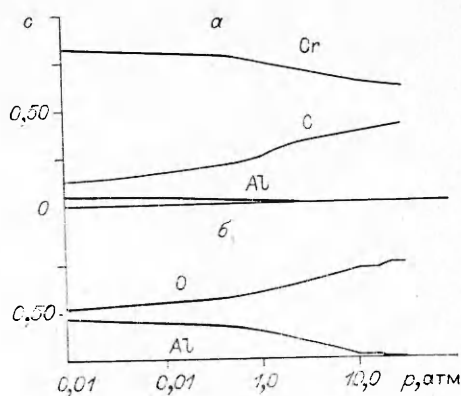


Рис. 2. Характеристики равновесия в системе Cr—Al—C—O в зависимости от p_{CO} ($C_{Cr}:C_{Al}:C_C : C_O = 3:6:2:9$, $T = 2400$ К).
 а — расплав Me—C; б — расплав Me—O.

ключается в том, что часто управляющие параметры процесса (влияющие на свойства целевого продукта) не являются термодинамическими параметрами исследуемой системы. Например, хорошо известно, что повышение в реакторе давления аргона приводит к заметному росту температуры горения, хотя, на первый взгляд, с точки зрения термодинамики, эта величина может повлиять на характеристики равновесия только как инертный разбавитель, понижающий адиабатическую температуру. Ввиду этого возникает необходимость построения термодинамической модели реального технологического процесса, т. е. определения связи между величинами, влияющими на характеристики целевого продукта, и термодинамическими параметрами системы. Например, в приведенном примере в качестве термодинамического параметра, связанного с p_{Ar} может служить некоторый эффективный объем, который за время синтеза могут заполнить газообразные продукты. Очевидно, что величина этого объема зависит от скорости переноса газообразных продуктов. Поэтому, чем больше давление газа, т. е. меньше скорость переноса, тем меньше эффективный объем, занимаемый газами, а следовательно, тем меньше количество газа испарится за характерное время. Поскольку процесс испарения эндотермический, то в результате повышается адиабатическая температура горения.

На рис. 1 приводятся результаты расчетов распределения образующих систему химических элементов по различным конденсированным фазам в зависимости от содержания в системе кислорода. Расчеты проводились при $T = 2200$ К, что близко к температуре начала кристаллизации расплавов. Содержание остальных химических элементов поддерживалось стехиометрическим ($Cr:Al:C = 3:6:2$). Доля кислорода в качестве характеристики состава шихты выбрана потому, что кислород как самый химически активный элемент в системе оказывает наибольшее влияние на характеристики положения равновесия. Кроме того, доля кислорода отражает соотношение количеств окисла и восстановителя

в исходной смеси и может служить управляющим параметром процесса. Стехиометрическое содержание кислорода в исходной шихте колеблется от 36 до 45 % в зависимости от соотношения в ней CrO_3 и Cr_2O_3 .

На рис. 1, а, б представлены зависимости массовых долей химических элементов от доли кислорода соответственно в металлическом и окисном расплавах. Рис. 1, в иллюстрирует соотношение количеств образующих систему конденсирующихся фаз и равновесное давление CO . Из анализа этого рисунка следует, что для поддержания в системе данного состава требуемого количества кислорода необходимо создать в ней вполне определенное давление CO , т. е. p_{CO} также является управляющим параметром синтеза. Очевидно, раз речь идет о моделировании реального процесса, то говорить о равновесных давлениях газов можно лишь, имея в виду ближайшую окрестность поверхности конденсированного продукта. Это связано с тем, что системы, о которых идет речь, обычно не замкнуты и распределение давления образующихся в процессе синтеза газов по пространству неравномерно. В случае, если массоперенос в газовой фазе осуществляется достаточно интенсивно, давление газообразных продуктов даже над поверхностью конденсата может оказаться ниже равновесного. Таким образом, в реальных процессах давление газообразных продуктов над поверхностью конденсата определяется кроме термодинамических факторов также условиями, в которых осуществляется синтез (см. приводимый выше пример с давлением аргона). Отсюда следует, что если синтез идет не в атмосфере CO , то управляющим параметром может быть давление любого другого не взаимодействующего с CO газа, поскольку меняя его, можно управлять интенсивностью массопереноса в газовой фазе, а тем самым — давлением газообразных продуктов над поверхностью конденсата.

Из рис. 1 видно, что недостаток в системе кислорода приводит к испарению окисного расплава и появлению в составе металлоуглеродного расплава Al , что нежелательно с точки зрения получения качественного материала наплавки. Напротив, при увеличении доли кислорода до сверхстехиометрической разрушается карбидный расплав и все металлы переходят в расплав окислов. Оптимальное содержание кислорода в системе составляет от 40 до 50 %. В этом случае реализуется наилучшее распределение химических элементов по жидким фазам, что создает условия для получения высококачественного материала наплавки.

На рис. 2 приводятся результаты расчетов, которые моделируют синтез в атмосфере CO . Видно, что при уменьшении p_{CO} до 2,5 атм начинает испаряться окисный расплав и часть Al переходит в состав металлического расплава. Рост давления до $\sim 30\text{--}40$ атм оптимизирует составы расплавов и, как показывают эксперименты, заметно улучшает качество наплавки.

На рис. 3 представлены зависимости характеристик равновесия в той же системе, что и в предыдущем случае, в зависимости от температуры. Предполагается, что процесс идет при постоянном объеме, т. е. система замкнута, температура меняется медленно, так что равновесие успевает установиться. Видно, что рост T приводит к быстрому испарению карбидного расплава. Углерод, взаимодействуя с кислородом из расплава окислов, образует CO . При этом Cr переходит в окисный расплав, повышая в нем долю металла. Когда окисный расплав насыщается металлом до предела, остаток металлического Cr при дальнейшем росте T просто испаряется. Очевидно, что количественные параметры этих процессов для конкретной системы зависят от величины свободного объема, приходящегося на единицу количества шихты.

Результаты на рис. 1—3 характеризуют влияние различных управляющих параметров процесса синтеза на этапе формирования элементного состава материала наплавки, т. е. при температурах, превышающих температуру кристаллизации в данной системе. При понижении T до более низких значений из расплавов начинают образовываться различные кристаллические соединения. Температура, при которой начинается этот

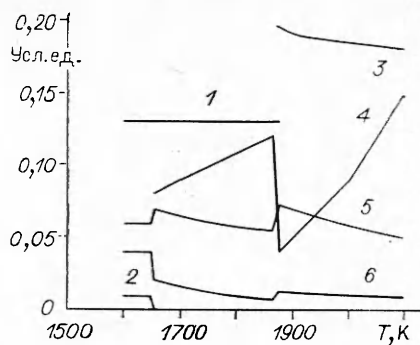
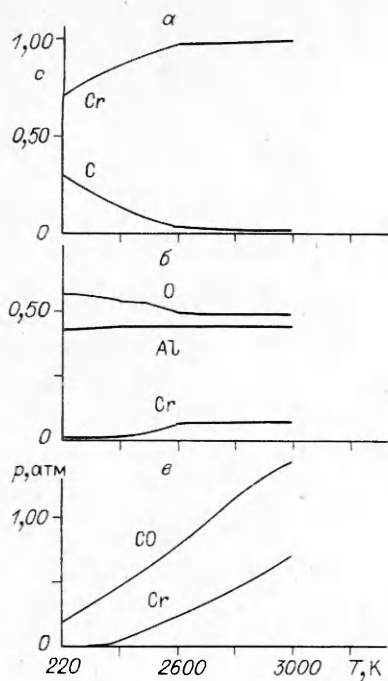


Рис. 4. Равновесие фаз в процессе кристаллизации системы Cr—Al—C—O ($C_{Cr} : C_{Al} : C_C : C_O = 5 : 4 : 3 : 5$; по оси ординат отложены условные единицы, характеризующие количество фазы).
1 — Al_2O_3 ; 2 — Al_4C_3 ; 3 — расплав Me—O; 4 — расплав Me—C; 5 — Cr_3C_2 ; 6 — Cr_7C_3 .

Рис. 3. Характеристики равновесия в системе Cr—Al—C—O в зависимости от температуры ($C_{Cr} : C_{Al} : C_C : C_O = 6 : 3 : 2 : 9$).
a — расплав Me—C; б — расплав Me—O.

процесс, и закономерности образования кристаллических фаз существенным образом зависят от составов расплавов.

На рис. 4 представлены закономерности протекания процесса кристаллизации для одного практически интересного состава, соответствующего материалу из промежуточной между карбидной наплавкой и слоеном окислом области, при некотором недостатке кислорода в системе. Видно, что процессы кристаллизации расплавов оказываются сильно взаимосвязанными. Так как система дефицитна по кислороду, часть Al находится в металлическом расплаве. С началом кристаллизации металлического расплава доля Al в нем начинает расти, в результате чего повышается также его термодинамический потенциал в составе этой фазы. Поскольку потенциал Al в составе окисного расплава остается при этом неизменным, соответствующее количество его начинает переходить в окисный расплав. В результате в последнем увеличивается содержание металла и температура плавления его уменьшается. Когда температура системы становится равной температуре начала кристаллизации расплава Al—O, из него начинает выпадать кристаллический Al_2O_3 . Так как это соединение более богато кислородом, чем расплав, доля металла в последнем повышается еще больше. Когда содержание Al превосходит предельно допустимое значение, окисный расплав распадается на две фазы; собственно расплав и жидкий Al, который тут же растворяется в остатках металлического расплава. В результате за счет резкого уменьшения доли Cr и C в составе этой фазы термодинамический потенциал этих элементов понижается и равновесие в процессе образования кристаллических карбидов хрома вновь смещается в сторону расплава, т. е. фактически температура его кристаллизации понижается и часть уже образовавшихся кристаллических карбидов вновь плавится.

Таким образом, процесс кристаллизации металлического расплава затягивается до температуры, при которой становится возможным переход Al в состав какой-либо кристаллической фазы (в данном случае Al_4C_3). Очевидно, что с точки зрения технологии получения наплавки такой механизм протекания процессов кристаллизации в системе нежелателен, поскольку ввиду своей явной сложности может негативно повлиять на формирование структуры материала наплавки. Причиной столь

сложного механизма протекания процесса кристаллизации в рассмотренном примере является дефицитный по кислороду состав окисного расплава. При приближении состава жидкой фазы Al—O к стехиометрическому все описанные особенности исчезают и процессы кристаллизации идут независимо друг от друга.

В заключение можно сделать следующие выводы. Проведенный термодинамический анализ характеристик положения равновесия в системе Cr—Al—C—O показал, что для формирования качественной структуры материала наплавки имеет существенное значение состав каждой из сосуществующих жидких фаз. Недостаток содержания в системе кислорода может привести к усложнению механизма протекания кристаллизации в системе и ухудшить качество наплавки. Параметрами процесса, наиболее эффективно влияющими на распределение химических элементов между различными жидкими фазами, являются состав шихты и давление CO.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет поисков и находок /АН СССР. ИСМАН.— Препр.— Черноголовка, 1989.
2. Юхвид В. Ю. Процессы горения и фазоразделения в СВС-металлургии // Там же.
3. Ивлева Т. П., Шкадинский К. Г., Юхвид В. И. Гравитационное фазоразделение и теплообмен в системе высокотемпературный расплав — металлическая основа // Там же.— 1988.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1979.
5. Stull D. R., Prophet H. JANAF Thermochemical Tables.— Washington: Government Printing Office, 1971.
6. Chase M. W. et al. // Ibid.— 1974. Suppl. // J. Phys. Chem. Ref. Data.— 1974.— N 3.— P. 311.
7. Chase M. W. et al. // Ibid.— 1975.— N 4.— P. 1.
8. Chase M. W. et al. // Ibid.— 1978.— N 7.— P. 793.
9. Chase M. W. et al. // Ibid.— 1982.— N 11.— P. 695.
10. Ширяев А. А., Тараканов А. Ю., Нерсисян М. Д. Равновесие фаз в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Сверхпроводимость: физика, химия, техника.— 1990.— 3, № 3.— С. 498.
11. Фромм Е., Гебхарт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.— М.: Metallургия, 1980.
12. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов.— М.: Мир, 1974.
13. Киффер Р., Бензювский Ф. Твердые материалы.— М.: Metallургия, 1968.

г. Москва

Поступила в редакцию 5/VI 1990

УДК 536.46

С. Б. Бабкин, В. Н.Bloшенко, И. П. Боровинская

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ГОРЕНИИ СВС-СИСТЕМЫ Mo + V

Изучено влияние примесей MoO_3 и V_2O_5 на скорость горения смеси Mo + V. Показано, что MoO_3 увеличивает скорость горения, V_2O_5 — уменьшает. На основании теоретических оценок и анализа экспериментального материала сделан вывод, что при горении смеси Mo + V транспорт реагентов осуществляется в основном через газовую фазу в виде MoO_3 . Найдена связь между скоростью горения и содержанием примесного кислорода в смеси Mo + V.

В работе [1] показано, что скорость горения системы Mo + V может быть существенно изменена за счет введения в исходную шихту небольших количеств различных газифицирующихся добавок, которые интенсифицируют массоперенос реагентов путем создания дополнительного