

быстро один за другим, позволяет аналогичным образом определить поля величин $\int (\partial^2 \rho / \partial \eta \cdot dt) ds$.

Таким образом видно, что спекл-интерферометрия открывает широкие возможности для диагностики потоков жидкости, газа, плазмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Нестерихин, Р. И. Солоухин. Методы высокоскоростных измерений в газодинамике и физике плазмы. М.: Наука, 1967.
2. W. Merzkirch. Methods in experimental physics/Ed. R. J. Emrich. Vol. 18 A: Fluid Dynamics. New York: Academic Press, 1981.
3. А. П. Зуев, В. К. Ткаченко.— В кн.: Физическая газодинамика: экспериментальное моделирование и диагностика. Минск, 1985.
4. U. Köpf. Opt. Commun., 1972, 5, 347.
5. S. Debrus, M. Francon, C. P. Grover e. a. Appl. Opt., 1972, 11, 853.
6. P. V. Farrell, D. L. Hofeldt. Appl. Opt., 1984, 23, 1055.
7. M. S. Sivasubramanian, R. Cole, P. C. Sukanek. Int. J. Heat Mass Transfer, 1984, 27, 773.
8. У. Вернекинг, В. Мерзкирш, Н. А. Фомин.— В кн.: Тепломассообмен-VII. (Матер. VII Всес. конференции по тепломассообмену, г. Минск, май 21—24, 1984). Минск, 1984.
9. N. A. Fomin, U. Wernekinck, W. Merzkirch. Optical Methods in Dynamics of Fluids and Solids. Berlin Heidelberg: Springer — Verlag, 1985, 159.
10. U. Wernekinck, W. Merzkirch, N. A. Fomin. Experiments in Fluids, 1985, 3, 206.
11. А. С. Борейшо, В. В. Лобачев, А. В. Морозов и др.— В кн.: Физическая газодинамика: экспериментальное моделирование и диагностика. Минск, 1985.
12. В. В. Пикалов, Н. Г. Преображенский. УФН, 1983, 141, 3, 469.
13. Laser Speckle and Related Phenomena/Ed. J. C. Dainty. Berlin: Springer — Verlag, 1984.
14. М. Франсон. Оптика спеклов. М.: Мир, 1980.
15. Р. Джоунс, К. Уайкс. Голографическая и спекл-интерферометрия. М.: Мир, 1986.
16. J. M. Burch, J. M. J. Tokarski. Optica Acta, 1968, 15, 101.
17. R. Erbeck. Appl. Opt., 1985, 24, 3838.
18. M. S. Uberoi, L. S. G. Kovasznaу. J. Appl. Phys., 1955, 26, 1, 19.
19. K. Hinsch, W. Schipper, D. Mach. Appl. Opt., 1984, 23, 4460.
20. W. Arnold, K. D. Hinsch, D. Mach. Appl. Opt., 1986, 25, 3, 330.
21. Р. И. Солоухин, Н. А. Фомин. Газодинамические лазеры на смешении. Минск: Наука и техника, 1984.

Поступила в редакцию 20/XI 1986

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛОЕВЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НИКЕЛЬ — ТИТАН, НИКЕЛЬ — АЛЮМИНИЙ

С. Г. Вадченко, А. М. Булаев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов
(Черноголовка)

Для понимания механизма синтеза неорганических материалов [1], прежде всего закономерностей структурообразования, весьма важным представляется использование модельных систем. С этой целью в настоящей работе экспериментально исследовано взаимодействие в слоевых биметаллических системах никель — титан и никель — алюминий, получаемых электроосаждением никеля на титановые и алюминиевые проволоки. Образование конечных продуктов происходило при их воспламенении и горении, а также на начальных стадиях протекания реакции в изотермических условиях. Интерметаллиды, образующиеся при этом, обладают рядом важных физико-химических и механических свойств, определяющих их применение для создания жаропрочных, коррозионно-стойких конструкционных материалов и покрытий.

К настоящему времени хорошо изучены диаграммы состояния, строение и свойства интерметаллидов [2—4]. Вместе с тем кинетика и механизм образования интерметаллидов изучены недостаточно, особенно на начальных стадиях взаимодействия металлов. Механизм и кинетика

взаимодействия в системе никель — титан исследован в работах [5—7], где найден параболический закон образования интерметаллидов, определены значения коэффициентов диффузии, однако время реакции определялось десятками и сотнями часов. Несколько работ посвящено исследованию механизма взаимодействия металлов в режиме горения [8—12]. В этом случае использовались мелкодисперсные порошки металлов, где далеко не всегда удавалось проследить за отдельными стадиями реакции. В связи с этим для исследования взаимодействия металлов в работе использован быстродействующий электротермографический метод [13], основанный на программированном нагреве тонких проволок электрическим током. В качестве объектов исследований выбраны слоистые системы, позволяющие моделировать условия, существующие при горении конденсированных гетерогенных сред [14].

Методика эксперимента

На титановые (диаметр $d = 100, 130, 250$ и 1000 мкм; чистота 99,6%) и алюминиевые проволоки ($d = 60$ и 130 мкм; чистота 99,9%) после предварительной обработки поверхности осаждали никель слоем от 2 до 200 мкм. Для определения влияния качества контакта на механизм реагирования металлов часть образцов подвергали обжатию в ударной волне (УВ).

В ходе эксперимента электрическую мощность ($W = VI$) поддерживали постоянной. Соответствующими измерительными приборами регистрировали температуру образца T , скорость распространения фронта горения вдоль нити u , время задержки $t_{\text{инд}}$ и электрическую мощность. Температуру образца определяли по результирующему радиационному потоку H . Градуировочную температурную зависимость $H(T)$ находили теплофизическим способом [15] с использованием в качестве эталона платиновой нити. Образцы помещали в атмосферу аргона при давлениях $p = 10^{-2} \div 10^{-5}$ Па. Взаимодействие системы никель — титан исследовали после отжига образцов диаметром $1,1 \div 1,4$ мм в электронагревательной печи в вакууммируемых кварцевых ампулах с геттером.

Исходные образцы и продукты взаимодействия в дальнейшем исследовались методом локального рентгеноспектрального анализа на установке JСХА-733. Составляющие микроструктуры определялись с помощью растровых изображений различных участков поверхности шлифов в режиме «СОРРО». Количественный анализ проводился с помощью программы MZAFM, модифицированной для анализа при шаговом сканировании в автоматическом режиме. В качестве эталонов использовали чистые элементы при следующих условиях: $V_{\text{сек}} = 16$ кВ, $I = (0,5 \div 1) \cdot 10^{-7}$ А. Качественный элементный состав определялся с помощью программы QLA.

Результаты экспериментов

Изотермическое взаимодействие в системе никель — титан. Взаимодействие никеля с титаном в изотермических условиях изучалось при температурах 1070—1228 К и временах процесса до 25 мин. Анализ образцов показал, что взаимодействие может проходить либо в твердой фазе, когда исходные металлы, промежуточные и конечные продукты не плавятся, либо с участием жидкой фазы. В соответствии с этим морфология продуктов оказывается различной.

Твердофазное взаимодействие наблюдается при $T \leq 1220$ К. Поскольку жидкие продукты при этих температурах отсутствуют и парциальные давления паров металлов низки, то реакция протекает только в области непосредственного контакта никеля с титаном. На рис. 1 приводятся фотографии, характеризующие различные стадии взаимодействия. Образующиеся первоначально в местах наилучшего контакта продукты реакции имеют большую скорость роста вдоль границы раздела металлов, чем



Рис. 1. Фотографии шлифов продуктов.
 а) исходный образец; б, в) различные стадии твердофазного взаимодействия никеля с титаном; г) взаимодействие с участием жидкой фазы.

в объеме. Диффузия вдоль границы раздела может рассматриваться, по-видимому, как межзеренная в области хорошего контакта и как поверхностная в области расслоения. Это приводит к формированию на ранних стадиях взаимодействия равномерных по толщине и ориентированных вдоль границы слоев продуктов реакции, имеющих на поперечных шлифах вид кольца, подковы или долек. Необходимо отметить, что при нагреве образцов происходит ухудшение контакта никеля с титаном и их расслоение из-за разницы в КТР [16]. Поверхностная диффузия в образовании продуктов реакции в области расслоения играет незначительную роль, что видно из рис. 2, а, где приведена фотография клина продуктов, образующихся вблизи трещины между подложкой и покрытием. Вдоль границы раздела рост слоев интерметаллидов практически не происходит, а слой твердого раствора образует крутой клип на некотором расстоянии от начала трещины. После предварительного обжата образцов взрывом качество контакта заметно улучшается и реакция протекает по всей границе раздела никель — титан с образованием кольцевой зоны продукта. Вид продукта в этом случае идентичен приведенному на рис. 1, г для взаимодействия с образованием жидкой фазы.

В области твердофазного взаимодействия никеля с титаном целесообразно выделить два интервала, разделяемые температурой фазового перехода в титане (1155 К). В интервале $T = 1043 \div 1155$ К диффузионная зона имеет следующее строение: никель, твердый раствор титана в никеле, слои интерметаллидов и β -твердого раствора, α -твердый раствор никеля в титане, титан. Часть слоя β -твердого раствора, прилегающая к α -твердому раствору, при охлаждении распадается на α -твердый раствор и Ti_2Ni и после травления в слое β -твердого раствора различимы две зоны, отличающиеся цветом и строением (см. рис. 2, а). При повышении температуры толщина закаливающейся части β -твердого раствора увеличивается в соответствии с расширением его области гомогенности (см. ниже) и вблизи $T = 1155$ К составляет около половины толщины слоя твердого раствора.

Исследования шлифов продуктов реакции методом ЛРСА показали, что в диффузионной зоне достаточно быстро (2—10 мин) формируются слои интерметаллидов. В зависимости от условий эксперимента четко идентифицируются (по составу) два или три интерметаллида из существующих в системе Ti—Ni (Ti_2Ni , $TiNi$, $TiNi_3$). Наибольшую толщину, как правило, имеет слой $TiNi$, наименьшую — Ti_2Ni . Характерное изменение концентрации никеля и титана по ширине диффузионной зоны приведено на рис. 3. Особенность изменения концентрационного профи-

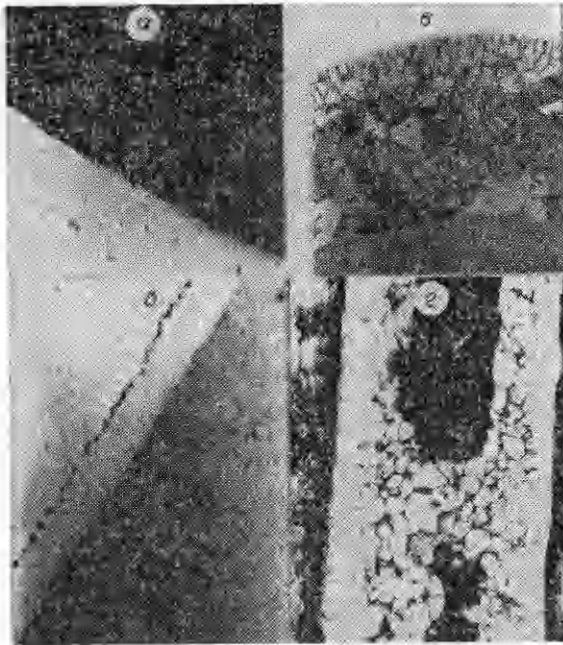


Рис. 2. Микрошлифы продуктов, полученных при различных условиях. а, б) диффузионная зона при твердофазном режиме взаимодействия; в, г) строение продуктов при взаимодействии с участием жидкой фазы.

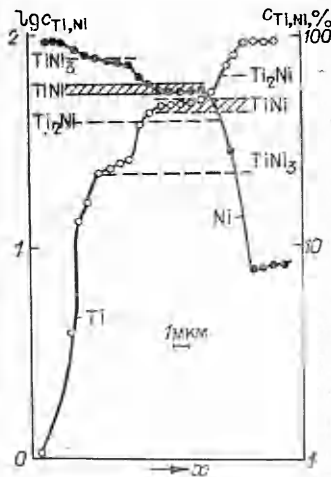


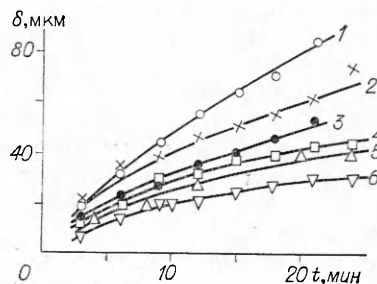
Рис. 3. Изменение массовой концентрации реагирующих элементов по глубине диффузионной зоны ($T = 1170 \text{ K}$, $t = 15 \text{ мин}$).

ля в твердом растворе состоит в наличии минимума, находящегося вблизи границы интерметаллид — β -твердый раствор никеля в титане. Изменение концентрации Ni составляет 1—2% (при максимальном значении концентрации до 10%) и наблюдается в зоне протяженностью 3—5 мкм. Появление минимума может быть связано с распадом твердого раствора при охлаждении и аномальным значением коэффициента диффузии никеля в титане в области границы интерметаллид — твердый раствор. Поверхность интерметаллида в этом случае, по-видимому, играет роль затравки, облегчающей протекание реакции распада твердого раствора. Аналогичное явление наблюдалось в работе [17] при азотировании ниобиевой проволоки.

В интервале $T = 1088 \div 1148 \text{ K}$ исследовалась кинетика роста слоя β -твердого раствора. Кинетические кривые, представленные на рис. 4, были аппроксимированы степенным законом типа $\delta^n = kt$, который хорошо описывает экспериментальные данные в широком временном интервале (при взаимодействии металлов в течение 2 ч), однако показатель степени изменяется от $n = 2$ при $T = 1088 \text{ K}$ до $n = 1,5$ при $T = 1148 \text{ K}$. Это может свидетельствовать о том, что с ростом температуры происходит смена лимитирующей стадии процесса. В области низких температур, где скорости взаимодействия малы, лимитирующей стадией является диффузия и здесь $n = 2$ (параболический закон). При повы-

Рис. 4. Кинетические кривые роста слоя β -твердого раствора Ni в Ti.

T , К: 1 — 1148, 2 — 1138, 3 — 1128, 4 — 1113, 5 — 1108, 6 — 1088 (4 — образцы, предварительно обжатые в ударной волне).



T, К	δ (мкм) для различных t (с)							
	120	300	480	660	840	1020	1200	1380
1088	1,3	1,7	3,4	3,4	4,2	5,0 *	4,6 *	6,3 *
1148	1,3	1,3	1,7	2,1	2,5	2,1	3,8	3,8
1183	—	—	—	2,3	2,9	3,8	4,2	4,5
1203	—	2,1	2,1	2,1	2,1	2,5	6,3	7,1

* Появление третьего слоя.

пении T скорость диффузии резко возрастает. Это связано как с температурной зависимостью коэффициента диффузии, так и с особенностями существования β -твердого раствора: согласно диаграмме состояния [3], при увеличении температуры от 1070 до 1150 К ширина области его гомогенности возрастает более чем в 4 раза. В связи с этим лимитирующими могут стать процессы на границе никель — титан. Последнее приводит к изменению концентрации никеля в титане на границе никель — твердый раствор и отклонению закона роста слоя твердого раствора от параболического.

Предварительное обжигание образца в УВ существенного изменения в механизм взаимодействия никеля с титаном не вносит. Зависимость $\delta(t)$ и показатель степени n для обжиганных образцов близки к обычным (см. рис. 4), а отличие состоит лишь в том, что продукты в обжиганных образцах всегда имеют кольцевую структуру. Заметное измельчение зерен в титане, происходящее во время ударного сжатия, также не играет значительной роли, так как в условиях эксперимента рекристаллизационные процессы протекают быстро и заканчиваются в период прогрева образца до постоянной температуры.

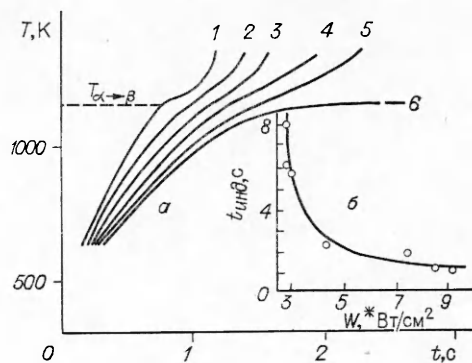
Скорость роста слоев интерметаллидов при твердофазном взаимодействии на начальных стадиях зависит от температуры немонотонно. При низких T образование первых двух слоев интерметаллидов наблюдается одновременно с формированием слоя β -твердого раствора, а спустя некоторое время формируется третий слой. В таблице приведены результаты измерения толщин слоев интерметаллидов при различных T , откуда видно, что с повышением T происходит задержка образования слоев интерметаллидов и уменьшение скорости их роста на начальных стадиях. Положение становится «нормальным» при достаточно больших временах взаимодействия, когда более высоким температурам соответствуют (при одинаковых временах отжига) более толстые слои интерметаллидов. Наблюдаемый эффект задержки роста слоев интерметаллидов в данном случае связан, по-видимому, с образованием твердых растворов. Как показано в [18], скорость роста слоя пропорциональна разности диффузионных потоков в слое и твердом растворе:

$$\frac{d\delta}{dt} \sim D_1 \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\delta-0} - D_2 \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\delta+0}. \quad (1)$$

Здесь δ — толщина слоя продукта; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии соответственно в слое и твердом растворе. Из (1) следует, что при достаточно большой скорости образования твердого раствора скорость роста слоя может быть равной нулю.

Взаимодействие с участием жидкой фазы наблюдается при T выше температуры плавления эвтектики β -Ti + Ti₂Ni ($T_{пл} = 1228$ К). Как и в случае твердофазного взаимодействия, реакция начинается в местах наилучшего контакта и быстро распространяется по всей поверхности раздела. Продукты взаимодействия (см. рис. 1, 2) состоят из слоев интерметаллидов, жидкости и β -твердого раствора. Жидкая фаза при охлаждении ниже 1228 К кристаллизуется в виде эвтектики β -Ti + Ti₂Ni, а β -твердый раствор никеля в титане распадается на α -титан и Ti₂Ni (последнее происходит при охлаждении ниже 1043 К). На шлифах при

Рис. 5. Термограммы нагрева биметаллических нитей (а) и зависимость времени задержки воспламенения в системе Ni—Ti от электрической мощности (б);
 $d_{Ti} = 100$ мкм, $\delta_{Ni} = 50$ мкм.
 W^* , Вт/см²: 1—9,2, 2—9,1, 3—8,6,
 4—7,7, 5—7,6, 6—3,1.



этом отмечается сложная структура (см. рис. 2, в), содержащая элементы эвтектического и эвтектоидного распадов.

Для указанного режима характерны следующие особенности:

1) в условиях эксперимента ($d_{Ti} = 1$ мм, $p = 1$ Па) время изотермического взаимодействия определяется задержкой воспламенения;

2) как и при твердофазном реагировании, образование и рост слоев интерметаллидов происходят не одновременно с жидкой фазой, а только при достижении слоем жидкости определенной толщины. В условиях эксперимента это соответствует появлению жидкости практической по всему сечению образцов, что обусловлено большой скоростью растворения металлов в жидкости;

3) жидкофазное взаимодействие порождает макропоры в слое жидкости (см. рис. 1, з, 2, з). Данный эффект может быть вызван двумя причинами. Одна из них — вытекание расплава в открытые торцы образца — приводит к возникновению капиллярных трубок. Однако поры появляются и на начальных стадиях взаимодействия, когда расплав не вытекает (см. рис. 1, з). Причиной тому является разрыв жидкости вследствие уменьшения молярного объема системы при реакции или вследствие увеличения диаметра диффузионной зоны. Последнее не связано с эффектом Киркендалла, который имеет место в данном процессе, но приводит к образованию пор в никеле вблизи границы никель — интерметаллид.

Неизотермические режимы взаимодействия. 1. Для понимания механизма воспламенения биметаллических слоевых систем в экспериментах исследовалась зависимость температуры образца от времени при различных величинах электрической мощности. На рис. 5, а приведены термограммы нагрева биметаллических нитей. Для системы никель — титан характерно полиморфное превращение титана при 1155 К. Когда слой никеля достаточно тонок (до 10 мкм), этот переход фиксируется на термограмме в виде изотермического участка. В зависимости от $W^* = W/S$, где S — боковая поверхность образца, реализуются два режима протекания. В случае малых W^* со временем устанавливается стационарная температура нити, а скорость взаимодействия реагентов при этом оказывается незначительной (при временах процесса до 30 с образования интерметаллидов не обнаружено). При значениях $W^* > W_{кр}^*$ образец воспламеняется, что обнаруживается по резкому повышению температуры. Воспламенение происходит, как правило, локально, в одной или нескольких точках образца и затем зона реакции распространяется по всей его длине. Число очагов воспламенения зависит от толщины слоя никеля и от степени удаления от предела воспламенения. В системе никель — титан на образцах с достаточно толстыми покрытиями никелем ($\delta > 5$ мкм) воспламенение происходит обычно в одной точке. В случае $\delta < 5$ мкм и $W^* \approx W_{кр}^*$ образец воспламеняется в одной точке, а при $W^* \gg W_{кр}^*$ — во множестве точек по всей длине нити. В системе никель — алюминий образцы с $\delta < 15$ мкм воспламеняются, как правило,

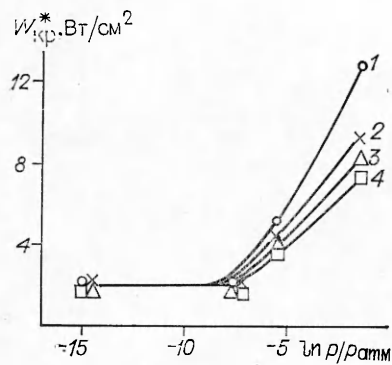


Рис. 6. Зависимость критической мощности от давления аргона при воспламенении алюминиевых нитей, покрытых никелем.

d_{Al} , мкм: 1, 2 — 60, 3, 4 — 130;
 δ_{Ni} , мкм: 1, 3 — 5, 2, 4 — 10.

в одной точке, а при $\delta > 15$ мкм иногда происходит равномерный разогрев и воспламенение всей нити.

На рис. 5, б приведена зависимость времени индукционного периода от электрической мощности для системы никель — титан. С удалением от предела воспламенения происходит уменьшение $t_{инд}$, однако и для больших значений $W^*/W_{кр}^*$ время индукции все-таки значительно. Так, если для систем металл — газ вблизи предела воспламенения $t_{инд} < 1$ с ($< 0,2$ с для системы Al—O₂ [19], < 1 с для системы Ti—N₂ [20]), то для биметаллических систем они достигают 10 с. Большой период индукции для слоистых систем, по-видимому, является следствием твердофазного взаимодействия реагентов на начальных стадиях процесса, когда в точках наилучшего контакта образуются зародыши новых фаз.

Критическая мощность воспламенения зависит от условий теплообмена (геометрических размеров образцов, давления инертного газа и др.). На рис. 6 показана зависимость величины $W_{кр}^*$ от давления аргона для различных диаметров нитей и толщины покрытий в системе Ni—Al. При уменьшении p , начиная с некоторого его значения, $W_{кр}^*$ не зависит от давления газа, диаметра нити и толщины слоя никеля, что свидетельствует о лимитировании теплообмена радиационной составляющей. При больших p оказывается существенным и конвективный теплообмен.

В области низких давлений теплообмен нити с окружающей средой (при отсутствии химического тепловыделения) описывается соотношением

$$W^* = \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4). \quad (2)$$

Используя это уравнение, рассчитывали значения $T_{кр}$ по экспериментально определенным значениям $W_{кр}^*$. Необходимая для расчета интегральная степень черноты ε находилась по этому же уравнению с применением в экспериментах инертных образцов (никелевые нити, покрытые слоем никеля): $\varepsilon = 0,23$. Расчеты показали, что $T_{кр} = 1220 \pm 20$ и 910 ± 20 К для систем никель — титан и никель — алюминий соответственно. Для Ni—Ti значение $T_{кр}$ близко к известной из диаграммы состояния [3] температуре плавления эвтектики β -Ti + Ti₂Ni (1228 К), для Ni—Al — к температуре образования эвтектики Al + NiAl₃ (913 К) и к $T_{пл}$ алюминия (933 К).

Исследование взаимодействия в системе никель — титан при нагреве в электронагревательной печи (образцы диаметром 1 мм) показало, что в зависимости от температуры отжига возможно как изотермическое протекание реакции, так и воспламенение. На стадии прогрева на термограммах обнаруживается изотермический участок полиморфного превращения в титане (1155 К). При температурах вплоть до температуры плавления эвтектики β -Ti + Ti₂Ni (1228 К) взаимодействие никеля с титаном происходит изотермически. При более высоких T образцы воспламеняются. Необходимо отметить, что наблюдаемые при воспламенении разогревы незначительны и, как правило, $\Delta T < 100$ К. Ниже приведена

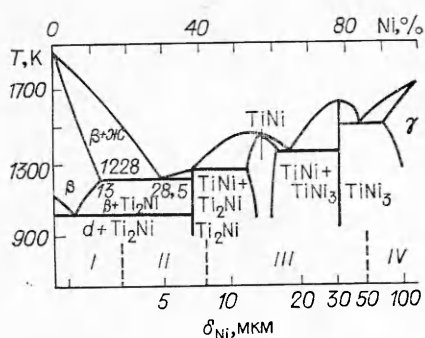


Рис. 7. Диаграмма состояния системы Ni—Ti [3] и области различных режимов реагирования титановых нитей ($d = 100$ мкм) с никелем.

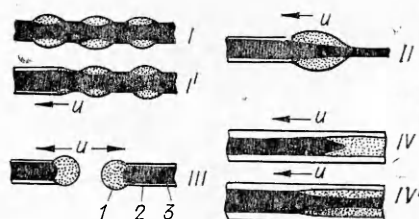


Рис. 8. Схемы образования продукта при различных режимах реагирования в системе Ni—Ti.

зависимость времени индукции воспламенения образца от температуры печи:

T_0 , К	1243	1248	1263	1293
$t_{\text{инд}}$, с	120	80	70	50

Особенность процесса воспламенения — наличие изотермической стадии прогрева, предшествующей воспламенению. Температура образца на этой стадии может быть выше температуры плавления эвтектики $\beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$. При температурах печи, близких к температуре плавления эвтектики, длительность изотермического участка нагрева сравнима с временем протекания реакции и в этом случае воспламенения не происходит.

2. Локальное воспламенение при нагреве образцов электрическим током приводит, как правило, к фронтальному распространению реакции вдоль образца.

Исключение для исследованных систем составляют случаи воспламенения титановых нитей, покрытых очень тонкими слоями никеля (менее 3 мкм) и алюминиевых нитей с $\delta > 15$ мкм. В системе никель — титан в зависимости от диаметра титановой нити и толщины слоя никеля обнаружены различные режимы протекания процесса. На рис. 7 приведена высокотемпературная часть диаграммы состояния системы Ti—Ni и показаны области различных режимов реагирования, на рис. 8 — соответствующие им схемы движения фронта горения и образования продуктов. Размеры слоев никеля соответствуют значениям концентраций на диаграмме состояния при полном реагировании компонентов. Наиболее подробно исследован характер взаимодействия с никелем титановых нитей диаметром 100 мкм.

В области I ($\delta_{\text{Ni}} < 3$ мкм) реализуется многоочаговое воспламенение, при котором фронтальное распространение реакции не возникает. Здесь при достижении эвтектической температуры образец воспламеняется, что приводит к образованию на его поверхности тонкого слоя расплава, интенсивно взаимодействующего с подложкой и собирающегося затем в отдельные капли.

В области II ($3 < \delta_{\text{Ni}} < 8$ мкм) возникающая в очаге воспламенения капля продукта движется вдоль нити. При ее движении на границах раздела никель — расплав — титан идет экзотермическая реакция, в которой расходуются весь никель и поверхностные слои титана. После прохождения фронта горения (капли) по образцу остается непрореагировавшая титановая нить диаметром 60—40 мкм. Длина пробега капли при реагировании в таком режиме обычно не превышает 15—20 мм. Причиной остановки реакции является встреча двух капель, увеличение их размера, охлаждение вблизи контактов или перегорание нити в месте одного из остановившихся очагов. Перегорание нити приводит к остановке процесса вследствие прекращения электронагрева.

В области *III* ($8 < \delta_{Ni} < 50$ мкм) происходит плавление и разрыв образца в очаге воспламенения, образование капель расплава на концах нити и их движение в противоположных направлениях. В этой области во фронте горения расходятся полностью оба реагента и процесс является самораспространяющимся, т. е. после инициирования реакция идет за счет собственного тепла. При горении в этом режиме капли достигают до 0,8 мм в диаметре.

В области *IV* ($\delta_{Ni} > 50$ мкм) при горении расходуется полностью титан и частично никель (слои, прилегающие к титану). Движение очага заметно по перемещению «горячей» зоны на поверхности образца. Внешний вид образца после реакции практически не меняется.

При взаимодействии с никелем титановых нитей диаметром 130 мкм ($\delta_{Ni} < 5$ мкм) обнаружена область взаимодействия, отличающаяся от области *I* фронтальным распространением зоны реакции. Здесь воспламенение в отдельной точке приводит к горению, однако капли продукта (как в области *II*) не переносятся, а имеет место тепловой механизм распространения фронта. Вид образца после реакции и состав продуктов аналогичны полученным в области *I*.

У титановых нитей диаметром 250 мкм ($\delta_{Ni} > 50$ мкм) обнаружен режим взаимодействия, при котором реагировали лишь прилегающие к границе раздела слои никеля и титана. Отличие от области *IV* заключается в неполном реагировании обоих компонентов.

В системе никель — алюминий для исследованных диаметров алюминиевых нитей и $\delta_{Ni} < 15$ мкм отмечен только второй режим горения (разрыв образца и движение капель продукта). В системе никель — титан скорость горения $v = 4 \div 6$ см/с. Максимальное значение v наблюдается в самораспространяющемся режиме (область *III*), минимальное — в области *IV*. В системе никель — алюминий $v = 6 \div 8$ см/с.

Следует отметить, что границы между областями носят условный характер. Реализация того или иного режима горения вблизи границы зависит от условий «запуска» реакции (степени удаления от предела воспламенения $W/W_{кр}$) и качества покрытия — его сцепления с подложкой и наличия макродефектов (пор, трещин, отслоений).

Воспламенение более массивных образцов при нагреве в печи ($d_{Ti} = 1$ мм, $l = 15$ мм, $\delta_{Ni} = 50 \div 200$ мкм) приводило к распространению реакции и образованию продуктов по режимам *III* или *IV*. В этих условиях характерно вытекание расплава эвтектического состава в открытые торцы и образование в них полостей. В зависимости от температуры образца полости могли возникать по границе контакта никель — титан (режим *IV*) либо в центре образца (режим *III*). В последнем случае образуются трубки, внешняя сторона которых никелевая, а внутренняя — из интерметаллидов.

В областях *I* и *I'* капли продукта кристаллизуются при охлаждении с образованием многофазной структуры (рис. 9, а). Матрица (светлая область) представляет собой сплав с содержанием никеля 27—29% (рис. 10, а), что соответствует эвтектике $\beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$ (28,5% Ni). Во включениях (темные дендриты) концентрация никеля 12,5—13%, что близко к максимальному значению растворимости никеля в β -титане при эвтектической температуре 1228 К. Характерно, что размер включений и их плотность больше вблизи границы расплав — титановая нить. Очевидно, что при увеличении времени реагирования в областях *I*, *I'* будет изменяться лишь соотношение между количествами фаз до установления равновесного значения, определяемого соотношением исходных реагентов.

В области *II* образуется однофазная структура (рис. 9, б). Согласно результатам микроанализа, продукт содержит 27,5—31% Ni, что соответствует эвтектике (рис. 10, б). Таким образом, при движении очага (капли) в реакцию вступает такое количество титана, которое необходимо для образования эвтектики, и можно предположить, что скорость движения капли определяется скоростью растворения компонентов в эв-

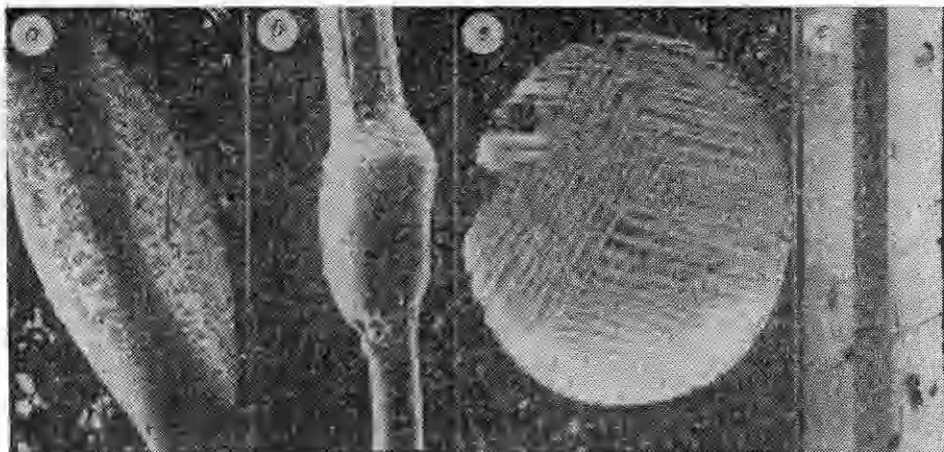


Рис. 9. Фотографии микрошлифов продуктов горения в системе Ni — Ti.
а — в — области I — IV соответственно.

тектике. Постоянство концентрации компонентов по сечению капли свидетельствует о том, что процессы переноса осуществляются достаточно быстро, причем существенную роль здесь, по-видимому, играет конвективное перемешивание жидкости.

В области III среднее значение концентрации и количество образующихся фаз также определяются соотношением между количествами исходных реагентов. При стехиометрическом соотношении реагентов возможно получение однофазных продуктов ($TiNi$, $TiNi_3$). При нестехиометрическом (избыток никеля) — из расплава кристаллизуются многофазные продукты со сложными структурами. Так, на рис. 9, в приведена фотография шлифа капли, образовавшейся при горении титановой нити диаметром $d = 100$ мкм с покрытием $\delta_{Ni} = 20$ мкм. Капля имеет пластинчатую структуру. В светлых областях присутствует 78,2% Ni, что соответствует соединению $TiNi_3$ (78,6%). В темной, более пористой зоне, концентрация никеля составляет 58,4—59,8%, что соответствует соединению $TiNi$ (59%). Кроме того, эта зона содержит мелкодисперсные включения (размером менее 1 мкм) другой фазы с более высоким содержанием никеля, по-видимому $TiNi_3$.

В областях IV, IV', как и в области II, во фронте горения образуется наиболее легкоплавкий продукт — эвтектика $\beta-Ti + Ti_2Ni$. Однако для этих областей существенно «догорание», обусловленное неподвижностью продуктов и избытком одного (IV) или обоих (IV') реагентов. Поэтому в конечном итоге здесь получают многофазные продукты (рис. 9, г).

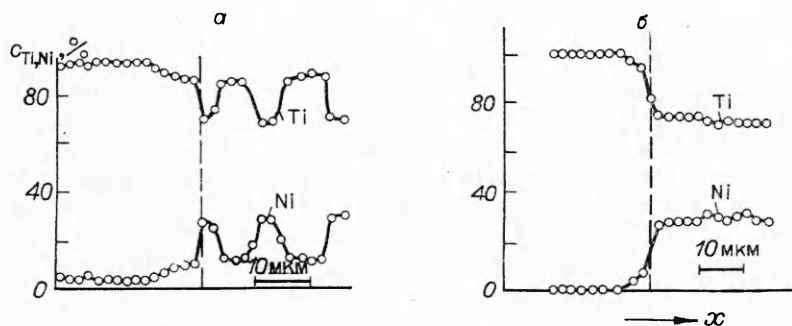


Рис. 10. Изменение концентраций реагирующих элементов по сечению продуктов горения при режимах I (а) и II (б).
----- граница, разделяющая титан и продукт.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов.— В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983.
2. D. Pool, W. Hume — Rothery. J. Inst. Metals, 1955, 83, 473.
3. И. И. Корнилов, П. Б. Будберг. Диаграммы состояния двойных и тройных систем титана. М.: Изд-во ВИНТИ, 1961.
4. И. И. Корнилов, О. К. Белоусов, Е. В. Кагур. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти. М.: Наука, 1977.
5. G. F. Bastin, G. D. Rieck. Metall Trans., 1974, 5, 8, 1817.
6. В. И. Грызунов, А. С. Сагындыков, Е. М. Соколовская. Изв. АН КазССР. Химия, 1980, 6, 72.
7. В. П. Чепелева, В. Г. Делеви и др. Порошковая металлургия, 1984, 1, 66.
8. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. Изв. вузов. Физика, 1973, 6, 145.
9. В. А. Подергин, В. А. Неронов и др.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
10. В. И. Итин, А. Д. Брагичков и др. ФГВ, 1981, 17, 3, 62.
11. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин. ФГВ, 1975, 11, 3, 343; 5, 734.
12. В. В. Александров, М. А. Корчагин и др.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1. Черноголовка, 1981.
13. Ю. М. Григорьев.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
14. Б. И. Хайкин. Там же.
15. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев и др. ИФЖ, 1972, 22, 6, 1117.
16. Н. П. Богородский, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев. Электротехнические материалы. Л.: Энергия, 1977.
17. В. Н. Доронин, С. Г. Вадченко. Поверхность, физика, химия, механика, 1984, 4, 99.
18. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
19. Ю. М. Григорьев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1975, 11, 1, 191.
20. С. Л. Харатян, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1975, 11, 1, 26.

Поступила в редакцию 15/V 1986

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ

С. В. Костин, А. Г. Струнина, В. В. Барзыкин
(Черноголовка)

Обеспечение устойчивости волны горения при переходе через границу раздела безгазовых систем необходимо для решения важной практической задачи: сокращения времени переходного процесса и повышения предела по горению комбинированного заряда. В работе [1] проведено обобщение результатов исследований переходных процессов методом, основанным на анализе соотношений запасов тепла во фронте горения воспламеняющей и поджигаемой систем, необходимых для их стационарного горения, и соответствующих этим фронтам плотностей тепловых потоков. Однако сложность учета динамических изменений в ходе всего переходного процесса¹ не позволила дать законченное описание устойчивости волны горения на всем его протяжении и предложить критерии для оценки устойчивости волны при произвольных сочетаниях теплофизических и энергокинетических параметров реагирующих систем. В [2—4] теоретически исследовалась устойчивость волны горения комбинированного заряда на стадии зажигания. При этом предполагалось равенство теплофизических параметров контактирующих систем и отсутствие теплообмена с окружающей средой [3], равенство теплофизических параметров при наличии теплообмена [2] либо температура на границе раздела к моменту полного выгорания воспламенителя считалась известной [4].

¹ Согласно [2], в переходном процессе горения можно выделить три этапа: 1 — подход волны горения воспламенителя к границе раздела, 2 — зажигание, 3 — развитие переходного процесса в поджигаемой системе.