

## О РАСТВОРЕНИИ ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ МЕТАЛЛА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА КАРБИДА ТИТАНА

В. Н. Блошенко, В. А. Боккий, И. П. Боровинская  
(Черноголовка)

При получении тугоплавких соединений методом СВС происходит самоочистка конечных продуктов от газообразных примесей [1, 2]. Механизм этого явления в настоящее время еще не изучен, хотя очевидно, что самоочистка обусловлена в первую очередь различными процессами, протекающими в волне горения.

Наиболее трудно в процессе горения смеси  $Ti + C$  удаляется кислород. В исходной шихте его основная масса находится в двух состояниях: часть кислорода растворена в частицах титана, другая связана в окисной пленке металла (незначительная часть кислорода находится в адсорбированном состоянии на частицах углерода и титана). В настоящей работе на основании результатов вакуумного отжига образцов из смеси  $Ti + C$  показана возможность растворения частицами титана собственной окисной пленки за время пребывания этих частиц в зоне прогрева волны горения.

В опытах использовали порошок титана марки ПТС с дисперсностью  $< 40$  мкм. Порошок графита (дисперсность  $< 40$  мкм) получен измельчением стержней из спектрально чистого графита с последующим рассевом на фракции. Стехиометрическую смесь  $Ti + C$  прессовали в таблетки диаметром 5—8 и высотой 20—25 мм. Чтобы исключить дополнительное окисление шихты в процессе отжига, опыты проводили в вакууме на установке ВУП-4. Величина необходимого вакуума и продолжительность отжига выбраны на основании кинетических кривых окисления шихты в условиях вакуума (рис. 1). Из графика следует, что при давлениях в вакуумной камере  $p \approx 1,31 \cdot 10^{-3}$  Па ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) дополнительное окисление шихты при временах отжига до нескольких десятков минут незначительно.

Отжиг образцов в вакууме сопровождается интенсивным газовыделением, вследствие чего в начальные моменты времени давление в вакуумной камере резко возрастает. Например, при массе таблетки  $\sim 1,5$  г, производительности диффузионного насоса 500 л/с, температуре отжига  $700^\circ\text{C}$  давление в вакуумной камере объемом около 10 л возросло с  $1,3 \cdot 10^{-3}$  до  $\sim 130$  Па. Постепенно количество газов, вытекающих из образцов уменьшилось, и давление в вакуумной камере достигало исходной величины.

Массу истекших газов можно легко измерить по изменению массы образцов после отжига. На рис. 2, 1 представлена зависимость относительного изменения массы таблетки ( $\Delta m = [(m_0 - m_k)/m_0] \cdot 100\%$ ) от начальной плотности  $\rho_0$  и температуры отжига ( $m_0$  — масса образца до отжига,  $m_k$  — после). Величина  $\Delta m$  практически не зависит от  $\rho_0$  и увеличивается по мере роста температуры отжига<sup>1</sup>. Несмотря на интенсивное газовыделение в начальные моменты времени, суммарное содержание примесного кислорода снижается незначительно, что следует из рис. 2, 2. Это снижение можно объяснить, по-видимому, частичной десорбцией кислорода. Объединяя результаты рис. 1 и 2, 2, можно заключить, что в процессе отжига в интервале времени от  $\tau = 0$  до нескольких десятков минут общее содержание исходного примесного кислорода в образцах не изменяется. Этот вывод остается в силе и для более высоких температур отжига вплоть до  $1200^\circ\text{C}$  (при более высоких температурах отжига образцы самовоспламеняются).

<sup>1</sup> Объем газа, истекающего из образцов в процессе отжига, довольно большой. Например, для таблетки массой около 2 г собственный объем составляет 1 см<sup>3</sup>. Если принять изменение массы образца  $\sim 1\%$ , то в пересчете на воздух при нормальных условиях объем истекших газов составляет  $\sim 10$ —15 см<sup>3</sup>.

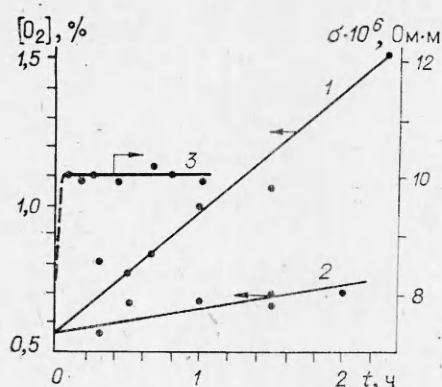


Рис. 1. Кинетические кривые окисления (1, 2) и удельного электросопротивления (3) смеси Ti + C.

1 -  $p = 10^{-2}$  мм рт. ст.,  $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$ ;  
2, 3 -  $p = 10^{-5}$  мм рт. ст.,  $T_{\text{отж}} = 700^\circ\text{C}$ ;  
[O<sub>2</sub>] - массовое содержание кислорода.

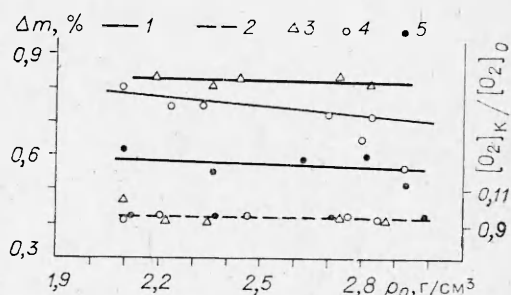


Рис. 2. Зависимость изменения массы образцов после отжига (1) и концентрации примесного кислорода после отжига (2) от плотности исходных образцов и температуры отжига.

$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$ : 3 - 700, 4 - 500, 5 - 300;  $p = (2 + 7) \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.,  $\tau_{\text{отж}} = 10$  мин.

Постоянство концентрации примесного кислорода в процессе отжига не означает, однако, неизменность его состояния. В этом можно убедиться, исследуя зависимость удельного электросопротивления  $\sigma$  от различных параметров. На рис. 3 представлена зависимость удельного электросопротивления образцов (при комнатной температуре) от температуры отжига и плотности исходных образцов. Видно, что до  $T_{\text{отж}} \sim 300^\circ\text{C}$  удельное сопротивление после отжига остается на уровне исходного  $\sigma \sim 2 \cdot 10^{-3}$  Ом · м. Начиная с  $T_{\text{отж}} \sim 700^\circ\text{C}$  и выше величина  $\sigma$  также не зависит от температуры отжига, но значение ее уменьшается более чем на два порядка ( $\sigma \sim 10^{-5}$  Ом · м), приближаясь к удельному электросопротивлению графита ( $\sigma \sim 10^{-5}$  Ом · м) [3]. Объяснить столь резкое падение величины  $\sigma$  спеканием образцов в процессе отжига невозможно.

Из рис. 4 видно, что при  $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$  плотность отожженных образцов близка к плотности исходных, при  $T_{\text{отж}} = 700^\circ\text{C}$  происходит незначительное увеличение плотности. В то же время удельное электросопротивление может измениться максимум на порядок лишь при значительном изменении плотности образцов.

Резкое изменение величины  $\sigma$  до значений, лежащих на уровне графита, легко объяснить, если допустить, что в процессе отжига окисная пленка растворяется в металле. Действительно, частицы титана в исходной шихте покрыты окисной пленкой, поэтому электрический контакт между частицами титана и углерода (или между частицами титана) осуществляется через тонкий окисный слой, обладающий большим электрическим сопротивлением. Если исходную шихту представить в виде последовательной электрической цепочки металл — окисел — углерод, то для оценки общего удельного электросопротивления образца можно получить следующее выражение:

$$\sigma \sim \sigma_{\text{Ti}} + \sigma_{\text{ок}}(l_{\text{ок}}/l) + \sigma_{\text{с}},$$

где  $\sigma_{\text{Ti}}$ ,  $\sigma_{\text{ок}}$ ,  $\sigma_{\text{с}}$  — удельное электросопротивление титана, окисла и углерода соответственно;  $l_{\text{ок}}$  — толщина окисла;  $l$  — средний размер частиц титана и углерода в шихте.

Удельное электросопротивление TiO, TiO<sub>2</sub> и Ti составляет  $\sim 10^2$ ,  $10^5$  [4] и  $10^{-7}$  Ом · м соответственно, толщина окисной пленки на частицах титана  $\sim 1$  нм [5]. В опытах использовались частицы Ti со средним размером  $10^{-3}$  см. Используя эти значения, находим  $\sigma \sim 10$  Ом · м, если окисная пленка состоит из TiO<sub>2</sub>, и  $\sigma \approx 10^{-2}$  Ом · м, если окисная пленка

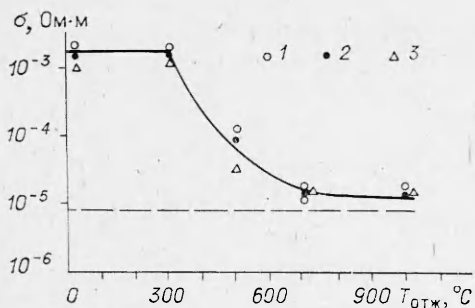


Рис. 3. Зависимость  $\sigma$  от температуры отжига и начальной плотности.  
 $\rho_0$ , г/см<sup>3</sup>: 1 — 2,7, 2 — 2,8, 3 — 2,9;  $p = 2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.,  $\tau_{отж} = 10$  мин; штриховая линия — удельное электросопротивление графита.

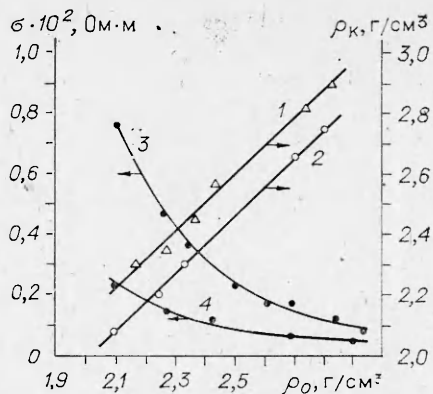


Рис. 4. Зависимость плотности отожженных таблеток  $\rho_k$  (1, 2) и удельного электросопротивления исходных таблеток (3, 4) от начальной плотности  $\rho_0$ .  
 $T_{отж}$ , °C: 1 — 700, 2 — 500;  $\tau_{отж} = 10$  мин,  $p = (2 + 7) \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. Дисперсность частиц титана в шихте: 3 — <40 мкм, 4 — 80—125 мкм.

состоит из TiO. В процессе отжига окисная пленка растворяется, так что  $l_{ок} = 0$ . Тогда порядок удельного электросопротивления будет  $\sigma \approx \sigma_{Ti} + \sigma_c \approx \sigma_c = 10^{-5}$  Ом · м. Таким образом, после растворения окисной пленки величина  $\sigma$  снижается до уровня удельного электросопротивления углерода. Растворением окисной пленки можно объяснить также линейный характер кинетических кривых окисления образцов в вакууме (см. рис. 1, 2). Действительно, массовая концентрация кислорода в исходной шихте  $\sim 1\%$ , растворимость кислорода в титане 14%. В отсутствие окисной пленки и при начальных концентрациях, значительно меньших предельной, окисление титана есть растворение кислорода. Кинетические кривые растворения на начальных участках (т. е. пока текущая концентрация меньше предельной) представляют собой прямые линии [6—8]. Таким образом, кинетические кривые удельного электросопротивления и окисления однозначно указывают на то, что в процессе отжига исходных образцов из смеси Ti + C окисная пленка титана растворяется и примесный кислород гомогенизируется в объеме частиц металла. Другими словами, механизм удаления окисной пленки в образцах Ti + C в исследованном диапазоне температур отжига остается таким же, как и в случае отжига порошков титана [5].

Окисная пленка растворяется в титане с большой скоростью. Согласно [9], при температуре 600°C пленка окисла толщиной 2 нм растворяется за 0,12 с, а при 800°C — за  $10^{-4}$  с.

Принимая во внимание эти данные, рассмотрим механизм перераспределения примесного кислорода в зоне прогрева волны горения системы Ti + C. Механизм и структура волны горения исследованы в ряде работ [2, 10, 11]. Температура горения смеси Ti + C составляет  $\sim 2700^\circ\text{C}$ , скорость горения — несколько сантиметров в секунду. Согласно оценкам [2, 11], ширина зоны прогрева при горении Ti + C с дисперсностью титана  $\sim 40$  мкм составляет  $\sim 100$  мкм, а максимальная температура в зоне прогрева  $\sim 2000^\circ\text{C}$ . Исходя из этих данных, получим, что время пребывания частиц в зоне прогрева составляет около  $10^{-2}$  с, что на два порядка больше времени растворения окисной пленки при 800°C. Очевидно, что при еще больших температурах, до которых разогреваются частицы титана в зоне прогрева, эта разница будет еще больше. Приведенные оцен-

<sup>2</sup> По этой причине кинетическая кривая удельного электросопротивления (см. рис. 1, 3) в исследованном интервале времен отжига  $\tau > 3$  мин не зависит от времени. При меньших временах измерение  $\sigma$  не проводилось, так как в этом случае температура образцов не успевала выравниваться (изменение  $\sigma$  при  $\tau < 3$  мин на рисунке схематически изображено штриховой кривой).

ки позволяют сформулировать следующую схему перераспределения примесного кислорода во фронте горения. Частицы титана, покрытые окисной пленкой, входят в зону прогрева и, продвигаясь вдоль нее, увеличивают свою температуру. По мере роста температуры окисная пленка растворяется и примесный кислород гомогенизируется в объеме частиц. Продвигаясь далее по зоне, частицы металла плавятся и жидкий раствор  $Ti + O$  поступает в зону распространения.

Поступила в редакцию 1/VII 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, Г. М. Мкртчян и др. Порошковая металлургия, 1977, 7.
2. В. М. Шкиро, В. Н. Доронин, И. П. Боровинская. ФГВ, 1980, 16, 4.
3. Дж. Кэй, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. М., 1962.
4. Физико-химические свойства окислов. Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
5. В. С. Устинов, Ю. Г. Олесов и др. Порошковая металлургия титана. М.: Металлургия, 1981.
6. А. Г. Мержанов, В. Н. Блошенко. Докл. АН СССР, 1978, 242, 5.
7. Л. Л. Кунин, А. М. Головина и др. Проблемы дегазации металлов. М.: Наука, 1972.
8. Е. Фромм, Е. Гебхардт. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980.
9. З. С. Каркозов, Л. М. Орлова и др. Диффузионная сварка титана. М.: Металлургия, 1977.
10. А. Г. Мержанов. Archiwun Procesow Spalania, 1974, 5, 1.
11. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Персиян. Исследование структуры волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1980.

#### САМООЧИСТКА СВС-КАРБИДА ТИТАНА ОТ ПРИМЕСНОГО КИСЛОРОДА

*В. Н. Блошенко, В. А. Боккий, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов  
(Черноголовка)*

Анализ многочисленных тугоплавких соединений, получаемых к настоящему времени методом СВС, показывает, что в процессе синтеза конечных продуктов происходит их самоочистка от примесей; содержание многих газообразных и легколетучих примесей в конечном продукте оказывается существенно меньшим, чем в исходной шихте [1—4]. В настоящей работе проведено целенаправленное экспериментальное исследование закономерностей самоочистки от примесного кислорода в СВС-системах на примере простейшей системы  $Ti + C$ . В опытах применялся титан марки ПТС. Традиционно используемая при синтезе  $TiC$  методом СВС сажа была заменена порошком графита. Последний получали путем измельчения стержней из спектрально чистого графита с последующим рассевом на фракции. Массовое содержание примесного кислорода в порошке графита  $\sim 0,4\%$ , в порошке титана —  $(0,4—0,6)\%$ .

Смесь  $Ti + C$  горела в вакууме на установке, схема которой показана на рис. 1. Исследуемый цилиндрический образец 3 диаметром 8 и высотой 20—25 мм помещали на теплоизоляционную подставку 5, которая с помощью специального устройства вместе с исследуемым образцом (без нарушения вакуума в рабочей камере 2) вдвигалась в печь 6. Печь разогревалась электрическим током, максимальная температура печи  $\sim 1500^\circ C$ . Температуру образца контролировали с помощью вольфрам-рениевой термпары 4, которая вводилась в тонкий канал, просверленный на заданную глубину вдоль образца (диаметр термпары 100 мкм). Образцы поджигали с помощью разогреваемой электрическим током спирали 1. Основные параметры рабочей вакуумной камеры: объем  $\sim 10$  л, макси-