

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ti—Al В РЕЖИМЕ НЕАДИАБАТИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

В. В. Евстигнеев, В. Ю. Филимонов, К. Б. Кошелев

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656039 Барнаул  
VYFilimonov@rambler.ru

На основе равновесной диаграммы состояния системы Ti—Al разработана модель процессов фазообразования в режиме статического теплового взрыва порошковой смеси при температурах, превышающих температуру плавления легкоплавкого компонента. Построены расчетные диаграммы критических параметров системы для различного соотношения исходных компонентов. Рассчитана динамика движения границ областей гомогенности фаз. Показано, что при соотношении компонентов смеси, соответствующем соединению TiAl, состав конечного продукта синтеза зависит от условий теплообмена системы с окружающей средой, что может дать принципиальную возможность управления процессами фазообразования в указанной системе.

Ключевые слова: саморазогрев, теплоотвод, тепловой взрыв, равновесная диаграмма, алюминиды титана.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллидные соединения на основе титана и алюминия широко применяются в различных отраслях промышленности, прежде всего в авиа- и судостроении. Алюминиды титана характеризуются малой плотностью, высокой жаропрочностью, термостойкостью, стойкостью к воздействию агрессивных сред при высоких температурах. Экспериментальному изучению процессов структурообразования в указанной системе посвящено значительное количество публикаций, при этом исследования проводились в основном на диффузионных парах [1–4], в то время как адекватных математических моделей, описывающих механизмы структурообразования в указанной системе в режиме горения, на сегодняшний день практически нет.

В работе [5] проведен расчет динамики разогрева и процессов структурообразования в системе Ni—Al на основе диаграммы состояния. Полагалось, что порошковая смесь разогревается внешним источником при фиксированных условиях теплоотвода для заданного соотношения исходных компонентов. В результате анализа получена зависимость фазового состава конечного продукта от дисперсности частиц никеля, а также проведен расчет критической мощности источника нагрева.

В работе [6] экспериментально установлено, что в бинарной порошковой смеси Ti—Al эквиатомного состава условия теплоотвода при саморазогреве также могут влиять на фазовый состав конечного продукта. Влияние условий теплоотдачи на формирование конечного продукта синтеза в процессах горения на сегодняшний день изучено недостаточно полно, поскольку, как правило, исследователи считают указанный фактор второстепенным. Необходимо отметить, что возможность управления составом конечного продукта при реализации СВС в режиме теплового взрыва зависит от 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 математической модели, позволяющей прогнозировать динамику процессов разогрева и структурообразования в данной порошковой смеси в зависимости от теплофизических условий протекания реакции.

Целью настоящего исследования является моделирование процессов структурообразо-

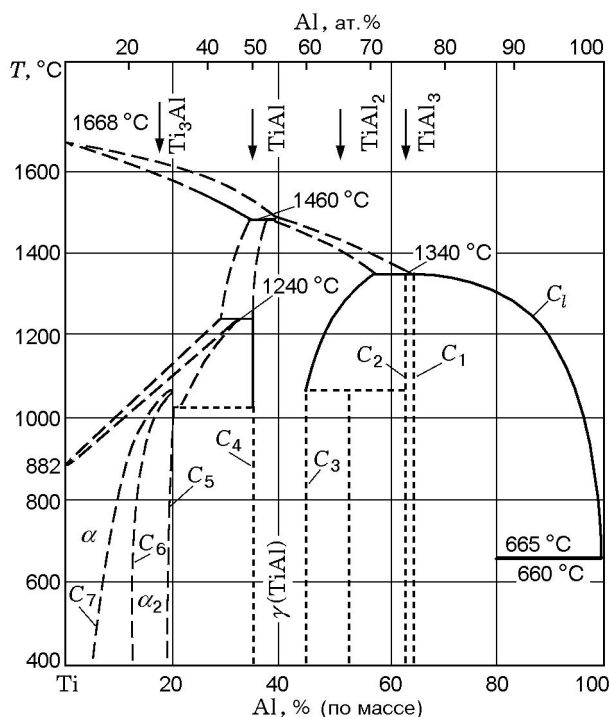


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ti—Al

вания в системе Ti—Al при саморазогреве в режиме теплового взрыва, а также выяснение зависимости фазового состава конечного продукта от соотношения компонентов и теплофизических условий синтеза.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Равновесная диаграмма системы Ti—Al представлена на рис. 1 [7]. В соответствии с результатами работы [8] взаимодействие в системе начинается с плавления алюминия. Далее характер процесса фазообразования зависит от соотношения компонентов смеси. В случае состава Ti — 66.3% Al, соответствующего стехиометрии соединения  $TiAl_3$ , доминирует стадия образования соответствующего интерметаллидного соединения. Процесс роста слоя продолжается до полного исчерпания титана, 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% Al механизм структурообразования иной. На первой стадии, как и в предыдущем случае, синтезируется соединение  $TiAl_3$ , образование которого

и обуславливает быстрый 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 12 000 °С.

При математической постановке задачи использовались представления, развитые в работах [5, 9]. В задаче анализируется динамика саморазогрева порошковой смеси Ti—Al, находящейся в реакторе объемом  $V$  с поверхностью теплоотдачи  $S$  и варьируемым эффективным коэффициентом теплоотдачи  $\alpha$ . Задача рассматривается в термически безградиентной постановке. Предполагается, что саморазогрев происходит в статических условиях при температуре стенки реактора, превышающей температуру плавления легкоплавкого компонента и фиксированной на протяжении всего процесса синтеза. За время плавления и достижения смесью температуры стенки  $T_0$  в системе не происходит фазовых превращений, легкоплавкий компонент полностью находится в жидкой фазе. Рассматривалось соотношение компонентов, соответствующее стехиометрии фаз  $TiAl_3$  и  $TiAl$ , и согласно этому рассчитывался размер реакционной ячейки по известной формуле [5, 9]

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

где  $r_{Ti}$  — радиус частицы титана,  $\mu_{Al}$ ,  $\mu_{Ti}$  — атомные массы титана и алюминия соответственно,  $v_{Al}$ ,  $v_{Ti}$  — их стехиометрические коэффициенты,  $\rho_{Al}$ ,  $\rho_{Ti}$  — плотности.

Уравнение теплового баланса для порошковой системы с жидким алюминием имеет вид

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

$$t = 0, \quad T = T_0,$$

где  $c_v$  — теплоемкость единицы объема смеси,  $n$  — число ячеек в единице объема,  $W^+$  —

скорость тепловыделения, определяемая скоростью образования фаз и скоростью растворения. Как будет видно из дальнейшего, максимальные температуры синтеза не достигают температуры плавления фазы  $\text{TiAl}_3$ , что соответствует экспериментальным и расчетным данным [8, 10], по этой причине внутренний теплоотвод на плавление указанной фазы не рассматривался.

Выражение для скорости тепловыделения используется в виде

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

где  $Q_1, Q_2, Q_3$  — тепловые эффекты образования фаз  $\text{TiAl}_3, \text{TiAl}, \text{Ti}_3\text{Al}$  соответственно (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. 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:

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

$$I_3 = 4\pi \int_{r_4}^{r_3} C(r) r^2 dr.$$

Система уравнений диффузии в областях имеет вид:

$$\begin{aligned} r_1 < r < R_e: \quad \frac{\partial C}{\partial t} &= D_l(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}, \\ r &= r_{1+0}, \quad C = C_l, \\ r &= R_e, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (\text{расплав}); \\ r_2 < r < r_1: \quad \frac{\partial C}{\partial t} &= D_1(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}, \\ r &= r_{1-0}, \quad C = C_1, \\ r &= r_{2+0}, \quad C = C_2 (\text{TiAl}_3); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_3 < r < r_2: \quad \frac{\partial C}{\partial t} &= D_2(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}, \\ r &= r_{2-0}, \quad C = C_3, \\ r &= r_{3+0}, \quad C = C_4 (\text{TiAl}); \\ r_4 < r < r_3: \quad \frac{\partial C}{\partial t} &= D_3(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}, \\ r &= r_{3-0}, \quad C = C_5, \quad (5) \\ r &= r_{4+0}, \quad C = C_6 (\text{Ti}_3\text{Al}); \\ 0 < r < r_5: \quad \frac{\partial C}{\partial t} &= D_4 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}, \\ r &= r_{4-0}, \quad C = C_7, \quad r = 0, \\ \frac{\partial C}{\partial r} &= 0 \quad (\text{твердый раствор}). \end{aligned}$$

Все коэффициенты диффузии определяются зависимостью

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

Система уравнений движения границ фаз записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} (C_l - C_1) \frac{dr_1}{dt} &= D_1(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_1-0} - D_l(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_1+0}, \\ (C_2 - C_3) \frac{dr_2}{dt} &= D_2(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_2-0} - D_1(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_2+0}, \\ (C_4 - C_5) \frac{dr_3}{dt} &= D_3(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_3-0} - D_2(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_3+0}, \\ (C_6 - C_7) \frac{dr_4}{dt} &= D_4(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_4-0} - D_3(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_4+0}. \end{aligned} \quad (6)$$

В расчетах приняты следующие значения параметров: размер частицы титана  $r_0 = 120$  мкм, для стехиометрии  $\text{TiAl}_3$   $R_e = 187.5$  мкм, для стехиометрии  $\text{TiAl}$   $R_e = 150$  мкм. Расплав:  $Q_l = 8.1 \cdot 10^3$  кДж/кг [11],  $D_{0l} = 8.3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с,  $E_l = 25$  кДж/моль [12]. Фаза  $\text{TiAl}_3$ :  $Q_1 = 7.2 \cdot 10^3$  кДж/кг [12],

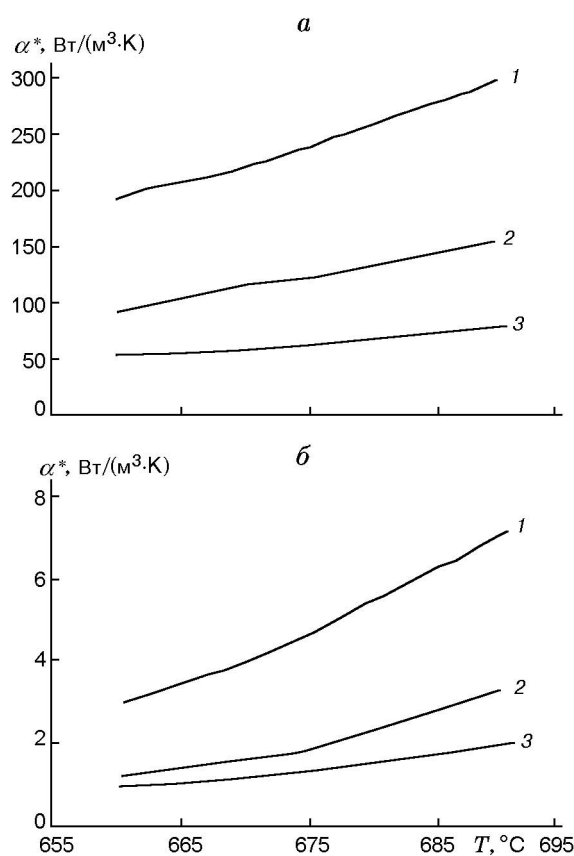


Рис. 2. Зависимость критического значения комплекса  $\alpha^*$  от температуры при тепловом взрыве в системе Ti—Al для частиц титана различного размера  $r_0$ :

*a* — стехиометрия соединения TiAl, *b* — стехиометрия соединения TiAl<sub>3</sub>;  $r_0$ , мкм: 1 — 90, 2 — 120, 3 — 150

$D_{01} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $E_1 = 105 \text{ кДж/моль}$  [1]. Фаза TiAl:  $Q_2 = 5.6 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг}$  [13],  $D_{02} = 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $E_2 = 220 \text{ кДж/моль}$  [14]. Фаза Ti<sub>3</sub>Al:  $Q_3 = 98.5 \text{ кДж/кг}$  [12],  $D_{03} = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $E_3 = 230 \text{ кДж/моль}$  [14]. Твердый раствор:  $D_{04} = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $E_4 = 99.3 \text{ кДж/моль}$  [15]. Тепловыделение в процессе образования твердого раствора и теплота перекристаллизации  $\alpha_2$ -фазы в модели не учитывались.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Численный расчет системы (2)–(6) выполнен 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 становилось выше

$10^{-7} R_e$ . Кроме того, шаг по времени определялся с помощью эмпирической процедуры. На рис. 2 представлена зависимость критического значения комплекса  $\alpha^* = \alpha S/V$  от температуры для различных соотношений компонентов и различных размеров частиц. При небольшом, по сравнению с критическим, изменении значения  $\alpha^*$  происходит резкое изменение характера зависимости, определяющее переход от режима жидкофазного спекания к режиму теплового взрыва.

В областях параметрической диаграммы  $\alpha^* < \alpha_{cr}^*$  имеет место тепловой взрыв. Соответствующая область для стехиометрии соединения TiAl шире, чем для стехиометрии TiAl<sub>3</sub> ввиду большего количества ячеек (центров тепловыделения) в единице объема.

Анализ процессов фазообразования позволил установить, что при соотношении компонентов, соответствующем соединению TiAl<sub>3</sub>, и выполнении критических условий (см. рис. 2) конечный продукт является однофазным и содержит указанное соединение (что согласуется с результатами экспериментального исследования [8]). Расчет динамики процесса роста фаз показывает, что в этом случае образование соединения TiAl<sub>3</sub> происходит при движении поверхности слоя соединения, граничащего с расплавом, в направлении периферии ячейки при одновременном движении поверхности слоя, граничащего с фазой TiAl, к центру ячейки. К моменту достижения максимальной температуры процесс диффузионного образования фазы завершается. Далее система охлаждается до начальной температуры. При стехиометрии соединения TiAl обнаруживается зависимость состава конечного продукта от значения  $\alpha^*$  даже при условии  $\alpha^* < \alpha_{cr}^*$ . В данном случае к моменту исчерпания жидкого расплава, связанного с образованием фазы TiAl<sub>3</sub>, количества алюминия, находящегося в твердой фазе, недостаточно для образования триалюминида титана, и наблюдается диффузионное образование более обедненных алюминием фаз ( $\gamma$ -фазы и  $\alpha_2$ -фазы) в процессе охлаждения системы. Таким образом, скорость образования указанных фаз зависит от скорости охлаждения, а следовательно, от величины  $\alpha^*$ .

Рис. 3 иллюстрирует характерную динамику изменения фазовых границ при саморазогреве системы со стехиометрией соединения TiAl для значений  $\alpha^* > \alpha_{cr}^*$  (жидкофазное спекание, рис. 3,а) и  $\alpha^* < \alpha_{cr}^*$  (тепловой взрыв,

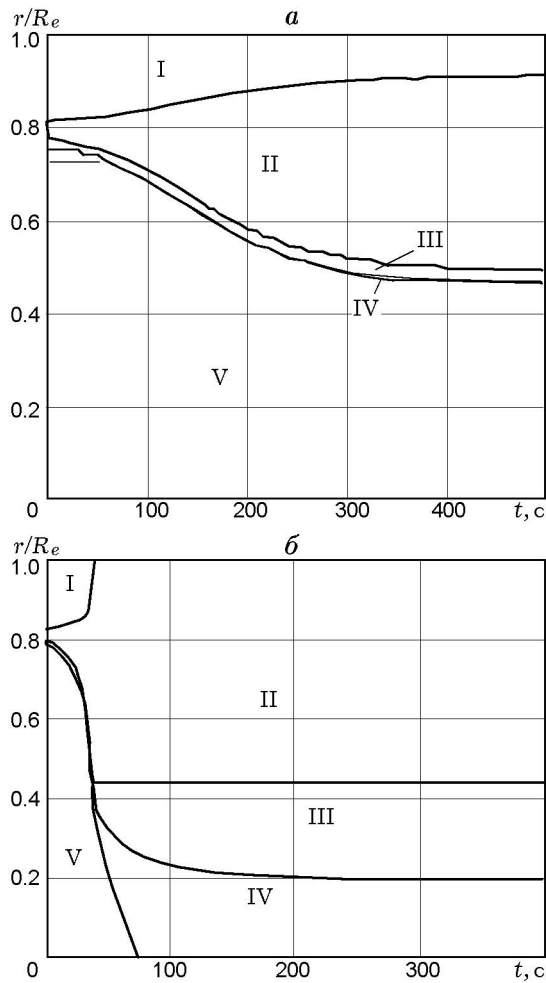


Рис. 3. Зависимость положения границ областей гомогенности фаз от времени для соотношения компонентов, соответствующего соединению  $TiAl$  с размером частицы титана  $r_0 = 90$  мкм:

$a$  —  $\alpha^* = 260$  Вт/(м<sup>3</sup>·К), жидкофазное спекание;  
 $b$  —  $\alpha^* = 50$  Вт/(м<sup>3</sup>·К), тепловой взрыв; I — алюминий, II —  $TiAl_3$ , III —  $TiAl$ , IV —  $Ti_3Al$ , V —  $Ti$

рис. 3, б). Необходимо заметить, что при жидкофазном спекании область существования фазы  $Ti_3Al$  (область IV) настолько узка, что в данном масштабе она практически не наблюдается. Соответствующие границы зон сливаются.

При охлаждении до начальных температур коэффициенты диффузии уменьшаются до сравнительно малых значений и процесс фазообразования практически прекращается.

На рис. 4 представлено распределение фаз по размеру ячейки в конечном продукте для различных значений  $T_0$  в зависимости от  $\alpha^*$ .

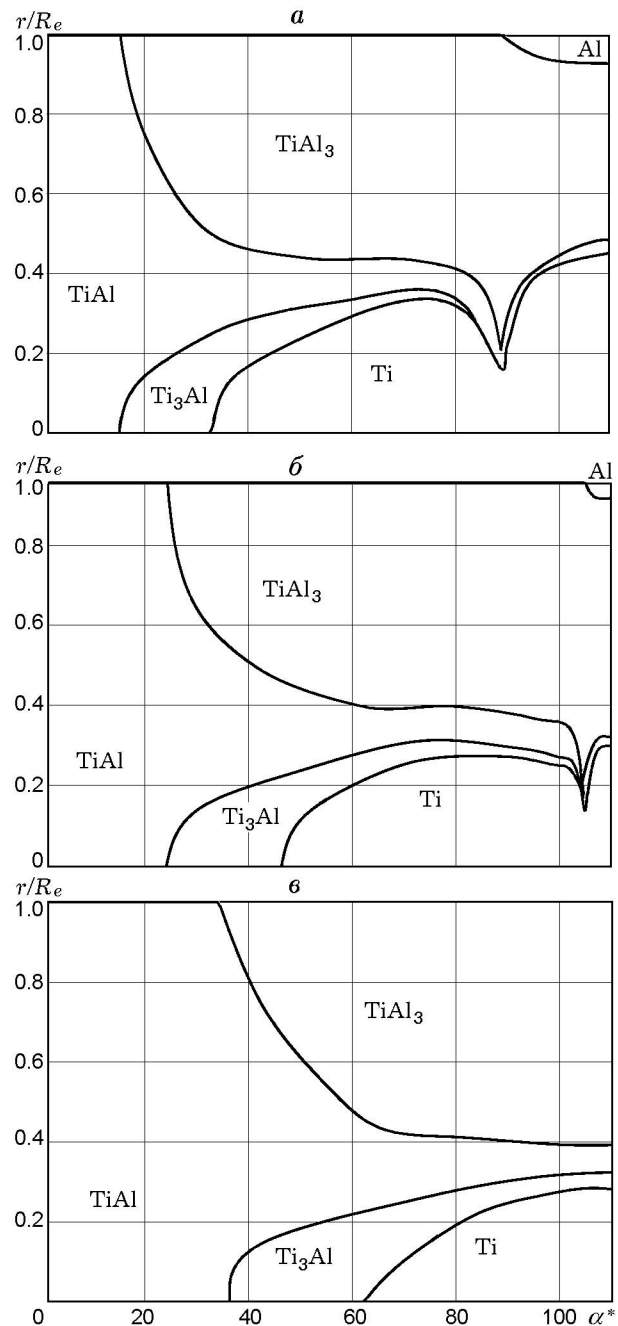


Рис. 4. Распределение фаз по размеру ячейки в конечном продукте смеси, соответствующей стехиометрии соединения  $TiAl$ , в зависимости от  $\alpha^*$ :

$a$  —  $T_0 = 665$  °С,  $b$  —  $T_0 = 675$  °С,  $c$  —  $T_0 = 685$  °С;  
 $r_0 = 120$  мкм

Из приведенных распределений следует, что значения  $\alpha^*$ , начиная с которых в ячейке остается жидкий расплав, соответствуют критическим (см. рис. 2), что вполне естественно, так как при  $\alpha^* > \alpha_{cr}$  имеет место режим медленно жидкофазного спекания. С ростом температуры стенки область существования монофазного продукта стехиометрии TiAl сдвигается в сторону больших значений  $\alpha^*$ .

### ВЫВОДЫ

При синтезе алюминидов титана в режиме теплового взрыва состав конечного продукта зависит от соотношения компонентов исходной порошковой смеси. При соотношении, соответствующем стехиометрии соединения TiAl<sub>3</sub>, синтезируется однофазный продукт указанной стехиометрии. Процесс образования триалюминид титана заканчивается при достижении максимальных температур синтеза. При соотношении, соответствующем стехиометрии TiAl, фазовый состав продукта зависит от условий охлаждения смеси. При этом с изменением эффективного коэффициента теплоотдачи, определяемого как условиями теплового контакта с окружающей средой, так и геометрией реактора, можно получить чистый моноалюминид титана и многофазный продукт, состоящий из TiAl<sub>3</sub>, TiAl, Ti<sub>3</sub>Al и твердого раствора.

Из сказанного следует, что в системе Ti—Al возможно управление фазовым составом конечного продукта посредством изменения условий теплоотвода в окружающую среду. Модель позволяет прогнозировать интервал изменения параметров задачи для образования монофазного продукта той или иной стехиометрии. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными [8].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Krai J., Ferdinandy M., Liska D., Diko P. Formation of TiAl<sub>3</sub> layer on titanium alloys // Mater. Sci. Engng. 1991. V. A 140. P. 479–485.
2. Thuillard M., Tran L.T., Nicolet M.-A. Al<sub>3</sub>Ti formation by diffusion of aluminium through titanium // Thin Solid Films. 1988. V. 166. P. 21–27.
3. Еременко В. Н., Натанзон Я. В., Петрищев В. Я. Особенности кинетики образования фазы TiAl<sub>3</sub> в системе Ti—Al // Порошковая металлургия. 1987. № 2. С. 27–31.
4. Van Loo F. J., Rieck G. D. Diffusion in the titanium — aluminium system. I. Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti—Al // Acta Metallurgica. 1973. V. 21, N 1. P. 61–71.
5. Лапшин О. В., Овчаренко В. Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминид никеля Ni<sub>3</sub>Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 68–76.
6. 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.
7. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. М.: Металлургия, 1980.
8. Евстигнеев В. В., Вольпе Б. М., Милюкова И. В., Сайгутин Г. В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Высш. шк., 1996.
9. 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.
10. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
11. Баталин Г. И., Белобородова Е. А., Нерубащенко В. В., Шлапак А. И. Теплоты растворения титана, циркония и бора в жидком алюминии // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 1. С. 69–71.
12. Ершов Г. С., Майборода В. И., Пермьякова Т. В. Диффузия элементов в расплавленном алюминии // Расплавы. 1989. № 2. С. 74–76.
13. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
14. Levin L., Wein M. Diffusivities in a growing multiphase layer // Z. Metallkde. 1980. H. 4, Bd 71. S. 223–226.
15. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979.

Поступила в редакцию 21/XII 2005 г.