

# 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](mailto:*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 TiO<sub>2</sub>.** 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 TiO<sub>2</sub> в исходной смеси, включающей 60 масс.% базового состава (Ti/Al/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 40 масс. % энергетической добавки (CaO<sub>2</sub>/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 TiO<sub>2</sub>, приведено в таблице 1.

Таблица 1. Влияние замены Ti на TiO<sub>2</sub> в базовом составе на химический состав МП.  
Форма графитовая

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

Из результатов анализа следует, что при замене Ti на TiO<sub>2</sub> в ЛКМ существенно понижается содержание Ti. По данным рентгенофазового анализа в шлаковой фазе содержится много невосстановленного оксида титана (рис. 1).

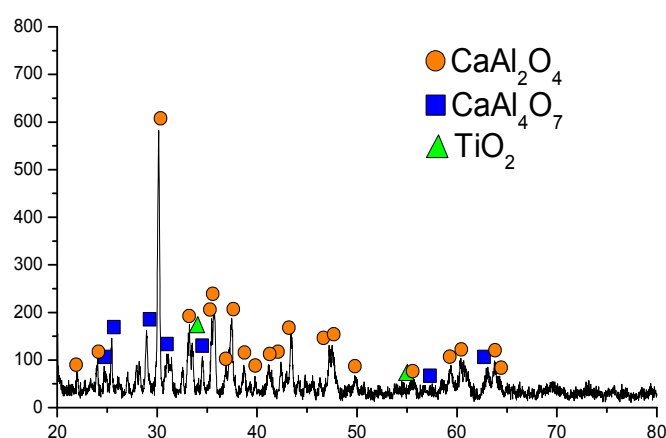


Рисунок 1. Рентгенограмма оксидного продукта.

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 ( $\alpha_{Ca}$ ) 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 – CaO<sub>2</sub>/Al. Результаты получены методами СЭМ. Форма графитовая

$\alpha_{Ca}$ , %	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 ( $\alpha_{Ca}$ ) от 0 до 5,2% содержание Ti в ЛКМ возрастает. При дальнейшем увеличении ( $\alpha_{Ca}$ ) 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.

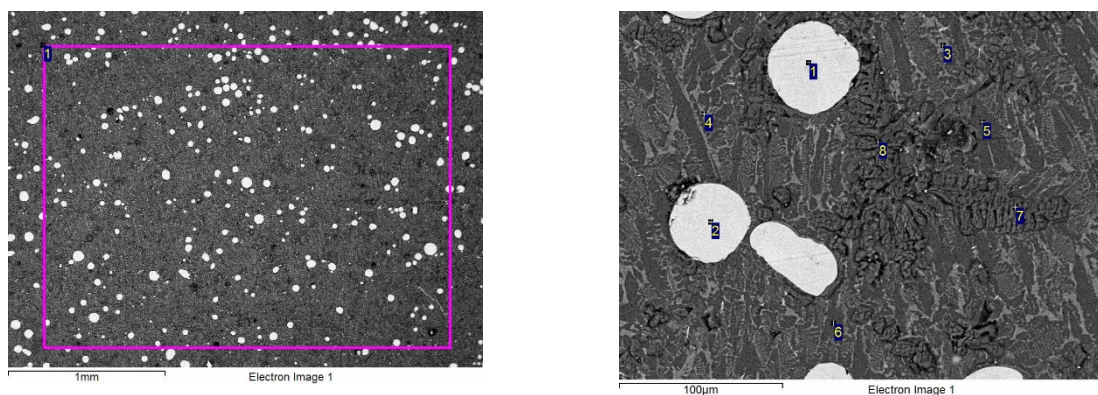


Рисунок 2. Микроструктура шлакового слоя из опыта в медной форме.

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. Pogochev, and E.A. Levashov, Int. J. SHS, 24, (2015) 176–180.