

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ И ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, М. Икорников, В.Н. Санин, Ю.С. Вдовин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
*ade@ism.ac.ru

Легированные композиционные материалы (ЛКМ) на основе тугоплавких интерметаллидов и силицидов металлов являются перспективными материалами для создания газотурбинных двигателей и газотурбинных установок нового поколения [1]. Наиболее часто для их получения используют методы классической и порошковой металлургии. Перспективу промышленного освоения ЛКМ на основе алюминидов титана и никеля имеют методы СВС-металлургии [2]. В настоящей работе проведено исследование закономерностей химического превращения в волне горения термитных смесей на основе диоксида титана и динамика формирования ЛКМ на основе алюминидов титана. В предшествующих работах для получения ЛКМ на основе алюминидов титана использовали смеси титана и алюминия с высокоэкзотермическими добавками [3].

Методики проведения экспериментов. Эксперименты проводили на центробежной установке при перегрузках до 250g. В экспериментах использовали смеси оксидов титана, ниобия, хрома, кальция с алюминием и кальцием. Смеси сжигали в графитовых формах с защитным слоем из MgO и формах из меди. Масса исходной смеси в экспериментах составляла 100–115 г. Технологические характеристики рассчитывали по формулам: $\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1]100\%$ – относительная потеря массы при горении, $\eta_2 = (m/m_p)100\%$ – полнота выхода целевых элементов в слиток, где h – высота слоя исходной смеси, t_r – время горения слоя, m_1 и m_2 – массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_p – экспериментальная и расчетная массы слитка.

Исследование возможности получения литого ЛКМ-Ti/Al/Nb/Cr при замене в исходной смеси Ti на TiO₂. В данной серии экспериментов смеси сжигали в

графитовой форме с защитным слоем из MgO на центробежной установке при перегрузке 250g. Масса исходной смеси в экспериментах составляла 100–115 г. Исследование показало, что при замене Ti на TiO₂ в исходной смеси, включающей 60 масс.% базового состава (Ti/Al/Nb₂O₅/Cr₂O₃) и 40 масс. % энергетической добавки (CaO₂/Al), смесь сохраняет способность к горению. Продукты горения формируются в виде двухфазного расплава, в котором под действием перегрузки происходит расслоение металлического и оксидного продуктов.

Сопоставление химического и фазового составов ЛКМ на основе TiAl, полученных с использованием Ti и TiO₂, приведено в таблице 1.

Таблица 1. Влияние замены Ti на TiO₂ в базовом составе на химический состав МП.
Форма графитовая

| Состав смеси | Содержание целевых элементов в сплаве, масс. % | | | |
|---|--|------|-----|-----|
| | Ti | Al | Nb | Cr |
| Ti/Al/Nb ₂ O ₅ /Cr ₂ O ₃ | 65,0 | 27,3 | 4,3 | 3,4 |
| TiO ₂ /Al/Nb ₂ O ₅ /Cr ₂ O ₃ | 52,0 | 29,1 | 5,0 | 3,5 |

Из результатов анализа следует, что при замене Ti на TiO₂ в ЛКМ существенно понижается содержание Ti. По данным рентгенофазового анализа в шлаковой фазе содержится много невосстановленного оксида титана (рис. 1).

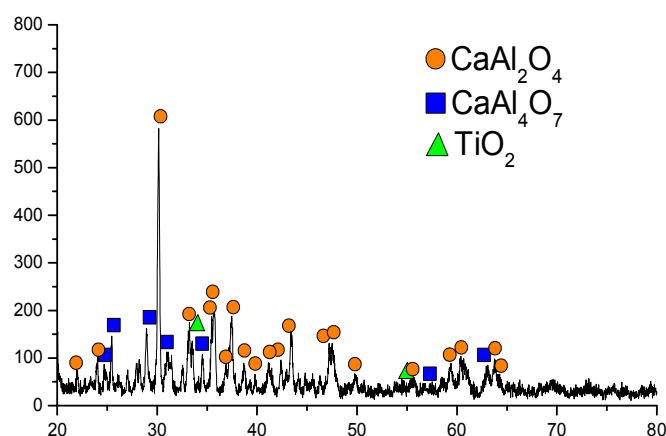


Рисунок 1. Рентгенограмма оксидного продукта.

С целью разработки подходов по увеличению полноты восстановления оксида титана в волне горения в последующих разделах работы был проведен термодинамический анализ и экспериментальные исследования.

Термодинамический анализ химических превращений в исходных смесях на основе оксида титана. По программе ТЕРМО были проведены термодинамические расчеты конечных продуктов и температуры горения для смесей TiO_2/Al и $TiO_2/Ca/Al$, из которых формируются алюминид титана, $TiAl$. Расчетная адиабатическая температура горения (T_r) и равновесный состав продуктов горения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние соотношения TiO_2 , Ca и Al в исходных смесях на состав конечных продуктов и температуру горения.

| v, моль | | | Состав продуктов горения, масс. % | T_r , К |
|---------|----|-----|---|-----------|
| TiO_2 | Ca | Al | | |
| 1 | – | 7/3 | $TiAl-30,3$; $Al-27,5$; $TiO-16,5$; $Al_2O_3-25,7$ | 1700 |
| 1 | 2 | 1 | $Ti-25,6$; $Al-14,4$; $CaO-60,0$ | 2030 |

Из анализа результатов расчета следует, что

- продукты горения смеси TiO_2 и Al содержат большое количество монооксида титана и избыток алюминия;
- при замене Al на Ca достигается полное восстановление TiO_2 и металлическая фаза содержит расчетное количество Ti и Al;
- температура горения смеси $TiO_2/Ca/Al$ недостаточно высока для получения ЛКМ, что требует введение энергетического состава (CaO_2/Al) в исходную смесь для получения литого КМ.

Влияние соотношения Ca и Al (α_{Ca}) в исходной смеси на технологические характеристики, интегральный химический и фазовый состав ЖС. Наблюдения процесса горения и визуальный анализ продуктов горения показали, что во всем интервале соотношений Al и Ca в базовом составе исходные смеси сохраняют способность к горению, продукты горения разделяются на 2 слоя и после кристаллизации имеют литой вид.

Влияние соотношения Ca и Al в исходных составах на интегральный химический состав МП приведен в таблице 3.

Таблица 3. Влияние соотношения Ca и Al на содержание целевых элементов в сплаве Ti–Al–Nb–Cr. Исходная смесь 1, энергетическая добавка – CaO₂/Al. Результаты получены методами СЭМ. Форма графитовая

| α_{Ca} , % | Содержание целевых элементов в сплаве, масс. % | | | |
|-------------------|--|------|-----|-----|
| | Ti | Al | Nb | Cr |
| 0 | 52,0 | 29,1 | 5,0 | 3,5 |
| 5,2 | 65,6 | 25,7 | 6,0 | 4,7 |
| 39,2 | 64,0 | 25,5 | 6,1 | 4,4 |
| 51,4 | 63,4 | 27,7 | 5,1 | 3,8 |
| 61,9 | 67,7 | 26,7 | 6,5 | 4,1 |

Из таблицы следует, что с увеличением в базовом составе содержания кальция (α_{Ca}) от 0 до 5,2% содержание Ti в ЛКМ возрастает. При дальнейшем увеличении (α_{Ca}) содержание целевых элементов в МП мало изменяется.

Таким образом, замена части Al на Ca позволяет повысить степень восстановления оксида титана до 100%, получить содержание целевых элементов в сплаве близкое к расчетному значению.

Закалка жидкофазных продуктов горения. Для исследования процессов, протекающих после прохождения фронта горения, были изготовлены формы из мало теплопроводного алунда и высоко теплопроводной меди. Масса исходной смеси во всех экспериментах составляла 115 г. В экспериментах определяли выход целевого продукта в слиток, химический и фазовый составы металлического и оксидного слоев. Результаты экспериментов приведены в таблице 4 и 5, а также на рисунке 2.

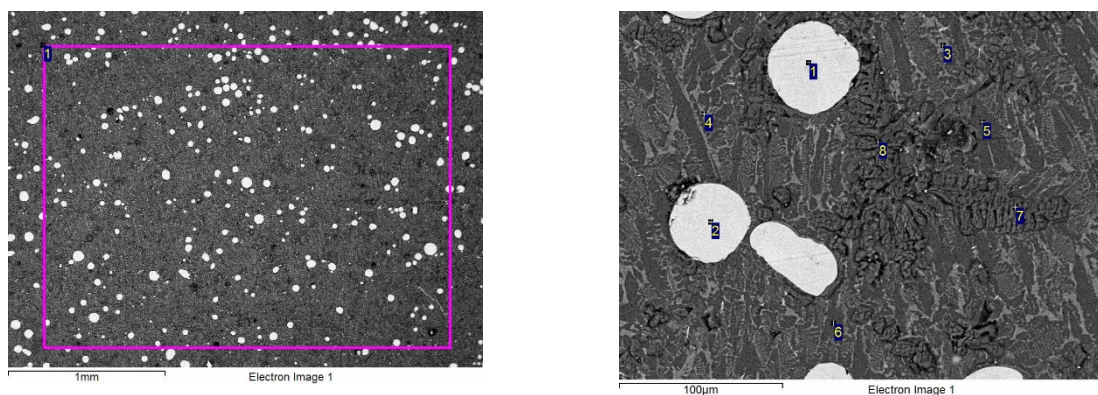


Рисунок 2. Микроструктура шлакового слоя из опыта в медной форме.

Из результатов видно, что выход ЛКМ в слиток в алундовой форме равен 70%. При синтезе в медной форме выход ЛКМ существенно ниже и не превышает 40%. Содержание базовых элементов в слитке в обоих случаях мало отличается (таблица 4).

Таблица 5. Химический состав оксидной и металлической фаз

| № | Ti | Al | Nb | Cr | Ca | O |
|---|------|------|-----|-----|------|------|
| 1 | 63,8 | 26,0 | 5,7 | 4,5 | – | – |
| 2 | 64,6 | 25,7 | 5,0 | 4,7 | – | – |
| 3 | – | 30,5 | – | – | 31,1 | 38,4 |
| 4 | – | 0,5 | – | – | 56,4 | 43,1 |
| 5 | – | 25,6 | – | – | 34,3 | 40,1 |
| 6 | – | 25,1 | – | – | 34,1 | 40,8 |
| 7 | – | 0,4 | – | – | 54,1 | 45,5 |
| 8 | – | 0,3 | – | – | 49,9 | 49,8 |

На рисунке 2 представлена микроструктура шлакового слоя из опыта в медной форме. Видно, что шлаковый слой насыщен частицами металлической фазы. Очевидно, что причиной малого выхода сплава в слиток, является быстрое охлаждение расплава в медной форме и, вследствие этого, неполная гравитационная сепарация. Химический состав металлических частиц одинаков и близок к составу металлического слоя. Размер металлических капель в оксидной фазе не превышает 100 мкм. По-видимому, более крупные капли успевают перемещаться в слиток к моменту кристаллизации шлаковой фазы.

Литература

- [1] J.C. Zhao, J.H. Westbrook. MRS Bulletin, 28, (2003) 622–627.
- [2] V.I. Yukhvid, D.E. Andreev, V.N. Sanin, V.A. Gorshkov, and M.I. Alymov, KEM, 746, (2017) 219–232.
- [3] V.I. Yukhvid, D.E. Andreev, V.N. Sanin, Zh.A. Sentyurina, Yu.S. Pogozhev, and E.A. Levashov, Int. J. SHS, 24, (2015) 176–180.