

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПО МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ

В.Ю.Филимонов

При химическом синтезе в бинарных порошковых смесях, на границе раздела взаимодействующих компонентов формируется так называемая диффузионная зона, которая разделяет исходные реагенты в пространстве и является, как правило, многослойной. Особенности процессов структурообразования в данном случае определяются структурой равновесной диаграммы, и с этой точки любая бинарная система является сугубо индивидуальной, следовательно, построение общей теории взаимодействия в бинарных порошковых системах вряд ли возможно. Тем не менее, в системах металл – металл, металл – неметалл можно выделить некоторые общие закономерности структурообразования, которые определяются направлением градиента химического потенциала в элементарной ячейке. В монографии [1] подчеркивается, что скорость реакционного взаимодействия существенно возрастает при появлении жидкой фазы, связанного либо с плавлением одного из компонентов смеси, либо с наличием эвтектики на диаграмме состояния. Исходя из этого, автор условно разделяет все бинарные порошковые системы на два класса: активированные и дезактивированные. К первому классу относятся системы, доминирующим механизмом фазообразования в которых является диффузия легкоплавкого компонента в решетку тугоплавкого (Ti - Al). Ко второму классу относятся системы с преимущественным растворением тугоплавкого компонента в расплаве легкоплавкого с последующей кристаллизацией продукта из расплава (Ni - Al). Однако в исследовании [2], проведенном для широкого класса бинарных систем, экспериментально обнаружен механизм массопереноса, заключающийся в движении частиц одного реагента по поверхности другого с одновременным реагированием и образованием слоя первичных (промежуточных) продуктов. Этот слой продуктов с одной стороны поглощается жидкой частицей (или эвтектикой, образующейся на ее поверхности), а с другой – непрерывно нарастает, так что ширина слоя во времени остается практически постоянной. В результате этого процесса один из компонентов насыщается другим, при этом компонентом, преимущественно переносимым по

механизму реакционной диффузии, является обычно более легкоплавкий. Таким образом, в общем случае, процессы реакционной диффузии и растворения происходят одновременно.

Необходимо заметить, что автор [1] рассматривает процесс жидкофазного спекания для экзотермических систем. В этом случае наличие существенного теплового эффекта приводит к высокой скорости разогрева и формирования продукта, что создает значительные трудности в управлении процессом синтеза, следовательно, вопрос о разграничения режимов изотермического спекания и теплового взрыва является актуальным. С другой стороны в приведенных выше работах показано, что с появлением жидкой фазы, ситуация связанная с возможностью растворения тугоплавкого компонента в легкоплавком на начальном этапе синтеза, вряд ли возможна, поскольку переход атомов решетки в расплав энергетически не выгоден, поэтому реакционная диффузия атомов легкоплавкого компонента в решетку тугоплавкого – более вероятный процесс.

Исходя из указанных соображений, в работе [3] теоретически рассматриваются критические условия теплового взрыва (переход от жидкофазного спекания к воспламенению) для случая, когда процесс плавления инициируется не разогревом от нагретой поверхности стенки реактора, а тепловыделением от элементарных ячеек реакции. Такая физическая ситуация реализуется в случае эвтектического плавления (температура стенки выше температуры плавления эвтектики) или в случае существенного тепловыделения от реакции в твердой фазе (как правило при наличии давления внешнего компактирования). Задача решалась в следующей постановке:

1. Частицы тугоплавкого компонента являются сферическими.
2. Поверхность частицы хорошо смачивается расплавом.
3. Температура стенки реактора выше эвтектической температуры, но ниже температуры плавления легкоплавкого компонента, либо жидкая фаза генерируется при разогреве ячейки в случае экзотермического твердофазного взаимодействия.

4. За время предварительного разогрева образуется однофазный продукт путем реакционной диффузии.

5. Горение является безгазовым.

Для параболического закона торможения, в приближении квазистационарного фронта плавления [4] исходная система в обезразмеренном виде записывалась следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{e^\Theta}{\left\{ z_0 + \gamma\Theta + \frac{\Omega\gamma}{3\delta_{ef}} [(1+x)^3 - 1] \right\}} - \Omega Bi \frac{1+x}{1+x(1+Bi)} \Theta \\ \frac{dx}{d\tau} = \delta_{ef} \frac{Bi\Theta}{(1+x)[1+x(1+Bi)]} \end{cases} \quad (1)$$

$$\text{где } \Theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0),$$

$$\tau = \frac{t}{t_p} = \frac{3\rho_p k_0 QE}{c_s \rho_s r_0^2 RT_0^2} e^{-\frac{E}{RT_0} t}, \quad \gamma = \frac{c_s \rho_s RT_0^2}{3\rho_p QE}$$

$$\Omega = \frac{\lambda RT_0^2}{\rho_p r_0 QE} e^{\frac{E}{RT_0}}$$

$$z = \frac{h}{r_0}, \quad \delta = \frac{c_s \lambda \rho_s}{3L\rho_p k_0 Q\rho_p} \left( \frac{RT_0^2}{E} \right)^2 e^{\frac{E}{RT_0}} \frac{1}{1-P},$$

$$t_p = \frac{c_s \rho_s r_0^2 RT_0^2}{3\rho_p k_0 QE}$$

$T_0$  – начальная температура смеси,  $E$  – энергия активации диффузии,  $\rho$  – плотность,  $c$  – теплоемкость (индекс  $s$  относится к частице твердофазного компонента, индекс  $p$  к твердофазному продукту),  $h$  – толщина пленки продукта,  $r_0$  – размер частицы тугоплавкого компонента,  $\lambda$  – ее теплопроводность,  $Q$  – тепловой эффект реакции,  $L$  – удельная теплота плавления легкоплавкого компонента,  $k_0$  – предэкспонент,

$Bi = \frac{\alpha r_0}{\lambda}$  – критерий Био частицы ( $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи),  $P$  – пористость. Наиболее значимыми параметрами здесь являются:  $\Omega$  – отношение времени разогрева ко времени теплоотвода в месте контакта частица – расплав и  $\delta$  – отношение времени разогрева частицы ко времени плавления.

Результатом расчета (1) явилась критическая диаграмма, представляющая собой зависимость  $\Omega_{ef}\gamma = \Omega Bi\gamma = F(\delta\gamma)$  (рис.1)

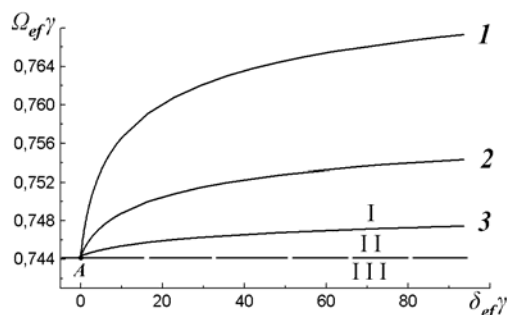


Рис.1. Диаграмма критических параметров для параболического закона торможения: 1 –  $Bi = 0,01$ , 2 –  $Bi = 0,025$ , 3 –  $Bi = 0,05$

Область III для кривой 3 – соответствует выполнению критических условий для одиночной частицы тугоплавкого компонента (слабый теплоотвод от поверхности частицы, частица воспламеняется независимо от условий плавления, т.е. реализуется режим локального воспламенения). Область II – критические условия не выполнены для одиночной частицы и выполнены для частицы, находящейся в контакте с плавящейся средой. Область I – самовоспламенение системы невозможно.

В реальной гетерогенной системе существует разброс как по размерам частиц, так и по качеству теплового контакта с плавящейся средой, следовательно, состояние системы будет характеризоваться не точкой на плоскости  $\Omega - \delta$ , а некоторым диапазоном значений параметра  $\Omega$ , при этом возможны три характерные ситуации: все частицы в надкритической области – возможен лишь коллективный разогрев и тепловой взрыв, в зависимости от внешних условий теплоотвода всего образца, часть частиц находится в надкритической области, часть в подкритической – наиболее вероятен режим локального очагового воспламенения, все частицы находятся в подкритической области – в этом случае происходит образование множества очагов.

Одним из представителей класса систем, взаимодействие в которой происходит по механизму реакционной диффузии, является система Ti – Al. Сплавы на основе алюминидов титана широко применяются в авиационной промышленности для производства газотурбинных двигателей и деталей из – за их малого удельного веса, высокой прочности к разрыву, давлению, действию агрессивных сред при высоких температурах. Отличительной особенностью исследуемой системы является относительно невысокая адиабатическая температура горения, порядка 1300<sup>0</sup>С, значи-

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПО МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ

тельно меньшая температуры существования жидких растворов и существенное различие в температурах плавления исходных компонентов.

Для прогнозирования результатов синтеза и управления процессом структурообразования, необходимо как можно более точное знание кинетических и теплофизических констант реакции, а также структуру эффективной кинетической функции. Это дает возможность создания прогнозной модели для процессов СВС в режиме теплового взрыва или послыонного горения.

Целью исследования [5] являлось определение энергии активации и эффективной кинетической функции СВ-синтеза в бинарной порошковой системе Ti-Al, с использованием крупных частиц титана (ПТХ, средний размер 150 мкм) и мелких частиц алюминия (АСД-1, средний размер 12 мкм). Анализировались термограммы синтеза, проведенного в условиях теплового взрыва в квазиабатических условиях при эквивалентном соотношении компонентов. На рис.2 представлена характерная термограмма синтеза. Необходимо заметить, что быстрый рост температуры в области II по всей видимости связан с экзотермикой образования фазы  $TiAl_3$  [6], параметры кинетической функции которой исследуются ниже. Участок I термограммы (до первой точки перегиба) определяет предварительный саморазогрев, за время которого происходит конкуренция тепловыделения за счет фазообразования и теплоотвода в стенки реактора. Участок II соответствует квазиadiaбатическому саморазогреву смеси, когда скорость тепловыделения значительно превосходит скорость теплоотвода. Участок III термограммы характеризует кинетическое торможение продуктами синтеза.

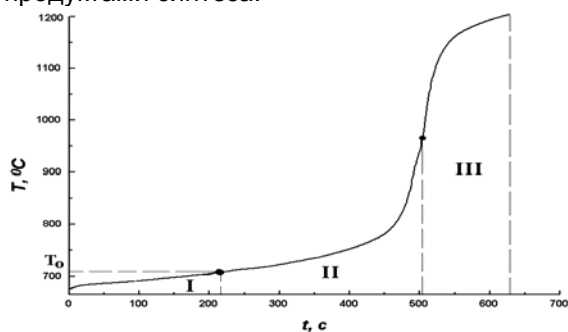


Рис.2. Характерная термограмма синтеза порошковой смеси Ti – 36,03 мас % Al: область I – область фазового превращения и теплоотвода в стенки реактора, область II – квазиadiaбатический разогрев, область III – кинетическое торможение

Кинетика саморазогрева в процессе синтеза представлялась следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} c_s m_s \frac{dT}{dt} = QN\rho_p k_0 S_p e^{-\frac{E}{RT}} \Phi(\eta, T) \\ \frac{d\eta}{dt} = \frac{k_0}{r_0} e^{-\frac{E}{RT}} \Phi(\eta, T) \end{cases} \quad (2)$$

где  $c_s, m_s$  – удельная теплоемкость и масса шихты;  $Q$  – тепловой эффект реакции;  $N$  – число частиц тугоплавкого компонента;  $\rho_p$  – плотность продукта реакции;  $k_0$  – предэкспонент;  $S_p$  – площадь поверхности тугоплавкой частицы;  $r_0$  – радиус тугоплавкой частицы;  $\eta = h/r_0$ ,  $h$  – толщина пленки продукта,  $r_0$  – радиус частицы титана;  $\Phi$  – кинетическая функция.

Для определения энергии активации, изучался участок II термограммы. На рис.3 представлена компьютерная обработка термограмм в аррениусовской анаморфозе. Факт наличия линейного участка на соответствующей зависимости  $\ln(dT/dt) = f(1/T)$  свидетельствует о том, что разогрев действительно происходит в квазиadiaбатических условиях, в соответствии с законом Аррениуса. Проведенный статистический анализ значений энергии активации для восьми термограмм позволил получить значение  $E = 35,5 \pm 4$  ккал/моль.

Для определения структуры кинетической функции исследовалась зависимость  $(dT/dt) \exp(E/RT) = \Phi(T - T_0)$ . Аналитическая зависимость  $\Phi(\eta, T)$  выбиралась для степенного закона кинетического торможения  $\Phi(\eta) = 1/\eta^v$  и для логарифмического  $\Phi(\eta) = \exp(-m\eta)$ . Статистическая обработка данных с использованием метода наименьших квадратов позволила сделать вывод, что вероятнее всего имеет место логарифмический закон торможения слоем продукта (сильное кинетическое торможение).

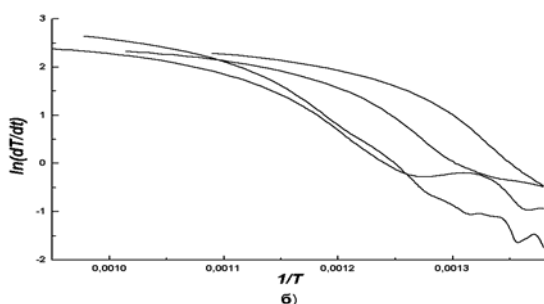


Рис.3. Компьютерная обработка термограмм в аррениусовской анаморфозе

С использованием системы (1) была проведена оценка параметров кинетической функции:

$$k_0 \approx 1.2 \cdot 10^{11} \text{ м/с}, m \approx 40.$$

Предложенная методика определения кинетических констант и вида кинетической функции может быть использована для других бинарных систем, взаимодействие в которых происходит по механизму реакционной диффузии.

В приведенной выше работе изучался квазиadiaбатический режим саморазогрева. Однако учет теплоотвода может повлиять не только на критические условия самовоспламенения, но и на фазовый состав конечного продукта синтеза. В работе [7] исследуется структура конечного продукта синтеза при различных теплофизических условиях его проведения в режиме теплового взрыва для бинарной порошковой смеси Ti – Al. Выяснено, что в зависимости от уровня теплоизоляции внутренней поверхности цилиндрического реактора, фазовый состав продукта и количество синтезированных фаз различно. Синтез проводился в трех режимах: а – толщина теплоизоляционного слоя  $\Delta h = 0$ , б – толщина теплоизоляционного слоя  $\Delta h = 3$  мм, в – толщина теплоизоляционного слоя  $\Delta h = 6$  мм, при внутреннем диаметре цилиндра  $d = 30$  мм. Термограммы синтеза были получены с использованием хромель – алюмелиевой термопары, погруженную в реагирующую шихту. Оснастку с шихтой помещали в муфельную печь, синтез осуществлялся при начальной температуре  $665^\circ\text{C}$ . Максимальные температуры синтеза, в соответствии с уровнем теплоизоляции составляли: а –  $750^\circ\text{C}$ , б –  $960^\circ\text{C}$ , в –  $1020^\circ\text{C}$ . Соответствующие дифрактограммы представлены на рис.4 – 6. Из анализа дифрактограмм следует, что в случае (а) основным продуктом взаимодействия является  $\alpha$  – твердый раствор. Низкие максимальные температуры и скорости син-

теза не дают возможности образования значительного количества продукта, происходит лишь внедрение расплава в решетку титана, тем не менее, уже на этом этапе начинается зарождение интерметаллидной фазы TiAl. В объеме продукта присутствуют недогоревшие исходные компоненты. В случае (б), основным продуктом взаимодействия является интерметаллидное соединение TiAl. Относительно высокие максимальные температуры и скорости синтеза обеспечивают достаточно интенсивный процесс реакционной диффузии, в результате происходит превращение компонентов в устойчивое соединение. Случай (в) качественно ничем не отличается от случая (б), однако объем синтезированного моноалюминида титана больше, а объем оставшегося титана меньше.

Таким образом, имеет место прямая корреляция между режимами саморазогрева и составом конечного продукта. При изменении условий внешнего теплоотвода меняются скорости саморазогрева и максимальные температуры синтеза, что приводит к различию в глубине превращения реакции, а следовательно к различию физико – химических свойств полученных образцов. Таким образом, с изменением условий внешнего теплоотвода появляется возможность управления реакцией синтеза в режиме теплового взрыва. Следует заметить, что при проведении синтеза в режиме послойного горения такой возможности не имеется.

В исследовании [8] изучались закономерности структурообразования в системе Ti – Al при различных температурах стенки реактора. Реактор представлял собой цилиндр, на боковую поверхность которого намотана нихромовая спираль, через которую пропусклся электрический ток. Изменением силы

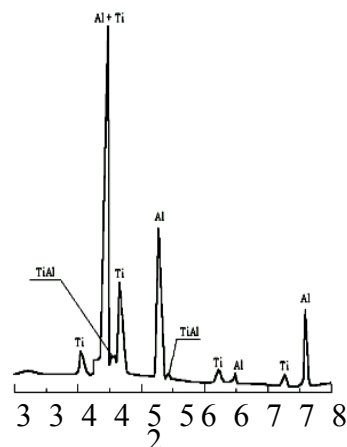


Рис.4. Дифрактограмма, соответствующая случаю (а) ( $\Delta h=0$ )

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПО МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИОННОЙ ДИФфуЗИИ

тока, регулировалась температура стенки реактора, которая устанавливалась постоянной (статический тепловой взрыв). В момент достижения реагирующей шихтой максимальной температуры, производилось отключение внешнего источника мощности, происходило остывание смеси через поверхность стенки в окружающую среду. Изменение температуры смеси со временем фиксировалось хромель – алюмелиевой термопарой, сопряженной с компьютером через блок АЦП.

На рис.7 представлены термограммы синтеза, соответствующие различным значе-

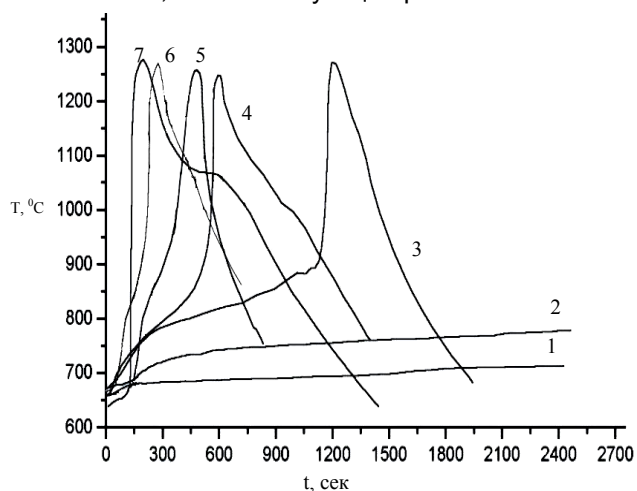


Рис.7. Термограммы синтеза при различных значениях температуры стенки реактора: 1 –  $T_w = 690^\circ\text{C}$ , 2 –  $760^\circ\text{C}$ , 3 –  $776^\circ\text{C}$ , 4 –  $844^\circ\text{C}$ , 5 –  $910^\circ\text{C}$ , 6 –  $978^\circ\text{C}$ , 7 –  $1045^\circ\text{C}$  при отключении внешнего источника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

значениям температуры стенки реактора. Следствием тождественности условий теплоотвода является близость значений максимальной температуры синтеза,  $T = 1250 \pm 20^\circ\text{C}$ , однако периоды индукции теплового взрыва различные.

Анализ прореагировавших образцов проводился с использованием установок ДРОН – 3 (рентгенофазный анализ), САМЕВАХ (структурно - элементный анализ), оптического микроскопа (микроструктурный анализ). На рис.8 представлена фотография характерного элемента микроструктуры продукта, соответствующая режиму 2 (жидкофазное спекание).

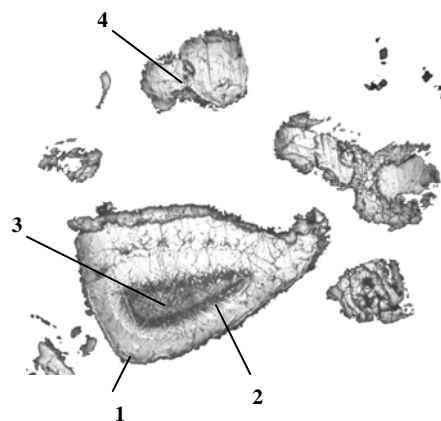


Рис. 8. Фотография характерного элемента микроструктуры продукта, соответствующего режиму жидкофазного спекания. Область 1 – интерметаллид  $\text{TiAl}_3$ , область 2 – интерметаллид  $\text{Ti}_2\text{Al}$ , область 3 – титановое ядро

По данным структурно – элементного анализа, элемент микроструктуры представляет собой титановую частицу, окруженную слоем интерметаллида стехиометрии  $\text{Ti}_2\text{Al}$ , который в свою очередь окружен слоем интерметаллида  $\text{TiAl}_3$ , имеющего монолитную, беспористую структуру. По всей видимости, это связано с тем, что по причине низкой скорости образования интерметаллидных слоев (изотермическая диффузия), возникающие в объеме интерметаллида микронапряжения успевают релаксировать, следовательно, растущий слой не имеет микротрещин. На рис.5 представлена фотография элемента структуры, соответствующего режиму синтеза 3 (тепловой взрыв).

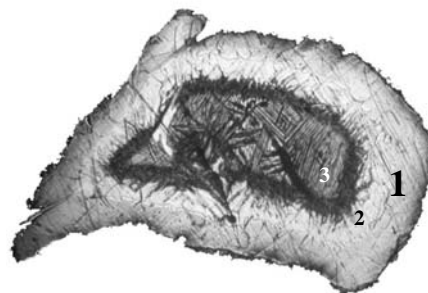


Рис.9. Элемент микроструктуры, соответствующий режиму 3 (тепловой взрыв). Здесь 1 – слой интерметаллида  $\text{TiAl}_3$ , 2 –  $\text{Ti}_2\text{Al}$ , 3 –  $\text{Ti}$ , 4 – полностью прореагировавшая частица титана

Микроструктура продуктов в режимах 2 - 6 качественно ничем не отличаются от рассмотренных, однако в режиме 7 микроструктура имеет существенное отличие (рис.10)

В связи с изложенным авторы предлагают следующую модель формирования структур для различных теплофизических режимов синтеза:

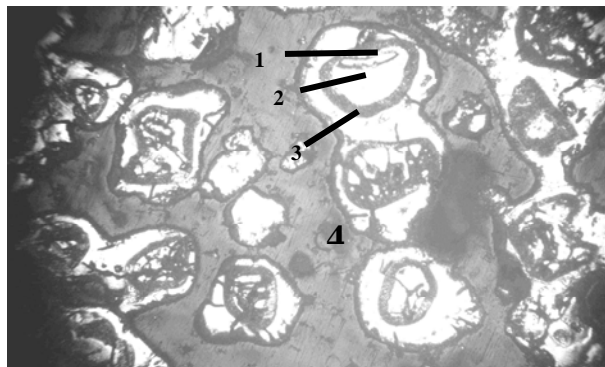


Рис.10. Элемент микроструктуры продукта соответствующий режиму синтеза 7: 1 – титан, 2 –  $Ti_3Al$ , 3 –  $Ti_2Al$ , 4 – смесь фаз  $TiAl + TiAl_3$

В режиме 3 различие между максимальной температурой реакции и температурой стенки, в момент отключения источника разогрева, максимально и составляет  $\Delta T \approx 500^\circ K$ . На этапе первичного структурообразования синтезируется интерметаллидное соединение  $TiAl_3$  по механизму реакционной диффузии. После отключения источника происходит быстрое остывание шихты, когда скорость теплоотвода значительно больше скорости процесса структурообразования, следовательно, на этом этапе реализуется неравновесный механизм синтеза (механизм Боровинской [8]). 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  $\Delta T \approx 200^\circ K$ . 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 (рис.2). Скорости процессов структурообразования и теплоотвода сопоставимы, доминирующим процессом является растворение синтезированного продукта в расплав алюминия с последующей кристаллизацией фаз из расплава.

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.

Приведенные в данном исследовании соображения имеют качественный характер. Для более обоснованных заключений необходима прогнозная теория, описывающая динамику развития структурообразования в системе  $Ti - Al$ , которая к настоящему времени пока не создана, однако эффект зависимости микроструктуры продукта от температуры стенки может иметь интересное приложение в технологиях СВС с точки зрения управления фазовым составом и микроструктурой продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск. Наука. 1991.
2. Александров В.В., Корчагин М.А.. О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС – систем. // Физ.гор. и взрыва. 1987, т.23, №6. – С.55 – 63.
3. Евстигнеев В.В., Филимонов В.Ю., Краснощеков С.В. О критических условиях самовоспламенения гетерогенных конденсированных систем при наличии фазовых превращений. // Физ. гор. и взрыва. 2001, т.37, №6. – С.61 – 65.
4. Некрасов Е.А., Тимохин А.М., Пак А.Т. К теории безгазового горения с фазовыми превращениями. // Физ. гор. и взрыва 1990, т.26, №5. – С.79 – 85.
5. Филимонов В.Ю., Евстигнеев В.В., Краснощеков С.В. Определение структуры кинетической функции при саморазогреве бинарной порошковой смеси  $Ti - Al$  эквипомного состава. // Перспективные материалы. 2003. № 1. – С. 84 – 88.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ,  
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПО МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ

6. Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М. и др. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Высшая школа, 1996.

7. 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. – С.31 – 36.

8. Evstigneev V.V., Filimonov V.Y., Yakovlev V.I. The Peculiarities of a Structure Formation Process in a Ti – Al Heterogeneous System at Different Thermal Modes of Syntesis. International Journal of SHS, 2004, V.13, №3. – P. 209 – 219.

9. 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.