

Уточнение диаграммы состояния систем «Ti-Al-N» и «W-Al-N» с использованием анализа облака данных горения

О.А. Шкода*

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

*o.shkoda@dsm.tsc.ru

Аннотация: Проведено исследование послойного СВС горения в системах «Ti-Al-N» и «W-Al-N». Обнаружено, что форма и очертания "облака данных" степени превращения при горении совпадают с формой и очертаниями области, ограниченной линиями ликвидуса и солидуса на двойной фазовой диаграмме «Me1-Me2». Было предложено различное расположение линий ликвидуса и солидуса на диаграммах состояния «Al-W» и «Al-Ti».

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, степень превращения, диаграмма состояния, нитриды, облако данных, неравновесная система.

1. Введение

Используя анализ параметров горения тройной системы «Ti-Me-B», где в качестве «Me» брали переходные металлы YIII группы, можно построить гипотетическую диаграмму состояния системы «Ti-B» [1]. Параметры горения соответствуют свойствам твердо-жидкостной среды, образующейся в зоне химических реакций волны горения, с температурой, лежащей между температурами «L» и «S» (ликвидус и солидус) соответствующих двойных фазовых диаграмм «Me1-Me2». Изменяя исходные параметры синтеза такие как: состав, плотность, дисперсность порошка и другие, можно менять такие свойства среды как: вязкость, размер твердых частиц в суспензии, их фазовый состав, скорость поступления потока азота и т.д. Для фильтрационного горения трехкомпонентных систем, в результате такого варьирования исходных параметров получается «облако данных», а не отдельная кривая зависимости. В системе происходит самосогласование многих факторов, которые обеспечивают распространение волны горения, то и строение «облака данных» подчиняется строгим законам, характерным для диссипативных структур неравновесных линейных систем. Различные свойства окружающей среды обуславливают различные типы образования промежуточных неустойчивых, нестабильных нитридов. Центрами химических реакций нитрирования в твердо-жидкой среде, в которую непрерывно поступает азот, являются наноразмерные частицы суспензии [2–6].

Цель работы - проверить соотношения огибающих линий «облака данных» параметров горения тройной системы «Me1-Me2-N» и ход линии ликвидус и солидус двойной системы «Me1-Me2» и соотнести их с известной диаграммой состояния. Что подтвердит концепцию о том, что параметры горения СВС-систем «Me1-Me2-N» отражают свойства твердожидкой среды, возникающей в зоне химической реакции волны горения.

2. Условия эксперимента

Для синтеза использовались порошки металлов: титана (ПТМ), алюминия (АСД-4), вольфрам (ПМК), газообразный азот высокой чистоты. Смесь порошков засыпалась в цилиндрические стаканчики диаметром 20 мм и высотой 30 мм. Горение инициировалось вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку. Состав подбирался так, чтобы сформировалась волна горения с максимальной температурой (измеряли термометром) между «L» и «S» температурой системы «Ti-Al» и «Ti-W» при постоянном давлении азота 20 атм. Измерялось количество усвоенного азота в процессе горения по результатам взвешивания образца до и после горения с точностью до ± 0.005 г. С конечных продуктов горения снимались дифрактограммы на «Дрон-2».

Полноту превращения высчитывали как отношение количества азота в конечном продукте горения (разница весов до и после горения) к тому количеству азота, которое бы находилось в продукте, если бы весь исходный титан превратился в стехиометрический монокристалл $TiN_{1,00}$.

3. Результаты

Экспериментальные данные полноты превращения получены при варьировании исходного состава смеси в пределах (10–90) вес.% Ti. При составах свыше 60% вес. Ti дополнительно варьировали давление прессования, меняя тем самым исходную пористость. Все экспериментальные данные сопоставлялись с диаграммой плавкости, точнее, с «L-S»-областью.

При нагреве чистого металла до температуры выше солидуса образуется чистый расплав, который является препятствием для проникновения азота к месту реакции. При нагреве двух разных металлов при превышении TS образует равновесную суспензию, состоящую из частиц твердых растворов или соединений. В такой разноплотной среде при высоких температурах легко образуется вихревое движение, которое увлекает за собой газообразный азот и доставляет к месту реакции. Проблема доставки газа в любое место среды исчезает. Значение имеет только количество и качество центров реакции, которые находятся в пределах «L-S» температур.

На основании первых исследований была предложена диаграмма состояния «Ti-Al», которая характеризовалась наличием широких областей твердых растворов на основе α и β Ti и соединения TiAl(γ). Соединение $TiAl_3$ практически не имеет область гомогенности. Дальнейшие исследования показали, что в твердом состоянии протекают процессы упорядочивания (α Ti), связанные с образованием новых промежуточных фаз. Последние исследования подтвердили существование только двух соединений Ti_3Al , $TiAl_2$, кроме уже известных TiAl, $TiAl_3$. [7].

Согласно работам по фильтрационному горению [8–10], монопорошок металла горит послойно по всему объёму в атмосфере азота только при сохранении проницаемости в исходном спрессованном образце. В случае плавления исходного металла осуществляется только поверхностное горение, в том числе спиновое. Добавление в исходную смесь инерта в виде продукта горения приводит к уменьшению температуры горения, и, либо к полному подавлению плавления металла, либо к возникновению небольших количеств контактных жидкостей. Но если исходная смесь представляет собой смесь двух различных металлов, в том числе, если второй добавочный металл является малоактивным (под малоактивными понимаются металлы, имеющие низкую энергию активации образования нитридов с малой энтальпией), почти инертным по отношению к взаимодействию с азотом, то образование твёрдожидкого расплава не приводит к прекращению горения [9–12]. Таким образом, при нагреве смеси двух металлов переход в чистый расплав осуществляется через образование твёрдожидкого «L-S» расплава в интервале температур солидус «S» и ликвидус «L»; если при горении металла последний плавится без переходной двухфазной зоны.

На рисунке 1, а показана часть комбинированной диаграммы для системы «W-Ti» с облаком экспериментальных данных степени превращения при сгорании системы «W-Ti-N». Видим, что огибающее «облако» полностью повторяет линии солидус и ликвидус. Внутри данные η так же располагаются по линиям, повторяющим ход кривой ликвидус.

Полного заполнения «L-S» пространства не произошло; видимо твердые частицы суспензии нужного размера не образовались при данных температурах горения.

Анализы графиков позволили предположить более правильное положение линии ликвидус, перитектических горизонталей и линий солидус для фазовых диаграмм «Al-Ti» и «Al-W». Экспериментальные данные η для этих систем в определенных концентрационных пределах располагались в областях, где отсутствует твердо-жидкая зона плавления («L-S» расплав), что по предполагаемому механизму фазообразования в волне горения не может быть. Поэтому предложен другой вариант участка диаграммы плавкости, который показан на рис. 1, 1б, 1в.

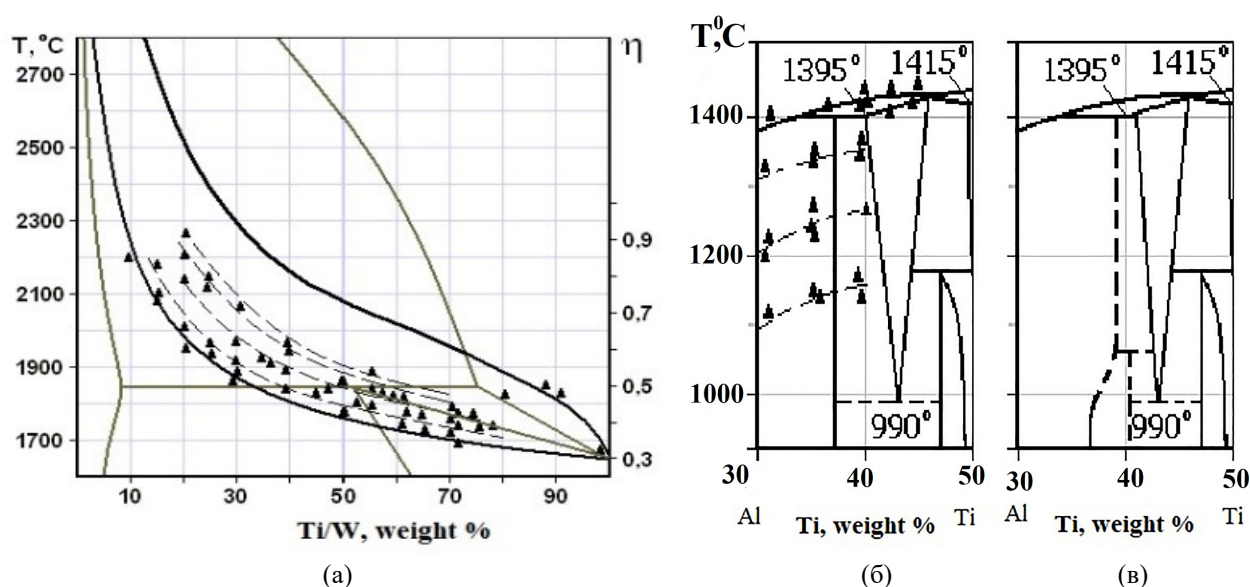


Рис. 1. (а) – Совмещенная диаграмма состояния «Ti – W» и облака данных степени превращения η , (б) – совмещенная известная диаграмма состояния «Al – Ti» и облака данных степени превращения η , (в) – предполагаемая диаграмма состояния «Al – Ti».

4. Заключение

В работе предложено различное расположение линий ликвидуса и солидуса на диаграммах плавкости «Al-W» и «Al-Ti». Показано, что форма и очертания “облаков” этих параметров горения СВС-системы «Me1-Me2-N» повторяют область зоны между «L» и «S» двойных диаграмм «Me1-Me2».

Благодарности

Светлая память Ларисе Г. Расколенко, чьи идеи лежат в основе этой работы.

5. Литература

- [1] О.К. Lepakova, L.G. Raskolenko, Y.M. Maksimov, The mechanism of phase and structure formation of the Ti-B-Fe system in a combustion wave, *Combust Explos Shock Waves*, vol. **36**, 575, 2000, doi: 10.1007/BF02699520
- [2] M. Hansen, K. Anherko, *Compounds of Binary Alloy*. New York: McGraw-Hill, Inc., 1958.
- [3] N.P. Lyakishev, *State diagrams of double metalsystems*. Moscow: Mechanical engineering, 1996.
- [4] A.G. Merzhanov, Solid flames: discovery, concepts, and horizons of cognition. *Combust. Sci. Technol.*, vol. **98**(4–6), 307, 1994, doi: 10.1080/00102209408935417
- [5] O.A. Shkoda, Influence of Ti and Al content on self-propagating high-temperature synthesis of Ti-Al-N systems, *Russian Physics Journal*, vol. **66**(9), 934, 2023, doi: 10.1007/s11182-023-03026-8

- [6] O. Shkoda, SHS system "Ti-Co-N": The mechanism of phase formation and the role of intermediate phase, *Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2022)*, 1336, 2022, doi: 10.56761/EFRE2022.N1-P-004602
- [7] V.K. Grigorovich, *The metallic bond and the structure of metals*. New York: Nova Science Publishers, 1989.
- [8] L.G. Raskolenko, O.A. Shkoda, Combustion in the Me1-Me2-N2 system: Unconventional macrostructure of combustion products, *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* vol. **22**, 84–87, 2013, doi: 10.3103/S1061386213020076
- [9] Y.M. Maksimov, L.G. Raskolenko, M.K. Ziatdinov, et al., Sintering of the reaction products of combustion of alloys in nitrogen, *Powder Metall Met Ceram.*, vol. **24**, 917–922, 1985, doi: 10.1007/BF00805247
- [10] L.G. Raskolenko, Y.M. Maksimov, O.K. Lepakova, et al., Structure formation in the product of vanadium combustion in nitrogen, *Powder Metall Met Ceram.*, vol. **18**, 862–866, 1979, doi: 10.1007/BF00815642
- [11] L.G. Raskolenko, A.Y. Gerul'skii, Compounds WAl_4 , WAl_3 , W_3Al_7 , and WAl_2 and Al-W-N combustion products, *Inorg Mater*, **44**, 30–39, 2008, doi: 10.1134/S0020168508010056
- [12] O.A. Shkoda, SHS system "Ti-Co-N": relation between the combustion process and the phase diagramin: *Proc. 7th Int. Congr. on Energy Fluxes and Radiation Effects, Tomsk*, 1232, 2020, doi: 10.1109/EFRE47760.2020.9242011