

УДК 536.46

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И САМОРАЗОГРЕВА В БИНАРНОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ti-Al В РЕЖИМЕ СТАТИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА НА ОСНОВЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

К.Б. Кошелев

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул  
E-mail: koshelevkb@land.ru

На основе равновесной диаграммы состояния системы Ti-Al разработана математическая модель процессов фазообразования в режиме статического теплового взрыва порошковой смеси при температурах, превышающих температуру плавления легкоплавкого компонента. Получены термограммы процесса саморазогрева, исследована динамика процессов структурообразования с использованием методов численного моделирования для стехиометрии соединений  $TiAl_3$  и TiAl. Показано, что результаты расчетов обнаруживают удовлетворительное качественное согласование с экспериментальными данными.

### Введение

Интерметаллидные соединения на основе титана и алюминия имеют широкое применение в различных отраслях промышленности, прежде всего в авиастроении, судостроении. Экспериментальному изучению процессов структурообразования в указанной системе, посвящено значительное количество публикаций, при этом исследования проводились в основном на диффузионных парах, например [1]. В исследовании [2] методами математического моделирования проведен расчет динамики разогрева и процессов структурообразования в системе Ni-Al на основе диаграммы состояния. В работе [3] экспериментально установлено, что в бинарной порошковой смеси Ti-Al эквимолярного состава, при саморазогреве, теплофизические условия реализации синтеза могут влиять на фазовый состав конечного продукта, однако работа является чисто эмпирической.

Целью настоящего исследования, является моделирование процессов структурообразования в системе Ti-Al при саморазогреве в режиме теплового взрыва, и сопоставление полученных результатов расчета с данными эксперимента.

### Постановка задачи

Используется равновесная диаграмма системы Ti-Al [4]. Взаимодействие в системе начинается с плавления алюминия. Далее характер процесса фазообразования зависит от соотношения компонентов смеси. Для состава Ti – 66,3 мас. % Al, отвечающему стехиометрии соединения  $TiAl_3$ , стадия образования соответствующего интерметаллидного соединения является доминирующей. Процесс роста слоя продолжается до полного исчерпания титанового материала, при этом  $\gamma$ -фаза (TiAl) и  $\alpha_2$ -фаза ( $Ti_3Al$ ), находящиеся в равновесии с фазой  $TiAl_3$  на равновесной диаграмме, в конечном продукте не наблюдаются.

Для состава Ti – 39,6 мас. % Al механизм структурообразования иной. На первой стадии, как и в предыдущем случае, синтезируется соединение  $Ti-Al_3$ , образование которого и обуславливает бы-

стрый рост температуры до максимального значения, соответствующего исчерпанию свободного алюминия. Одновременно с этим растут слои интерметаллидных соединений TiAl и  $Ti_3Al$ . Результатом синтеза является продукт с преимущественным содержанием фазы TiAl и содержанием небольшого количества фазы  $Ti_3Al$ , следовательно, в процессе синтеза происходят параллельные реакции образования и перекристаллизации фаз. Таким образом, конечный продукт, при данном соотношении компонентов, является двухфазным. Максимальные температуры горения не превышали 1200 °С.

При математической постановке задачи, использовались представления, развитые в известных работах [2, 5, 6]. В задаче рассматривается динамика саморазогрева порошковой смеси Ti-Al, находящейся в реакторе объема  $V$ , с поверхностью теплоотдачи  $S$  с эффективным коэффициентом теплоотдачи  $\alpha$ . Задача рассматривалась в термически безградиентной постановке.

Предполагалось, 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 [2, 6]

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

где  $r_{Ti}$  – радиус частицы титана;  $\mu_{Al}$ ,  $\mu_{Ti}$  – атомные массы титана и алюминия соответственно;  $\nu_{Al}$ ,  $\nu_{Ti}$  – стехиометрические коэффициенты;  $\rho_{Al}$ ,  $\rho_{Ti}$  – плотности.

Уравнение теплового баланса для порошковой системы с жидким алюминием:

$$C_V \frac{dT}{dt} = nW^+ - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0), \quad t = 0, \quad T = T_0, \quad (1)$$

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 [5, 7], по этой причине теплоотвод на плавление не рассматривался.

Выражение для скорости тепловыделения имеет вид:

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

где  $Q_1$  – тепловой эффект образования фазы  $TiAl_3$ ;  $Q_2$  – фазы  $TiAl$ ,  $Q_3$  – фазы  $Ti_3Al$  (на единицу массы алюминия);  $r_l(t)$  – текущий радиус частицы в процессе фазообразования ( $r_0 \leq r_l \leq R_e$ );  $c_l$  – концентрация алюминия, определяемая ликвидусной линией

на диаграмме (см. рис. 1);  $D_l = D_{0l} \exp\left(-\frac{E_l}{RT}\right)$  –

коэффициент диффузии в жидкой фазе ( $D_{0l}$  – предэкспонент;  $E_l$  – энергия активации);  $Q_l$  – тепловой эффект растворения.  $I_i$  – количество алюминия в фазах:

$$I_1 = 4\pi \int_{r_2}^{r_1} c(r) r^2 dr, \quad I_2 = 4\pi \int_{r_3}^{r_2} c(r) r^2 dr, \quad I_3 = 4\pi \int_{r_4}^{r_3} c(r) r^2 dr. \quad (3)$$

Система уравнений диффузии в областях:

$$\begin{aligned} r_1 < r < R_e, \quad \frac{\partial c}{\partial t} &= D_1(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{1+0}, \\ c &= c_1, \quad r = R_e, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad (\text{расплав}), \\ r_2 < r < r_1, \quad \frac{\partial c}{\partial t} &= D_1(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{1-0}, \\ c &= c_1, \quad r = r_{2+0}, \quad c = c_2, \quad (TiAl_3), \\ r_3 < r < r_2, \quad \frac{\partial c}{\partial t} &= D_2(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{2-0}, \\ c &= c_3, \quad r = r_{3+0}, \quad c = c_4, \quad (TiAl), \quad (4) \\ r_4 < r < r_3, \quad \frac{\partial c}{\partial t} &= D_3(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{3-0}, \\ c &= c_5, \quad r = r_{4+0}, \quad c = c_6, \quad (Ti_3Al), \\ 0 < r < r_4, \quad \frac{\partial c}{\partial t} &= D_4 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = r_{4-0}, \\ c &= c_7, \quad r = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad (\text{тв. раствор}). \end{aligned}$$

Все коэффициенты диффузии определяются аррениусовской зависимостью от температуры:  $D_i = D_{0i} \exp(-E_i/RT)$ .

Система уравнений движения границ фаз запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} (c_{2i-2} - c_{2i-1}) \frac{dr_i}{dt} &= \\ = D_i(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_i-0} - D_{i-1}(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_i+0} \quad i = 1, 2, 3, 4. \end{aligned} \quad (5)$$

При расчете выбирались следующие значения: размер частиц титана  $r_0 = 120$  мкм, для стехиометрии  $TiAl_3$ ,  $R_e = 187,5$  мкм, для стехиометрии  $TiAl$ ,  $R_e = 150$  мкм. Расплав:  $Q_f = 8,1 \cdot 10^3$  кДж/кг,  $D_{0f} = 8,3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с,  $E_f = 25$  кДж/моль. Фаза  $TiAl_3$ :  $Q_1 = 7,2 \cdot 10^3$  кДж/кг,  $D_{01} = 2 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $E_1 = 105$  кДж/моль, фаза  $TiAl$ :  $Q_2 = 5,6 \cdot 10^3$  кДж/кг,  $D_{02} = 8,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $E_2 = 220$  кДж/моль, фаза  $Ti_3Al$ :  $Q_3 = 98,5$  кДж/кг,  $D_{03} = 2,4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с,  $E_3 = 230$  кДж/моль, твердый раствор:  $D_{04} = 1,6 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $E_3 = 99,3$  кДж/моль. Тепловыделение от образования твердого раствора и теплота перекристаллизации  $\alpha_2$ -фазы в модели не учитывались.

### Результаты расчета

Численный расчет системы (1)–(5) производился с использованием неявного конечно-разностного метода. На каждом шаге по времени проводились итерации по нелинейности до тех пор, пока максимальное изменение границы фаз между итерациями не превышало  $10^{-7} R_e$ . Кроме того, шаг по времени определялся с помощью эмпирической процедуры.

Экспериментальная методика проведения синтеза в режиме теплового взрыва в указанной системе описана в работах [8, 9]. При сравнении экспериментальных и расчетных данных помимо обычных проблем, связанных с естественными ограничениями математической модели, в данном случае главной является трудность экспериментального определения комплекса  $\alpha = \alpha S/V$ , Вт/м<sup>3</sup>. Поэтому в представленной работе все сравнения носят качественный характер.

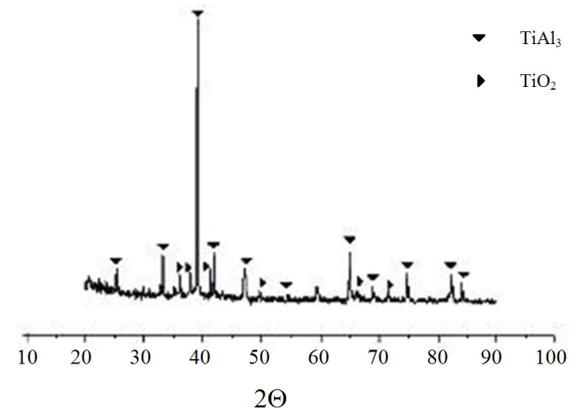
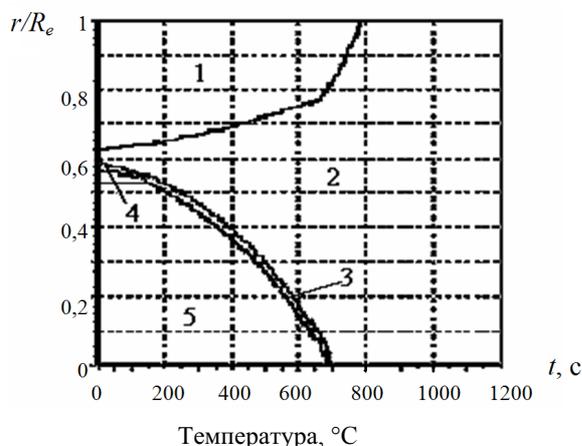


Рис. 1. Дифрактограмма продукта синтеза, проведенного в режиме теплового взрыва для стехиометрии соединения  $TiAl_3$

При соотношении компонентов, соответствующему соединению  $TiAl_3$ , результаты по расчету формирования конечного продукта синтеза (рис. 1, 2) хорошо согласуются между собой – в

обоих случаях доминирующей фазой по окончании процесса является  $TiAl_3$  при любых комбинациях других параметров. Результат расчета не зависит от значения параметра  $\alpha$ .

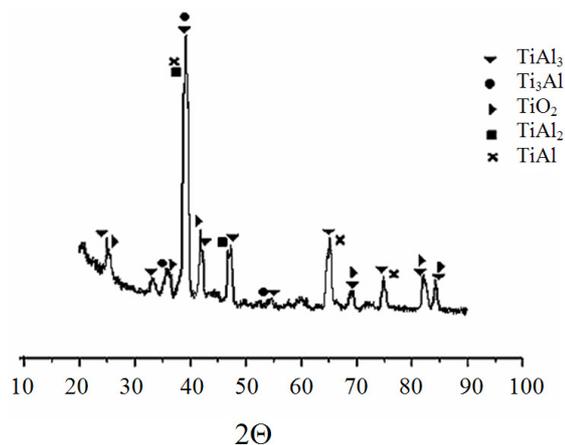


**Рис. 2.** Динамика процессов структурообразования в ячейке, рассчитанная по модели с момента окончания плавления при значениях параметров  $\alpha=4 \text{ Вт/м}^2$ ,  $T_0=950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Здесь: 1) область жидкого алюминия, 2) фаза  $TiAl_3$ , 3) фаза  $TiAl$ , 4) фаза  $Ti_3Al$ , 5)  $\alpha$ -твердый раствор

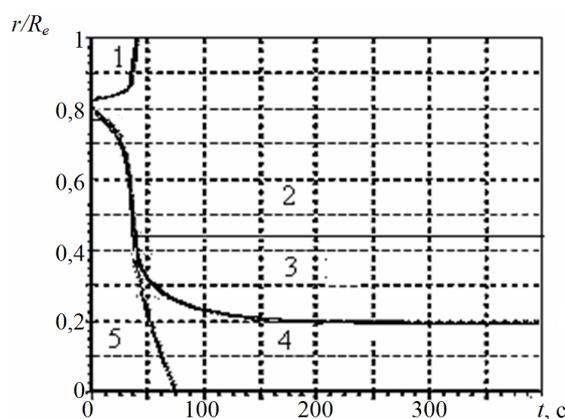
При заданных значениях параметров формирование конечного однофазного продукта происходит через 790 с. На рис. 3 представлены соответствующие экспериментальные и расчетные термограммы.

Из вида термограмм следует, что значения расчетных и экспериментальных данных по максимальной температуре обнаруживает хорошее количественное согласование, однако различие во временах индукции составляет порядка 50 %.

В системе стехиометрии  $TiAl$  и экспериментальные, и расчетные результаты показывают наличие многих фаз (рис. 4, 5).

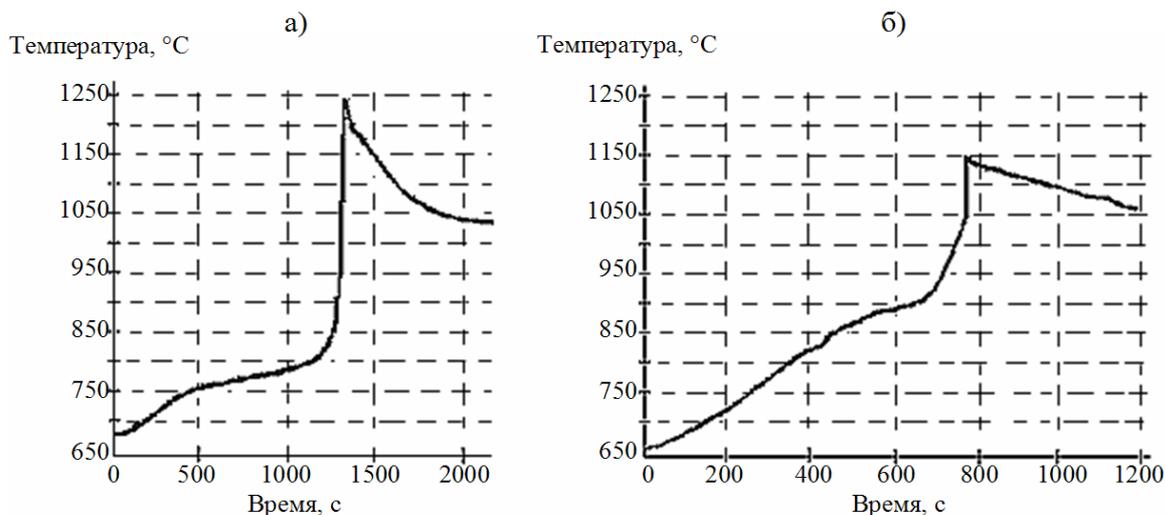


**Рис. 4.** Дифрактограмма конечного продукта синтеза стехиометрии соединения  $TiAl$



**Рис. 5.** Динамика процессов структурообразования в ячейке, рассчитанная при значениях параметров  $\alpha=50$ ,  $T_0=680 \text{ }^\circ\text{C}$  для стехиометрии соединения  $TiAl$

Из вида термограмм (рис. 6) следует, что в этом случае различие в максимальных температурах составляет 2 %, различие во временах индукции около 70 %.



**Рис. 3.** Термограммы процесса теплового взрыва: а) экспериментальная, б) расчетная для стехиометрии соединения  $TiAl_3$

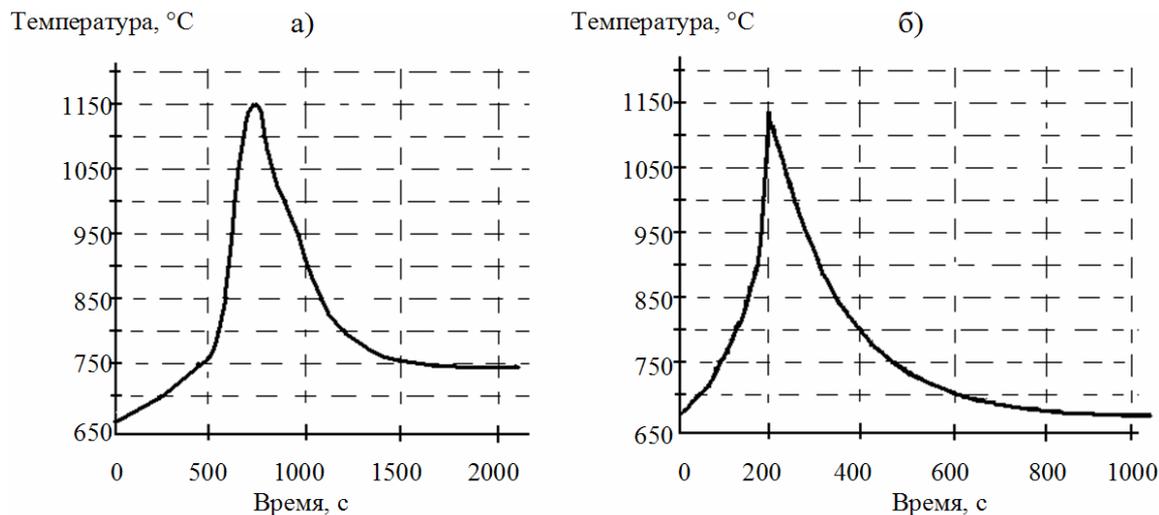


Рис. 6. Экспериментальная (а) и расчетная (б) термограммы процесса теплового взрыва для стехиометрии соединения TiAl

Существенное количественное различие во временах индукции, по-видимому, можно объяснить использованием упрощающего предположения об отсутствии фазообразования до момента достижения системой температуры стенки реактора. Что касается продуктов синтеза, то здесь имеет место полное качественное согласование результатов расчета и данных эксперимента.

Таким образом, результаты расчетов по разработанной математической модели процессов структурообразования в системе Ti-Al качественно согласуются с экспериментальными данными. Дальнейшее развитие модели может привести и к количественному соответствию с реальными процессами, что позволит использовать ее для управления процессом фазообразования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krai J., Ferdinandy M., Liska D., Diko P. Formation of  $TiAl_3$  layer on titanium alloys // *Material Sciens and Engineering*. – 1991. – V. A140. – P. 479–485.
2. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминиды никеля  $Ni_3Al$  в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов // *Физика горения и взрыва*. – 1996. – Т. 32. – № 3. – С. 68–76.
3. Филимонов В.Ю., Евстигнеев В.В., Василенко С.Н. Влияние тепловых режимов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на структуру конечного продукта в системе Ti-Al // *Перспективные материалы*. – 2001. – № 5. – С. 70–73.
4. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Е.А. Борисова, Г.А. Бочвар, М.Я. Брун и др.; под ред. С.Г. Глазунова и Б.А. Колачева (отв. ред.). – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
5. Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М., Милокова И.В., Сайгутин Г.В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Высшая школа, 1996. – 274 с.
6. Некрасов Е.А., Смоляков В.К., Максимов Ю.М. Математическая модель горения системы титан – углерод // *Физика горения и взрыва*. – 1981. – Т. 17. – № 5. – С. 63–73.
7. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. – 214 с.
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 Synthesis // *International Journal of SHS*. – 2004. – V. 13. – № 3. – P. 209–219.
9. Евстигнеев В.В., Филимонов В.Ю., Яковлев В.И. Особенности процессов структурообразования в бинарной порошковой смеси TiAl при различной продолжительности синтеза // *Физика и химия обработки материалов*. – 2006. – № 3. – С. 67–72.

Поступила 14.11.2006 г.