

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СИСТЕМЫ Ti-Al В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

В.В. Евстигнеев, В.И. Яковлев, С.И. Гибельгауз,
Б.П. Толочко, М.Р. Шарафутдинов

Все более высокие требования, предъявляемые к изделиям, используемым в ответственных узлах деталей машин, заставляют исследователей искать новые прочные, легкие, твердые, тугоплавкие материалы. Одними из таких возможных материалов являются соединения алюминия и титана, полученные методом СВС – самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Одновременно с высокой прочностью, высокой температурой плавления, низкой окислительной способностью, они обладают и малым удельным весом. Эти характеристики хорошо удовлетворяют требованиям авиа и космической промышленности.

Существует несколько способов осуществления СВС реакции соединений на основе Ti и Al. Это может быть осуществлено в режиме послойного горения и горения в тонких пленках. Но существуют недостатки проведения СВС в таких режимах. В режиме послойного горения трудно, практически невозможно управлять процессом СВС, а при горении в тонких пленках реакция также является мало управляемой и в промышленных масштабах применять ее не рентабельно в связи с малым количеством получаемого материала. Нами был выбран другой режим проведения СВС, проведение реакции СВС в режиме объемного теплового взрыва. В этом случае появляется возможность управлять режимом синтеза соединений Ti-Al. Удастся ускорять или замедлять реакцию СВС, изменяя количество подводимой энергии к нагревателю реактора. Появляется возможность производить синтез в двух режимах. В первом случае производится отключение источника разогрева в точке достижения реакцией максимальной температуры. Во втором случае, поддержание температуры стенки реактора при температуре начала процесса СВС в течении необходимого времени. Проведение реакции СВС в разных режимах позволяет получать материалы с разными конечными продуктами реакции.

Для получения продукта с нужными свойствами необходимо знать о процессах

протекающих во время СВС реакции. Необходимы надежные методы исследований механизмов фазообразования фаз, что в свою очередь позволит управлять процессом синтеза. Для изучения динамики фазообразования в режиме послойного горения используют послойный рентгеноструктурный анализ закаленных образцов [1], при горении в пленках широко распространен метод динамической дифрактометрии. При проведении объемного теплового взрыва для исследования динамики фазообразования мы применили метод динамической дифрактометрии высокого пространственного и временного разрешения [2-6]. Эксперименты, по изучению динамики фазообразования при проведении СВС в объемном тепловом взрыве производились в институте ядерной физики СО РАН им. Г.Н. Будкера, г. Новосибирск, на станции 5б «Дифракционное кино» накопителя ВЭПП-3.

Достоинства данного метода исследования по сравнению с другими является то, что большая скорость регистрации дифракционных картин позволяет производить регистрацию быстропротекающих процессов, большая интенсивность излучения позволяет работать с отраженным пучком, большое разрешение детектора ОД-3 обеспечивает высокую точность измерений.

Свойства СИ позволяют использовать его для рентгеноструктурного анализа материалов. Важным является малая длина волны излучения синхротронного излучения. Ее значение соизмеримо с расстоянием между атомами, находящимся в узлах кристаллической решетки. В проводимом эксперименте

длина волны составляла 1.5225 \AA .

При $\lambda \geq 2d_{\max}$, где d_{\max} максимальное расстояние между соседними атомами в кристаллической решетке, будут отсутствовать все дифракционные максимумы, кроме нулевого. Излучение с такими длинами волн распространяется в среде «не замечая» ее неоднородности, т.е. не испытывая дифракции.

Условие $\lambda \geq 2d_{\max}$ называется условием оптической однородности среды. Постоянные кристаллических решеток твердых тел значительно меньше длин волн видимого света ($d \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\lambda_{\text{BC}} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$) поэтому для видимого света кристаллы являются оптически однородной средой. На кристаллических решетках дифрагирует более коротковолновое излучение, рентгеновские и γ -лучи, электроны, нейтроны и другие микрочастицы. Именно на этом принципе основан метод рентгеноструктурного анализа веществ.

Дифракцию СИ можно рассматривать как результат его отражения от системы параллельных сетчатых плоскостей кристалла, т.е. плоскостей, в которых лежат узлы кристаллической решетки. Это отражение осуществляется лишь при таких условиях падения лучей на кристалл, которые соответствуют интерференционным максимумам для лучей, отраженных от разных плоскостей.

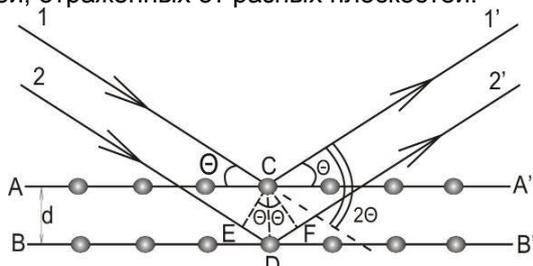


Рис. 1. Дифракция СИ на узлах кристаллической решетки

На рис. 1 показаны две соседние сетчатые плоскости кристалла AA' и BB'. Абсолютный показатель преломления для СИ близок к единице, поэтому оптическая разность хода между двумя лучами 1' и 2', отражающимися от плоскостей AA' и BB', равна $\delta = |DE| + |DF| = 2d \sin \Theta$, где d - межплоскостное расстояние, а Θ - угол между падающими и отраженными и плоскостью AA' (угол скольжения). Если длина волны излучения равна λ , то интерференционные максимумы отражения удовлетворяют условию, называемому условием Брэгга – Вульфа $2d \sin \Theta = n\lambda$, где $n=1, 2, \dots$ порядок дифракционного максимума.

Для проведения экспериментов по изучению динамики фазообразования разработан специализированный реактор, позволяющий проводить измерения изменения фазового состава компонентов шихты непосредственно в момент протекания реакции СВС.

Схема технологического реактора представлена на рис. 2. Основой реактора является металлический цилиндр, высотой 30мм и внешним диаметром 40мм с толщиной стенки 1мм. На внешнюю сторону основы реактора наносится слой асбеста толщиной 3мм пропитанного глиной, слой является электроизоляционным. На подготовленный таким образом электроизоляционный слой производят равномерную намотку нихромовой проволоки диаметром 0,6 мм. Нихромовая проволока является источником разогрева реактора. На нагреватель наносится еще один слой асбеста, пропитанного глиной, теплоизолятор. В отличие от электроизоляционного слоя его толщина больше в три раза, за счет чего осуществляется хорошая теплоизоляция нагревательного элемента от окружающей среды. Полученный таким образом реактор, позволяет производить нагрев компонентов шихты до температур, необходимых для инициализации объемного теплового взрыва, 800-900°C. Внутренняя стенка реактора является электрически не связанной с нагревательным элементом, это позволяет применять термопару для измерения температуры компонентов шихты, находящихся внутри реактора.

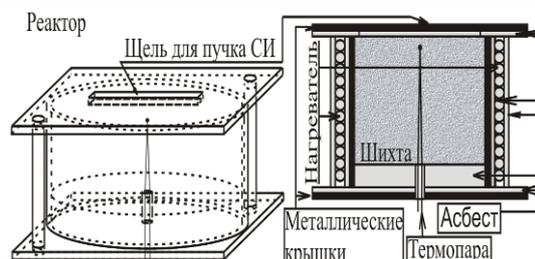


Рис. 2. Технологический реактор

Измерение температуры шихты производится с помощью автоматизированного комплекса измерения температуры. Комплекс состоит из термопары, компенсационного спая, платы сбора и обработки данных LA1,5 PCI, входящей в состав IBM совместимого компьютера. Текущая измеряемая температура в реальном времени отображается на экране монитора компьютера, это позволяет контролировать и регулировать нагрев стенки реактора с помощью источника питания реактора.

Исходные компоненты шихты засыпаются внутрь реактора с насыпной плотностью.

При изготовлении экспериментальной установки, рис. 3, нам приходилось учитывать и ряд других особенностей проводимого экс-

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СИСТЕМЫ Ti-AL В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

перимента. Для контроля динамики фазообразования шихты при ее нагревании, необходимо попадание пучка СИ на открытую поверхность реагирующих компонентов. При этом возникает большой теплоотвод с открытой поверхности, что в свою очередь приводит к неравномерности прогрева компонентов шихты по всему объему, и как следствие, различие фазового состава и неравномерность синтезируемых соединений, что противоречит поставленным нами целям проведения эксперимента. Еще одним препятствием на пути проведения эксперимента, было объемное расширение компонентов шихты при нагревании вследствие ее дегазации, выпучивание, смещение поверхности реагентов на который попадает пучок СИ и как следствие - ошибки при проведении эксперимента. Эту проблему удалось избежать, установив теплоизоляционный слой, который имеет щель шириной 3мм и длиной 30 мм, достаточной для проникновения пучка СИ на поверхность шихты. В то же время, теплоизоляционный слой является "фиксатором" поверхности шихты, препятствуя ее выпучиванию и смещению. Смещение поверхности в ходе проведения всего эксперимента составляет не более 0,5 мм, что обеспечивает более достоверный результат.

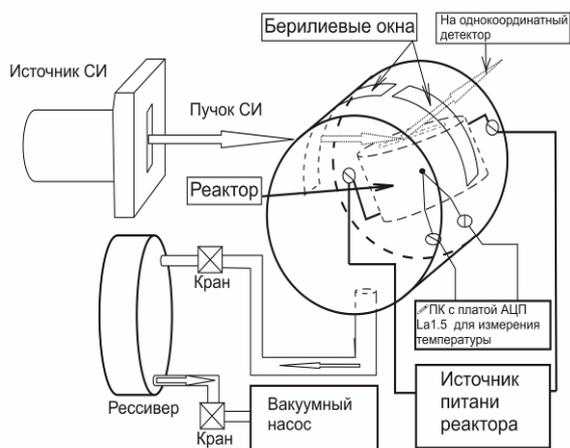


Рис. 3 Схема экспериментальной установки

В процессе нагрева компонентов системы Ti-Al, титан начинает активно взаимодействовать с кислородом воздуха. Для предотвращения этого явления сжигание производится в герметичной, вакуумируемой камере, рис. 3, с разряжением 0,1 атм. при таком разряжении, кислорода для взаимодействия, не хватает и титан не окисляется.

Для проникновения пучка СИ в вакуумируемую камеру имеются два бериллиевых

окна. Входное окно, через которое пучок проникает в камеру и выходное окно, через которое отраженный пучок выходит из камеры и попадает на однокоординатный детектор ОД-3.

Кроме состава исходных компонентов шихты еще одним важным параметром проведения СВ синтеза в системе Ti-Al и Ti-Al₃ является размер частиц исходных компонентов шихты, а именно размер частиц титана [7-9]. На данном этапе нами были произведены измерения с использованием синхротронного излучения только на соединениях TiAl и TiAl₃ с размером частиц тугоплавкого компонента 60-100мкм и 160-200мкм. Ранее, нами было установлено существенное отличие протекания СВС в системе TiAl и TiAl₃ от размера частиц тугоплавкого компонента, в связи с чем, возникает необходимость проведения экспериментов по изучению влияния размера частиц тугоплавкого компонента на динамику фазообразования исследуемых систем. В последующих работах нами планируется проведение экспериментов той же системы, но для мелкой фракции Ti размерами 50-63 мкм и менее.

Таким образом, проведенная серия экспериментов, в конечном итоге позволит нам получить полную картину о динамике фазообразования и структурообразования при проведении СВ синтеза в перспективной и технологически значимой для авиа и космической промышленности системе TiAl и TiAl₃.

Нами ставилась цель определения температуры, при которой начинает осуществляться и активно протекать процесс СВС. Температуры, при которой возникают необратимые процессы интенсивных химических превращений, фазовые переходы. С использованием метода дифракционного кино стало возможно определить критическую температуру, при которой начинается процесс СВС. До недавнего времени производился лишь качественный анализ развития теплового взрыва в системе Ti-Al по виду термограммы и по резкому увеличению температуры. Никакой информации о процессах структурообразования, протекающих внутри реактора, не могло быть получено. Теперь получен результат, свидетельствующий о том, что изменение в структуре исходных компонентов происходят резко и относительно быстро. На дифрактограммах видна четкая и строгая граница фазовых превращений - фронт, рис. 4, начало изменения фазового состава для обоих составов исходной шихты, происходящий в течение нескольких секунд. Время экс-

позиции одного кадра дифракционного кино составляло 10 с, поэтому более точно определить время, за которое происходит это изменение на данном этапе проведения эксперимента не возможно.

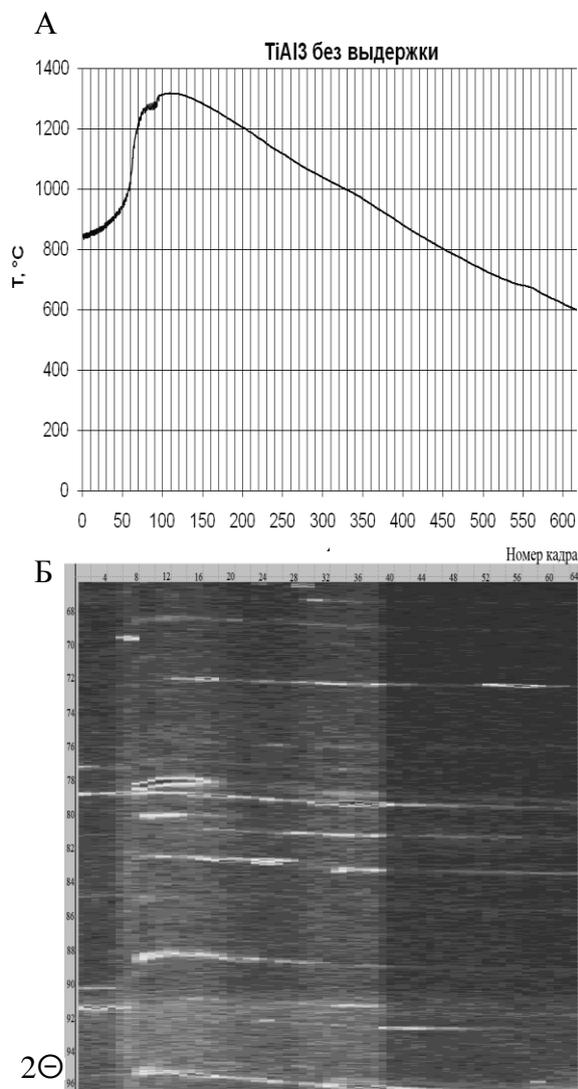


Рис. 4. А термограмма синтеза соединения $TiAl_3$ без выдержки на этапе вторичного структурообразования. Б соответствующая по времени проекция дифракционного кино синтеза системы $TiAl_3$ на горизонтальную плоскость

Был сделан вывод о том, что необходимо уменьшить время экспозиции одного кадра дифракционного кино. Для уменьшения этого времени необходимо произвести модернизацию реактора, а именно: требуется произвести улучшение теплоизоляции скани-

руемой поверхности, одновременно сделав эту теплоизоляцию как можно тоньше.

Это достаточно сложная задача, в связи с тем, что она должна выдерживать большие температуры (до $1500^{\circ}C$), обладать большой прочностью для фиксации поверхности шихты, иметь низкую теплопроводность, а также иметь щель шириной в 3мм и длиной равной внутреннему диаметру реактора 3см и толщина этого теплоизоляционного слоя должна быть не более 3мм. Используемый нами ранее набор из слоя асбеста, пластины стали и еще одного слоя асбеста, не удовлетворяет, сформулированным выше требованиям, показателями своей толщины. Он составляет около 8мм. Нам приходится переходить в область больших углов, где интенсивность пиков фаз в районе 65° составляет 60-70% от интенсивности пиков в районе главного максимума, из-за чего и пришлось делать время экспозиции одного кадра равной 10 с.

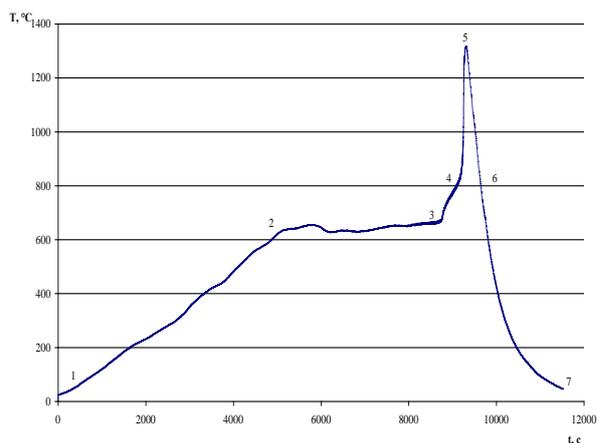


Рис. 5. Термограмма синтеза соединения $TiAl_3$ с отключением источника разогрева в точке 5. Участок 1-2 разогрев шихты до температуры плавления $Al-660^{\circ}C$. Участок 2-3, Время перекопления накопителя ВЭПП-3. Участок 3-4 нагрев компонентов шиты до начала реакции СВС. Участок 4-5-6 реакция СВС. Участок 6-7 остывание компонентов шихты.

Важной задачей являлось измерение продолжительности времени протекания интенсивных химических превращений, синтеза и температуры, при которой эти превращения заканчиваются.

На полученных дифрактограммах, для режимов синтеза осуществляемых с отключением источника разогрева в момент перехода этапа первичного структурообразования к этапу вторичного структурообразования, рис. 5 точка 5, четко видны моменты начала

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СИСТЕМЫ Ti-AL В РЕЖИМЕ ТЕПЛОГО ВЗРЫВА

активных превращений и их окончание, рис. 4. Это позволяет измерить время, и наложив диффрактограммы на термограмму по времени получить необходимые нам температуры, рис. 3. Для экспериментов, проведенных без отключения источника разогрева при переходе с этапа первичного структурообразования к этапу вторичного структурообразования, рис. 10, также наблюдается фронт в момент начала активных химических превращений, но конечного фронта увидеть не удалось. Вероятно, при таком режиме синтеза происходит плавный переход от активных химических превращений к конечному составу прореагированных компонентов за время, в течении которого происходит подогрев стенки реактора.

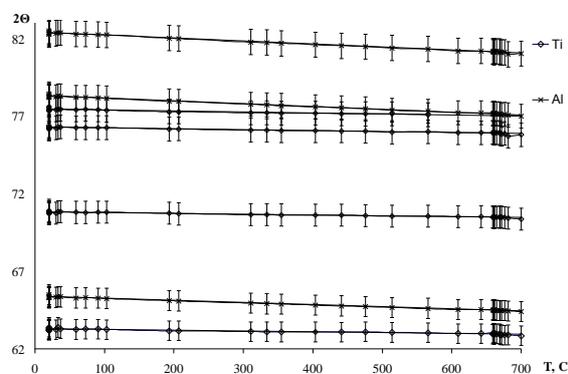


Рис. 6. Экспериментально полученные изменения значения угла 2θ от температуры для элементов Ti и Al

По виду диффрактограмм было установлено, что в процессе синтеза появляются виртуальные, короткоживущие фазы веществ, существование которых наблюдается только во время протекания химической реакции. Однозначно идентифицировать эти виртуальные фазы на данном этапе не представляется возможным из-за их отсутствия в конечном продукте реакции. Для решения этой задачи необходимо построение математической модели основанной на полученных экспериментальных данных. Построение математической модели является теоретической задачей и в данной работе ее осуществление только планируется.

Основной трудностью при расшифровке диффрактограмм является то, что, при достаточно большом изменении температуры происходит заметное изменение межплоскостных расстояний исследуемых материалов и как следствие, происходит смещение пиков в область меньших углов при увеличении температуры и наоборот, при увеличении темпе-

ратуры, смещение пиков происходит в область больших углов.

Во время протекания процесса СВС изменения температур достигают значений 600-800 °C, это приводит к смещению характерных пиков элементов и соединений, что в свою очередь вызывает неоднозначное толкование положения пиков на диффрактограмме. Для более точного и правильного рассмотрения подобного вопроса были проведены эксперименты по изучению изменения межплоскостных расстояний исходных компонентов шихты Ti и Al, а также конечного продукта полученного в процессе СВ синтеза от температуры, как можно в большем ее интервале.

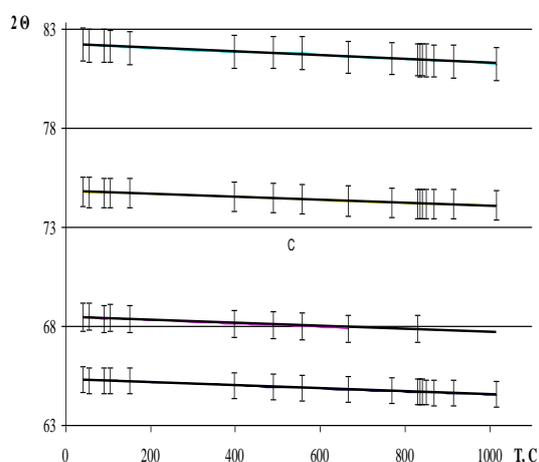


Рис. 7. Экспериментальное изменение значения угла 2θ от температуры для синтезированного соединения $TiAl_3$

Проведенные серии экспериментов позволили получить экспериментальные значения изменения углов для исходных компонентов шихты, рис. 6, и продукта синтеза - $TiAl_3$ рис. 7.

Для чистого титана изменение угла 2θ составляет $k = -0,0006^\circ \pm 0,00005^\circ$ на $1^\circ C$. Для чистого алюминия изменение угла 2θ равно $k = -0,0018^\circ \pm 0,00005^\circ$ на $1^\circ C$. Для соединения $TiAl_3$ $k = -0,0008 \pm 0,00005^\circ$ на $1^\circ C$. Получив экспериментальное значение коэффициента изменения угла от температуры легко рассчитывать по формуле $2\theta_{(T)} = kT + 2\theta_{(20)}$, где $2\theta_{(T)}$ - расчетное значение угла при температуре T , k - экспериментально определенный коэффициент, T - температура при которой производится расчет, $2\theta_{(20)}$ - табличное значение угла 2θ для элемента при комнатной температуре,

значение угла 2Θ при любой температуре. Из-за различных значений коэффициентов k для титана и алюминия близко расположенный пик титана к алюминию в районе 78° , рис. 8, сливается с пиком алюминия рис. 9 при температурах более 560°C . Еще более сложные процессы, затрудняющие расшифровку дифрактограмм, происходят в момент теплового взрыва, потому что за короткое время происходит увеличение температуры почти в два раза, рис. 5. На рис. 4 изображена термограмма самого теплового взрыва процесса синтеза соединения TiAl_3 , под ним, в масштабе, изображена проекция на горизонтальную ось кадров дифракционного кино соответствующего момента термограммы. На проекции можно выделить область, в которой протекают интенсивные химические превращения, оценить время, в течении которого происходят эти превращения, в данном эксперименте. Характерное время интенсивных химических превращений для соединений TiAl_3 в данном реакторе составляет 330 секунд. Для режимов проведения СВС с выдержкой, источник разогрева выключается в момент достижения, на этапе вторичного структурообразования температуры стенки реактора, рис. 10, область точки 4, при достижении критической температуры также наблюдается резкая граница начала интенсивных химических превращений. При завершении процесса синтеза в данном случае резких границ не видно, все химические реакции протекли за время выдержки подогрева стенки реактора. При отключении источника разогрева, в этом случае, резких изменений в составе компонентов шихты не происходит, химическая реакция проходит полностью, и все компоненты шихты прореагировали между собой.

Температура возникновения интенсивных химических превращений находится в районе 900°C , более точно определить ее значение на данном этапе не возможно из-за большого времени экспозиции 1 кадра дифракционного кино. Температура окончания интенсивных химических превращений составляет также 900°C . Без использования метода динамической дифрактометрии не возможно более точно определить значение критической температуры, при которой начинает протекать реакция СВС. На рис. 4, где представлена проекция дифракционного кино на горизонтальную ось, видно изменение угла 2Θ для компонентов участвующих в реакции СВС.

Созданные экспериментальная установка и реактор оригинальной конструкции,

адаптированный для проведения СВС реакции в пучках синхротронного излучения позволили получить новые, значимые результаты о механизмах протекания химических превращений для соединений TiAl и TiAl_3 .

Впервые определены экспериментальные коэффициенты изменения угла 2Θ от температуры для чистых элементов Ti и Al , а также для соединения на их основе TiAl_3 . Для Ti коэффициент $k = -0,0006^\circ \pm 0,00005^\circ$ на 1°C , для Al $k = -0,0018^\circ \pm 0,00005^\circ$ на 1°C и для соединения TiAl_3 $k = -0,0008 \pm 0,00005^\circ$ на 1°C .

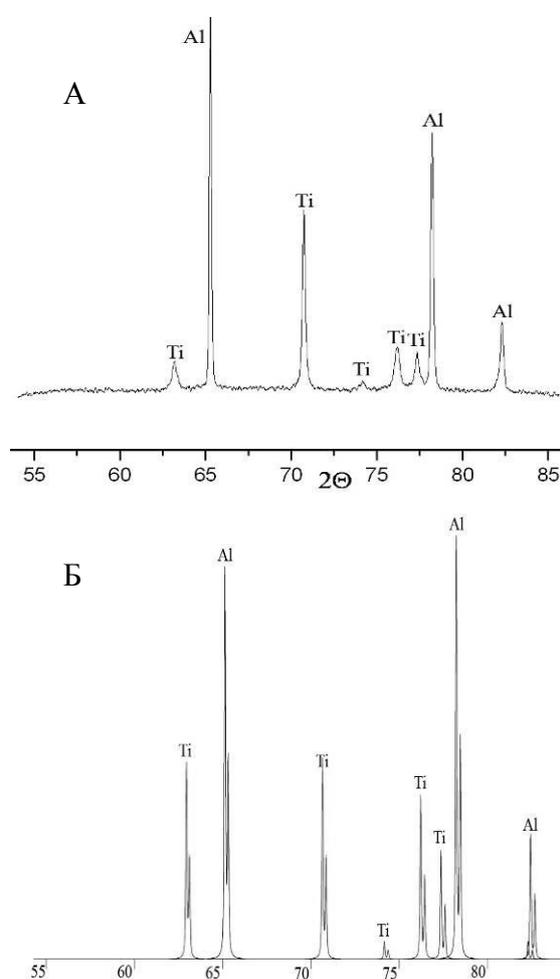


Рис. 8 Дифрактограмма исходных компонентов шихты стехиометрии TiAl_3 при температуре 20°C . А: Экспериментально определенные углы, Б: Эталонные значения углов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СИСТЕМЫ Ti-AL В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

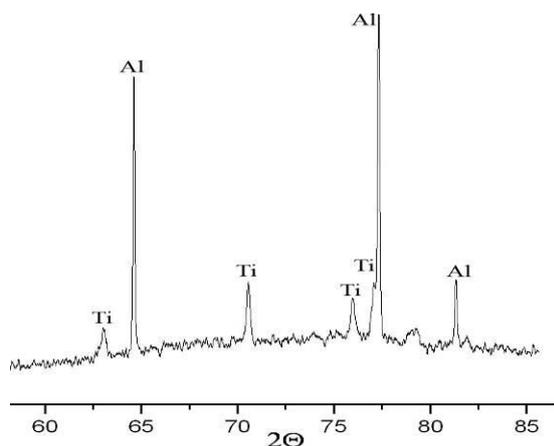


Рис. 9. Слияние пика Ti и Al в районе 78 градусов при температуре шихты 560°C

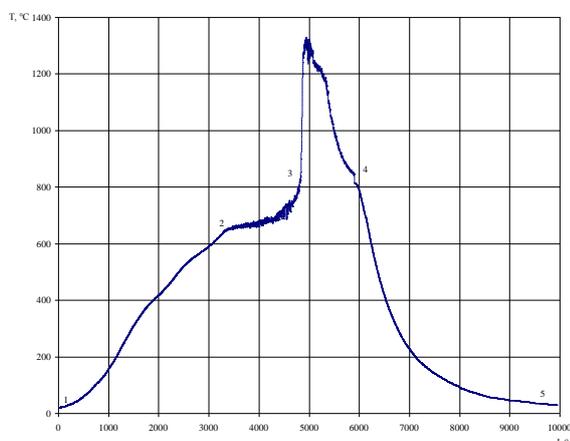


Рис. 10. Термограмма процесса синтеза соединения $TiAl_3$ с выдержкой отключения источника разогрева. Отключение источника разогрева производилось в точке 4, выдержка температуры стенки реактора продолжалась в течении 1200 с. Участок 1-2 разогрев шихты до температуры плавления Al-660°C. Участок 2-3, нагрев компонентов шихты до начала реакции СВС. Участок 3-4 реакция СВС. Участок 4-5 остывание компонентов шихты

Впервые получены дифрактограммы, соответствующие этапу первичного и вторичного структурообразования для соединений $TiAl$ и $TiAl_3$ разной стехиометрии.

По проекции дифракционного кино на горизонтальную ось можно выделить область, в которой протекают активные химические превращения продолжительностью ~330с для соединения $TiAl_3$ с отключением источника разогрева в точке достижения максимальной температуры компонентов шихты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка, изд-во ИСМАН, 2000.
2. Болдырев В.В., Александров В.В., Корчагин М.А. и др. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминида никеля в режиме горения // Докл. АН СССР.- 1981.-т.259.-№ 5.- С. 1124-1129.
3. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Khomenko I.O., Mukasyan A.S., Ponomarev V.I., Rogachev A.S., Shkiro V.M. Dynamic of phase formation during SHS processes. Ann.Chim. Fr.-1995.-v. 20.-№ 3-4.-p. 123 -138.
4. Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Синхротронное излучение и перспективы его использования. // Успехи физических наук.-1977-т.122.-вып. 3.- С. 5.
5. Корчагин М.А., Гусенко С.Н. Толочко Б.П. и др. Перспективы использования синхротронного излучения для исследования динамики фазовых превращений при горении конденсированных систем. / В сб.: Химическая физика горения и взрыва. Горение гетерогенных систем. Черноголовка, ИХФ АН СССР.-1980. - С. 93-96.
6. Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Толочко Б.П. и др. Дифрактометрия с использованием СИ. Новосибирск, «Наука», 1989.
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. 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. Merzhanov A.G. The research direction in the future of SHS. Int. J. SHS.-1995-v. 4.-№ 4-p. 323 – 350.