

# ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫЙ ПРОЦЕСС СВС В ГИБРИДНОЙ СИСТЕМЕ Ti-Al-O<sub>2</sub>

А.Г. Тарасов, И.А. Студеникин, Р.А. Григорян

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
\* e-mail: [aleksei\\_tarasov@mail.ru](mailto:aleksei_tarasov@mail.ru)

## Введение

Одной из основных особенностей процессов СВС является необходимость при их практической реализации использовать в качестве целевых только сильно экзотермические реакции. Для преодоления данного ограничения академиком А.Г. Мержановым была сформулирована и, впоследствии, теоретически обоснована идея об организации термически сопряженных процессов СВС [1]. Такой подход предполагает практическую возможность организовать процесс синтеза продуктов в режиме горения для целевой слабо экзотермической реакции (акцепторе тепла) при ее сопряжении с другой, - сильно экзотермической реакцией (донором тепла).

Данная работа является продолжением проведенных ранее экспериментальных исследований [2], показавших возможность реализации синтеза в слабо экзотермической системе Ti-Al за счет реакции - донора тепла:  $Fe_2O_3 + 2Al$ .

Отметим, что в работах [1,2] рассматривался вариант термического сопряжения, при котором шихтовые составы донорной и акцепторной смесей отличаются и имеют заранее созданную поверхность теплообмена (слоевая система). Однако учитывая особенности системы Ti-Al, можно предложить вариант термического сопряжения, при котором шихтовой состав донорной и акцепторной смеси одинаков, и нет заранее созданной поверхности теплообмена. В этом случае термическое сопряжение будет осуществляться при одновременном протекании двух реакций, идущих по разным механизмам (гибридная система): твердое-твердое и твердое-газ. К сожалению, экспериментальные и теоретические данные для подобной организации СВС-процесса в научной литературе отсутствуют. С практической точки зрения, предложенный способ сопряжения представляет интерес в качестве разновидности СВС-процессов с помощью слабоэкзотермических реакций. В частности, для получения алюминидов титана (TiAl, Al<sub>3</sub>Ti, Ti<sub>3</sub>Al) и изделий из них (например, труб) в режиме горения.

Целью данной работы являлась экспериментальная проверка возможности термического сопряжения реакций, протекающих по разным механизмам.

Для практической реализации поставленной цели в качестве реакции - донора была выбрана реакция с участием кислорода. Отметим, что согласно данным работы [3] при давлении газа равном 1 атм. можно ожидать, что процесс горения с участием газовой фазы будет протекать только на поверхности образца (поверхностный режим). В качестве модельной была выбрана смесь  $Ti+4Al$ . Расчетная адиабатическая температура горения ( $T_r$ ) данной смеси равна  $943^{\circ}C$ . Расчетная  $T_r$  в среде кислорода  $> 3500^{\circ}C$ .

### **Материалы, методы исследования и результаты опыта по сжиганию смеси в потоке воздуха**

Для приготовления шихты использовались порошки алюминия марки АСД-4 и титана марки ПТС. Взвешивание порошков осуществлялось на аналитических весах. Сухое смешивание компонентов проводилось в ступке. Время смешивания - 5 минут. Масса исходной порошковой смеси насыпной плотности смеси составляла 15 г.

Горение смеси осуществлялось внутри кварцевой трубки (внешний диаметр 30 мм, длина 300 мм, толщина стенок 1 мм) при непрерывной подаче газа. Расход газа 1000 л/час. Схема реакционной ячейки представлена на рис. 1. Данная установка позволяла сжигать порошковую смесь в среде кислорода или воздуха при атмосферном давлении, а также получать видеозаписи процесса горения.

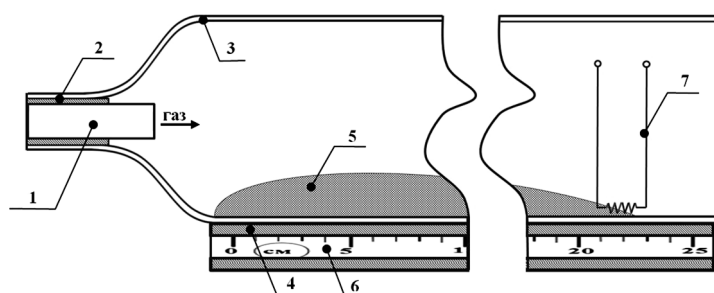


Рис.1 Схема установки. 1 – трубка для подачи газа 2 – уплотнитель, 3 – кварцевая колба (реактор), 4 – станина, 5 – шихта, 6 – линейка, 7 – электроспираль

В результате проведенного опыта было установлено, что горение состава насыпной плотности  $Ti+4Al$  в потоке воздуха протекает по поверхности со скоростью  $0,1$  см/с. После сгорания образец представлял собой спек, геометрические размеры

которого соответствовали форме исходной порошковой смеси. Увеличение массы образца в процессе горения было равно 16,5%, что указывало на протекании донорной реакции. На поверхности образца в большом количестве были обнаружены оплавленные металлические капли (см. рис.2). Это наглядно свидетельствовало о протекании акцепторной реакции. Дальнейшие эксперименты по сжиганию состава  $Ti+4Al$  проводили в потоке кислорода.

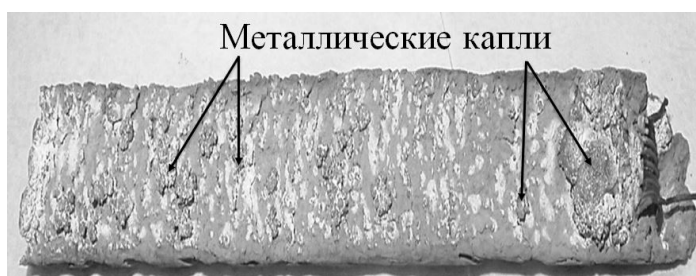


Рис.2 Внешний вид образца сгоревшего в потоке воздуха

### Результаты эксперимента по сжиганию состава $Ti+4Al$ в потоке кислорода

В результате проведенных исследований было установлено, что горение состава насыпной плотности  $Ti+4Al$  в среде кислорода протекало во фронтальном режиме (рис.3.). Покадровый анализ видеозаписи процесса показал, что после инициирования формируется, а затем начинает распространение вдоль засыпки яркая зона ( $U=25$  см/с). После достижения фронтом левого торца засыпки на видеозаписи еще некоторое время наблюдается объемное свечение всего образца.

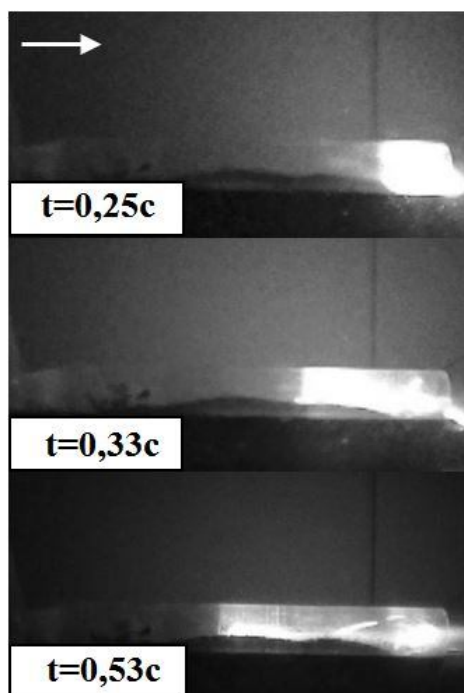


Рис. 3. Фотографии в различные моменты времени распространения фронта горения по образцу. Стрелкой обозначено направление потока газа

По внешнему виду, сгоревший образец представлял собой оплавленный спек, геометрически соответствующий форме исходной порошковой смеси. На торце прилегающем к кварцевой форме, был обнаружен оплавленный оксидный слой с четко видимой границей раздела, выше которой располагается металлический (см. рис. 4). Вероятно, это объясняется реализацией хорошо известного эффекта инверсионного фазоразделения жидкофазных продуктов, имеющих различную плотность [4].

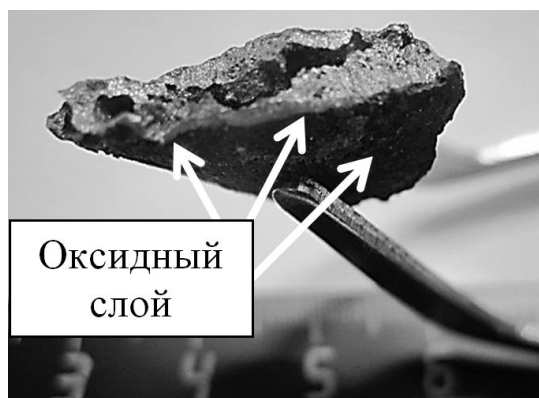


Рис. 4. Фотография поперечного разлома образца

Фазовый состав продукта определялся с помощью дифрактометра ДРОН-3М (Cu-K $\alpha$ ). Рентгенограмма продукта представлена на рис.5. Как видно из рис.5, в составе синтезированного материала основная фаза соответствует Al<sub>3</sub>Ti. Также на рентгенограмме продукта присутствуют пики, соответствующие фазе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и небольшой интенсивности не идентифицированные пики. Оценку количества идентифицированных фаз в составе продукта проводили, исходя из предположения о пропорциональности между количеством данной фазы и величиной интенсивности ее характеристического пика на дифрактограмме продукта. В результате проведенных анализов было установлено, что содержание в продукте фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не превышает 5%. Такое небольшое количество оксидной фазы в составе продукта свидетельствует о том, что процесс взаимодействия с участием газовой фазы, как и ожидалось согласно [3], проходил в поверхностном режиме.

Суммируя полученные данные, механизм СВС-процесса можно представить следующим образом. Выделяющееся в поверхностном слое тепло преимущественно поступает от реакции  $4Al+3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$ . Вероятно, это объясняется большим сродством алюминия к кислороду по сравнению с титаном. В результате происходит обеднение шихтовой смеси алюминием. Поэтому, благодаря теплопередаче от донорной реакции,

осуществляется сопряженная с ней акцепторная реакция  $Ti+3Al \rightarrow TiAl_3$ , а не  $Ti+4Al \rightarrow TiAl_3+Al$  (как можно было ожидать исходя из состава исходной смеси). Далее, в процессе гравитационной сепарации, достигаются условия для инверсионного фазоразделения продуктов [4] донорной и акцепторной реакций: более легкая, - металлическая фаза ( $\rho \approx 3,4 \text{ г/см}^3$ ) накапливается в верхнем, а оксидная ( $\rho \approx 4,0 \text{ г/см}^3$ ) - в нижнем слое.

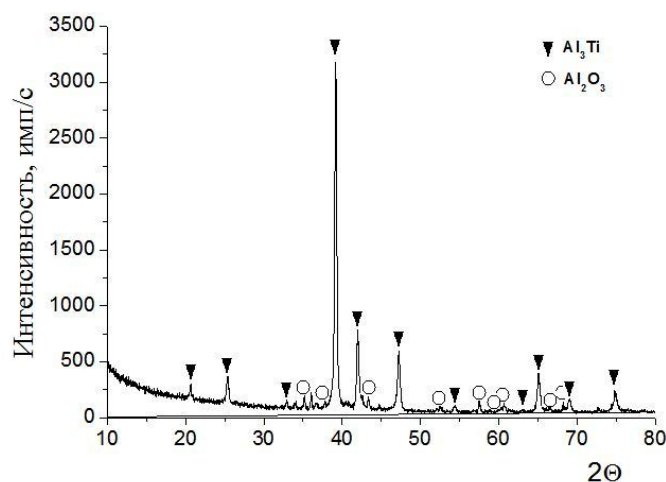


Рис. 5. Данные рентгенофазового анализа продукта

### Заключение

Осуществлен термически сопряженный процесс СВС в гибридной системе. Из элементной смеси в режиме горения синтезирован сплав алюминия с титаном. Полученные результаты показывают принципиальную возможность выбранного варианта термического сопряжения для получения методом СВС целевых продуктов посредством целевой слабоэкзотермической реакции.

### Литература

- [1] А.Г. Мержанов, Доклады Академии наук, 434, 4, (2010), 489-492.
- [2] И.А. Студеникин, А.В. Линде, А.А. Кондаков, В.В. Грачев, А.Г. Мержанов, конф., ИСМАН, (2016), 118-123.
- [3] В.В. Грачев, А.В. Линде, Доклады Академии наук, 430,4, (2010), 502–505.
- [4] A.G. Merzhanov and V.I. Yukhvid, Proceedings of the First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis, (1990), 1-23.