

# КИНЕТИКА И РЕЖИМЫ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ $TiAl_3$ В НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

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

*В работе получена экспериментальная зависимость критического коэффициента теплоотдачи стенки реактора от температуры источника разогрева гетерогенной порошковой смеси  $Ti - Al$ . Полученная зависимость дает возможность разграничить режимы жидкофазного спекания и теплового взрыва, что имеет важное прикладное значение.*

*Сопоставление экспериментальных данных с теоретическим расчетом, проведенным в рамках модели кинетического и диффузионного режимов синтеза на этапе предварительного разогрева, позволило установить, что наиболее вероятным механизмом взаимодействия компонентов является кинетический.*

## ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в режиме теплового взрыва является перспективным направлением развития технологии создания композиционных материалов нового поколения. Однако высокие скорости разогрева и формирования продукта в интерметаллидных смесях создают значительные трудности в управлении процессом синтеза. Известно, что существует альтернативный способ получения интерметаллидов либо интерметаллидных покрытий порошков – реакционное изотермическое спекание, в течение которого процесс фазообразования хорошо контролируется [1]. Однако синтез в режиме жидкофазного спекания не всегда выполнимая задача, поскольку образование интерметаллидов в диффузионной зоне сопровождается выделением значительного количества теплоты и приводит к тепловому взрыву. В монографии [2] указывается, что условия теплового взрыва в системе  $Ti - Al$  зависят от набора внутренних параметров шихты (размер частиц, соотношение компонентов, пористость). Вместе с тем, практически отсутствуют экспериментальные исследования по изучению влияния теплофизических характеристик оснастки для проведения теплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах на динамику разогрева, т.к. этот фактор обычно относят к второстепенным. В то же время в исследовании [3] экспериментально обнаружено влияние кондуктивных теплопотерь через боковую поверхность технологической оснастки на динамику саморазогрева и состав конечного продукта в порошковой смеси  $Ti - Al$ . В работе [4] теоретически показана возможность изменения тепловой динамики синтеза (следовательно, и состава конечного продукта) в системе  $Ni - Al$ , посредством варьирования

мощности внешнего источника разогрева. Следовательно, экспериментальное изучение критических условий теплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах может представлять определенный интерес с точки зрения управления процессами структурообразования.

В настоящей работе экспериментально исследуются критические условия воспламенения гетерогенной порошковой смеси  $Ti - Al$ , имеющие вид зависимости критического коэффициента теплоотдачи от температуры стенки реактора. Сопоставление полученной экспериментальной зависимости с теоретической, в предположении отсутствия торможения продуктами синтеза, дало удовлетворительный результат.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте использовали порошки алюминия АСД – 1 (средний размер частиц 12 мкм) и титана ПТХ (средний размер-120 мкм) при соотношении компонентов по массе 1:1 (15г на 15г) с пористостью 45%. В качестве реактора использовался стальной цилиндр с замурованной в него шихтой. Внутренняя боковая поверхность реактора прокладывалась слоем асбеста варьированной толщины. На внешнюю боковую поверхность наматывалась нихромовая спираль, нагрев которой осуществлялся источником напряжения. Торцевые поверхности изолировались асбестом. Во внутрь полости вводилась хромель-алюмелиевая термопара. Другая термопара была зачеканена в стенку цилиндра. Сигнал с термопар поступал на двухлучевой запоминающий осциллограф.

Для определения коэффициента теплоотдачи использовали следующую методику. Рабочий объем полости с фиксированными геометрическими параметрами (отношение

## КИНЕТИКА И РЕЖИМЫ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ $TiAl_3$ В НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

высоты к диаметру 2:1) заполняли глиной (инерт) определенной массы с удельной теплоемкостью 1840 Дж/кгК, найденной калориметрическим способом. После того, как в полости устанавливалась равновесная температура, производили отключение источника напряжения, далее по кривой остывания инерта определялся эффективный коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  стенки реактора для разных толщин теплоизолирующего слоя асбеста. Последний, рассчитывали на основании предположения о ньютоновском теплоотводе через стенку реактора с использованием соотношения:

$$dT/dt = -\alpha S(T - T_0)/cm,$$

где  $S$  – площадь поверхности теплоотдачи реактора,  $T$  – температура инерта в момент времени  $t$ ,  $T_0$  – температура окружающей среды,  $m$  – масса,  $c$  – удельная теплоемкость инерта. На рис.1. представлена зависимость  $dT/dt = f(T_0 - T)$ .

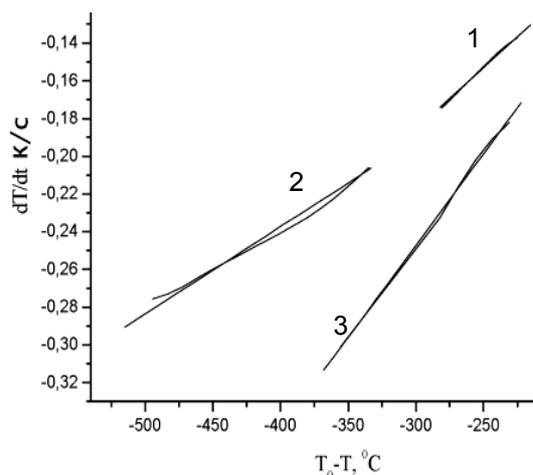


Рис.1. Зависимость  $dT/dt = f(T_0 - T)$  для трех характерных термограмм остывания: 1 – толщина стенки реактора 3 мм, внутренняя теплоизоляция 0,5 мм, 2 – толщина стенки реактора 3мм, внутренняя теплоизоляции 3 мм, 3 – толщина стенки реактора 1 мм, внутренняя теплоизоляции 3 мм

По углу наклона выделенных на зависимости прямых определялся коэффициент  $\alpha$ . Для расширения диапазона значений  $\alpha$ , использовался другой реактор тех же размеров, но с толщиной стенки 1 мм.

Данные по расчету эффективного коэффициента теплоотдачи приведены в таблице:

№ п/п	a	b	c	d	e
Площадь поверхности теплоотдачи $\times 10^{-3} \text{ м}^2$	2,2	2,4	1,8	2,6	2,9
Масса инерта $\times 10^{-2} \text{ кг}$	2,8	3,3	2,3	3,5	4,9
Наклон $b=1/\tau \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	8,4	4,62	6,55	9,7	11,2
$\alpha, \text{ Вт/м}^2\text{К}$	4,1	11,7	15,3	24,5	35,2

Здесь  $\tau = cm/\alpha S$  – характерное время остывания.

Варьирование коэффициента  $\alpha$  осуществлялось посредством изменения толщины внутреннего и внешнего теплоизоляционного слоя.

Рассчитанные значения  $\alpha$  позволяют оценить критерий Био системы,  $Bi = \alpha d/\lambda$ . При  $\alpha \approx 10 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ ,  $\lambda \approx 10^2 \text{ Вт/мК}$ ,  $d \approx 10^{-1} \div 10^{-2} \text{ м}$ ,

$Bi \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$ , что является дополнительным подтверждением квазиоднородного распределения температуры при разогреве в объеме реактора.

Критические температуры воспламенения для различных значений  $\alpha$  находились следующим образом: источником напряжения выступала температура спирали (стенки) выше температуры плавления алюминия ( $660^\circ\text{C}$ ). Воспламенение считалось несостоявшимся, если происходило выравнивание температур стенки и шихты, и отсутствовал подъем температуры в течение 20 мин. В случае, если воспламенения не происходило, увеличивалось напряжение источника таким образом, чтобы температура стенки изменялась с шагом  $10^\circ\text{C}$ . На рис. 2. представлена характерная термограмма теплового взрыва в околоскритической области при  $\alpha = 11,7 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ . Кривая 1 – термограмма теплового взрыва, кривая 2 – температура стенки реактора.

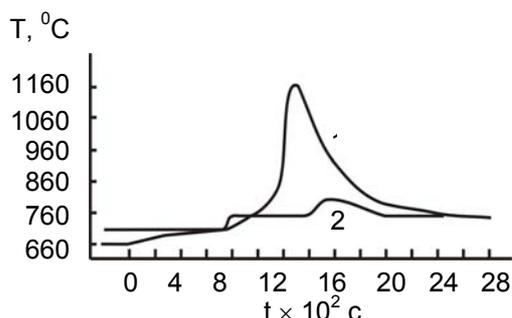


Рис.2. Термограмма теплового взрыва: кривая 1; температура стенки реактора – кривая 2; эффективный коэффициент теплоотдачи  $\alpha = 11,7$  Вт/м<sup>2</sup>К

Для каждого значения  $\alpha$  эксперимент проводился пять раз, за исключением режима, соответствующего  $\alpha = 11,7$  Вт/м<sup>2</sup>К, для которого эксперимент проводился десять раз. Это связано с необходимостью выбора контрольной точки для сопоставления с теорией (см.ниже).

На рис.3. представлена зависимость критического коэффициента теплоотдачи стенки реактора от температуры источника разогрева для пяти значений  $\alpha$ , с приборной погрешностью измерения температуры  $\Delta T = \pm 10^0$  К.

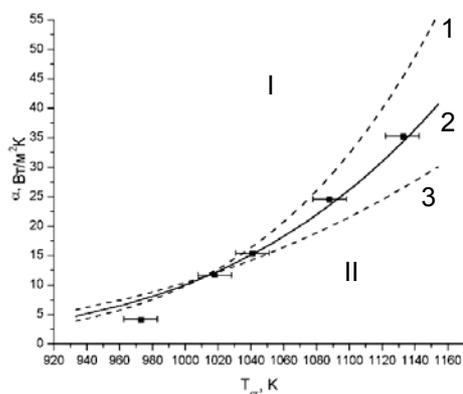


Рис. 3. Зависимость критического коэффициента теплоотдачи от температуры стенки реактора: область I – режим теплового взрыва; область II – режим изотермического жидкофазного спекания; 1 - теоретическая зависимость для энергии активации  $E = 30$  кКал/моль; 2 –  $E = 25$  кКал/моль; 3 –  $E = 20$  кКал/моль

Для дополнительного подтверждения значения величины критической температуры, при  $\alpha = 11,7$  Вт/м<sup>2</sup>К проводилось два независимых эксперимента по тепловому взрыву вблизи критических условий. На рис.4 представлены соответствующие термограммы син-

теза. Термограмма 1 – режим теплового взрыва, термограмма 2 – режим изотермического жидкофазного спекания. Спекание проводилось в течение 30 мин., температура стенки в режиме 1 – 750 °С, в режиме 2 – 765°С

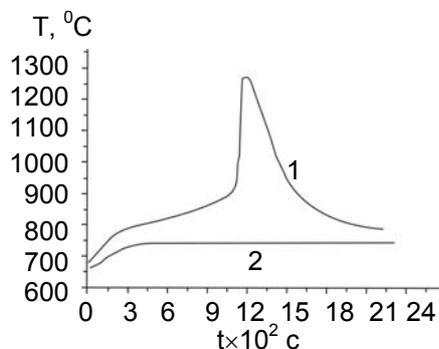


Рис.4. Термограммы синтеза вблизи критических условий при  $\alpha = 11,7$  Вт/м<sup>2</sup>К: термограмма 1 – тепловой взрыв; термограмма 2 – изотермическое жидкофазное спекание

На рис.5 представлены соответствующие дифрактограммы продукта синтеза. Очевидно, в обоих случаях синтезируется однофазный продукт стехиометрии  $TiAl_3$ , с неполным превращением исходных компонентов и с разной глубиной превращения.

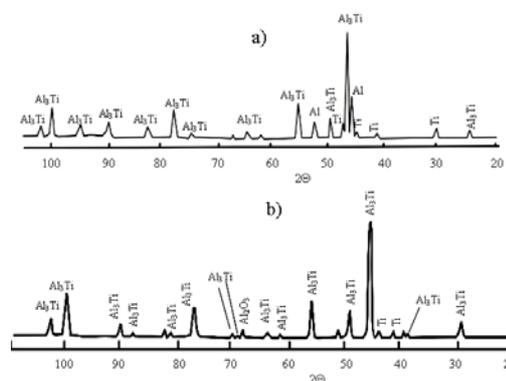


Рис.5. Дифрактограммы продукта синтеза вблизи критических условий: синтез в режиме жидкофазного спекания (а); синтез в режиме теплового взрыва (в)

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для проверки соответствия эмпирической зависимости  $\alpha(T)$  теоретической, необходимо исходить из определенного механизма взаимодействия изучаемых компонентов. В исследованиях [2, 5] установлено, что при взаимодействии титана с жидким алюминием механизмом первичного структурообразования является диффузия алюминия в решетку

## КИНЕТИКА И РЕЖИМЫ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ $TiAl_3$ В НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

титана с образованием интерметаллида стехиометрии  $TiAl_3$ , следовательно, возникает вопрос, насколько существенным является торможение реакции слоем образующегося продукта на этапе предварительного разогрева. В случае отсутствия торможения, критический параметр теплового взрыва определяется отношением времени разогрева ко времени теплоотдачи (критерий Семенова). В этом случае он будет иметь вид [6]:

$$\delta_{cr} = \frac{\alpha S R T^2 r_0^2}{V Q \rho D_0 E} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = e, \quad (1)$$

где  $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи,  $S$  - площадь поверхности теплоотдачи,  $V$  - объем,  $Q$  - тепловой эффект реакции,  $D_0$  - предэкспонент,  $r_0$  - размер частицы тугоплавкого компонента,  $E$  - энергия активации образования интерметаллида,  $T$  - температура окружающей среды.

Для прямого сопоставления теории с экспериментальными данными, выражение (1) удобнее записать в виде:

$$\alpha = \frac{k}{T^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $k = \frac{E Q \rho D_0 V e}{S r_0^2 R}$ . В случае существенного влияния лимитирующего фактора образования продукта на кинетику реакции на этапе предварительного разогрева (реакционная диффузия) легко показать, что критический параметр воспламенения будет определяться отношением характерного времени диффузии ко времени теплоотдачи, и будет иметь вид:

$$\delta'_{cr} = \frac{\alpha S r_0^2 e^{\frac{E}{RT_0}}}{D_0 c V} = \text{const}. \quad (3)$$

Тогда зависимость критического коэффициента теплоотдачи от температуры стенки представится в виде:

$$\alpha_{cr} = k_d e^{-\frac{E}{RT_0}}. \quad (4)$$

Таким образом, зависимости (3) и (4) необходимо сопоставить с экспериментальной. В соответствии с данными [7], энергия активации находится в интервале  $E = 25 \pm 5$  кКал/моль. Используя данные эксперимента, определим значение коэффициента  $k$  в выражении (2) для критического значения  $\alpha = 11.7$  Вт/м<sup>2</sup>К (наиболее изученная точка) при различных значениях энергии активации:  $k(E=30\text{кКал/моль})=3.67 \cdot 10^{13}$  ВтК/м<sup>2</sup>,

$k(E=25\text{кКал/моль})=3 \cdot 10^{12}$  ВтК/м<sup>2</sup>,  
 $k(E=20\text{кКал/моль})=2.5 \cdot 10^{11}$  ВтК/м<sup>2</sup>. На рис.3. представлены соответствующие расчетные кривые 1–3. Наилучшее согласие экспериментальных данных с теоретическими соответствует кривой 2 ( $E = 25$  кКал/моль), за исключением точки  $\alpha = 4.1$  Вт/м<sup>2</sup>К. Объяснить это можно тем, что теоретическое значение температуры стенки ( $T = 935^\circ\text{K}$ ) весьма близко к температуре плавления алюминия. В этом случае время плавления, при столь низком перегреве, может составлять несколько часов, значительно превышая контрольный интервал 20 – 30 мин. В такой ситуации очень сложно однозначно ожидать тепловой взрыв, т.к. трудно обнаружить подъем температуры после окончания плавления и выделить индукционный период разогрева гетерогенной системы. Как следствие температура стенки несколько завышена. На рис.6. представлена зависимость (4) для тех же значений энергии активации.

Из анализа рис. 3, 6, можно сделать вывод, что в ситуации линейного закона торможения теоретические кривые лучше аппроксимируют экспериментальную зависимость чем в случае диффузионного.

В заключении проведем независимую оценку величины  $k$  из формулы (2) с использованием данных [7, 8]. При  $Q = 1,1 \cdot 10^6$  Дж/кг,  $E = 104,75$  кДж/моль,  $D_0 = 1,6 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $\rho = 1,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $r_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$  м, получим  $k = 7 \cdot 10^{12}$  Вт К/м<sup>2</sup>, что на уровне оценки хорошо согласуется с экспериментальным значением.

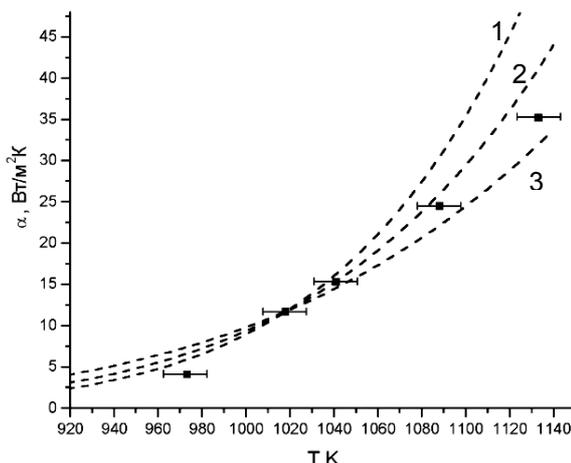


Рис.6. Экспериментальные значения критических коэффициентов теплоотдачи (отмечены квадратом). Теоретические зависимости критических коэффициентов теплоотдачи от температуры стенок для диффузионного закона торможения при различных значениях энергии активации (пунктир): 1–  $E = 30$  кКал/моль,  $k_d = 3.3 \cdot 10^7$  Вт К/м<sup>2</sup>,

2 – E = 25 кКал/моль,  $k_d = 2.7 \cdot 10^6$  Вт К/м<sup>2</sup>, 3 – E = 20 кКал/моль,  $k_d = 2.3 \cdot 10^5$  Вт К/м<sup>2</sup>. Область I – область теплового взрыва, II – область изотермического жидкофазного спекания (для экспериментальных значений)

### ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: имеет место корреляция между динамикой синтеза в режиме теплового взрыва и эффективным коэффициентом теплоотдачи, при этом имеется возможность проведения реакции как в режиме жидкофазного изотермического спекания, в течение которого процесс хорошо контролируется, так и в режиме теплового взрыва. Результатом синтеза в данных условиях эксперимента является однофазный продукт стехиометрии TiAl<sub>3</sub>, как в режиме жидкофазного спекания, так и в режиме теплового взрыва, отличающийся глубиной превращения исходных компонентов, следовательно, появляется возможность управления процессом синтеза.

Сравнительный анализ экспериментальных данных с теоретическим условием теплового взрыва, в предположении линейного закона торможения, с энергией активации E = 25 кКал/моль, дает удовлетворительные результаты.

Работа выполнена при поддержке программы “Научные исследования высшей шко-

лы по приоритетным направлениям науки и техники” (код 202.05).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев.: Наукова думка., 1990.
2. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. СО АН СССР, Новосибирск. Наука. 1991.
3. Филимонов В.Ю., Евстигнеев В.В., Василенко С.Н. Влияние тепловых режимов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на структуру конечного продукта в системе Ti – Al. // Перспективные материалы. 2001. № 5.-С.70 – 73.
4. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминидов никеля Ni<sub>3</sub>Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов. // Физика горения и взрыва. 1996. Т.32, № 3.-С.68 – 76.
5. Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М., Милюкова И.В. и др. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Высш. школа. 1996.-274 с.
6. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. Влияние стадии нагрева на условия воспламенения порошковой смеси никеля с алюминием. // Физика горения и взрыва. 2000. т.36, № 5.- С.22 – 25.
7. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979. 278 с.
8. Самсонов Г. В., Винницкий И.Н. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1997.-560 с.