

г. Барнаул.: Тезисы докладов научно-практической конференции. – г. Барнаул. Изд-во АГУ, 1999.- С.46.

3. Евстигнеев В.В., Лебедева О.А., Логинова М.В., Тубалов Н.П., Яковлев В.И. Фильтры для гальванических производств в промышленности./Наука-г.Барнаул.: Тезисы докладов научно-практической конференции. - Барнаул. Изд-во АГУ, 1999.- С.57-58.

4. Евстигнеев В.В., Филимонов В.Ю., Яковлев В.И., Семенчина А.С., Логинова М.В. Экспериментально - диагностический комплекс для проведения процесса СВС в режиме теплового взрыва. //Ползуновский Альманах, 2005. - №3. - С.165 - 168

5. Яковлев В.И., Филимонов В.Ю., Семенчина А.С., Логинова М.В. Детонационно-газовое напыление композиционных СВС-материалов на примере бинарной системы Ti-Al.//Ползуновский вестник, 2005. -№4 (ч.1).- С.71-75.

6. Евстигнеев В.В., Яковлев В.И., Логинова М.В., Семенчина А.С. Рентгенографическое исследование фаз композиционных СВС-материалов системы Ti-Al в процессах ДГН. / "Композиты-2005".: Тезисы докладов научно-практической конференции. – г.Барнаул. Изд-во АлтГТУ, 2005. - С.121-123.

7. Афанасьев А.В., Логинова М.В., Семенчина А.С., Черников В.С.Автоматизированная система регистрации температуры в процессах СВС./ "Композиты-2005".: Тезисы докладов научно-практической конференции. – г.Барнаул. Изд-во АлтГТУ, 2005. - С.248-250.

8. Евстигнеев В.В., Жакупова А.Е., Логинова М.В., Семенчина А.С. Процесс формирования интерметаллидных соединений в бинарной смеси Ti-Al при реализации синтеза в режиме теплового взрыва./ "Технология машиностроения".: Тезисы докладов научно-практической конференции. – г.Барнаул. Изд-во АлтГТУ, 2005.- С. 4-6.

9. Евстигнеев В.В., Яковлев В.И., Черников В.С., Логинова М.В., Семенчина А.С., Диагностика газодисперсного потока в процессе ДГН порошка алюминия. /"Технология машиностроения".: Тезисы докладов научно-практической конференции. – г.Барнаул. Изд-во АлтГТУ, 2005.-С.6-9.

Логинова Марина Владимировна

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ
СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНИДОВ
ТИТАНА В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент Филимонов Валерий Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Хомутов Олег Иванович

кандидат технических наук, профессор
Цибиров Александр Михайлович

Ведущая организация: Томский политехнический университет,
(г. Томск)

Защита состоится 26 декабря 2006 г. в 15 часов в ауд. 426 г.к. на заседании диссертационного совета Д.212.004.06 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова, по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова

Автореферат разослан _____ 2006 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



С.П. Пронин

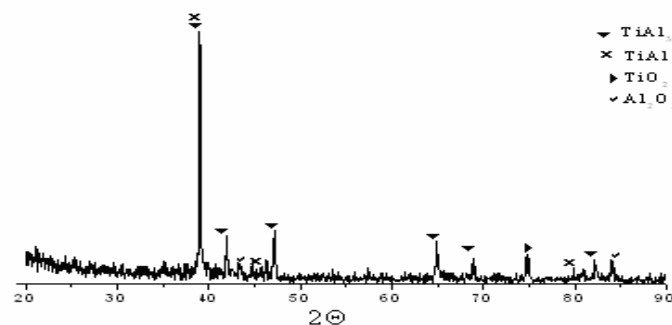


Рис.18. Дифрактограмма конечного продукта.

На основании проведенных исследований по изучению динамики процессов фазообразования методом динамической дифрактометрии можно сделать вывод, что при образовании известных химических соединений, представленных на диаграмме состояния системы Ti-Al, синтезируются метастабильные, короткоживущие фазы состава Ti_9Al_{23} , Ti_2Al_5 , Ti_5Al_{11} , Ti_3Al_5 , $TiAl_2$ которые не оказывают влияния на процессы образования основных фаз.

Основные выводы и результаты работы:

1. Метод динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения позволил установить в процессе теплового взрыва в системе Ti-Al наличие виртуальных фаз: Ti_9Al_{23} , Ti_2Al_5 , Ti_5Al_{11} , Ti_3Al_5 , $TiAl_2$, которые не наблюдаются в конечном продукте.
2. Разработана математическая модель процесса теплового взрыва на основе диаграммы состояния системы Ti-Al в приближении однородного распределения температуры по объему реагирующей шихты, позволяющая прогнозировать процессы структурообразования в системе, при изменении условий проведения синтеза.
3. Определены режимы проведения синтеза алюминидов титана в условиях теплового взрыва для фракций частиц титана со средними размерами 80 мкм, 130 мкм, 180 мкм.
4. Установлены режимы проведения синтеза для получения монофазного продукта в системе Ti-Al при использовании различных фракций частиц титана в исходной шихте.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Евстигнеев В.В., Логинова М.В., Милюкова И.В., Яковлев В.И., Порошковые СВС-материалы для нанесения покрытий ДГН./Наука-г. Барнаул.: Тезисы докладов научно-практической конференции. – г.Барнаул. Изд-во АГУ, 1999.- С.31-32.
2. Евстигнеев В.В., Логинова М.В., Милюкова И.В., Яковлев В.И. Технология утилизации отходов машиностроения и горнорудной промышленности./Наука-

Общая характеристика работы Актуальность проблемы

На рис.16, 17 представлены соответствующие зависимости.

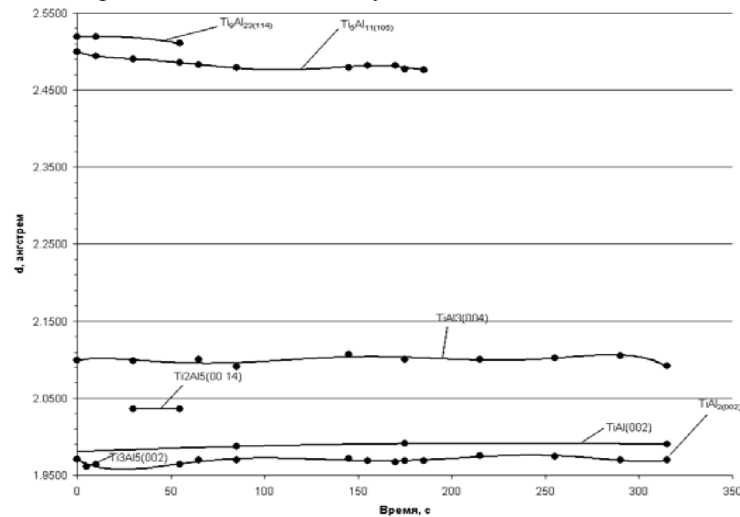


Рис.16. Зависимость межплоскостных расстояний от времени для различных синтезируемых фаз.

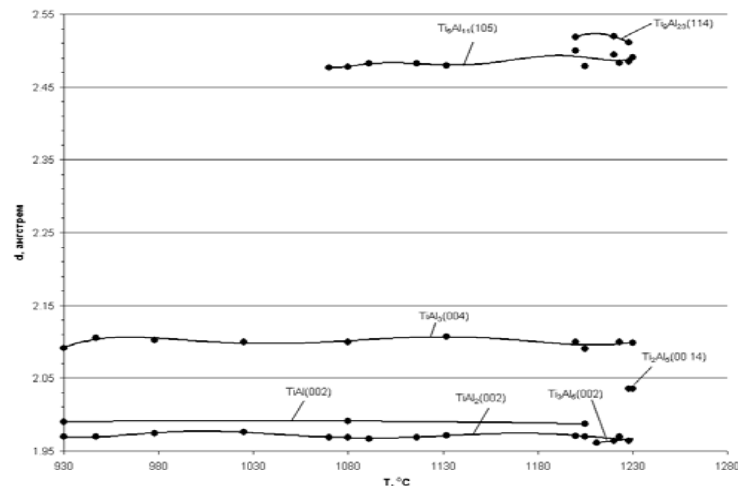


Рис.17. Зависимость межплоскостных расстояний от температуры для различных синтезируемых фаз.

На рис.18 приведена дифрактограмма конечного продукта синтеза описанного в приведенных выше условиях.

Интенсивное развитие темпов современного машиностроения предполагает создание новых материалов, с высоким уровнем эксплуатационных характеристик, при этом комплекс эффективных свойств должен удовлетворять набору физико-химических, механических и иных характеристик, обеспечивающих защиту от деструктивных воздействий. К последним относятся: высокая жаростойкость, жаропрочность, стойкость к воздействию коррозии, действию различного рода агрессивных сред и т.д.. Для получения композиционных материалов с особыми свойствами используются широко распространенные на сегодняшний день технологии: распыление металлического расплава, гидридно-кальциевого восстановления, электролиза расплавленных сред. Указанные технологии требуют больших энергозатрат, сложного аппаратного оформления. Продукты, полученные с использованием этих технологий, как правило, содержат примеси других элементов. Этих недостатков лишен открытый в 1967 году А.Г. Мержановым и его научной школой метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Большой вклад в развитие этого метода внесли школы профессоров Левашова Е.А., Максимова Ю.М., Амосова А.П., Юхвида В.И., Евстигнеева В.В. Метод отличается низкими энергозатратами, простотой и надежностью оборудования, чистотой синтезированного продукта. В настоящее время указанным методом синтезировано свыше тысячи бинарных и многокомпонентных соединений.

Одной из основных задач фундаментального и прикладного материаловедения является управление процессом СВС, цель которого – получение монофазного продукта требуемого химического состава. В этом отношении режим теплового взрыва является более предпочтителен, поскольку допускает возможность управления тепловой активностью шихты, посредством изменения внешних теплофизических условий. Необходимо заметить, что к настоящему времени этот вопрос малоизучен. Отсутствуют конкретные рекомендации по проведению режима синтеза в той или иной бинарной или многокомпонентной системе. Поэтому изучение способов управления процессами СВС является важной и актуальной задачей. Для этих целей необходимо понимание механизмов процессов структурообразования при СВ-синтезе. Наиболее эффективным методом экспериментального изучения динамики процессов структурообразования является метод синхротронного излучения, который позволяет идентифицировать сложный процесс формирования фаз в динамике.

В последнее время большой интерес вызывают соединения на основе алюминидов титана. Указанные соединения обладают малым удельным весом,

высокой жаростойкостью и могут составить серьезную конкуренцию соединениям на основе алюминидов никеля, поскольку не требуют дополнительной технологической обработки, следовательно, являются более дешевыми. В то же время, на сегодняшний день, отсутствует ясное понимание механизмов структурообразования в данной системе. Математической модели, позволяющей прогнозировать процессы синтеза в указанной системе, на сегодняшний день нет. Исходя из вышеизложенного:

Цель работы заключалась в разработке экспериментальных методов исследования динамики процессов структурообразования гетерогенной порошковой смеси Ti-Al при синтезе в режиме теплового взрыва, а также в применении метода синхротронного излучения для изучения формирования фазовых структур в условиях реализации теплового взрыва.

В процессе выполнения работы, решались следующие задачи:

1. Исследование динамики фазообразования в системе Ti+Al при синтезе в режиме теплового взрыва, с использованием метода динамической дифрактометрии высокого пространственного и временного разрешения.
2. Разработка математической модели процессов структурообразования в системах Ti+3Al, Ti+Al.
3. Проведение исследований по изучению фазового состава продукта синтеза, проведенного в различных тепловых режимах. Сравнение экспериментальных данных с расчетными.
4. Установление оптимальных режимов синтеза для получения монофазных продуктов стехиометрии $TiAl_3$ и TiAl.

Научная новизна работы

1. С использованием метода динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения высокого пространственного и временного разрешения впервые произведена идентификация последовательности фазовых превращений в системе Ti+Al в режиме теплового взрыва.
2. Разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать процессы фазообразования при тепловом взрыве в гетерогенной системе Ti-Al, на основе диаграммы состояния системы Ti-Al.
3. Выявлены механизмы процесса структурообразования, позволяющие получать продукт синтеза, требуемого состава и физико-химических свойств в порошковых системах Ti+3Al, Ti+Al.
4. Установлены температурно-временные режимы синтеза, с целью получения монофазных продуктов в системе Ti-Al.

Практическая значимость работы

На основании адекватности математической модели и результатов экспериментальных исследований появляется возможность прогнозирования режимов проведения синтеза для получения монофазного продукта в системе

На рис.14 представлены дифрактограммы синтеза, полученные в процессе остывания, после реализации теплового взрыва, в соответствии с моментами времени, обозначенными на рис.15. На рис.16 представлена проекция поверхности на горизонтальную плоскость.

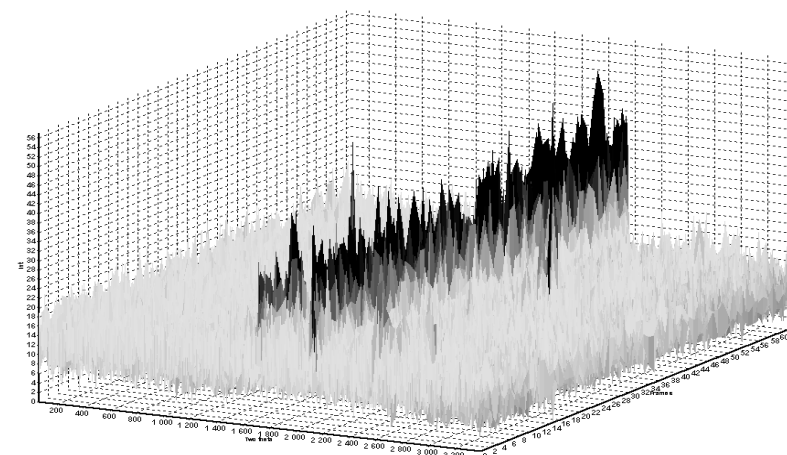


Рис.14. Динамика развития фазовых структур при остывании системы состава Ti+Al после реализации теплового взрыва. Ось абсцисс – 2Θ , ось ординат – номера сканируемых кадров, ось аппликат – интенсивность.

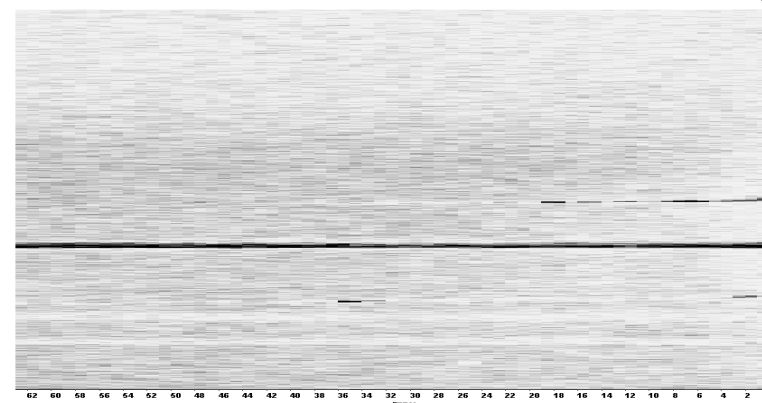


Рис.15. Проекция поверхности на горизонтальную плоскость. Ось абсцисс – номера сканируемых кадров.

На основании полученных результатов были построены зависимости рассчитанных межплоскостных расстояний от времени и температуры.

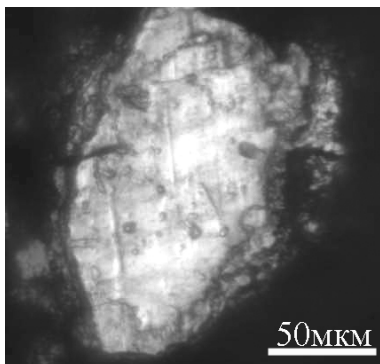


Рис.12. Фотография характерного элемента структуры материала синтезированного продукта.

Из приведенных рисунков следует, что в данном случае продукт синтеза является однофазным, как и предсказывает математическая модель. В главе IV проведен подробный анализ соответствия результатов расчета модели и экспериментальных данных для различных фракций титана.

На следующем этапе рассматривались особенности динамики процессов структурообразования в системе Ti+Al с применением метода синхротронного излучения. На рис.13 представлена термограмма синтеза соединения Ti+Al в процессе остывания, при отключении источника разогрева в момент достижения шихты максимальной температуры.

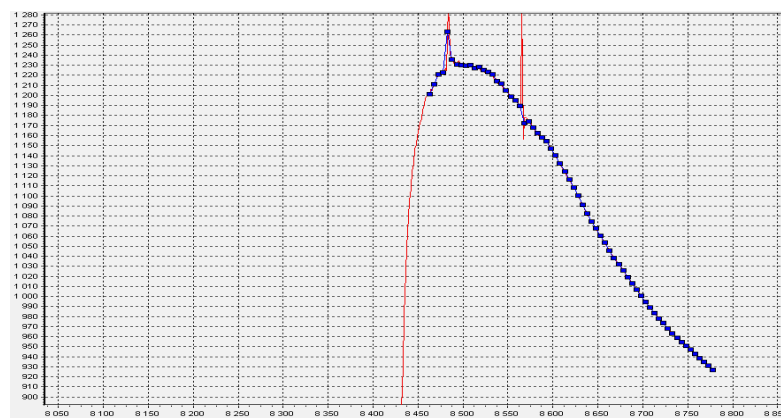


Рис.13. Термограмма синтеза соединения Ti+Al на этапе остывания. Точками обозначены моменты фиксирования фазового состава.

Ti-Al. Практическую значимость имеет разработанная и апробированная на системе Ti-Al экспериментальная методика динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения, которая может быть применена для изучения динамики процессов фазообразования в режиме теплового взрыва в других системах.

Основные защищаемые положения

1. Последовательность образования и существования стабильных и виртуальных фаз при высокотемпературном синтезе в системе Ti-Al в режиме теплового взрыва.
2. Механизмы структурообразования в системе Ti-Al при различных режимах синтеза с целью получения продукта с требуемым набором физико-химических свойств.
3. Возможность управления фазовым составом продукта высокотемпературного синтеза в системе Ti-Al, посредством изменения параметров дисперсного состава, условий теплообмена, температурой окружающей среды, соотношением компонентов.
4. Соответствие экспериментальных термограмм, полученных в разных режимах синтеза в системе Ti-Al, расчетным термограммам.
5. Прогнозирование режимов проведения синтеза с целью получения монофазного продукта требуемого состава с использованием разработанной математической модели.

Публикации: Основные результаты диссертации опубликованы в девяти печатных работах, из них 2 статьи и 7 тезисов докладов на всероссийских конференциях.

Апробация работы Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Южно-Сибирском объединенном физическом семинаре Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, а также на 9-ой международной научно-технической конференции “Композиты – в народное хозяйство” (Композит - 2005) (г. Барнаул, 2005 г.), на 8-ом международном симпозиуме “СВС - 2005” (Сардиния, Италия, 2005г.), на международной научно-технической конференции “Современные технологические системы в машиностроении” (г. Барнаул, 2005 г.), на физической школе – семинар “Высокотемпературный механохимический синтез новых материалов” (г.Новосибирск, 2006 г.), на международной школе – семинар “Прорывные технологии в области композиционных материалов, теория и практика процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза” (г. Барнаул, 2006 г.).

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 116 страниц текста, диссертация содержит 50 рисунков, 2 таблицы, список литературы из 140 наименований.

Содержание работы

Во **введении** приведено обоснование целей и задач настоящего исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы, дана ее краткая характеристика.

Глава I. Тепловой взрыв в гетерогенных конденсированных системах. Способы теоретического и экспериментального исследования закономерностей саморазогрева и структурообразования в режиме теплового взрыва

В главе рассмотрены различные способы реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Приведены результаты основных теоретических и экспериментальных исследований изучения СВ-синтеза как в режиме послойного горения, так и в режиме теплового взрыва. Показаны преимущества технологии СВС перед другими способами получения композиционных материалов.

Приведенный в главе литературный обзор позволяет сделать вывод, что на сегодняшний день экспериментальные методики, дающие возможность управлять процессами структурообразования в режиме теплового взрыва, недостаточны разработаны. Механизмы структурообразования в системе Ti-Al не достаточно глубоко изучены, экспериментальных методик по изучению динамики структурообразования в режиме теплового взрыва с использованием синхротронного излучения не существует.

Исходя из поставленных проблем, в конце главы сформулированы цели и задачи настоящей работы.

Глава II. Экспериментальный комплекс для изучения динамики саморазогрева и процессов структурообразования в системе Ti-Al

Глава посвящается описанию базовых конструктивных элементов комплекса для проведения исследований по изучению динамики саморазогрева и процессов структурообразования в системе Ti-Al.

Основным элементов комплекса являлся технологический реактор, схема которого представлена на рис.1.

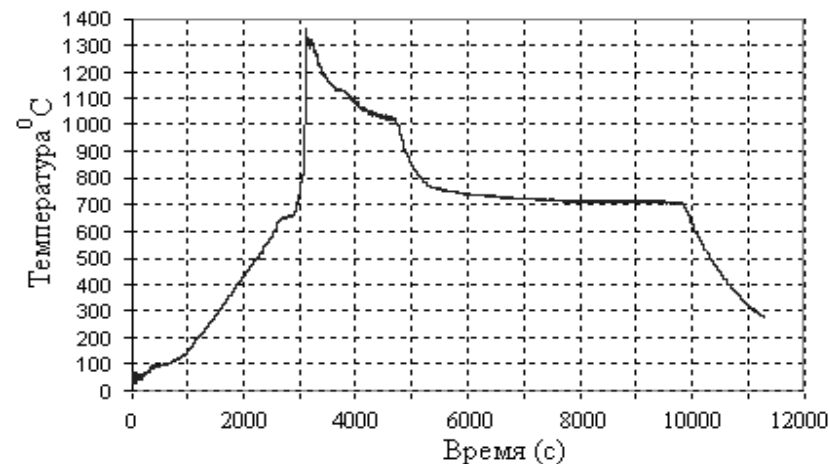


Рис.10. Термограмма процесса теплового взрыва в системе Ti+Al при среднем размере частиц титана 130 мкм.

На рис.11 представлена соответствующая дифрактограмма продукта синтеза. На рис.12 представлена фотография соответствующего элемента структуры продукта.

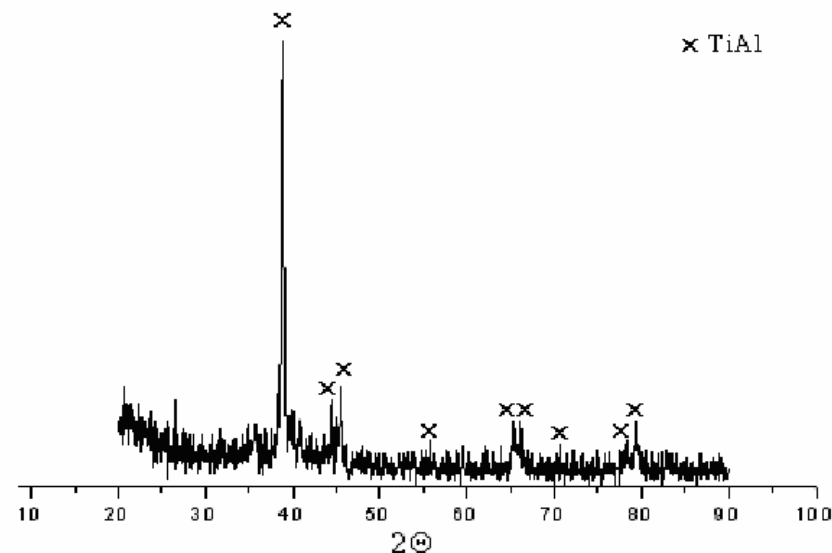


Рис.11. Дифрактограмма продукта синтеза.

На рис.8 представлена соответствующая дифрактограмма продукта синтеза. На рис.19 представлена фотография соответствующего элемента структуры продукта.

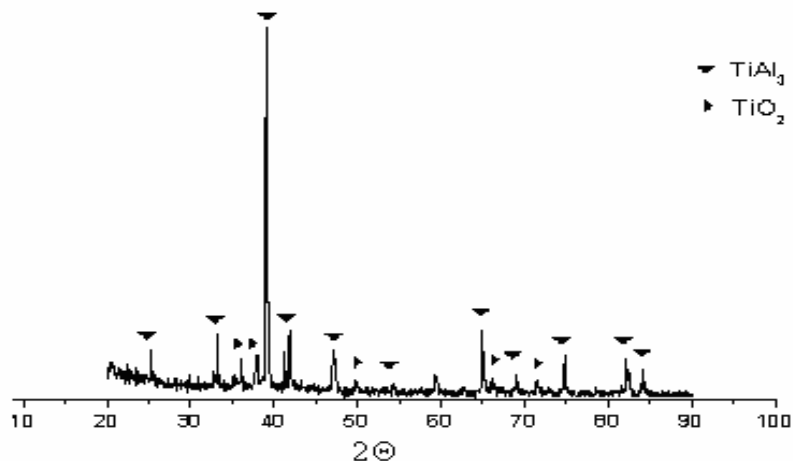


Рис.8. Дифрактограмма продукта синтеза.

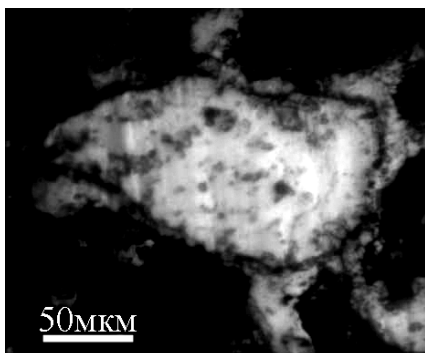


Рис.9. Фотография характерного элемента структуры материала синтезированного продукта.

Из сопоставления расчетных и экспериментальных термограмм можно сделать вывод о хорошем соответствии значений максимальных температур синтеза. Кроме того, продуктом синтеза явился однофазный продукт стехиометрии $TiAl_3$ как и предсказано моделью.

На рис.10. представлена термограмма процесса теплового взрыва в системе $Ti+Al$ со средним размером частиц 130 мкм.

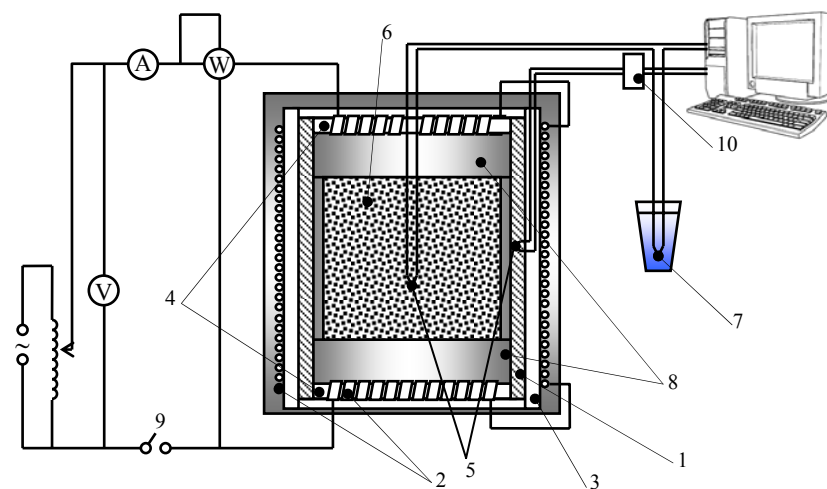


Рис.1. Схема технологического реактора для проведения синтеза в режиме теплового взрыва.

Реактор представляет собой стальной цилиндр с внутренним диаметром 38 мм, толщиной стенки 1 мм. Высота объема, занятого реагирующей шихтой составляет 50 мм. На боковую поверхность цилиндра наматывалась нихромовая спираль 2, через которую пропускается электрический ток. Спираль изолировалась от поверхности цилиндра слоем 3. Для прогрева торцевых поверхностей шихты были использованы специально разработанные нагревательные элементы 4, основу которых составлял слой асбеста, толщиной 5 мм, по его периметру просверлены отверстия, через которые пропущена нихромовая проволока. Все три нагревательных элемента соединялись последовательно. Для контроля температуры, в стенке реактора и внутри шихты 6 использовались хромель-алюмелиновые термопары 5. Для изоляции шихты от торцевых нагревателей и нагревателей от окружающей среды применялись асбестовые прокладки 8. В цепь входит выключатель 9. В соответствии со стандартной методикой измерения температуры с помощью термопар был использован компенсационный спай 7. Блок 10 выполняет функцию защитного устройства, предохраняющего систему от короткого замыкания. Для сбора и обработки данных использовался ПК IBM с

многоканальной платой аналого-цифрового преобразования ЛА 1,5PCI, к которой подключались термопары 5.

Рентгеноструктурный анализ исходных смесей порошков и синтезированных продуктов проводился на дифрактометре рентгеновском общего назначения ДРОН-6. Для исследования применялась стандартная рентгеновская трубка с Cu K α -излучением, длина волны $\lambda=1,5418$ Å. Дифрактограммы снимались с шагом сканирования 0,05 градуса и временем экспозиции в каждой точке равным 3 секунды. Обработку и анализ экспериментальных данных осуществляли с помощью пакета программ PDWin, предназначенного для автоматизации процесса обработки рентгенограмм.

Исследование микроструктуры шлифованных поверхностей проводился с использованием автоматического анализатора изображения «ВидеоТест», в состав которого входят: оптический микроскоп, цифровая камера «Baumer Optronic» и компьютер на базе Windows XP для визуализации и обработки изображения. Анализатор позволяет изучать микроструктуру шлифов, полученных из спеков продукта, получать фотографии элементов структур высокого качества, определять микротвердость, производить количественный анализ гранулометрии изучаемых образцов.

Для исследования процессов динамики фазообразования использовался метод динамической дифрактометрии высокого пространственного и временного разрешения в пучках синхротронного излучения (СИ). Метод позволяет определять динамику изменения фазового состава в процессе химических превращений в гетерогенных конденсированных системах. Синхротронное излучение обладает непрерывным спектром, покрывающим практически весь рентгеновский диапазон. Излучение обладает очень высокой интенсивностью, что является наиболее важным для исследований. Перечисленные свойства позволяют с высоким пространственным и временным разрешением анализировать быстротекущие процессы фазообразования при синтезе композиционных материалов.

В настоящем исследовании указанный метод был адаптирован к исследованию процессов синтеза в режиме теплового взрыва. На рис.2 представлена соответствующая схема функционирования установки для изучения динамики фазовых превращений в процессе теплового взрыва.

Излучатель 1 генерирует поток синхротронного излучения 2, который попадает на поверхность реагирующей шихты, находящейся в реакторе 3 через бериллиевое окно 4. Реактор находится в вакуумной камере 5, из которой производится откачка воздуха до давления 0,01 атм., при помощи штуцеров 6. Динамика разогрева шихты измеряется с помощью термопары 7. Отраженный пучок 8 попадает в детектор 9. Установка оснащена системой охлаждения 10.

Из анализа результатов расчета математической модели следует, что механизм структурообразования в системах Ti+3Al и Ti+Al различны. В TiAl₃ при любом значении коэффициента теплоотдачи меньшего критического всегда синтезируется однофазный продукт указанной стехиометрии. В системе TiAl процесс образования однофазного продукта происходит медленнее по причине меньшего значения коэффициента диффузии алюминия. Все сказанное справедливо, в случае если, максимальные температуры синтеза не превосходят низшую температуру плавления в системе TiAl – соединения TiAl₃ (1340 °C). Расчет кинетики плавления указанного соединения не представляется возможным по причине отсутствия справочных данных по теплофизическим параметрам интерметаллидного соединения TiAl₃. При изменении фракции частиц титана максимальные температуры синтеза могут превосходить указанную температуру.

Глава IV. Исследование процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ti-Al

На первом этапе экспериментальных исследований, проводилось изучение закономерностей саморазогрева и структурообразования в системах Ti+3Al и Ti+Al.

На рис.7. представлена термограмма процесса теплового взрыва в системе Ti+3Al со средним размером частиц 130 мкм.

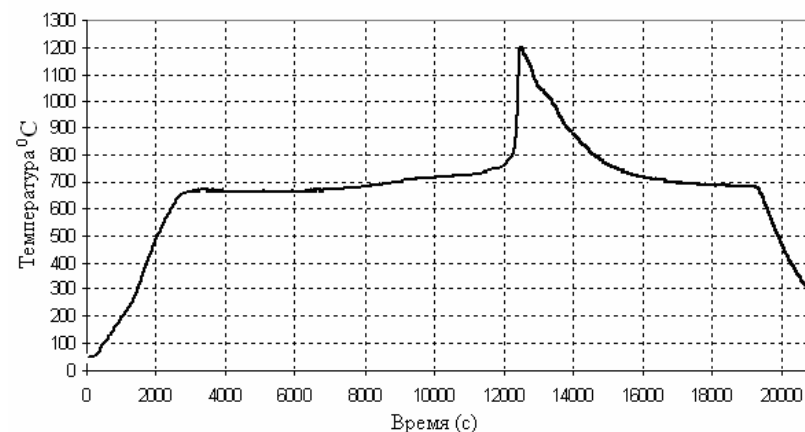


Рис.7. Термограмма процесса теплового взрыва в системе Ti+3Al при среднем размере частиц титана 130 мкм.

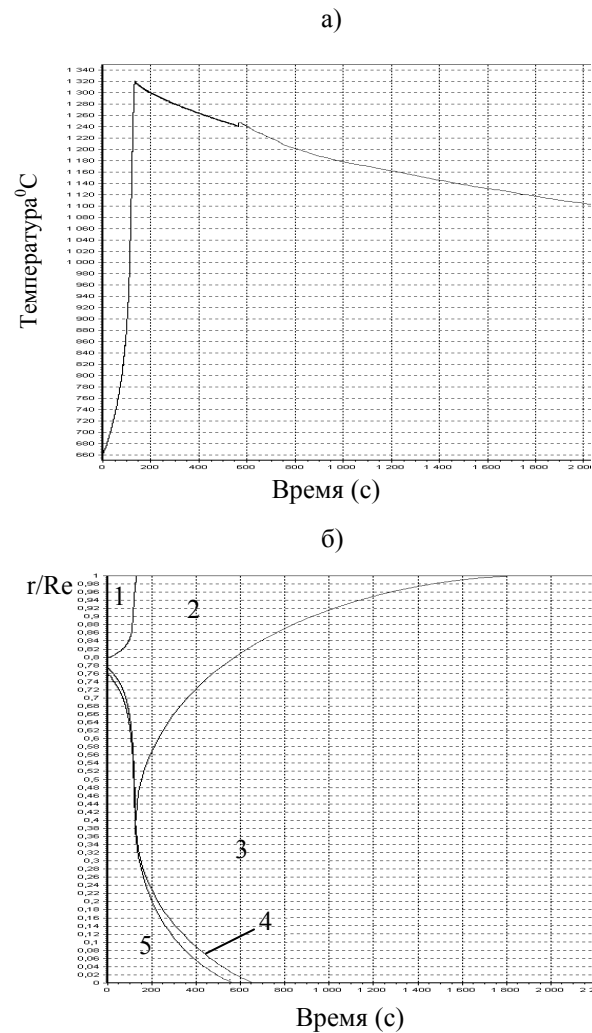


Рис.6. Динамика процесса синтеза: а) термограмма синтеза, б) диаграмма процессов структурообразования при синтезе соединения TiAl . 1- алюминий, 2 – соединений TiAl_3 , 3 – соединение TiAl , 4 – соединение Ti_3Al , 5 – твердый раствор алюминия на основе титана. Размер частиц титана 130 мкм.

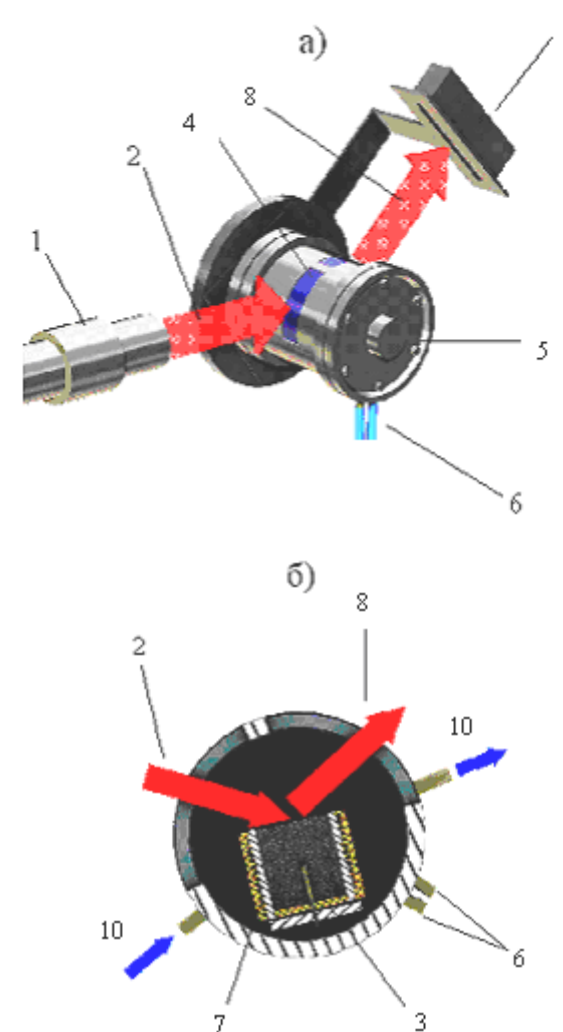


Рис.2. Схема функционирования установки для изучения динамики фазовых превращений в процессе теплового взрыва: а) внешний вид установки; б) технологический реактор. 1 – излучатель, 2 – падающий пучок СИ, 3 – технологический реактор, 4 – бериллиевое окно, 5 – вакуумная камера, 6 – штуцеры для откачки воздуха, 7 – термопара, 8 – отраженный пучок, 9 – детектор, 10 – система охлаждения.

Приведенная выше методика позволяет анализировать динамику тепловых процессов и процессов структурообразования при синтезе в режиме теплового взрыва, производить качественный и количественный анализ фазового состава продукта, анализировать микроструктуру конечного продукта.

Глава III. Математическая модель процессов структурообразования в бинарной порошковой смеси Ti-Al

В настоящей главе проводится моделирование процессов структурообразования в системе Ti – Al при саморазогреве в режиме теплового взрыва, и выяснение зависимости фазового состава конечного продукта от соотношения компонентов и теплофизических условий синтеза. Необходимо понимать, что возможность управления составом конечного продукта при реализации СВС в режиме теплового взрыва, зависит от индивидуальных особенностей конкретной системы, определяемых с одной стороны структурой диаграммы состояния, с другой – макрокинетическими и теплофизическими параметрами реагирующей смеси (коэффициенты диффузии в фазах и растворах, тепловые эффекты растворения и образования фаз, теплоемкость смеси и т.д.). Следовательно, для решения вопроса в пользу возможности управления составом конечного продукта синтеза, необходим количественный анализ и построение прогнозной математической модели динамики процессов разогрева и структурообразования для данной порошковой смеси, в зависимости от теплофизических условий протекания реакции.

Равновесная диаграмма системы Ti – Al, используемая в расчетной модели, представлена на рис.3.

Диаграмма состояния указанной системы относится к перитектическому типу. Наименьшая температура плавления соответствует температуре плавления фазы $TiAl_3$ и составляет $1340^\circ C$. При температурах выше температуры плавления алюминия и ниже указанной температуры в равновесии находятся: расплав алюминия и титана, фаза $TiAl_3$, γ -фаза $TiAl$, α_2 -фаза Ti_3Al , расплав алюминия. Характерной особенностью системы является слабая растворимость титана в жидком алюминии до температур $1200^\circ C$ (она составляет порядка 5% по массе).

При построении модели будем предполагать, что тепловыделение от процессов, происходящих при диффузионной перекристаллизации α - твердого раствора в β - твердый раствор (температура перехода $1240^\circ C$) и распада α_2 -фаза пренебрежимо мало по сравнению с тепловыми эффектами реакции.

На рис.5 и рис.6 представлены термограммы и диаграммы процессов структурообразования в объеме ячейке при синтезе соединения $TiAl_3$ и $TiAl$ соответственно.

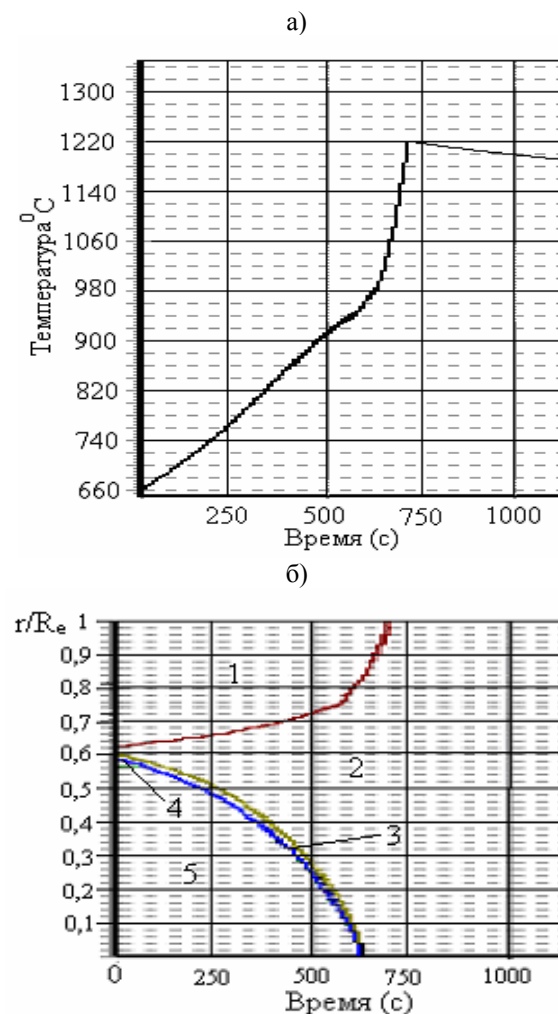


Рис.5. Динамика процесса синтеза: а) термограмма синтеза, б) диаграмма процессов структурообразования при синтезе соединения $TiAl_3$. 1- алюминий, 2 – соединений $TiAl_3$, 3 – соединение $TiAl$, 4 – соединение Ti_3Al , 5 – твердый раствор алюминия на основе титана. Размер частиц титана 130 мкм.

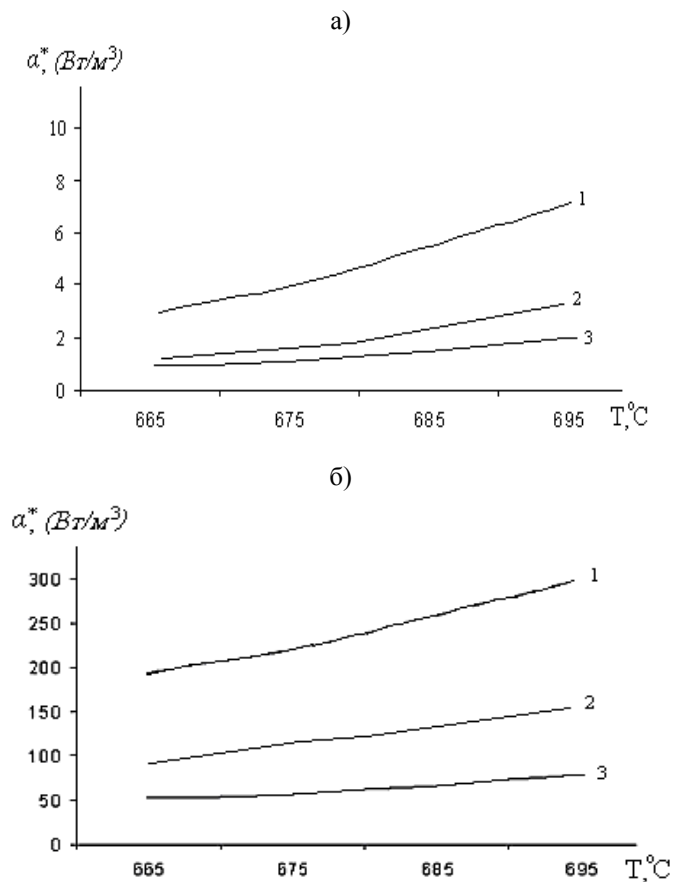


Рис.4. Зависимости критического коэффициента теплоотдачи α^* от температуры стенки T_0 : а) система Ti+3Al; б) система Ti+Al.

В областях параметрической диаграммы $\alpha^* < \alpha_c^*$, (ниже кривых) имеет место тепловой взрыв. Повышение критического значения эффективного коэффициента теплоотдачи с уменьшением размера частиц легко объяснить тем, что с уменьшением размера частиц возрастает их число в единице объема, следовательно, согласно (2) возрастает и тепловыделение единицы объема реагирующей шихты, исходя из этого, возрастает допустимый теплоотвод, при котором может произойти самовоспламенение.

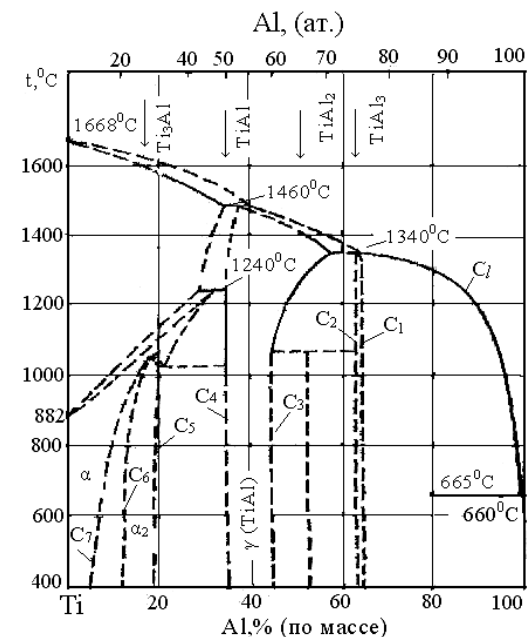


Рис.3. Диаграмма состояния системы Ti-Al.

В данной задаче рассматривается динамика саморазогрева порошковой смеси Ti – Al, находящейся в реакторе объема V , с поверхностью теплоотдачи S с варьируемым эффективным коэффициентом теплоотдачи α . Задача рассматривается в термически безградиентной постановке. Предполагается, что саморазогрев происходит в статических условиях, при фиксированной на протяжении всего процесса синтеза, температуре стенки реактора, которая выше температуры плавления легкоплавкого компонента. За время плавления и достижения смесью температуры стенки T_0 в системе не происходит образования фаз, легкоплавкий компонент полностью находится в жидкой фазе. Рассматривалось соотношение компонентов, соответствующее стехиометрии фаз $TiAl_3$ и $TiAl$, в соответствии с этим рассчитывался размер реакционной ячейки по известной формуле

$$R_e = r_{Ti} \left(1 + \frac{\mu_{Al} v_{Al} \rho_{Ti}}{\mu_{Ti} v_{Ti} \rho_{Al}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

где r_{Ti} - радиус частицы титана, μ_{Al} , μ_{Ti} - атомные массы титана и алюминия соответственно, ν_{Al} , ν_{Ti} - стехиометрические коэффициенты, ρ_{Al} , ρ_{Ti} - плотности.

Уравнение теплового баланса для порошковой системы с жидким алюминием:

$$C_V \frac{dT}{dt} = nW^+ - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0), \quad t = 0, \quad T = T_0 \quad (2)$$

где C_V - теплоемкость единицы объема смеси, n - число ячеек в единице объема, W^+ - скорость тепловыделения, которая определяется скоростью образования фаз, а также скоростью растворения. Как будет видно из дальнейшего, максимальные температуры синтеза не достигают температуры плавления фазы $TiAl_3$, что соответствует экспериментальным и расчетным данным, по этой причине теплоотвод на плавление не рассматривался.

Выражение для скорости тепловыделения имеет вид:

$$W^+ = Q_1 \rho_{Al} \frac{dI_1}{dt} + Q_2 \rho_{Al} \frac{dI_2}{dt} + Q_3 \rho_{Al} \frac{dI_3}{dt} - 4\pi r_1^2 \left(c_l \frac{dr_1}{dt} - D_l \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1+0} \right) Q_l \rho_{Al} \quad (3)$$

где Q_1 - тепловой эффект образования фазы $TiAl_3$, Q_2 - фазы $TiAl$, Q_3 - фазы Ti_3Al (на единицу массы алюминия), $r_1(t)$ - текущий радиус частицы в процессе фазообразования ($r_0 \leq r_1 \leq R_e$), c_l - концентрация алюминия, определяемая ликвидусной линией на диаграмме (см. рис.3),

$D_l = D_{0l} \exp\left(-\frac{E_l}{RT}\right)$ - коэффициент диффузии в жидкой фазе

(D_{0l} - предэкспонент, E_l - энергия активации), Q_l - тепловой эффект растворения. I_i - количество алюминия в фазах:

$$I_1 = 4\pi \int_{r_2}^{r_1} c(r) r^2 dr, I_2 = 4\pi \int_{r_3}^{r_2} c(r) r^2 dr, I_3 = 4\pi \int_{r_4}^{r_3} c(r) r^2 dr \quad (4)$$

Система уравнений диффузии в областях:

$$r_1 < r < R_e, \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_l(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{1+0}, \quad c = c_l, \quad r = R_e, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0. \quad (\text{расплав})$$

$$r_2 < r < r_1, \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_1(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{1-0}, \quad c = c_1, \quad r = r_{2+0},$$

$$c = c_2 \quad (TiAl_3)$$

$$r_3 < r < r_2, \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_2(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{2-0}, \quad c = c_3, \quad r = r_{3+0},$$

$$c = c_4 \quad (TiAl)$$

$$(5)$$

$$r_4 < r < r_3, \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_3(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{3-0}, \quad c = c_5, \quad r = r_{4+0},$$

$$c = c_6 \quad (Ti_3Al)$$

$$0 < r < r_4, \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_4 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{4-0}, \quad c = c_7, \quad r = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0.$$

(Тв.раствор)

Все коэффициенты диффузии определяются Аррениусовской зависимостью

$$D_i = D_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \text{ от температуры.}$$

Система уравнений движения границ фаз запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} (c_l - c_1) \frac{dr_1}{dt} &= D_1(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1-0} - D_l(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1+0} \\ (c_2 - c_3) \frac{dr_2}{dt} &= D_2(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_2-0} - D_1(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_2+0} \\ (c_4 - c_5) \frac{dr_3}{dt} &= D_3(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_3-0} - D_2(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_3+0} \\ (c_6 - c_7) \frac{dr_4}{dt} &= D_4(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_4-0} - D_3(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_4+0} \end{aligned} \quad (6)$$

На первом этапе расчета системы уравнений (1)-(6) определялись критические условия самовоспламенения в системе $Ti-Al$ для состава $Ti+3Al$ и $Ti+Al$. Строилась зависимость критического коэффициента теплоотдачи α^* от температуры стенки T_0 . На рис.4 представлены соответствующие зависимости