

УДК 536.46:541.128

МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ: ПРИМЕНИМ ЛИ КВАЗИРАВНОВЕСНЫЙ ДИФФУЗИОННЫЙ ПОДХОД

Б.Б. ХИНА

(Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск)

Проведен анализ наиболее распространенной квазиравновесной диффузионной модели фазообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС). Выполнены расчеты на основе экспериментальных данных по реакционной диффузии и по тепловым характеристикам волны СВС на примере наиболее изученной системы Ti-C. Показано, что данный подход неприменим для СВС фаз внедрения (карбидов, нитридов, боридов); из-за сложного характера процессов в волне СВС математическое моделирование традиционно играет существенную роль при разработке СВС-технологий. Предложена новая неравновесная концепция моделирования фазо- и структурообразования при СВС.

Введение. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез - эффективный метод синтеза тугоплавких соединений и композитов, включая порошковые среды для напыления защитных покрытий, является быстрым, экологически чистым, энерго- и ресурсосберегающим методом. В основе СВС лежит явление волновой локализации автотормозящихся реакций в гетерогенных системах [1]. Этим методом получают большое число высокочистых карбидов, боридов, нитридов, сложных оксидов, интерметаллидов и материалов на их основе. В Беларуси методом СВС получают композиционные порошки для напыления износ- и жаростойких защитных покрытий.

Однородная мелкозернистая структура и высокие свойства СВС-продуктов, по сравнению с традиционными методами синтеза, обусловлены необычными механизмами фазообразования. Это связано с экстремальными условиями в волне СВС: резкий градиент температуры - до 10^6 К/см, высокая температура - до 4000 К и скорость нагрева $\sim 10^5$ К/с, быстрое завершение взаимодействия ~ 1 с и относительно быстрое охлаждение $-10 \dots 100$ К/с [1]. Поэтому при исследовании СВС-процессов и разработке СВС-технологий широко применяют математическое моделирование.

Классические модели СВС основаны на тепловой теории горения с формальным членом, описывающим замедление реакции за счет образования твердого продукта [2]. Для одностадийной реакции модель имеет вид:

$$\rho c_p \partial T / \partial t = \nabla(\lambda \nabla T) + Q \partial \eta / \partial t; \quad (1)$$

$$\partial \eta / \partial t = (1 - \eta)^n \exp(-m\eta) k \exp[-E/(RT)], \quad (2)$$

где T - температура; t - время; λ - теплопроводность; Q - теплота реакции; c_p - теплоемкость; η - степень превращения ($0 \leq \eta \leq 1$); E - энергия активации; R - газовая постоянная; k , n - порядок реакции; m - эмпирические константы.

Механизм фазообразования здесь не учитывается. При моделировании СВС в конкретных системах величину E оценивают по экспериментальным зависимостям скорости горения от температуры, а параметры k , m , n просто подбирают, чтобы получить согласование с экспериментом.

Известна диффузионная модель СВС (единственная, которая включает механизм фазообразования): диффузия через слой продукта (карбида, нитрида, интерметаллида) определяет его рост и, следовательно, тепловыделение в волне СВС [3, 4]. Вместо уравнения (2) ставится диффузионная задача Стефана. В основе этой задачи, широко применяемой в материаловедении, лежит допущение о термодинамическом квазиравновесии: фазовый состав диффузионной зоны и концентрации на границах фаз определяются диаграммой состояния [5].

Однако из анализа литературы видно, что при проведении расчетов по этой модели брали не реальные диффузионные параметры фаз (энергию активации E и предэкспоненту D_0), а либо варьировали их [3, 4], либо оценивали величину E , как для модели (1), (2); предэкспоненту D_0 подбирали [6], чтобы скорость горения и профиль температуры были близки к экспериментальным.

Современные данные по СВС, полученные скоростной видеосъемкой под микроскопом [7], *in situ* электронной микроскопией [8], закалкой СВС-образца [9] и другими методами, показали, что существенную роль играет плавление металла, взаимодействие расплава с неметаллом и кристаллизация продукта из жидкой фазы.

Цель работы. В связи с вышеизложенным целью работы является анализ применимости диффузионной модели фазообразования в волне СВС на основе реальных значений коэффициентов диффузии, с

одной стороны, и экспериментальных характеристик волны СВС - с другой стороны. Для этой цели выбрана система Ti - C, которая является составной частью многих практически важных многокомпонентных систем из-за большой теплоты образования карбида титана. При этом будет учтено изменение геометрии реагирующей системы при плавлении и растекании титана в волне СВС.

Постановка задачи и аналитическое решение. Из-за высокой подвижности атомов углерода, при нагреве смеси Ti + C происходит диффузия углерода с образованием слоя TiC_x на поверхности Ti. Реакционной ячейкой является сферическая частица титана радиусом 2,5...50 мкм, окруженная мелкими частицами углерода ($R \sim 0,1$ мкм (сажа) до 1...10 мкм для молотого графита). Рост слоя первичного продукта в волне СВС (т.е. в неизотермических условиях) описывается уравнением диффузии в слое TiC_x с граничными и начальными условиями:

$$\partial c/\partial t = r^{-2} D(T(t)) \partial(r^2 \partial c/\partial r)/\partial r; \quad (c_{21}^0 - c_1^0) dR_1/dt = -D(T(t)) \partial c(R_1(t))/\partial r; \quad (3)$$

$$R_1(t=0) = R_2; \quad c(0 < r < R_1, t=0) = c_1^0; \quad c(R_1(t), t) = c_{23}^0. \quad (4)$$

Здесь $D(T(t)) = D_0 \exp[-E/(RT(t))]$ – коэффициент диффузии в слое TiC_x; r – радиальная координата; c – массовая концентрация углерода; $c_1^0, c_{21}^0, c_{23}^0$ – равновесные концентрации на границах фаз; $c_{23}^0 = 0,2$ [10]; $R_1(t)$ – координата границы Ti/TiC_x; $R_2 = \text{const}$ – внешний радиус частицы; 1, 2, 3 означают фазы β -Ti, TiC_x и C.

Поскольку коэффициент диффузии атомов Ti в TiC_x на порядки ниже, чем атомов C [11 – 13], слой карбида растет на границе Ti/TiC_x (3), а на границе $R_1(t)$ ставится условие I рода (4).

При достижении температуры ликвидуса возможен разрыв корки TiC из-за увеличения объема при плавлении Ti, и растекание жидкого металла. Тогда в волне СВС при $T > T_m(\text{Ti}) = 1940$ К каждая частица C будет окружена слоем жидкого Ti и рост продукта происходит на поверхности частиц углерода за счет диффузии атомов C через слой TiC_x. В этой ситуации в задаче Стефана (3) вместо условий (4) следует записать:

$$c(R_0, t) = c_{23}^0; \quad R_1(t=0) = R_0; \quad c(0 < r < R_1, t=0) = 1; \quad c(r > R_1, t=0) = c_1^0, \quad (5)$$

где $R_0 = \text{const}$ – исходный радиус частицы C; $R_1(t)$ – координата границы TiC_x/расплав.

Задача (3), (4) даже для изотермического случая ($D = \text{const}$) не имеет аналитического решения. Однако известно асимптотическое решение [16, 17] для малой толщины слоя фазы $h(t) = R_2 - R_1(t) \ll R_2$. Линеаризуя уравнения (3), (4) с помощью подстановки

$$\tau(t) = \int_0^t D(T(\vartheta)) d\vartheta, \quad (6)$$

получим решение задачи (3), (4) о росте первичного TiC_x на поверхности твердого Ti:

$$h(\tau) = R_2 - R_1(\tau) = \beta_0 \tau^{1/2} + R_2^{-1} \beta_1 \tau + (2R_2^2)^{-1} \beta_2 \tau^{3/2}; \quad (7)$$

$$\pi^{1/2} (\beta_0/2) \exp(\beta_0/2)^2 \text{erf}(\beta_0/2) = q; \quad (8)$$

$$q = (c_{23}^0 - c_{21}^0)/(c_{21}^0 - c_1^0), \quad \beta_1 = \beta_0^2/(3 + \beta_0^2/2); \quad (9)$$

$$\beta_2 = 2\beta_0\beta_1 - \beta_1^2 [24q/\beta_0 + 4\beta_0(5 + 6q) + 2\beta_0^3(1 + q)]/[32 + 60q + \beta_0^2(18 + 20q) + \beta_0^4(1 + q)]. \quad (10)$$

Для задачи (3), (5) о росте слоя TiC_x на поверхности частицы C при $T > T_m(\text{Ti})$:

$$h(\tau) = R_1(\tau) - R_0 = \beta_0 \tau^{1/2} - R_0^{-1} \beta_1 \tau - (2R_0^2)^{-1} \beta_2 \tau^{3/2}, \quad (11)$$

где коэффициенты β_0, β_1 и β_2 определяются по тем же формулам (8) – (10).

Рассмотрим плавление титановой сердцевины при $T = T_m(\text{Ti})$. Из-за хрупкости карбида титана следует учитывать только упругую деформацию. Из условия равновесия твердого тела $\text{grad div } U = 0$, где U – вектор перемещений [18], получим

$$U_r(r) = A + B/r^2, \quad u_{rr}(r) = A - 2B/r^3, \quad u_{\theta\theta}(r) = A + B/r^3. \quad (12)$$

Здесь U_r – радиальное перемещение; $u_{rr} = \partial U_r/\partial r$ – радиальная и $u_{\theta\theta} = U_r/r$ – тангенциальная деформация; A и B – константы, определяемые из граничных условий:

$$\sigma_{rr}(r = R_2) = -p_0; \quad U_r(r = R_1) = R_1 [(\rho_s/\rho_m)^{1/3} - 1], \quad (13)$$

где σ_{rr} – касательное напряжение; $\rho_s = 4,18$ г/см³ и $\rho_m = 4,11$ г/см³ – плотности твердого и жидкого титана при $T = T_m(\text{Ti})$, $p_0 = 0,1$ МПа – внешнее давление.

Оболочка разорвется, когда касательное напряжение на внешней поверхности $\sigma_{\theta\theta}(r = R_2)$ превысит предел прочности σ_B . Используя закон Гука [18] и учитывая, что $p_0 \ll \sigma_B$, из уравнения (13) получим выражение для h_{cr} – критической толщины корки TiC:

$$[R_2/(R_2 - h_{cr})]^3 = 3M[(\rho_s/\rho_m)^{1/3} - 1]/[\sigma_B(1 + \nu)] - 2(1 - 2\nu)/(1 + \nu), \quad (14)$$

где M – модуль упругости; ν – коэффициент Пуассона.

Формула (14) дает критерий для изменения геометрии реакционной ячейки в волне СВС из-за растекания металлического реагента при достижении его температуры плавления.

Оценим величину h_{cr} . При $T = T_m(\text{Ti}) = 1940$ К для фазы TiC_x $M = 346$ ГПа; модуль сдвига $G = 148$ ГПа [12], тогда $\nu = M/(2G) - 1 = 0,17$.

Данные по σ_B для TiC при высоких температурах отсутствуют, однако известен предел прочности на изгиб: при $T \approx 2000$ К $\sigma_b \approx 500$ МПа [12]. Используя оценку $\sigma_B \sim \sigma_b/2 = 250$ МПа, из уравнения (14) получим $h_{cr} \approx 0,6R_2$. К моменту достижения $T = T_m(\text{Ti})$ в волне СВС толщина слоя TiC_x на поверхности Ti мала: $h \ll h_{cr}$ (см. ниже). Следовательно, металлический реагент при плавлении неизбежно разорвет корку и растечется, т.е. геометрия реакционной ячейки изменится.

Результаты численных расчетов и их обсуждение. Для вычисления интеграла (6) и расчета толщины слоя TiC по уравнению (7) и (11) необходимо знать E , D_0 и кинетику нагрева реакционной ячейки в волне СВС – $T(t)$. Диффузионные параметры для фазы TiC_x приведены в табл. 1.

Экстраполяция коэффициента диффузии D на всю область температуры в волне СВС может дать явно завышенные значения, поэтому D сравнивали с коэффициентом диффузии в жидком титане D_m , который оценивали по формуле Стокса – Эйнштейна:

$$D_m = k_B T / [(4 - 6)\pi\zeta a],$$

где k_B – константа Больцмана; ζ – динамическая вязкость; a – радиус атома, на основе данных [19] по вязкости расплава Ti + C.

При $T = T_{\text{СВС}} = 3083$ К получим $D_m \approx 7 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Тогда для расчетов следует использовать данные № 2 – 9 (таблица), поскольку остальные дают значения, близкие к D_m , или даже превышающие его.

Для определения кинетики нагрева $T(t)$ использована сплайн-аппроксимация экспериментального профиля волны СВС в системе Ti – C [10] и данные [9, 10] по скорости горения.

Параметры диффузии в карбиде титана по литературным данным [11 – 14]

	№	D_0 , см ² /с	E , кДж/моль	ΔT , К	$D(T_{\text{SHS}})$, см ² /с	Примечание
C	1	77,8	338,9	1473...1673	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$D(T_{\text{SHS}}) > D_m$
	2	$5 \cdot 10^{-2}$	235,6	2073...2973	$5,1 \cdot 10^{-6}$	
	3	6,98	398,7	1723...2973	$1,23 \cdot 10^{-6}$	
	4	10	438,9	1873...2573	$3,7 \cdot 10^{-7}$	
	5	45,44	447,3	1723...2553	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
	6	114	460,2	2018...2353	$1,8 \cdot 10^{-6}$	
	7	0,1	259,4	1553...1773	$4,0 \cdot 10^{-6}$	
	8	$6,5 \cdot 10^{-2}$	269,9	1673...1973	$1,7 \cdot 10^{-6}$	
	9	$4,2 \cdot 10^{-2}$	307,1	1983...2573	$2,6 \cdot 10^{-7}$	
	10	220	405,8	2200...2600	$2,9 \cdot 10^{-5}$	
	11	370	410,0	2200...2600	$4,1 \cdot 10^{-5}$	
		12	$1,31 \cdot 10^3$	347,3	1173...1473	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Ti		$4,36 \cdot 10^4$	736,4	2193...2488	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$D_{\text{Ti}} \ll D_{\text{C}}$

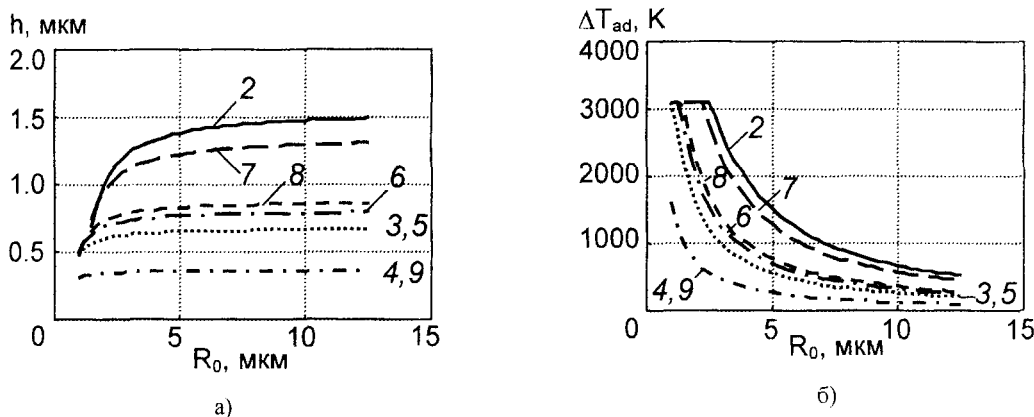
Рассчитывали толщину сферического слоя TiC для двух ситуаций:

- 1) рост TiC на поверхности частицы Ti (6) – (10) при $T < T_m(\text{Ti})$;
- 2) рост TiC на поверхности частицы C (6), (8) – (10) при $T > T_m(\text{Ti})$ после растекания расплава.

Также вычисляли адиабатический разогрев $\Delta T_{\text{ад}}$ при исходном составе шихты, соответствующем стехиометрии TiC_{10} (20 % C), из условия теплового баланса: теплота, выделяющаяся при формировании TiC, расходуется на разогрев всей реакционной ячейки (Ti + C + TiC).

Установлено, что для первой ситуации ($T < T_m(\text{Ti})$) максимальное значение толщины слоя TiC_x и адиабатического разогрева (для диффузионных параметров № 1 и 2, см. таблицу) малы: $h \approx 0,02$ мкм, $\Delta T_{\text{ад}} = 13,5$ К (для радиуса частицы титана $R_2 = 10$ мкм).

Результаты расчетов для 2-й ситуации показаны на рисунке в зависимости от радиуса частицы С. Горизонтальная площадка на графике для $\Delta T_{\text{ад}}$ соответствует полному реагированию; цифры у кривых соответствуют диффузионным данным таблицы.



Рост слоя TiC_x на поверхности частицы С в волне СВЧ после растекания жидкого титана:
а - толщина слоя карбида; б - адиабатический разогрев

Для малых частиц углерода ($R_0 \leq 3$ мкм) происходит полное превращение реагентов, и адиабатическая температура за счет образования продукта близка к экспериментальной $T_{\text{свс}}$ (см. рисунок, б). Следовательно, формальный расчет адиабатического разогрева в волне СВЧ в рамках квазиравновесной диффузионной модели для 2-й ситуации (расплавленный Ti вокруг частицы углерода) с реальными коэффициентами диффузии в фазе TiC показывают возможность реализации этого механизма в системе Ti - C при малом размере частиц неметаллического реагента ($R_0 \leq 3$ мкм).

Однако, как отмечено выше, рост слоя карбида происходит только на границе TiC_x/Ti (жидкий), т.е. наружу, из-за диффузии атомов углерода через слой TiC_x по механизму внедрения.

Следовательно, после полного превращения сферические частицы TiC будут полыми. Для состава продукта $\text{TiC}_{1,0}$ (20 % C) получим выражение для плотности частиц $\rho_{\text{ч}} = [1/\rho_{\text{TiC}} + 1/(5\rho_{\text{C}})]^{-1}$. При плотностях $\rho_{\text{TiC}} = 4,91$ г/см³ и $\rho_{\text{C}} \approx 2$ г/см³ получим $\rho_{\text{ч}} \approx 3,3$ г/см³, тогда относительная плотность продукта СВЧ не может быть больше величины $\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{ч}}/\rho_{\text{TiC}} \approx 0,67$. Однако, по многочисленным экспериментальным данным, плотность частиц TiC , полученного методом СВЧ, близка к 100 %.

При исходной пористости образца ϵ_0 общая пористость после СВЧ определяется в виде:

$$\epsilon_{\text{общ}} = 1 - (1 - \epsilon_0) [\rho_{\text{TiC}}(0,8/\rho_{\text{Ti}} + 0,2/\rho_{\text{C}})],$$

открытая пористость:

$$\epsilon_{\text{откр}} = \epsilon_{\text{общ}} - \epsilon_{\text{закр}},$$

где закрытая пористость в нашем случае $\epsilon_{\text{закр}} = 1 - \rho_{\text{ч}}/\rho_{\text{TiC}}$.

Тогда при данном механизме фазообразования параметры пористости должны существенно отличаться от экспериментальных [20], причем эти значения попадают по разные стороны перколяционного критерия [21], определяющего переход от закрытой к открытой пористости.

Из результатов расчетов видно, что при анализе применимости той или иной модели к описанию СВЧ надо определять не только тепловые параметры, как обычно делают, но и структурные характеристики продукта (в данном случае - пористость).

Заключение. Анализ модели квазиравновесной диффузионной модели СВЧ на примере классической системы Ti - C с учетом реальных коэффициентов диффузии и изменения геометрии реакционной ячейки при плавлении металлического реагента показал, что этот подход не годится для моделирования СВЧ, поскольку получаемые результаты по физическому смыслу (структура и плотность конечного продукта) противоречат экспериментальным данным.

Следовательно, в волне СВС должен работать неравновесный механизм фазообразования, при котором присутствует неравновесная граница фаз Ti(жидкий) / C(твердый) и который включает растворение атомов C в жидком Ti, диффузию в расплаве, не являющейся лимитирующей стадией, кристаллизацию частиц продукта (TiC_x) из пересыщенного расплава. Такой механизм может обеспечить формирование продукта 100 %-ной плотности и качественно согласуется с экспериментальными результатами, полученными при быстром охлаждении (закалке) СВС-образцов [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г. // Изв. Акад. наук (России). Сер. химич. наук. - 1997. - № 1. - С. 8 - 32.
2. Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. - 1971. - Т. 7, № 1. - С. 19 - 28.
3. Некрасов Е.А., Смоляков В.К., Максимов Ю.М. // Физика горения и взрыва. - 1981. - Т. 17, № 2. - С. 77 - 83.
4. Некрасов Е.А., Смоляков В.К., Максимов Ю.М. // Физика горения и взрыва. - 1981. Т. 17, № 5. - С. 39 - 46.
5. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угастэ Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. - М.: Наука, 1981.
6. A. Biswas, S.K. Roy, K.R. Gurumurthy et al. // Acta Mat. -- 2002. V.-50, № 4. - P. 757 - 773.
7. Varma A., Mukasyan A.S., Hwang S. // Chem. Eng. Sci. - 2001. - V. 55, № 4. - P. 1459 - 1466.
8. Александров В.В., Корчагин М.А., Болдырев В.В. // Докл. АН СССР. - 1987. - Т. 292. - № 1. - С. 879-881.
9. А.Г. Мержанов, А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, Б.М. Хусид // Физика горения и взрыва. - 1990. - Т. 26, № 1. - С. 104 - 119.
10. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. - М.: Металлургия, 1968. - Т. I.
11. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. - М.: Металлургия, 1976.
12. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справочник. - Челябинск: Металлургия, 1989.
13. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. - Киев: Паукова думка, 1974.
14. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова, Ю.В. Левинский, А.Н. Шуршаков, Г.А. Кравецкий. - М.: Металлургия, 1974.
15. А.А. Зенин, Ю.М. Королев, В.Т. Попов, Ю.В. Тюркин // Докл. АН СССР. - 1986. - Т. 287. - № 1. - С. 111 - 114.
16. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. - М.: Металлургия, 1969.
17. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. - М.: Наука, 1975.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. - М.: Наука, 1987.
19. Костиков В.И., Варенков А.Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. - М.: Металлургия, 1981.
20. S. Dubois, N. Kamatak, M.F. Beaufort, D. Vrel // J. Mat. Synth. Proc. - 2001. - V. 9, № 5. - P. 253 - 257.
21. Scher H., Zallen R. // J. Chem. Phys. - 1970. - V. 53. - P. 3759 - 3761.