ДВА МЕХАНИЗМА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ti - Al ПРИ СИНТЕЗЕ В РЕЖИМЕ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

В.В. Евстигнеев, В.Ю. Филимонов, С.Н. Василенко

В работе предложена экспериментальная методика проведения СВ – синтеза в режиме теплового взрыва в системе Ti – Al при отключении внешнего источника разогрева. в момент достижения реагирующей системой максимальных температур. Показано, что при последующем охлаждении через стенки реактора в воздух при комнатной температуре, появляется возможность получения продукта с различным фазовым составом, различной микроструктурой и глубиной превращения исходных компонентов, в зависимости от температуры стенки, что дает возможность управления процессом структурообразования в данной системе. Установлено, что в зависимости от теплового режима синтеза имеет место два механизма структурообразования: растворение, с кристаллизацией продукта из расплава, и реакционная диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является поиск возможностей управления процессом с целью получения продукта требуемого состава и свойств. В связи с этим, в последнее время интерес исследователей к реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва значительно возрос. Это связано прежде всего с тем, что в случае синтеза в режиме послойного горения имеется единственная возможность управления процессом посредством изменения внутренних параметров исходной шихты (размер частиц, соотношение компонентов, степень разбавления инертом и т.д.) [1, 2]. Однако, в работе [3], теоретически показана возможность управления динамикой синтеза в режиме теплового взрыва в системе Ni – Al при изменении внешнего источника мощности. В исследовании [4] установлен факт влияния кондуктивных теплопотерь на динамику саморазогрева и состав конечного продукта в системе Ti – Al. Таким образом, имеется дополнительная возможность управления процессом в режиме теплового взрыва посредством изменения теплофизической обстановки его протекания.

С другой стороны, вопрос о физических механизмах, определяющих структуру и фазовый состав конечного продукта в системе Ti – Al, является дискуссионным. По мнению авторов [2, 5] главным механизмом синтеза является реакционная диффузия атомов расплава в решетку интерметаллида. В исследовании [6] предполагается, что механизм первичного структурообразования определяется растворением титана в жидкий алюминий с последующей кристаллизацией продукта при охлаждении, следовательно, вопрос о механизмах синтеза требует дополнительного изучения.

В настоящей работе тепловой взрыв проводился в реакторе, при отключении внешнего источника мощности в точке достижения максимальной температуры синтеза, с последующим охлаждением шихты через теплоизолированные асбестом стенки реактора (мягкое охлаждение) в воздух при комнатной температуре.

В работе проведен рентгенофазный, микроструктурный и структурно – элементный анализ продуктов синтеза, реализованного в различных тепловых режимах. Показано, что фазовый состав, глубина превращения и микроструктура продукта в системе Ti – Al зависят от режима остывания. В режиме медленного остывания формирование структуры продукта определяется кристаллизацией интерметаллидов из расплава, в режиме быстрого остывания - реакционной диффузией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Одной из задач эксперимента являлось изучение динамики разогрева смеси при отключении внешнего источника мощности по достижению реагирующей смеси определенной температуры. Последнее затруднительно при использовании печного разогрева, поэтому в качестве реактора использовался стальной цилиндр с замурованной в него шихтой, находящийся в воздушной атмосфере при комнатной температуре. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1.

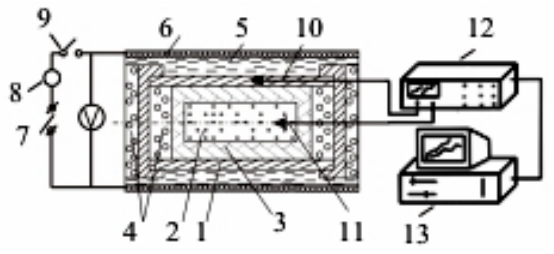

Рис.1. Схема экспериментальной установки для изучения закономерностей теплового взрыва в системе Ti – Al: 1 – стальной цилиндр с крышками, 2 – порошковая смесь, 3 – слой асбокартона, варьируемой толщины, 4 – теплоизолирующий слой, 5 – электроизолирующий слой, 6 – нихромовая спираль, 7 – источник переменного напряжения, 8 – стабилизатор напряжения, 9 - выключатель, 10 – термопара стенки реактора, 11 – термопара шихты, 12 – двулучевой запоминающий осциллограф, 13 – компьютер

Реактор представляет собой стальной цилиндр с крышками (толщина стенок - 3 мм, внутренний диаметр – 40 мм), внутри которого находится порошковая смесь, изолированная от внутренней поверхности цилиндра слоем асбокартона, варьируемой толщины. Торцевой зазор между крышкой и полостью заполнен теплоизолирующим слоем (огнеупорная глина с асбестовой крошкой). На боковую поверхность цилиндра наносился электроизолирующий слой раствора глины с жидким стеклом, на который наматывалась нихромовая спираль длиной 8 м. Спираль прогревалась источником переменного напряжения с диапазоном изменения напряжения 0 – 250V, частотой 50 Гц, рабочий диапазон изменения температуры полости 20 – 1100 ^{0}C. В цепь включен стабилизатор напряжения, цепь размыкалась посредством выключателя. Для получения термограмм разогрева использовались две хромель – алюмелиевые термопары с диаметром спая 300 мкм, одна зачеканена в стенку реактора, другая находилась в центре полости цилиндра. Сигнал с термопар подавался на двухлучевой запоминающий осциллограф, затем на компьютер для сбора и обработки данных. В эксперименте использовались порошки титана со средним размером 120 мкм, алюминия, со средним размером 10 мкм. Пористость исходной шихты 45%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис.2 представлены термограммы синтеза при различных значениях температуры стенки реактора, которая устанавливалась в начале эксперимента, при комнатной температуре шихты. Время достижения стенкой температуры спирали, составляло 30-40 с. Время нагрева до температуры плавления 1,5 - 3×103с. Из характера термограмм следует, что имеется возможность проведения синтеза в режиме изотермического жидкофазного спекания (кривые 1, 2). Термограммы были получены в одинаковых по теплоотводу условиях (реактор с толщиной стенки 3 мм, внутренняя изоляция асбестом 3 мм), эффективный коэффициент теплоотдачи, соответствующий данному уровню теплоизоляции, αef=11,7 Вт/м2К. Коэффициент теплоотдачи определялся при помощи компьютерной обработки кривых остывания инерта (глины с известной теплоемкостью, заполняющей обьем полости реактора с заданным уровнем теплоизоляции и геометрическими размерами).

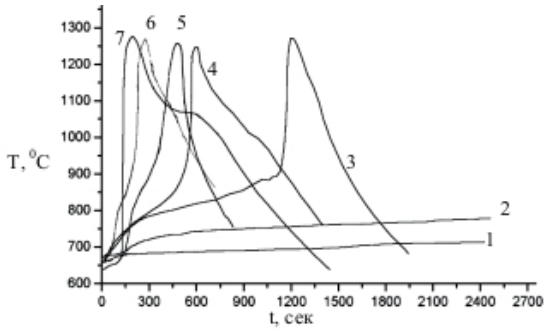

Рис.2 Термограммы синтеза при различных значениях температуры стенки реактора: 1 – T_w = 690^0 C, 2 – 760^0 C, 3 – 776^{0}C, 4 – 844^{0}C, 5 – 910^{0}C, 6 – 978^{0}C, 7 – 1045^{0}C при отключении внешнего источника мощности в точке максимума термограмм

Следствием тождественности условий теплоотвода является близость значений максимальной температуры синтеза, T=1250±20^{0}C однако периоды индукции теплового взрыва различные.

Анализ прореагировавших образцов проводился с использованием установок ДРОН – 3 (рентгенофазный анализ), CAMEBAX (структурно-элементный анализ), оптического микроскопа (микроструктурный анализ).

На рис.3 представлены дифрактограммы продуктов синтеза, соответствующие характерным режимам 2, 3, 7.

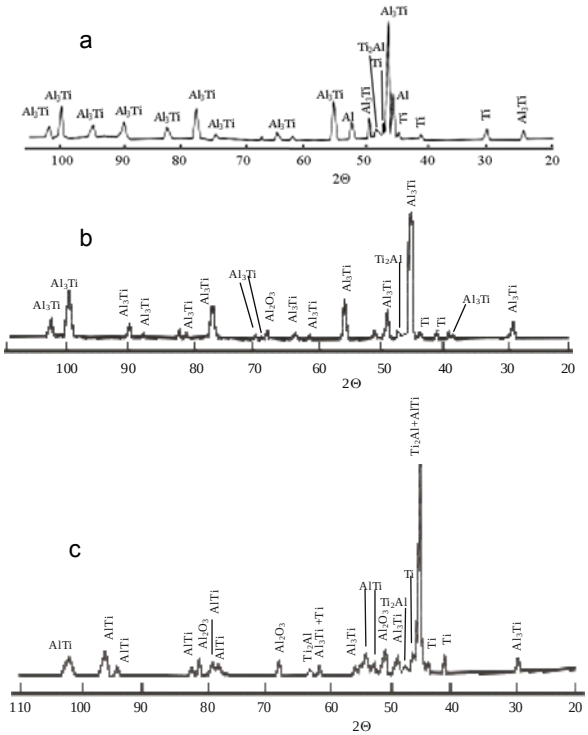

Рис.3. Дифрактограммы продукта синтеза, соответствующие режимам 2– a, 3 – b, 7 – c

Из вида дифрактограмм можно сделать вывод, что в режимах 2, 3 основным продуктом синтеза является интерметаллидное соединение $TiAl_3$, с небольшим содержанием фазы Ti_2Al, в составе продуктов имеются не прореагировавшие исходные компоненты. В режиме 7 продукт является многофазным.

Очевидно, что с ростом температуры стенки реактора растет глубина превращения синтеза.

На рис.4 представлена фотография характерного элемента микроструктуры продукта, соответствующяя режиму 2 (жидкофазное спекание).

По данным структурно – элементного анализа, элемент микроструктуры представляет собой титановую частицу, окруженную слоем интерметаллида стехиометрии Ti_2Al, который в свою очередь окружен слоем интерметаллида $TiAl_3$, имеющего монолитную, беспористую структуру. По всей видимости, это связано с тем, что по причине низкой скорости образования интерметаллидных слоев (изотермическая диффузия), возникающие в обьеме интерметаллида микронапряжения успевают релаксировать, следовательно растущий слой не имеет микротрещин.

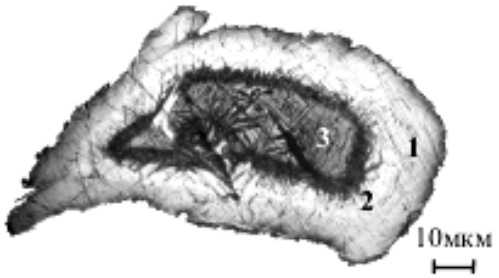

Рис.4. Фотография характерного элемента микроструктуры продукта, соответствующего режиму жидкофазного спекания: область 1 – интерметаллид $TiAl_3$, область 2 – интерметаллид Ti_2Al, область 3 – титановое ядро

Необходимо заметить, что слой интерметаллида Ti_2Al образуется на относительно крупных частицах (более 100 мкм). На частицах более мелких размеров можно наблюдать лишь фазу $TiAl_3$ с отсутствием титанового ядра (прореагировавших полностью).

На рис. 5. представлена фотография элемента структуры, соответствующего режиму синтеза 3 (тепловой взрыв).

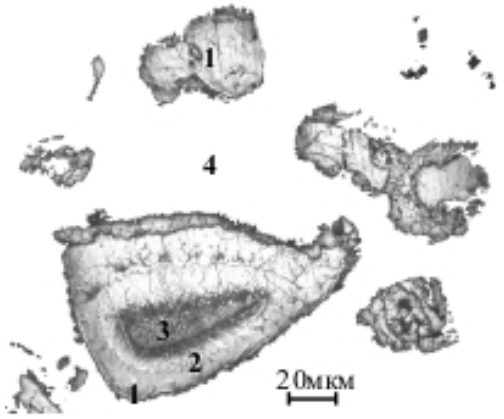

Рис.5. Элемент микроструктуры, соответствующий режиму 3 (тепловой взрыв): 1 – слой интерметаллида $TiAl_3$, 2 – Ti_2Al, 3 – Ti, 4 - полностью прореагировавшая частица титана

Элемент структуры имеет тот же фазовый состав, однако глубина превращения выше (больше толщина интерметаллидного слоя), что согласуется с данными рентгенофазного анализа (больше высота пика продукта, рис.3b). Кроме того, в объеме интерметаллидного слоя имеются продольные и поперечные трещины.

Микроструктуры, соответствующие режимам 4–6 аналогичны приведенным выше и отличаются лишь толщиной слоя синтезированного продукта. Однако микроструктура продукта в режиме 7 качественно отличается от рассмотренных. В этом случае продукт является многофазным, с содержанием фаз стехиометрии $TiAl_3$, TiAl, Ti_2Al, Ti_3Al.

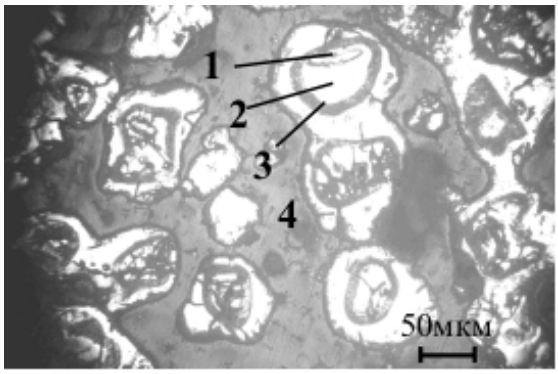

Рис.6. Элемент микроструктуры продукта соответствующий режиму синтеза 7: 1 – титан, 2 – Ti_3Al, 3 – Ti_2Al, 4 – смесь фаз TiAl + $TiAl_3$

Продукт является низкопористым, имеющим сложную микроструктуру. Естественно предположить, что в этом случае механизм структурообразования отличается от рассмотренных выше режимов. В связи с изложенным, авторы предлагают следующую модель формирования структур для различных теплофизических режимов синтеза.

В режиме 3 различие между максимальной температурой реакции и температурой стенки, в момент отключения источника разогрева, максимально и составляет $\Delta T \approx 5000$ К. На этапе первичного структурообразования синтезируется интерметаллидное соединение TiAl3 по механизму реакционной диффузии. В пользу этого свидетельствует факт образования пустот между элементами структуры, (рис.4) а также отсутствие кристалллизовавшегося расплава. После отключения источника происходит быстрое остывание шихты, когда скорость теплоотвода значительно больше скорости процесса структурообразования. Скорость остывания значительно выше скорости растворения сформированного на этапе первичного структурообразования продукта, насыщение твердой фазы расплавом произойти не успевает, при понижении температуры вновь доминирует механизм реакционной диффузии. Следовательно, реализуется неравновесный механизм синтеза (механизм Боровинской [7]). Таким образом конечный продукт характеризуется фазовой структурой, сформированной в основном на этапе первичного структурообразования (реакционная диффузия).

В другом предельном случае (режим 7), различие между максимальной температурой реакции и температурой стенки минимально и составляет $\Delta T \approx 200^0$ К. Скорость остывания значительно ниже чем в предыдущем случае, следовательно система находится в состоянии более близком к равновесному, определяемому структурой фазовой диаграммы, когда синтезируются соединения, находящиеся в равновесии с фазой первичного структурообразования. В пользу этого свидетельствует отчетливое плато на термограмме 7, соответствующее образованию интерметаллида Ti_3Al (1050^0C) на равновесной диаграмме [8] (рис.2). Скорости процессов структурообразования и теплоотвода сопоставимы, при этом успевает произойти насыщение твердой фазы расплавом, доминирующим процессом является растворение синтезированного продукта в расплав алюминия с последующей кристалллизацией фаз из расплава, о чем свидетельствует отсутствие пустот между элементами структуры продукта (область 4 на рис.6).

Необходимо заметить, что в системе имеется ряд внутренних и внешних факторов, влияние которых на процесс структурообразования требует дополнительных исследований. Ко внешним управляющим факторам следует отнести в первую очередь момент отключения источника (его можно проводить не обязательно в момент достижения системой максимальной температуры), эффективный коэффициент теплоотдачи реактора, с возможностью охлаждения его стенок. Ко внутренним управляющим параметрам следует отнести соотношение компонентов, размер частиц, пористость.

Проведение серии экспериментов с изменением приведенных параметров открывает возможность управления процес-сом структурообразования, получения продукта синтеза с требуемым набором физико – химических свойств.

ВЫВОДЫ

Использованный в работе метод отключения источника разогрева в гетерогенной смеси Ti – Al можно рассматривать как дополнительный инструмент для получения продукта требуемого состава и свойств при синтезе в режимах изотермического жидкофазного спекания и теплового взрыва.

В режиме изотермического жидкофазного спекания процесс структурообразования, глубина превращения компонентов хорошо контролируются, источник можно отключить в нужный момент времени.

В режиме теплового взрыва имеется возможность управления процессом вторичного структурообразования путем изменения скорости теплоотдачи при отключении внешнего источника разогрева. Последнее достигается изменением различия между максимальной температурой синтеза и установленной температурой стенки реактора. Таким образом, в системе имеется ряд внешних теплофизических факторов, изменением которых можно добиться получения продукта синтеза с требуемым набором физико-химических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск. Изд-во Томского ун-та. 1989, 209 с.

2. Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М. и др. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.:Высш. школа. 1996. - 274 с.

3. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов. // Физика горения и взрыва. 1996. Т.32, № 3. - С.68-76.

4. Филимонов В.Ю., Евстигнеев В.В., Василенко С.Н. Структура продукта синтеза порошковой смеси Ti – Al в режиме теплового взрыва при различных условиях теплоотвода. // В сб. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Материалы и технологии. Новосибирск. Наука. 2001. - 278 с.

5. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск. Наука 1991.180 с.

6. Письменская Е.Б., Рогачев А.С., Пономарев В.И. Механизм синтеза интерме-таллических соединений в режиме теплового взрыва. // Материалы Междунар. симпозиума по физике горения и взрыва. – Черноголовка, 2000. – т.3. – С.150-152.

7. Боровинская И.П. Образование тугоплавких соединений при горении гетерогенных конденсированных систем. В кн. Горение и взрыв. Материалы IV Всес. симп. по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. - С. 138-148.

8. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979.-278 с.