

УДК 536.1:536.46

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ИЗ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ (Ti, C, Al) В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОГО НАГРЕВА

Н. В. Букрина, А. В. Барановский*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055 Томск, Россия

* Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия

E-mails: bookr81@mail.ru, nivalisha@gmail.com

Представлены результаты экспериментального исследования синтеза композита из порошковых смесей в режиме теплового взрыва. Сформулирована математическая модель процесса инициирования реакции, в которой учитываются основные физико-химические явления, приводящие к изменению фазового состава прессовки. Показано, что результаты моделирования качественно согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: высокотемпературный синтез, тепловой взрыв, математическое моделирование.

DOI: 10.15372/PMTF20190418

Введение. Объемный синтез композитного материала может быть осуществлен в условиях контролируемого нагрева. Такой процесс, происходящий при наличии экзотермических реакций в объеме конденсированной фазы, называется динамическим тепловым взрывом [1–3]. Динамический тепловой взрыв представляет собой реакцию в объеме при изменяющейся во времени температуре или изменяющихся во времени условиях теплообмена. Этот термин был введен в работах [4–6]. В режиме теплового взрыва синтезирован, например, однофазный композит NiAl [7]. Показано, что добавление оксида алюминия оказывает значительное влияние на скорость нагрева, свойства синтезированных продуктов и процесс горения. В [7] также определена критическая концентрация оксида, при превышении которой реакция воспламенения не происходит. Методом высокочастотного индукционного нагрева синтезирован композит TiC–Al [8], имеющий достаточно большую плотность. В процессе синтеза размер зерен практически не изменился по сравнению с их размером в исходных порошках. В [8] также показано, что добавление алюминия в состав порошков может препятствовать распространению трещин.

Результаты моделирования синтеза композитов из порошковых смесей [9–11] позволяют изучать необратимые физические процессы и используются при постановке экспериментов и обработке их результатов, а также при определении оптимальных условий получения композита.

В рамках макрокинетического подхода [12–14] при изучении химических реакций наряду с учетом процессов переноса возможен учет разнообразных тепловых и кинетических процессов, оказывающих влияние на структуру и свойства создаваемых материалов. Мате-

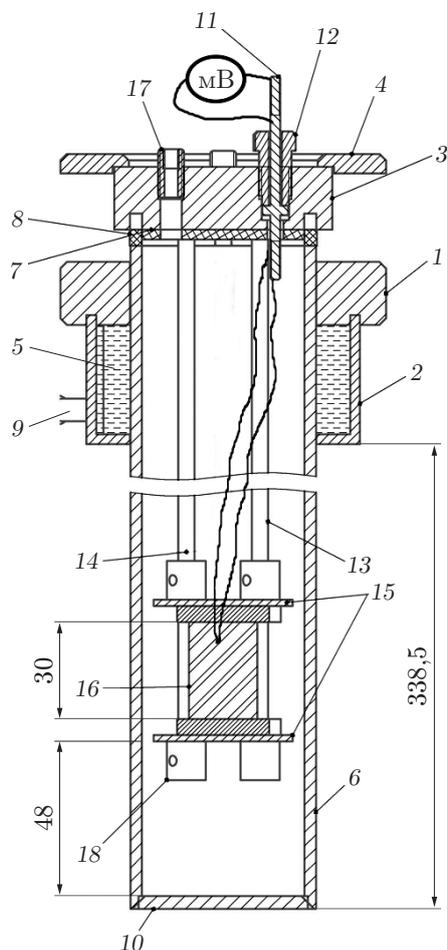


Рис. 1. Схема установки для синтеза композитов из порошковых смесей при тепловом взрыве:

1 — обечайка, 2 — кожух для предотвращения нагрева, 3 — крышка, 4 — кольцо, 5 — перемычка, 6 — труба, 7 — термозащита, 8 — уплотнительная прокладка, 9 — втулка для охлаждения, 10 — дно, 11 — токоввод, 12 — прижимной болт, 13 — стержни столика, 14 — газовая трубка, 15 — планка столика, 16 — образец, 17 — переходник для газового ввода, 18 — втулка

матическому моделированию свойств различных гетерогенных систем посвящены работы [15–18].

Целью настоящей работы является исследование изменения температуры при синтезе композитов из порошковых смесей в режиме теплового взрыва.

Методика экспериментальных исследований. Установка, разработанная для исследования процесса синтеза композитов из порошковых смесей в режиме теплового взрыва представляет собой изготовленную из нержавеющей стали марки X18H10T цилиндрическую трубу с запаянным дном (рис. 1), внутренний диаметр которой равен 50 мм, толщина стенки — 3,5 мм. Внутренний объем установки составляет 841 см³. Верхняя часть установки закрывается крышкой, в которой расположены два токоввода для контактов термопары ВР20-ВР5, а также нишпели для подключения газовых патрубков.

Газ подводится к образцу через газовую трубку внутри установки. Выпуск газа происходит через нипель, находящийся в крышке. Над дном установки на высоте 50 мм на металлических стержнях подвешены планки столика, на который помещается спрессован-

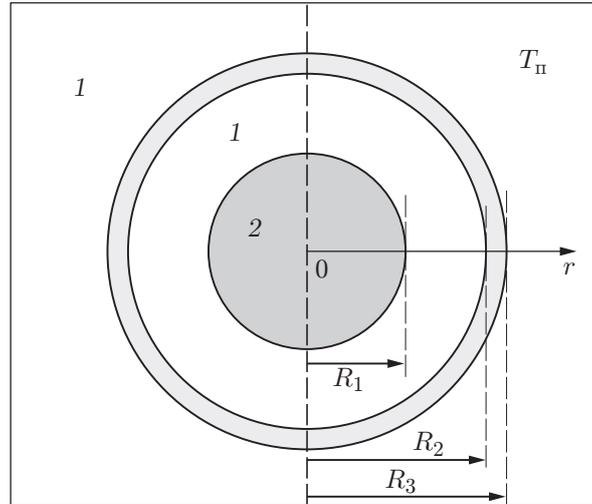


Рис. 2. Схема высокотемпературного синтеза композита из порошковой смеси: 1 — газ, 2 — смесь порошков; $T_{\text{п}}$ — температура в печи, R_1 , R_2 , R_3 — радиус порошковой прессовки, внутренний и внешний радиусы стальной трубы соответственно

ная смесь порошков. Образец представляет собой цилиндр высотой 30 мм и диаметром 20 мм, состоящий из смеси порошков титана марки ТПП-8, углерода марки П-803 и алюминия марки ПА-4. До начала эксперимента осуществляется продувка внутреннего объема установки аргоном в течение 1 мин со скоростью 4 л/мин. При проведении эксперимента поддерживается постоянное избыточное давление инертного газа, составляющее 10^5 Па.

После загрузки и продувки устройство помещается в предварительно нагретую до температуры 830 °С печь, где происходит постепенный нагрев образца до температуры, при которой начинаются реакции, сопровождающиеся тепловым взрывом. Полученные в эксперименте термограммы имеют вид, характерный для термограмм, полученных при синтезе композита в режиме теплового взрыва [19, 20].

Математическая модель. В соответствии с условиями эксперимента нагрев образца по высоте происходит однородно, поэтому можно ограничиться одномерной постановкой задачи в цилиндрической системе координат. Схема высокотемпературного синтеза композита из порошковой смеси при тепловом взрыве приведена на рис. 2. В математической модели высокотемпературного синтеза химических соединений при тепловом взрыве учитывается нагрев излучением порошковой прессовки в стальной цилиндрической трубе. В кинетических законах для скоростей химических реакций учитывается возможность торможения реакций в слое продуктов синтеза.

Уравнение теплопроводности для смеси порошков имеет вид

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_1 r \frac{\partial T_1}{\partial r} \right) + W_{ch}. \quad (1)$$

В качестве граничных условий используются условие симметрии

$$r = 0: \quad \frac{\partial T_1}{\partial r} = 0 \quad (2)$$

и условие теплообмена со стенками камеры за счет излучения в соответствии с законом Стефана — Больцмана

$$r = R_1: \quad \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = \sigma \varepsilon_1 (T_2^4(R_2, t) - T_1^4). \quad (3)$$

Уравнение теплопроводности для стенок трубы аналогично уравнению (1), но не содержит источник тепла.

Граничные условия на стенках камеры имеют вид

$$\begin{aligned} r = R_2: \quad \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} &= \sigma \varepsilon_2 (T_1^4(R_1, t) - T_2^4(R_2, t)), \\ r = R_3: \quad \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} &= \sigma \varepsilon_2 (T_w^4 - T_2^4). \end{aligned} \quad (4)$$

В (1)–(4) λ_1, λ_2 — теплопроводность материалов прессовки и стенок камеры, Вт/(см·К); c_1, c_2 — теплоемкость прессовки и стенок трубы соответственно, Дж/(г·К); ρ_1, ρ_2 — плотность прессовки и стенок трубы соответственно, г/см³; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — степень черноты прессовки порошков и стенок камеры; σ — постоянная Стефана — Больцмана, Дж/(с·см²·К⁴); W_{ch} — суммарное тепловыделение в химических реакциях.

Полагаем, что теплофизические свойства камеры и прессовки постоянны, а от температуры зависит только теплопроводность прессовки. Зависимость теплопроводности чистых элементов порошковой прессовки от температуры аппроксимируется полиномом с коэффициентами, выбранными в соответствии со справочными данными [21]:

$$\begin{aligned} \lambda_{Ti} &= 0,368\,73 - 7,738\,86 \cdot 10^{-4} T_1 + 1,059\,11 \cdot 10^{-6} T_1^2 - 4,439\,89 \cdot 10^{-10} T_1^3, \\ \lambda_C &= 0,007\,37 + 3,494\,05 \cdot 10^{-5} T_1 - 1,740\,68 \cdot 10^{-8} T_1^2. \end{aligned}$$

Полагаем, что теплофизические свойства прессовки зависят от пористости [22]:

$$c_1 \rho_1 = c_{10} \rho_{10} (1 - \theta), \quad \lambda_1 = \lambda_{10} \exp\left(-\frac{1,5\theta}{1 - \theta}\right),$$

пористость изменяется в соответствии с кинетическим законом

$$\frac{d\theta}{dt} = k_0 \varphi(\theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right).$$

Теплофизические свойства порошковой прессовки определяются по правилу смеси [23]. Карбиды различного состава образуются в результате следующих реакций [24]:

- I. $Ti + C \rightarrow TiC$.
- II. $2Ti + C \rightarrow Ti_2C$.
- III. $TiC + Ti_2C \rightarrow Ti_3C_2$.
- IV. $Ti + TiC \rightarrow Ti_2C$.

Скорость химического тепловыделения вычисляется по формуле

$$W_{ch} = \sum_{i=1}^4 Q_i \varphi_i,$$

где Q_i — тепловыделение в i -й реакции, Дж/моль; φ_i — скорости реакций.

Скорости реакций определяются в соответствии с законом действующих масс:

$$\varphi_1 = k_1 Y_1 Y_2, \quad \varphi_2 = k_2 Y_1^2 Y_2, \quad \varphi_3 = k_3 Y_3 Y_4, \quad \varphi_4 = k_4 Y_1 Y_3.$$

Здесь $k_i = k_{0i} \exp(-E_{ai}/RT_1) \exp(-sY)$ ($i = 1, \dots, 4$), моль/(см³·с); множитель $\exp(-sY)$ учитывает торможение реакций в слое продукта; E_{ai} — энергия активации, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная; s — параметр торможения; $Y = Y_3 + Y_4 + Y_5$ — суммарная массовая доля продуктов реакции; Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5 — массовые доли Ti, C, TiC, Ti₂C, Ti₃C₂.

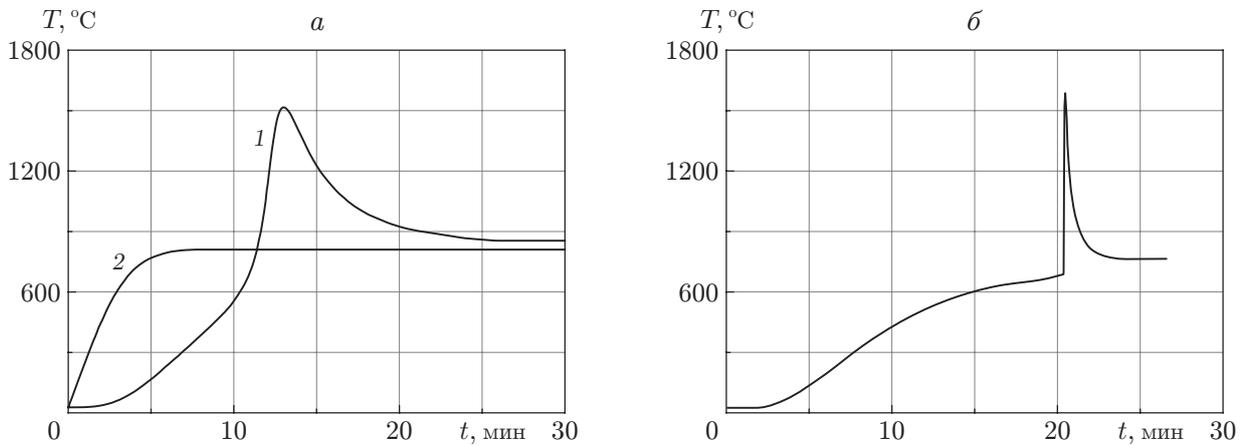


Рис. 3. Расчетная (а) и экспериментальная (б) зависимости температуры в системе от времени:
1 — $r = 0$, 2 — $r = R_2$

На основе стандартных уравнений баланса запишем формально-кинетические уравнения для определения массовой доли чистых соединений и продуктов синтеза [24]:

$$\begin{aligned} \frac{dY_1}{dt} &= -k_1 Y_1 Y_2 - 2k_2 Y_1^2 Y_2 - k_4 Y_1 Y_3, & \frac{dY_2}{dt} &= -k_1 Y_1 Y_2 - k_2 Y_1^2 Y_2, \\ \frac{dY_3}{dt} &= k_1 Y_1 Y_2 - k_3 Y_3 Y_4 - k_4 Y_1 Y_3, & \frac{dY_4}{dt} &= k_2 Y_1^2 Y_2 - k_3 Y_3 Y_4 + k_4 Y_1 Y_3, & \frac{dY_5}{dt} &= k_3 Y_3 Y_4. \end{aligned}$$

В начальный момент времени температуры прессовки T_1 и стенок камеры T_2 , температура в печи $T_{\text{п}}$, а также массовые доли элементов в прессовке заданы:

$$t = 0: \quad T_1 = T_2 = T_0, \quad T_{\text{п}} = T_w, \quad Y_1 = Y_{01}, \quad Y_2 = Y_{02}.$$

Тепловая задача решалась численно с использованием неявной разностной схемы и метода прогонки. Уравнения кинетики аппроксимировались явно-неявной разностной схемой. В расчетах приняты значения теплофизических параметров элементов, взятые из справочной литературы [21]. Значения кинетических параметров реакций рассчитаны с помощью известных термодинамических методов. Способ расчета описан в работе [25]. Другие параметры, использованные в расчетах, имели следующие значения [21, 25]: $\lambda_2 = 0,26$ Вт/(см·К), $c_2 = 0,586$ Дж/(г·К), $c_{\text{Ti}} = 0,54$ Дж/(г·К), $c_{\text{C}} = 0,71$ Дж/(г·К), $\rho_2 = 7,92$ г/см³, $\rho_{\text{Ti}} = 4,505$ г/см³, $\rho_{\text{C}} = 2,25$ г/см³, $E_{aI} = 66,667$ кДж/моль, $E_{aII} = 172,401$ кДж/моль, $E_{aIII} = 104,235$ кДж/моль, $E_{aIV} = 132,845$ кДж/моль, $Q_I = 184\,100$ Дж/моль, $Q_{II} = 120\,600$ Дж/моль, $Q_{III} = -163\,280$ Дж/моль, $Q_{IV} = -63\,900$ Дж/моль.

Согласно справочным данным [26] значения степени черноты стали находятся в широком диапазоне. Конкретное значение этой величины в расчетах выбиралось таким образом, чтобы расчетное значение температуры соответствовало данным эксперимента. Влияние этого параметра на температуру не исследовалось. В расчетах значения степени черноты материала камеры и прессовки приняты одинаковыми: $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0,4$.

Результаты исследования. Из приведенных ниже результатов исследования следует важность учета распределения температуры в системе. Эволюция температуры в прессовке и стенках камеры при тепловом взрыве представлена на рис. 3. Видно, что в течение нескольких минут нагрев стенок камеры происходит практически по линейному закону (кривая 2 на рис. 3,а), прессовка прогревается медленнее (кривая 1). Начиная

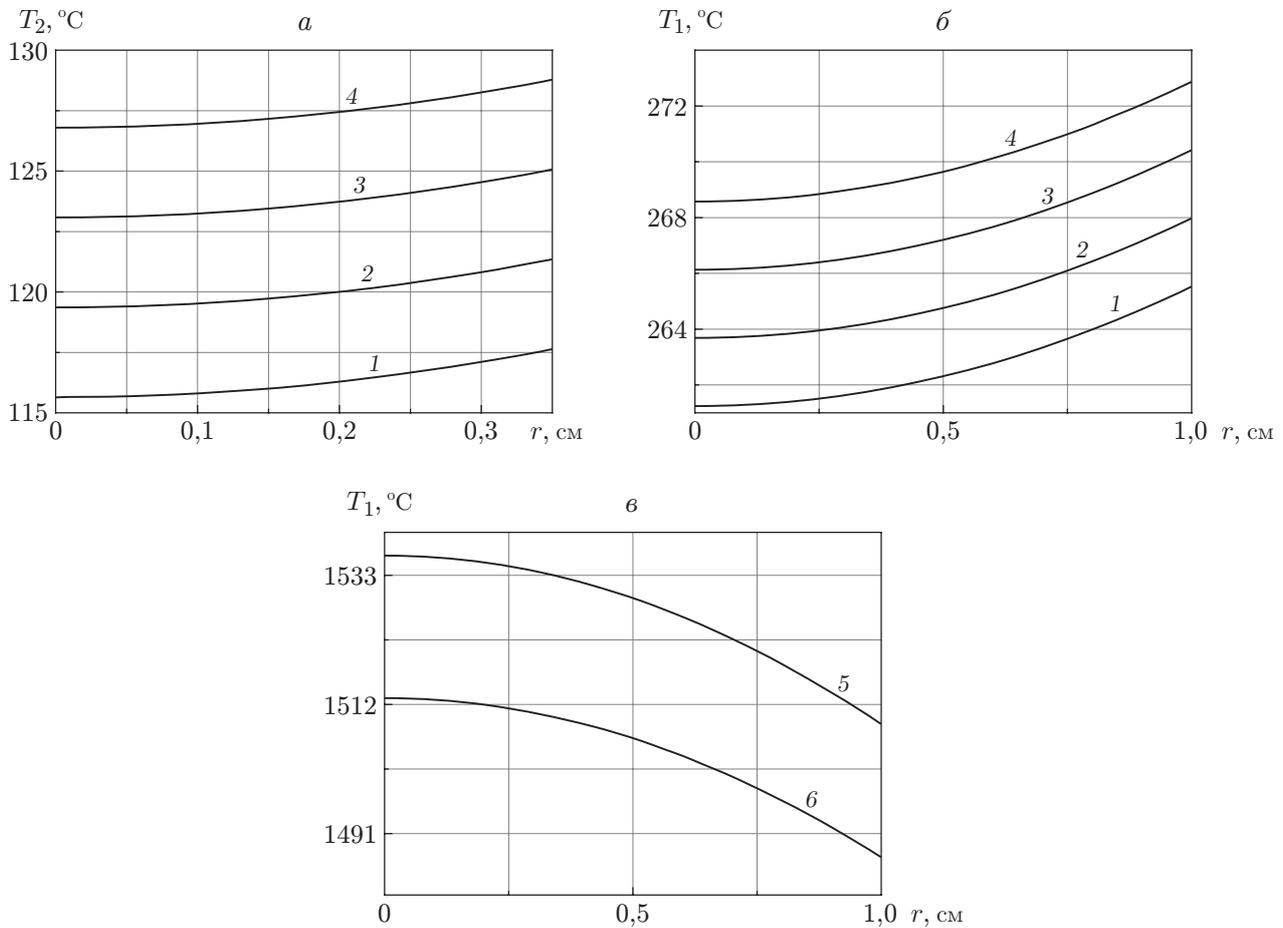


Рис. 4. Распределения температуры по координате r в различные моменты времени: a — в стенках трубы ($1 - t = 24$ с, $2 - t = 25$ с, $3 - t = 26$ с, $4 - t = 27$ с); b, v — в прессовке ($1 - t = 380$ с, $2 - t = 382$ с, $3 - t = 384$ с, $4 - t = 386$ с, $5 - t = 780$ с, $6 - t = 800$ с)

с момента времени $t = 10$ мин в прессовке наблюдается резкое увеличение температуры, что соответствует тепловому взрыву.

В расчетах время воспламенения не соответствует зафиксированному в эксперименте (см. рис. 3, б). Возможно, это обусловлено тем, что параметры, взятые из литературы и используемые в расчете, не в полной мере соответствуют реальным процессам, происходящим при синтезе композитов из порошковых смесей. Также в данной работе не учитывается нагрев вследствие конвекции, который может оказывать значительное влияние на процесс синтеза.

На рис. 4, а, б показано распределение температуры в системе до теплового взрыва. В стенках камеры и прессовке имеет место градиент температуры. Вследствие высокой теплопроводности стали труба быстро прогревается. В прессовке реакция начинается вблизи нагреваемой поверхности, а затем распространяется вглубь образца. В процессе синтеза характер распределения температуры в прессовке изменяется (рис. 4, в). Затем прессовка остывает и градиент температуры увеличивается, что приводит к неоднородному распределению элементов в синтезированном образце.

На рис. 5 показано изменение фазового состава прессовки во времени при тепловом взрыве. Начальная массовая доля элементов в прессовке составляет: Ti — 0,85, C — 0,15. В результате химической реакции образуется карбид титана. Массовая доля остальных

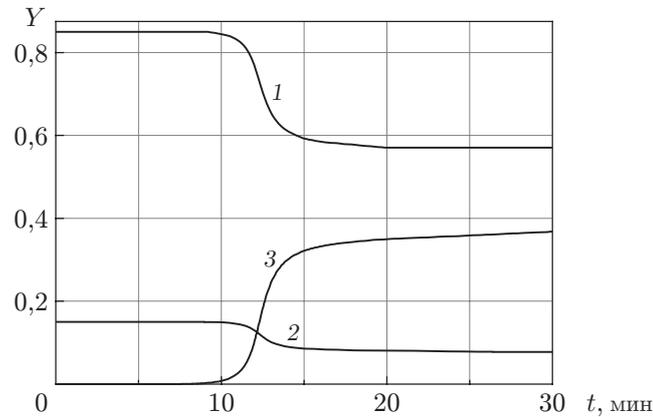


Рис. 5. Зависимости массовых долей Ti (1), C (2), TiC (3) от времени при тепловом взрыве

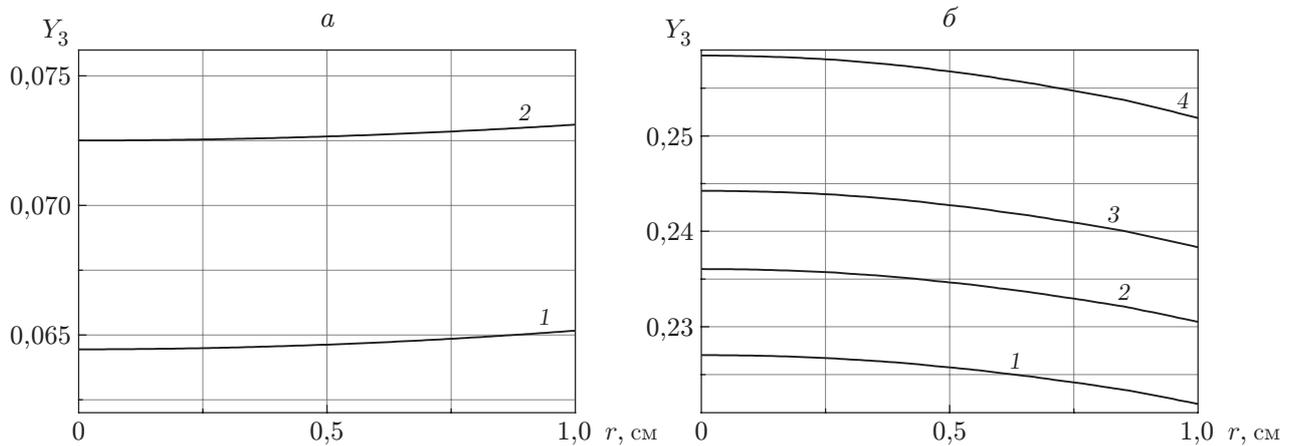


Рис. 6. Распределение массовой доли TiC по координате r в прессовке при тепловом взрыве:

a — $700 \text{ с} \leq t \leq 705 \text{ с}$ (1 — $t = 700 \text{ с}$, 2 — $t = 705 \text{ с}$), $б$ — $770 \text{ с} \leq t \leq 790 \text{ с}$ (1 — $t = 770 \text{ с}$, 2 — $t = 775 \text{ с}$, 3 — $t = 780 \text{ с}$, 4 — $t = 790 \text{ с}$)

образующихся веществ незначительна и на рис. 5 не приводится. На рис. 6 представлено распределение карбида титана по координате r . В начальные моменты времени карбид образуется вблизи нагреваемой поверхности спрессованного образца, а после завершения реакции наибольшая концентрация карбида наблюдается в центральных областях прессовки. Следует отметить, что реакция образования карбида в данных условиях не происходит до конца. Помимо карбида титана в синтезированном образце остаются неизрасходованные титан и углерод.

Выводы. В работе предложена математическая модель синтеза композитов из порошковых смесей в условиях контролируемого нагрева, позволяющая определить фазовый состав синтезированного композита. Предложенная модель может быть использована для определения оптимального режима получения композита с необходимым составом.

Авторы выражают благодарность А. Г. Князевой за полезные замечания, сделанные при обсуждении работы, и О. Н. Крюковой за предоставленные результаты термодинамических расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Худяев С. И. К нестационарной теории теплового взрыва // ПМТФ. 1964. № 3. С. 118–125.
2. Филимонов В. Ю., Кошелев К. Б. Адиабатический тепловой взрыв в дисперсных конденсированных системах с ограниченной растворимостью реагентов в слое продуктов // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 9, № 4. С. 91–100.
3. Евстигнеев В. В., Смирнов Е. В., Афанасьев А. В. и др. Динамический тепловой взрыв в механически активированных порошковых смесях // Ползунов. вестн. 2007. № 4. С. 162–167.
4. Мержанов А. Г., Струнина А. Г. Закономерности теплового взрыва в условиях нагрева с постоянной скоростью // Науч.-техн. проблемы горения и взрыва. 1965. № 1. С. 59–68.
5. Струнина А. Г., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. Динамические режимы теплового взрыва. 3. Температурное поле при нагреве и вопросы перехода от воспламенения к зажиганию // Физика горения и взрыва. 1965. Т. 1, № 3. С. 36–40.
6. Мержанов А. Г. Неизотермические методы в химической кинетике // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 4–36.
7. Zhu X., Zhang T., Morris V., Marchant D. Combustion synthesis of NiAl/Al₂O₃ composites by induction heating // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 1197–1204.
8. Shon I.-J. Simultaneous synthesis and consolidation of nanocrystalline Al–TiC composite by high-frequency induction heating // Ceramics Intern. 2016. V. 42. P. 15113–15118.
9. Lapshin O. V., Smolyakov V. K. Thermal explosion in mechanically activated Ti–C system // Intern. J. Self-Propagat. High-Temperature Synthesis. 2016. V. 25, N 3. P. 135–138.
10. 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.
11. Стельмах Л. С., Жилиева Н. Н., Столин А. М. Математическое моделирование тепловых режимов СВС-компактирования // Инж.-физ. журн. 1992. Т. 63, № 5. С. 623–629.
12. Семенов Н. Н. Тепловая теория горения и взрывов // Успехи физ. наук. 1940. Т. 23, вып. 3. С. 251–292.
13. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации. М.: Изд-во АН СССР, 1944.
14. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
15. Смоляков В. К. Влияние структурных изменений на горение прессовок металлических порошков в газе // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 3. С. 18–26.
16. Лапшин О. В., Овчаренко В. Е. Влияние стадии нагрева на условия воспламенения порошковой смеси никеля с алюминием // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 5. С. 22–26.
17. Чащина А. А., Князева А. Г. Режимы распространения твердофазной реакции в щели между двумя инертными пластинами // Физ. мезомеханика. 2004. Т. 7, № S1-1. С. 82–88.
18. Прокофьев В. Г., Смоляков В. К. Нестационарные режимы горения безгазовых систем с легкоплавким инертным компонентом // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 2. С. 21–25.
19. Корчагин М. А. Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51, № 5. С. 77–86.
20. Корчагин М. А., Аввакумов Е. Г., Лепезин Г. Г., Винокурова О. Б. Тепловой взрыв и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных смесях SiO₂–Al // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50, № 6. С. 21–27.
21. Физические величины: Справ. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

22. **Князева А. Г., Вуякова С. Р.** Mathematical model of three-layer composite synthesis during hot isostatic pressing // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1783. P. 020092-1–020092-4. DOI: 10.1063/1.4966385.
23. **Мэттьюз Ф.** Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. М.: Техносфера, 2004.
24. **Князева А. Г., Коростелева Е. Н., Крюкова О. Н. и др.** Физические закономерности синтеза порошков композитов на основе титана для аддитивных технологий // Машиностроение: сетевой электрон. науч. журн. 2017. Т. 5, № 4. С. 3–13.
25. **Крюкова О. Н., Князева А. Г.** Формально-кинетические параметры реакций при осаждении карбидных покрытий на Fe и Si // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57, № 9/3. С. 113–117.
26. **Михеев М. А.** Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977.

*Поступила в редакцию 1/X 2018 г.,
после доработки — 14/I 2019 г.
Принята к публикации 28/I 2019 г.*
