

Изучение особенностей развития статического теплового взрыва с применением метода регулярного режима на примере синтеза интерметаллического соединения $TiAl_3$

В. Ю. Филимонов, Е. В. Смирнов, А. В. Афанасьев,
В. В. Евстигнеев, С. И. Гибельгауз

Рассмотрена экспериментальная методика анализа термограмм процесса высокотемпературного синтеза на примере порошковой смеси состава $Ti + 3 Al$ на этапе первичного и вторичного структурообразования в режиме статического теплового взрыва (ТВ). Установлено, что распределение температуры в объеме реактора является практически однородным на протяжении всего процесса синтеза, а изменение температуры происходит в узком пограничном слое вблизи внутренней поверхности стенки реактора. Теоретически (в рамках квазистационарной модели плавления) и экспериментально (на основе анализа структуры термограммы методом регулярного режима) определен эффективный коэффициент теплоотдачи системы. Установлено, что моменту начала саморазогрева смеси соответствует выравнивание температуры на оси цилиндрического реактора и установленной температуры стенки. До этого момента смесь разогревается практически как инертное вещество. Показано, что на этапе вторичного структурообразования формирование равновесного продукта состава $TiAl_3$ продолжается в течение длительного промежутка времени и за время остывания системы до температуры стенки реактора на термограмме участков инертного охлаждения практически не наблюдается.

Введение

Известно, что высокотемпературный синтез в режиме ТВ можно проводить в динамических и статических условиях нагрева [1, 2], при этом ТВ в статическом режиме синтеза является предельным случаем динамического режима в ситуации, когда скорость роста температуры внешней среды за индукционный период значительно превосходит скорость изменения температуры порошковой смеси, при этом температура среды становится постоянной задолго до того, как с ней сравняется температура смеси. Иными словами, реагирующая система “мгновенно” помещается в высокотемпературную среду. При наиболее распространенном способе реализации ТВ в муфельных печах реализовать такую ситуацию достаточно сложно, поскольку здесь скорости разогрева окружающей среды и реагирующей смеси сопоставимы по причине того, что

разогрев среды происходит достаточно медленно, так как осуществляется через газовую фазу.

Одним из способов анализа переходных температурных режимов, является так называемый метод регулярного режима, предложенный Г.М.Кондратьевым [3 – 5]. Метод позволяет определять характерные времена переходных процессов, однако в случае, если при использовании указанного метода установлено, что на термограмме процесса имеются участки, на которых разогрев (остывание) происходит в соответствии с законом Ньютона – Рихмана [6], можно сделать вывод, что на этом интервале экзотермического взаимодействия компонентов не происходит. Смесь нагревается (остывает) как инертное вещество.

В настоящей работе с использованием специализированного реактора, для проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме статического теплового

взрыва, реализован режим синтеза с высокой степенью однородности распределения температуры. С использованием метода регулярного режима установлены особенности фазообразования в бинарной порошковой смеси $Ti + 3 Al$ на основе анализа термограммы.

Описание экспериментальной установки

Закономерности фазообразования исследовали с использованием специализированного реактора (рис. 1), который представляет собой стальной цилиндр *1* с внутренним диаметром 38 мм, толщиной стенки 1 мм. Высота объема, занятого реагирующей шихтой, составляет 50 мм. Прогрев реакционной полости осуществлялся нихромовой спиралью *2*, через которую пропускался электрический ток. Спираль изолировали от поверхности изоляционным слоем *3*. Для исключения осевых градиентов были использованы специально разработанные торцевые нагревательные элементы *4*, основу которых составлял слой асбеста, толщиной 5 мм, по его периметру просверлены отверстия, через которые пропускали нихромовую проволоку.

Все три нагревательных элемента соединяли последовательно. Хромель-алюмелевые термопары *5* использовали для контроля температуры вблизи поверхности стенки реактора и внутри шихты *6*, с

применением компенсационного спая *7*, погруженного в объем тающего льда. Для изоляции шихты от торцевых нагревателей и нагревателей от окружающей среды применяли асбестовые прокладки *8*. Для отключения источника разогрева в нужный момент времени в схеме предусмотрен выключатель *9*. Блок *10* выполняет функцию защитного устройства, предохраняющего систему от короткого замыкания. Для сбора и обработки данных использовали компьютер с многоканальной платой аналого-цифрового преобразования LA 1,5PCI, к которой подключали контрольные термопары *5*.

Результаты эксперимента

На предварительном этапе эксперимента проводили исследование температурных полей в объеме шихты. В таблице приведены геометрические характеристики полости реактора и параметры порошковой смеси $Ti + 3 Al$.

Таблица

Геометрические характеристики реакционной полости и параметры порошковой смеси

Высота полости, $h \cdot 10^2$, м	5
Диаметр полости, $d \cdot 10^2$, м	3,8
Объем полости, $V \cdot 10^5$, м ³	5,67
Масса шихты, M , кг	0,08
Плотность шихты, $\rho \cdot 10^3$, кг/м ³	1,41
Площадь полной поверхности полости, $S \cdot 10^3$, м ²	6,56
Пористость шихты, P , %	55,56
Масса титана, M_{Ti} , кг	0,03
Масса алюминия, M_{Al} , кг	0,05
Отношение площади поверхности полости к объему, S/V , м ⁻¹	145,26

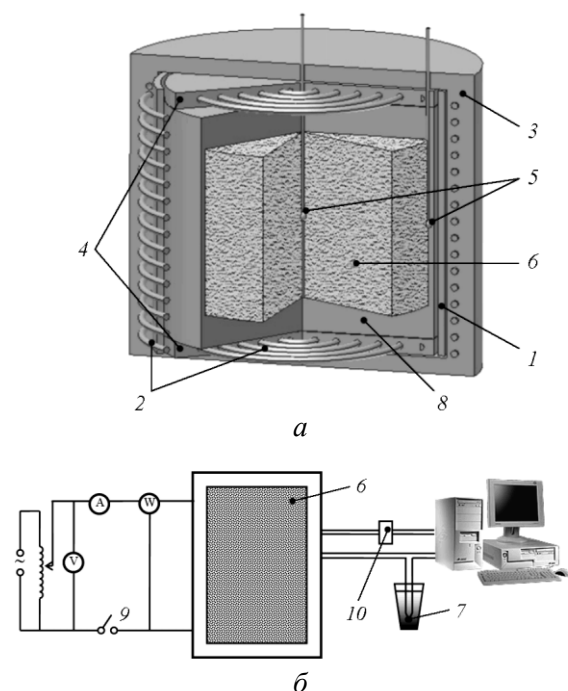


Рис. 1. *a* – Схема технологического реактора для проведения синтеза в режиме теплового взрыва, *б* – блок-схема экспериментальной установки.

Средний размер частиц титана в шихте составлял 130 мкм.

Характерная термограмма развития процесса теплового взрыва представлена на рис.2.

В приведенном температурно-временном масштабе термограммы различимы, поэтому в правом нижнем углу расположен увеличенный участок термограммы, соответствующий изменению температуры в интервале 660 – 680°C за время 250 с. Отличия в показаниях термопар находятся на уровне флуктуаций сигналов и не превышают 0,2%. Последнее со всей очевидностью свидетельствует о высокой степени однородности распределения температуры в объеме реактора.

Термограмму можно разделить на характерные участки:

Участок *ab* соответствует плавлению алюминия.

Участок *бв* — квазиинертному прогреву объема реактора до температуры стенки.

Участок *вz* — тепловой взрыв, прогрев объема реактора от температуры стенки до максимальной температуры.

Участок *zd* — этап вторичного структурообразования.

Участок *de* — квазиинертному остыванию до температуры стенки. В точке *e* прогревающая спираль была отключена.

Выбор температуры стенки 800°C обусловлен тем, что при меньших температурах горение имеет неустойчивый характер.

Известно, что критерием степени однородности температурного распределения является критерий Био [7]:

$$Bi = \frac{\alpha R}{\lambda}, \quad (1)$$

где α , λ — эффективные коэффициенты теплоотдачи и теплопроводности, соответственно, R — радиус цилиндра. Для его определения вначале найдем эффективный коэффициент теплопроводности смеси частиц титана и расплава алюминия. Полагая эту систему в первом приближении беспористой по причине относительно большого объема расплава [8], можно определить эффективный коэффициент теплопроводности [9]:

$$\lambda_{ef} = \lambda_{Al} m + (1 - m) \lambda_{Ti},$$

где $\lambda_{Al} = 100$ Вт/(м·К), $\lambda_{Ti} = 19,8$ Вт/(м·К) теплопроводность жидкого алюминия и твердого титана в исследуемом интервале температур [10], m — объемная доля алюминия в смеси. С использованием таблицы получим, $\lambda_{ef} = 80,7$ Вт/(м·К). Далее следует рассчитать коэффициент теплоотдачи α . Вначале проведем теоретический расчет на основе квазистационарной постановки в предположении отсутствия химического взаимодействия компонентов. В рамках квазистационарной модели плавления [11] для цилиндрической симметрии легко получить выражение для эффективного коэффициента теплоотдачи α_T

$$\alpha_T = \frac{RL\rho_{Al}}{2t_l(T_w - T_0)}, \quad (2)$$

где L — удельная теплота плавления, ρ_{Al} — плотность жидкого алюминия, t_l — время плавления, T_w — температура стенки реактора, T_0 — температура плавления. Полагая, что на внутренней поверхности стенки происходит скачок температуры от температуры стенки до температуры плавления, получим нижнюю оценку коэффициента теплоотдачи при следующих значениях параметров (таблица, [10], рис.2): $L = 321 \cdot 10^3$ Дж/кг, $\rho = 2,35 \cdot 10^3$ кг/м³, $t_l = 980$ с,

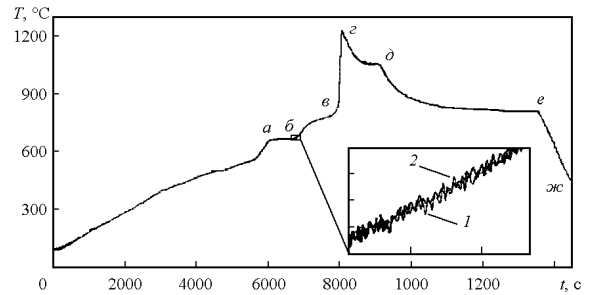


Рис. 2. Термограмма процесса теплового взрыва в системе $Ti + 3 Al$ при температуре стенки 800°C. Размер частиц титана составляет 130 ± 23 мкм. 1 — показания термпары, расположенной у торца реактора, 2 — показания термпары, расположенной в центре реактора.

$T_w = 800$ °C, $T_0 = 660$ °C, с использованием (5): $\alpha_T = 51,1$ Вт/(м²·К). Для сравнения проведем эмпирический анализ, используя для этого другой участок термограммы. В случае если однородное распределение действительно имеет место, должен быть справедлив закон Ньютона, определяющий инертный разогрев (остывание) смеси:

$$cm \frac{dT}{dt} = -\alpha S (T - T_w), \quad (3)$$

где c , m — удельная теплоемкость и масса вещества соответственно, T — температура смеси, S — площадь поверхности теплоотдачи, T_w — температура окружающей среды. Естественно, что поиск линейного участка на зависимости

$$\frac{dT}{dt} = -f(T - T_w) \quad (4)$$

следует производить либо на участке *бв* (рис. 2), где реакция предположительно еще не началась и саморазогрев инертный, либо на участке *еж*, где реакция уже должна завершиться. На рис.3 приведен укрупненный участок термограммы *аб*. Гладкая аппроксимация кривой получена с применением кубических сплайнов. На рис.4 представлена зависимость (3), полученная для участка термограммы в области II (интервал 7000 – 7700 с). Как следует из рис.4, исследуемый участок термограммы хорошо аппроксимируется линейной зависимостью. Область I является переходной, где происходит переход от плавления шихты к нагреву твердожидкой (во всем объеме) смеси до температуры стенки. Очевидно (рис. 3), что начало линейного участка (область II) соответствует точке перегиба на термограмме.

В области III начинается отклонение от линейной зависимости по причине начала перехода системы на экспоненциальный саморазогрев. Важно заметить,

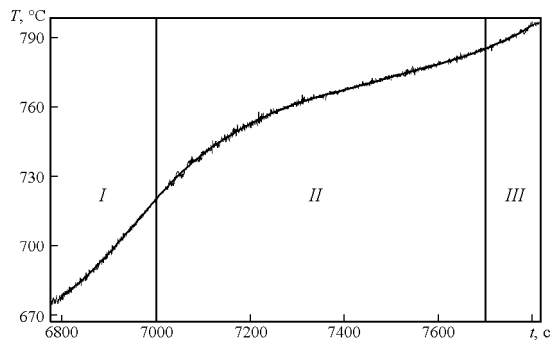


Рис. 3. Укрупненный участок термограммы, соответствующий квазиинертному разогреву (участок *аб*, рис.2). Области I, III участки, где зависимость (4) не аппроксимируется линейной. II – участок, где зависимость (4) близка к линейной.

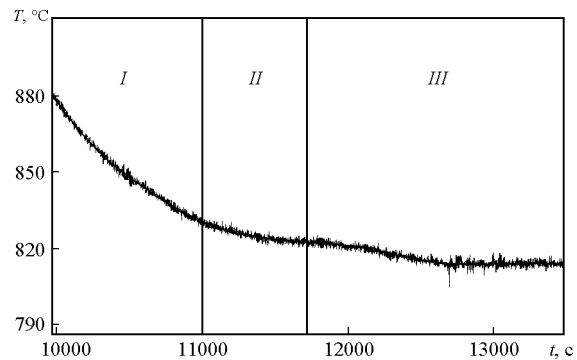


Рис. 5. Укрупненный участок термограммы на этапе остывания. Области I, III, участки, где зависимость (4) не аппроксимируется линейной. II – участок, где зависимость (4) близка к линейной.

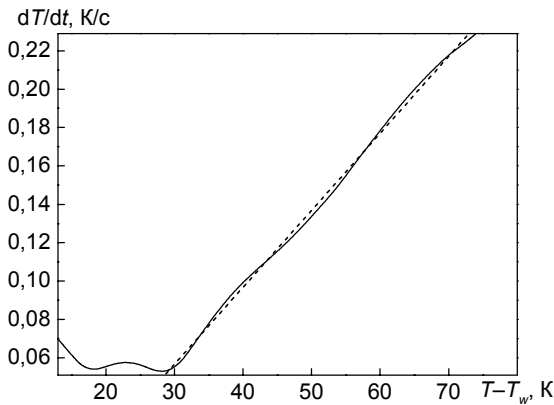


Рис. 4. Зависимость производной температуры по времени от разности между температурой на оси реактора и температурой вблизи его стенки (участок II, рис. 3). Пунктирная аппроксимирующая прямая получена с использованием метода наименьших квадратов.

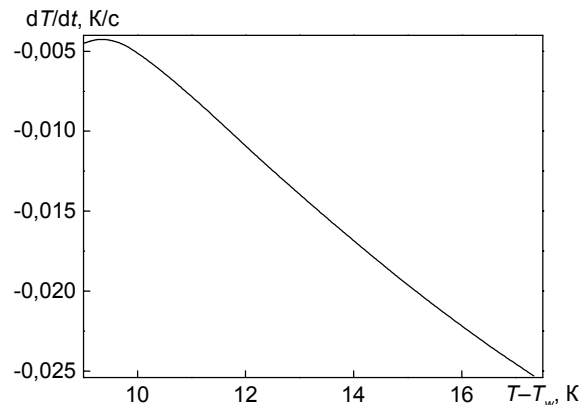


Рис. 6. Участок II термограммы (рис.5) в представлении (4).

что указанный переход начинается практически при температуре стенки, что свидетельствует о том, что эта температура близка к критической.

Из (3) следует, что угловой коэффициент k прямой, представленной на рис.4, определится как:

$$k = \frac{\alpha S}{ct}. \quad (5)$$

Из рисунка находим $k = 0,004 \text{ c}^{-1}$. Используя [9, 10] и данные таблицы, можно определить теплоемкость смеси: $c = 978,2 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, при этом расчет по (5) дает экспериментально определенный методом регулярного режима коэффициент теплоотдачи: $\alpha_e = 45,4 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$, что удовлетворительно согласуется с определенным выше теоретическим значением. Полученное расхождение (12%) можно объяснить тем, что квазистационарный полуэмпирический расчет (2) является приближенным, однако режим

плавления близок к квазистационарному. С использованием (1) и значения α_e определим критерий Био системы: $Bi = 1,1 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, можно прийти к выводу, что для данной системы, такое значение критерия Био (не большее) определяет высокую степень однородности распределения температуры в реакционном объеме.

Далее перейдем к рассмотрению участка остывания *де* на термограмме (рис.2). Указанный укрупненный участок термограммы приведен на рис.5. На этапе остывания (от максимальной температуры до температуры отключения источника), термограмму можно разделить на три области. Область I (рис.5), участок, где зависимость (4) нигде не аппроксимируется линейной. Область II, где зависимость (4) близка к линейной, и область III, где вновь наблюдаются существенные отклонения от линейной зависимости в представлении (4).

На рис. 6 приведена зависимость (4) для участка II. Полученное значение углового коэффициента прямой составляет $k = 0,0024 \text{ c}^{-1}$.

Для расчета коэффициента теплоотдачи по формуле (5) необходимо определить теплоемкость спеченного продукта, которая с использованием калориметрического метода оказалась равной $c = 1625 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$. Расчет эффективного значения коэффициента теплоотдачи по формуле (5), с учетом таблицы, дает $\alpha = 47,5 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$, что по величине очень близко к полученному выше значению коэффициента теплоотдачи на участке разогрева. Соответствующее значение критерия Bi при $\lambda = 33,52 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ (для соединения TiAl_3) [12]: $Bi = 2,7 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, критерий Био является малым и на этапе первичного структурообразования и на этапе охлаждения. Отсюда можно сделать вывод, что значение критерия Био: $Bi \sim 10^{-2}$ гарантированно обеспечивает распределения температуры в объеме реактора на уровне наблюдаемого в эксперименте очень слабого различия температур в центре реактора и на расстоянии 1 мм от поверхности стенки ($\sim 0,2\%$). Однако, как установлено, на этапе вторичного структурообразования нельзя говорить об инертном остывании шихты (подтверждением этому является отчетливо выраженный подъем температуры на укрупненном участке термограммы, рис.5). Исходя из этого, можно предположить, что синтез не заканчивается на этапе первичного структурообразования, а продолжается при остывании шихты до температуры стенки реактора. Для подтверждения высказанного предположения, был проведен эксперимент с отключением источника разогрева в момент достижения реагирующей шихтой максимальной температуры, с последующим быстрым охлаждением смеси до комнатной температуры. Дифрактометрический анализ показал наличие трех фаз: TiAl_3 , Ti_3Al и TiAl . Таким образом, на этапе первичного структурообразования реакция действительно не проходит до конца, при этом продукт синтеза находится в неравновесном состоянии, поскольку остаточного алюминия в продукте не наблюдается. Для получения монофазного продукта требовался длительный отжиг (около 7000 с).

Выводы

На основе анализа экспериментальной термограммы синтеза, проведенного в режиме теплового взрыва в порошковой системе $\text{Ti} + 3 \text{ Al}$, установлено, что синтез с использованием специализированного реактора происходит в условиях высокой степени однородности радиального и осевого температурного распределения в объеме смеси на протяжении всего процесса химического взаимодействия. Малое различие ($0,2\%$) температур на оси цилиндрического

реактора и вблизи внутренней поверхности его стенки обусловлено малостью критерия Био системы, который был определен экспериментально, с использованием регулярного режима. Для данной системы указанное различие температур реализуется при условии $Bi \leq 0,01$.

Анализ характерных участков термограмм позволил установить, что началу саморазогрева (активного тепловыделения) соответствует момент выравнивания температуры смеси (после окончания плавления алюминия) и температуры стенки реактора. При применении метода регулярного режима к участку термограммы, соответствующему охлаждению системы до температуры стенки, выяснено, что при понижении температуры реакция синтеза продолжается в твердой фазе и имеет слабо выраженный колебательный характер. Таким образом, механизм синтеза является неравновесным. Переход системы в равновесное состояние, соответствующее монофазному продукту TiAl_3 , возможен в процессе длительного отжига.

Приведенную методику регулярного режима можно применять к анализу термограмм других бинарных систем, синтезируемых в режиме теплового взрыва.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России" по государственному контракту 02.513.11.3365.

Литература

1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика. Под ред. А.Е.Сычева. г.Черноголовка: Территория, 2001, 435 с.
2. Гаспарян А.Г., Штейнберг А.С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al. Физика горения и взрыва, 1988, № 3, с. 67 – 74.
3. Кондратьев Г.М. Тепловые измерения. М.-Л.: Гостехиздат, 1957, 244 с.
4. Электрические измерения неэлектрических величин. Под общ. редакцией П.В. Новицкого. М.-Л.: Энергия, 1966, 690 с.
5. Данилевский С.К., Сведе-Швец Н.И. Высокотемпературные термодары. М.: Металлургия. 1977. 230с.
6. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. школа, 1966, 599 с.
7. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1969, 438 с.
8. Кадушников Р.М., Алиевский Д.М., Алиевский В.М. и др. Компьютерное моделирование эволюции микроструктуры полидисперсных материалов при спекании. Порошковая металлургия, 1991, № 5, с. 5 – 10.

9. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974, 268 с.
10. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Металлургия, 1989, 382 с.
11. Некрасов Е.А., Тимохин А.М., Пак А.Т. К теории безгазового горения с фазовыми превращениями. Физика горения и взрыва, 1990, т. 26, № 5, с. 79 – 85.
12. Самсонов Г.В. Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976, 560 с.

Филимонов Валерий Юрьевич — Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул), кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области физики горения и взрыва.

Смирнов Евгений Валерьевич — Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул), аспирант.

Афанасьев Алексей Владимирович — Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул), аспирант.

Евстигнеев Владимир Васильевич — Алтайский государственный технический университет (г. Барнаул), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и материаловедения.

Гибельгауз Сергей Иванович — Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова, аспирант. Специалист в области физики конденсированного состояния.