

## **Термокинетика начальной стадии контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением**

В. П. Солнцев<sup>1</sup>, В. В. Скороход<sup>1</sup>, К. Н. Петраш<sup>1, 2</sup>,  
А. М. Шахновский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, Киев, e-mail: SolntcevVP@gmail.com

<sup>2</sup>Национальный технический университет "Киевский политехнический институт"

*Построена физико-химическая модель процесса реакционного взаимодействия, инициированного контактным плавлением в порошковых смесях, с учетом зависимости от температуры равновесной концентрации тугоплавкого компонента в перитектической жидкости. На примере реакции взаимодействия в системе Ti—Al сопоставлены теоретические и экспериментальные термокинетические зависимости процесса, которые качественно совпадают.*

**Ключевые слова:** термокинетика, физико-химическая модель, контактное плавление, самообострение, порошковые смеси, титан, алюминий.

### **Введение**

Получение сплавов из чистых компонентов, синтез соединений заданного состава, реакционное спекание композиционных материалов, пайка, сварка материалов и ряд других технологических процессов, в которых наблюдается появление жидкой фазы в результате контактного плавления компонентов в системах с химическими соединениями, сопряжено с определенными трудностями. Это связано с термокинетическими явлениями, обусловленными конкуренцией процессов плавления, реакций образования соединений и теплового обмена с внешней средой [1, 2]. В большинстве случаев указанные технологические процессы неизотермичны. Неизотермичность технологии может приводить к нежелательным последствиям, среди которых неконтролируемое качество получаемого продукта (неполная гомогенизация) и износ технологического оборудования вследствие перегрева или переохлаждения, выброс компонентов с высокой упругостью пара, а также могут наблюдаться и явления теплового взрыва. При разработке технологии приходится проводить большое количество дорогостоящих экспериментальных исследований для оптимизации процесса получения конечного продукта. При этом до настоящего времени теоретические разработки этих процессов находятся на уровне формального описания, что не позволяет достичь принципиального прогресса в этой области.

### **Теория и термокинетическая модель**

Ранее была предложена термокинетическая модель процесса синтеза соединения со скрытым максимумом [3]. Аналитическое решение ее

позволило установить несколько различных типов термокинетического поведения в зависимости от начальных условий и управляющих параметров системы. В настоящей работе представлен уточненный вариант модели с учетом зависимости равновесной концентрации реакционного компонента от температуры. Термокинетическая модель с учетом этого имеет вид

$$\dot{X} = k_1[a(T) - X] - k_2X - k_3 \frac{l}{h}(T - T_a),$$

$$c\dot{T} = -k_1[a(T) - X]h + k_2XH - l(T - T_a),$$

где  $X$  — концентрация растворяющегося компонента в жидком расплаве;  $a(T)$  — его равновесная концентрация в расплаве;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей растворения и реакции синтеза;  $h$  — энтальпия растворения твердого компонента в расплаве или кристаллизация его из него и  $H$  — энтальпия реакции синтеза;  $c$  — теплоемкость;  $l$  — коэффициент теплопередачи;  $T$  — температура расплава;  $T_a$  — температура окружающей среды. Функцию равновесной концентрации  $a(T)$  определяли на основе экспериментальных данных равновесной диаграммы состояния системы титан—алюминий [4]. Нелинейность этой функции приводит к нелинейности системы дифференциальных уравнений термокинетической модели процесса, что не позволяет получить решение данной системы аналитическими методами. Поэтому в качестве основного метода решения применен вычислительный эксперимент.

Равновесная концентрация в расплаве является функцией температуры. Данная функция получена в результате аппроксимации экспериментальных данных равновесной диаграммы состояния. В качестве аппроксимирующих опробованы следующие зависимости: полиномы первой, второй и четвертой степеней, показательная, экспоненциальная, логарифмическая функции. Среди полученных зависимостей наиболее приемлемыми оказались функция четвертой степени и логарифмическая функция, поскольку имело место наименьшее отклонение рассчитанных по указанным функциям значений равновесной концентрации от соответствующих эмпирических данных. В ходе дальнейших исследований аппроксимирующий многочлен четвертой степени исключен из рассмотрения по следующей причине. При использовании указанной аппроксимирующей функции выяснилось, что даже малые изменения аргумента (температуры) приводят к значительным колебаниям расчетной равновесной концентрации в расплаве. Поэтому для дальнейшего использования аппроксимирующей функции принята следующая логарифмическая функция:

$$a(T) = 99944,758 - 44426,468 \ln(T) + 6588,649 \ln(T)^2 - 325,684 \ln(T)^3.$$

При сопоставлении имеющихся в литературе значений равновесной концентрации со значениями, полученными по аппроксимирующей зависимости, остаточная среднеквадратичная ошибка аппроксимации составила 0,498.

### Компьютерный эксперимент

С помощью компьютерного эксперимента на основе классических методов Рунге—Кутты и Гира изучали термокинетическую эволюцию процессов контактного плавления и инициированного им синтеза проме-

жугочного соединения. Результаты расчета представлены на рис. 1, 2. Они отражают реальную физико-химическую сущность процессов. На термокинетической зависимости это особенно проявляется на ранних стадиях процесса. Характерно существование латентного периода, когда температура снижается до определенного значения, после чего возрастает. Существование указанного периода фиксируется практически на всех термокинетических зависимостях независимо от наличия стадии самообострения процесса.

Полученные теоретические результаты показали синергетический характер теплового поведения реакционной системы как следствие конкуренции, по крайней мере, на начальной стадии, двух процессов: плавления и растворения тугоплавкого компонента в перитектической жидкости, происходящего с поглощением тепла, и экзотермической реакции синтеза интерметаллического соединения.

При уменьшении константы скорости реакции также наблюдается существование видимого периода рассеяния энергии в связи с превалирующим на первой стадии процессом растворения. При увеличении скорости реакции синтеза отмечается существенное повышение температуры расплава и, естественно, возрастает и концентрация титана в нем в связи с ростом ее равновесного значения. Таким образом, можно заключить, что, изменяя скорости процессов растворения твердого компонента в расплаве, можно управлять термокинетическими процессами в системе.

Анализ термокинетических зависимостей, полученных при определенных значениях констант скоростей процессов (рис. 2), позволяет сделать вывод о принципиально новом механизме стадии самообострения экзотер-

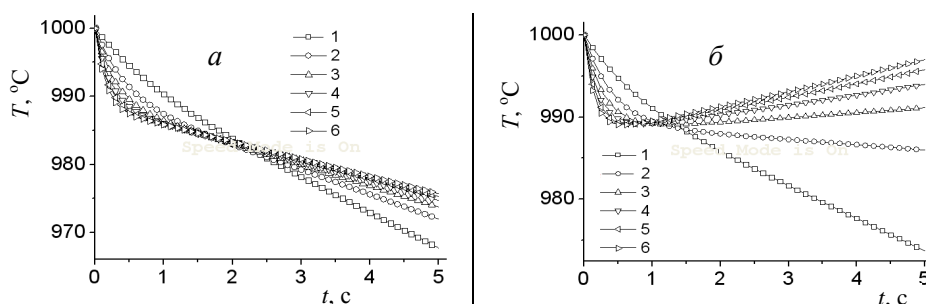
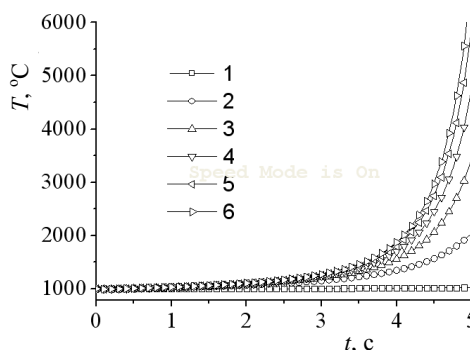


Рис. 1. Термокинетика начальной стадии контактного взаимодействия в системе Ti—Al при значениях констант  $k_1 = 1$  ( $\square$ ), 2 ( $\circ$ ), 3 ( $\Delta$ ), 4 ( $\nabla$ ), 5 ( $\triangleleft$ ), 6 ( $\triangleright$ ),  $k_2 = 0,05$  (a) и 0,1 (б).

Рис. 2. Термокинетика начальной стадии контактного взаимодействия в системе Ti—Al при значениях констант  $k_1 = 1$  ( $\square$ ), 5 ( $\circ$ ), 7 ( $\Delta$ ), 11 ( $\nabla$ ), 17 ( $\triangleleft$ ), 21 ( $\triangleright$ ). и  $k_2 = 0,5$ .



мической реакции, обусловленной нелинейной зависимостью изменения равновесной концентрации растворяющегося тугоплавкого компонента в жидком перитектическом расплаве.

### Материалы и методика натурального эксперимента

Термокинетику взаимодействия изучали на образцах из реакционных смесей титана с алюминием. Нагрев и инициирование реакции синтеза проводили на гелиоустановке при одностороннем лучистом нагреве со стороны торца цилиндрических образцов диаметром 10 мм и длиной 12—15 мм. Образцы прессовали в стальной пресс-форме с двусторонним приложением нагрузки на прецизионном механическом прессе. Гелиоустановка представляет собой параболический концентратор лучистой энергии диаметром 2 м. Установка снабжена автоматической системой слежения за Солнцем, обеспечивающей постоянное значение теплового потока, подводимого к поверхности образца в течение всего эксперимента. Плотность теплового потока регулировали, изменяя угол открытия жалюзи и расстояние до фокуса концентратора. Значение теплового потока выбирали в зависимости от необходимой скорости и температуры нагрева образцов. Во всех случаях величина лучистого теплового потока не превышала  $3000 \text{ кВт/м}^2$ . Хромель-алюмелевые термопары ХА устанавливали в отверстие в глубине образца на расстоянии 2 мм от поверхности нагрева. Регистрацию изменения температуры реакционной системы осуществляли с помощью быстродействующей компьютеризированной системы записи сигналов на основе аналогового цифрового преобразователя. Одновременно информация выводилась на монитор в системе координат время—температура, что позволяло непосредственно наблюдать, а при необходимости и управлять процессом нагрева.

Экспериментальное исследование термокинетики начальной стадии контактного взаимодействия показало, что для стадии самообострения характерна высокая скорость реакции синтеза (рис. 3, *a*). При этом качественный характер термокинетики соответствует теоретическим закономерностям, полученным на основе развитых модельных представлений.

Существует достаточно длительный латентный период с незначительным ростом температуры, в то время как длительность стадии самообострения экзотермической реакции составляет 0,32—0,35 с. Увеличение содержания алюминия в составе реакционной смеси в соответствии со стехиометрией  $\text{TiAl}_3$  не влияет существенно на характер термокинетической зависимости. Необходимо отметить, что длительность латентного периода

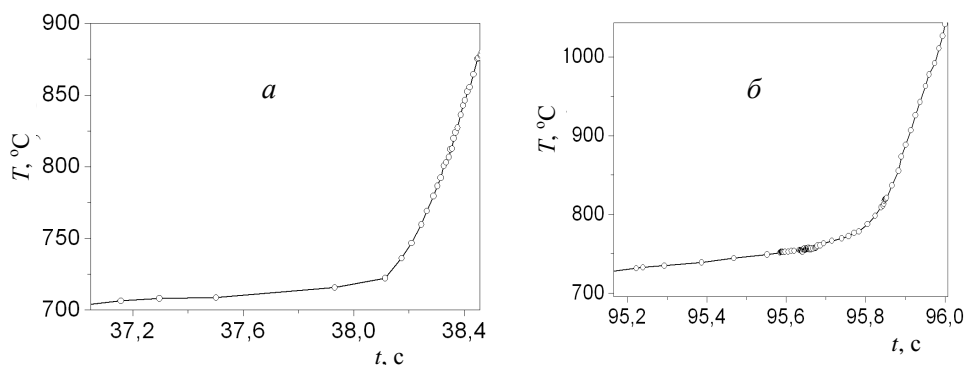


Рис. 3. Термокинетика начальной стадии контактного взаимодействия в системах Ti—40Al (*a*) и Ti—62,7Al (*б*).

может быть разной и зависит от скорости нагрева и величины теплового потока на момент появления жидкого металла. Для более точного расчета необходимо ввести в термокинетическую модель дополнительно величину потока тепловой энергии. Это позволит установить зависимость латентного периода от всех внешних и внутренних параметров процесса.

### Выводы

Полученные результаты позволяют целенаправленно подойти в вопросу создания управляемых и безопасных технологий получения сплавов, сварки и пайки материалов, реакционного спекания и синтеза интерметаллических соединений. Дальнейшее развитие модели позволит установить интервал значений параметров, которые обеспечивают безопасное проведение указанных технологических процессов и делают возможным решение обратных задач. А именно по экспериментальным термокинетическим зависимостям установить трудно определяемые параметры процессов, например константы скорости растворения твердых компонентов в перитектической жидкости и константы реакций синтеза интерметаллических соединений.

1. *Скорород В. В.* Формирование основ термохимической кинетики гетерогенных процессов в порошковых реагирующих системах / В. В. Скорород, В. П. Солнцев // Порошковая металлургия. — 2009. — № 7/8. — С. 48—58.
2. *Солнцев В. П.* Термохимическая кинетика гетерогенных процессов в порошковых системах различной физико-химической природы / В. П. Солнцев, В. В. Скорород, Т. А. Солнцева // Космический вызов 21 века. Химическая и радиационная физика/ Под ред. И. Г. Ассовского. — М. : ТОРУС ПРЕСС, 2011. — Т. 4. — С. 170—174.
3. *Солнцев В. П.* Термокинетическая модель и механизм реакционного взаимодействия, инициированного перитектическим плавлением / В. П. Солнцев, В. В. Скорород // Доп. НАНУ. — 2009. — № 11. — С. 91—97.
4. *Корнилов И. И.* Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение. — М. : Наука, 1975. — 310 с.

### Термокінетика початкової стадії контактної плавлення в перитектичних системах з хімічною сполукою

В. П. Солнцев, В. В. Скорород, К. М. Петраш, А. М. Шахновський

*Побудовано фізико-хімічну модель процесу реакційної взаємодії, ініційованої контактним плавленням у порошкових сумішах, з урахуванням залежності від температури рівноважної концентрації тугоплавкого компонента в перитектичній рідині. На прикладі реакції взаємодії в системі Ti—Al порівняно теоретичні та експериментальні термокінетичні залежності процесу, які якісно співпадають.*

**Ключові слова:** термокінетика, фізико-хімічна модель, контактне плавлення, самогастрення, порошкові суміші, титан, алюміній.

### Thermokinetics of initial stage of contact melting in peritectic systems with the chemical compound

V. P. Solntsev, V. V. Skorokhod, K. N. Petrash, A. M. Shakhnovsky

*The physicochemical model of the process initiated by reacting contact melting of powder mixtures, taking into account the temperature dependence of the equilibrium concentration of refractory component in the peritectic liquid, was built. The example of interaction in the system Ti—Al compared theoretical and experimental dependences of thermokinetic process, which are qualitatively the same.*

**Keywords:** thermokinetics, physicochemical model, contact melting, powder mixtures, self-steepening, titanium, aluminium.