

15. Поляков А.А., Цыцин А.Г., Ярославцева Т.П. Математическое моделирование нестационарных температурных полей в многослойных конструкциях с учетом уноса и кинетики терморазложения // Теплофиз. выс. температур. — 1991. — 29, № 4. — С. 724—729.
16. Shlensky O.F., Shashkov A.G., Aksekov L.N. Thermal decomposition of materials // ELSEVIER. — 1991. — 302 p.
17. Нифадзе В.И., Калинина Н.М. О результатах исследований газификации пенополистирола при ударно-волновом нагружении // ФГВ. — 1992. — 28, № 6. — С. 63—70.
18. Кечекьян А.С. Тепловые взрывы при деформации полимеров под действием высоких давлений // Высокомолекулярные соединения. — 1984. — XXVI (Б), № 12. — С. 884—885.
19. Ениколопян Н.С., Мхитарян Н.Г., Карогезян А.С. Сверхбыстрые реакции разложения в твердых телах под давлением // Докл. АН СССР. — 1986. — 188, № 3. — С. 657—660.

125190, г. Москва,  
МХТИ им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию  
16/VII 1993

УДК 536.46:621.762.

*Б.М. Вольпе, Д.А. Гарколь, В.В. Евстигнеев, А.Б. Мухачев*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — АЛЮМИНИЙ В ПРОЦЕССЕ СВС НА ОСНОВЕ МЕТОДИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЯРКОСТНОЙ ПИРОМЕТРИИ

На основе сопоставления тепловых профилей волн горения, полученных с помощью высокоскоростного яркостного пирометра, с диаграммами состояния предложена новая модель взаимодействия компонентов в бинарной системе Ni—Al, наиболее полно учитывающая особенности тонкой тепловой структуры экспериментально фиксируемого профиля волны горения, а также характер диаграммы состояния компонентов. Экспериментально доказана применимость предложенной модели для прогнозирования фазового состава продуктов в исследуемой системе.

Процесс горения конденсированных систем представляет собой эволюцию реакционной среды от пространственно разделенных исходных компонентов до конечного продукта, характеризующегося определенными структурной организацией и фазовым состоянием. Формирование продукта, как правило, проходит ряд стадий: плавление, диспергирование, диссоциация, испарение исходных компонентов и продуктов реакции. Иначе говоря, в зоне реакции при горении протекают фазовые переходы, существенно влияющие на закономерности и механизм горения [1].

При макрокинетическом подходе к изучению процессов СВС основной акцент делается на установлении максимальной температуры, развиваемой в волне горения, и скорости ее распространения [2—5]. Информация об указанных параметрах недостаточна для осуществления в полной мере оптимизации как условий проведения синтеза, так и фазового состава целевого продукта, и с целью восстановления картины взаимодействия должна дополняться данными о характере (содержании) процессов фазовых переходов (тонкой тепловой структуре фронта горения), что может быть сделано на основе развиваемого авторами метода высокоскоростной яркостной пирометрии.

В основе построения моделей взаимодействия компонентов при СВС лежит интерпретация температурных профилей волн горения на основе диаграммы состояния исследуемой системы [6, 7]. Адекватность создаваемых таким образом моделей в значительной степени зависит от уровня аппаратного обеспечения регистрации теплового профиля (прежде всего — от инерционности прибора, постоянная времени которого должна быть существенно меньше характерных времен протекания элементарных процессов в реакционной зоне, а также его избирательности, не превышающей размеры реакционной ячейки).

© Б.М. Вольпе, Д.А. Гарколь, В.В. Евстигнеев, А.Б. Мухачев, 1994.

Новизна настоящего исследования состоит прежде всего в применении принципиально нового яркостного пирометра, оснащенного двумя фотодиодными датчиками и встроенным 24-Кбайтным ОЗУ. Это позволило достичь высокого временного разрешения (до  $0,5 \cdot 10^{-6}$  мкс), а также качественно повысить воспроизводимость результатов (при 5-кратном повторении опытов вариация температуры характерных точек термограмм не превышала  $25^\circ\text{C}$ , конфигурация температурного профиля волны горения практически не изменялась) [8]. Результаты экспериментов обрабатывались по специально разработанной программе на компьютере IBM AT386. Пирометрическая аппаратура данного класса рассматривается в качестве эффективной базы автоматического контроля при организации технологических линий производства продуктов СВС с оптимальными свойствами.

В настоящей работе метод высокотемпературной яркостной пирометрии высокого разрешения применен к изучению механизма взаимодействия в системе Ni—Al (диаграмма состояния [9] приведена на рис. 1), неоднократно изучавшейся ранее и качестве модельной системы [2—4, 7] и перспективной в качестве базовой для получения материалов различных классов. Образцы сжигались на воздухе в кварцевых трубках диаметром 25 мм.

Приняты следующие допущения: 1) начальный этап протекания реакции — плавление Al под действием инициирующего теплового импульса; 2) образование конечного продукта в неконтактных с никелевым материалом областях (растворе-расплаве) рассматривается как процесс насыщения жидкого алюминия никелем, проходящий последовательно ряд фазовых состояний в соответствии с диаграммой состояния бинарной схемы; 3) предполагается, что целевое соединение образуется в зоне горения (челу соответствует максимум температуры горения), а в области догорания протекают лишь процессы упорядочения (диффузионный рост, рекристаллизация) с возрастанием его массовой доли; 4) рассматривается лишь восходящая ветвь температурного профиля волны горения, так как в опытах регистрировались быстротекущие процессы в реакционной зоне, тогда как процессы дореагирования при остывании продукта характеризуются значительными постоянными времени и не имеют волновой природы.

Сделанные допущения не учитывают того факта, что диаграмма состояния построена для идеально равновесных условий, хотя процессы, протекающие в волне горения, существенно неравновесны.

Основой построения модели взаимодействия служит сопоставление характерных участков температурно-временного профиля волны горения с последовательностью фазовых областей диаграммы состояния и точек изгиба профиля волны горения — с прохождением границ фазовых областей (пересечением конод на диаграмме состояния).

В соответствии со структурой диаграммы состояния [9] предполагается возможность реализации в реакционных системах следующих процессов:

1) растворение тугоплавкого компонента в легкоплавком с образованием однофазного жидкого раствора, протекающее в виде перехода в раствор непосредственно тугоплавкого компонента, либо путем растворения слоя упорядоченной фазы, образующегося на поверхности частиц тугоплавкого компонента;

2) выделение в жидком растворе зародышей упорядоченной (стехиометрической) фазы при насыщении раствора тугоплавким компонентом выше предельной растворимости (переход реакционной системы через кривую предельной растворимости на бинарной диаграмме состояния);

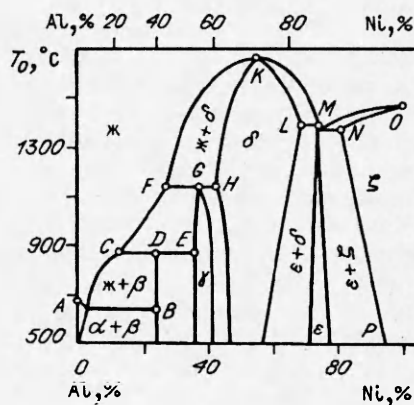


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al—Ni (вверху — массовая доля компонентов, внизу — атомная).

3) дальнейшее насыщение двухфазной реакционной среды тугоплавким компонентом в повышении плотности распределения (концентрации) зародышей упорядоченной фазы. Характерной чертой процесса в двухфазной области является одновременное зарождение фрагментов новой фазы и их растворение, причем в адиабатических условиях динамическое равновесие этих процессов должно приводить к постоянству температуры реакционной среды. В реальных условиях, поскольку металлохимические реакции обратимые, возможной причиной возникновения эндотермического эффекта может служить преобладание обратной реакции (распада упорядоченной фазы) над прямой (реакцией образования новой фазы) в наблюдаемом фрагменте реакционной системы;

4) диффузионный рост упорядоченной фазы с поглощением остатков расплава легкоплавкого компонента;

5) распад вновь образовавшихся упорядоченных фаз по соответствующим металлохимическим реакциям при повышении температуры реакционной среды за счет экзотермичности параллельно протекающих процессов.

На основе совместного рассмотрения результатов высокоскоростной пирометрии и диаграммы состояния предложены следующие механизмы формирования продуктов при взаимодействии компонентов системы Ni—Al с массовой концентрацией алюминия 25—31,5 % при начальных температурах в  $T = 20 \div 30^\circ\text{C}$ . В качестве наиболее удобного способа графического представления экспериментальных данных предложена трехмерная диаграмма в координатах начальная температура — температура горения — время, обладающая высокой степенью информативности и позволяющая наглядно оценить влияние различных факторов на тепловой профиль волны горения (в частности, эволюцию профиля волны горения с изменением  $T_0$ ).

Исходным этапом взаимодействия в системе Ni — 25 % Al является плавление алюминия под действием инициирующего теплового импульса и его растекание по каналам капиллярно-пористой среды дисперсных компонентов. Одновременно с растеканием начинается растворение алюминия никелем и насыщение им раствора вплоть до достижения температурно-концентрационной точки, соответствующей предельной растворимости никеля в алюминии (точка  $B_1$ , рис. 2, а).

Температура, при которой достигается предельная растворимость, слабо зависит от начальной температуры смеси и составляет в пределах погрешности опыта 1040—1060 °C. За счет экзотермичности процесса растворения температура раствора повышается, что также приводит к увеличению растворимости никеля в алюминии. Совокупное действие обоих факторов приводит к отслеживанию процессом кривой предельной растворимости (кривые  $B_1C_1$  на рис. 2, а). По насыщении расплава никелем в соответствии с диаграммой состояния начинают образовываться зародыши фазы  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ; реализация данного процесса подтверждается близким соответствием температуры ступени  $C_1$  на температурных профилях и перитектической линии на диаграмме состояния.

Достижение перитектической температуры сопровождается началом зарождения в растворе частиц  $\delta$ -фазы NiAl состава, соответствующего нижней границе области гомогенности, с чем можно связывать локальное повышение температуры, наблюдаемое для всех значений  $T_0$  (участок  $C_1D_1$ ). В соответствии с диаграммой состояния переход через перитектическую температуру должен приводить к эндотермическому распаду выпавших ранее в расплаве зародышей фазы  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  по реакции  $\text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl} + \text{ж}$ . Данный процесс объясняет падение температуры, наблюдаемое для смесей, горевших при различных значениях  $T_0$  (участок  $D_1E_1$ ).

В дальнейшем процесс образования зародышей  $\delta$ -фазы доминирует и определяет ход температурного профиля волны горения вплоть до достижения критической концентрации зародышей. Механизм образования фазы NiAl, вероятно, заключается в возникновении на поверхности никелевого материала отдельных зародышей, вытесняемых в расплав вновь зарожда-

ющимися частицами. Экзотермический эффект массового зарождения моноалюминида никеля, как представляется, и определяет максимальную температуру горения.

После достижения предельной концентрации зародышей в двухфазном растворе-расплаве реакционной среды начинается диффузионный рост частиц эквиатомной фазы до критического размера.

Рассмотренными выше процессами не исчерпывается содержание эволюции реакционной среды. Существенно здесь то, что в рамках указанных процессов не достигается полного превращения исходных реагентов. Поэтому закономерно предположение о протекании также превращений, соответствующих «никелевой» области фазовой диаграммы. Вероятно, что по мере расходования Al (снижения его концентрации в растворе-расплаве) в зоне контакта с никелем образуются фазы  $Ni_3Al$  сначала в виде зародышей на поверхности никелевого материала, а затем — и сплошного поверхностного слоя. После образования указанная фаза существует до достижения реакционной средой температуры перитектического превращения, после чего начинается ее перитектический распад на  $NiAl$  и твердый раствор алюминия в никеле. Так как состав образующегося соединения  $Ni_3Al$  может изменяться в пределах области гомогенности и зависит от условий его формирования, распад (зависящий также от температуры перегрева, т.е. максимальной температуры горения) может протекать по различным механизмам, как с образованием промежуточной жидкой фазы, так и без нее.

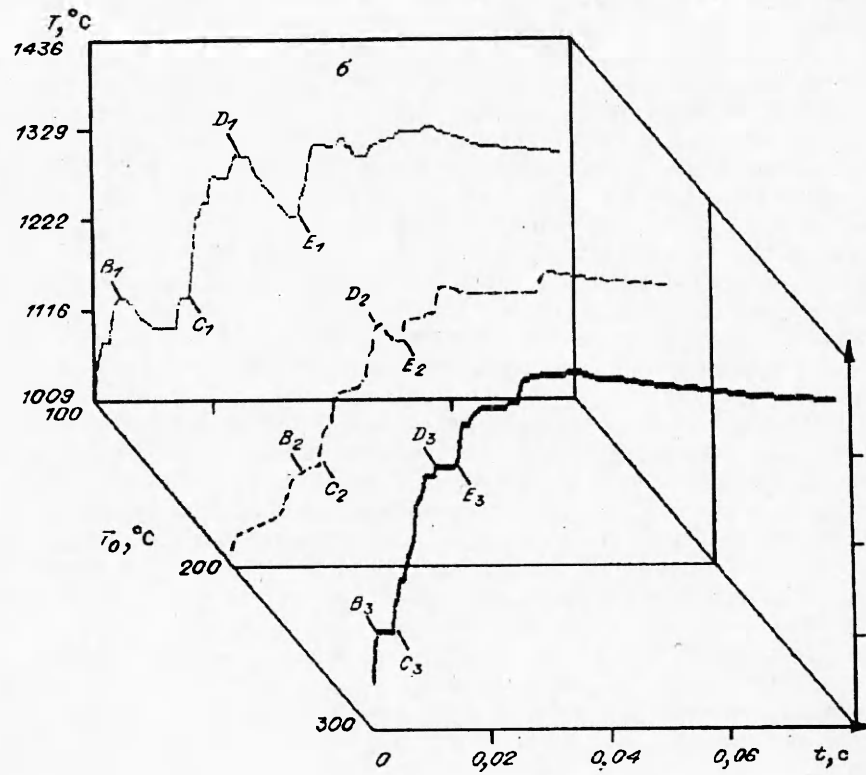
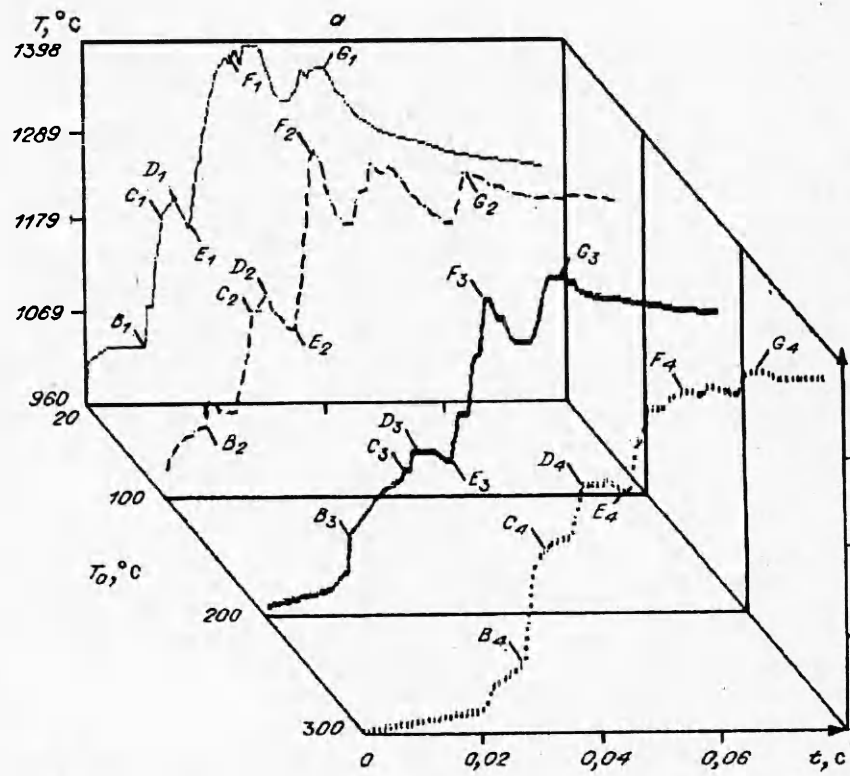
Совокупность процессов в реакционной среде на рассматриваемом этапе взаимодействия (как экзо-, так и эндотермических) — рост зародышей, перекристаллизация зерен  $\delta$ -фазы с выравниванием их состава, а также распад зародышей фазы  $Ni_3Al$  — приводит к колебаниям температуры реакционной среды вблизи ее максимального значения в течение некоторого промежутка времени, после чего начинается остывание сформировавшегося продукта. Термическая активация указанных процессов приводит к сглаживанию амплитуды колебаний, при этом не отмечено существенного роста максимальной температуры горения с повышением  $T_0$ .

Предложенный механизм объясняет наблюдавшуюся многофазность продукта взаимодействия в системе  $Ni-25\% Al$ , в котором представлены фазы  $Ni_2Al_3$ ,  $NiAl$  и  $NiAl_2$  и твердые растворы переменного состава (данные получены с помощью РФА на приборе ДРОН-2.0).

Взаимодействие в реакционной системе  $Ni-29\% Al$  также начинается с плавления и растекания алюминия, однако повышенное содержание расплава приводит к его более интенсивному взаимодействию с твердым никелевым материалом, насыщение которым протекает в соответствии с профилем кривой предельной растворимости на диаграмме состояния до температуры, близкой к температуре перитектического превращения ( $\gamma \rightarrow \delta + \epsilon$ ). Данному процессу соответствует участок разогрева до температуры точки  $V_1$  на температурных профилях волн горения систем с различными  $T_0$  (см. рис. 2, б).

Время протекания перитектического превращения, являющегося эндотермическим термоактивируемым процессом, зависит от начальной температуры горения и изменяется от 10 до 2,6 мс при  $T_0 = 100$  и  $300^\circ C$ .

По достижении предельной растворимости начинается выделение зародышей  $\delta$ -фазы (как на поверхности никелевого материала, так и в растворе) и ее диффузионный рост (участок  $C_1D_1$  на рис. 2, б). Процесс зарождения новой фазы термически неактивируемый, поэтому высота температурного пика, обусловленного зародышеобразованием, одинакова для всех  $T_0$  и составляет  $1305^\circ C$ . Прекращение данного процесса после достижения критической концентрации зародышей и переход к их росту приводят к снижению температуры реакционной зоны (участок  $D_1E_1$ ). Процесс диффузионного роста зерен новой фазы термически активирован, что однозначно объясняет снижение глубины провала на профиле волн горения при повышении  $T_0$ .



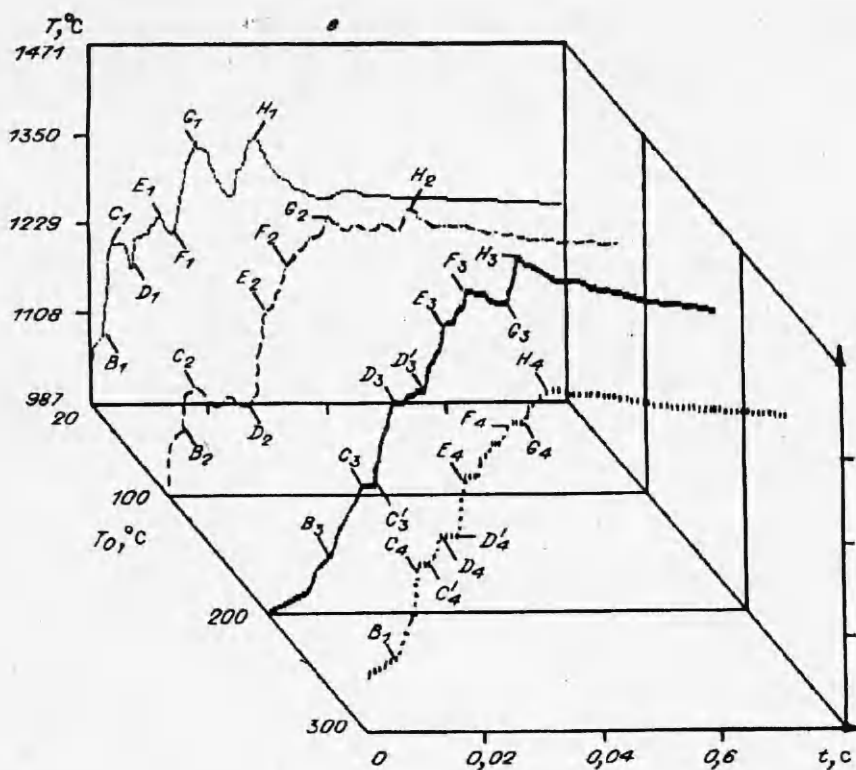


Рис. 2. Зависимости текущего фазового состава от времени для фронта волны горения системы Ni—Al.  
 Массовая доля Al, %: а — 25, б — 29, в — 31,5.

Более высокотемпературные изменения профиля волны горения обусловлены взаимодействиями в обогащенной никелем области фазовой диаграммы, прежде всего насыщением локальных областей раствора никелем и образованием на поверхности никелевых частиц фрагментов  $\zeta$ -фазы. В зависимости от  $T_0$  максимальная температура горения лимитируется различными фазовыми переходами — распадом зародышей  $\epsilon$ -фазы (переход через коноду  $NP$  на диаграмме состояния, см. рис. 1) при  $T_0 = 100^\circ\text{C}$ , ее перитектическим превращением в твердый  $\zeta$ -раствор и  $\delta$ -фазу с предельным в области гомогенности содержанием никеля при  $T_0 = 200^\circ\text{C}$  и переходом обогащенных никелем твердого раствора и упорядоченных фаз в двухфазную область с выделением жидкости при  $T_0 = 300^\circ\text{C}$ .

Анализ структуры тепловых профилей волн горения с различной начальной температурой показывает, что механизм структурообразования во всех случаях сходен; повышение  $T_0$  приводит не только к увеличению максимальной температуры горения, но и к снижению времени достижения этой температуры  $t_{\max}$ . Так, для исследуемого состава при  $T_0 = 20^\circ\text{C}$   $t_{\max} = 55,3$  мс, тогда как при  $T_0 = 300^\circ\text{C}$   $t_{\max} = 33,6$  мс. Таким образом повышение  $T_0$  интенсифицирует протекание термически активируемых процессов, приводя к увеличению  $T_{\max}$  за счет повышения мощности теплового источника, не изменяя в целом механизма структурообразования.

Фазовый состав конечного продукта в данной системе близок описанному выше для системы Ni—25% Al, однако в силу отмеченных особенностей процессов фазообразования соединения NiAl доминирует в структуре, составляя основу продукта.

Взаимодействие в системе Ni—31,5% Al характеризуется дальнейшим повышением интенсивности растворения никеля на первом этапе, что свя-

зано с увеличением доли Al, и более быстрым достижением предельной растворимости (точка  $B_i$  на графиках с температурой 1075 °С, рис. 2, в). Этой же температуре соответствует начало зарождения  $\gamma$ -фазы ( $Ni_2Al_3$ ) в растворе. При  $T_0 < 200$  °С начало перитектического распада образовавшегося соединения сопровождается снижением температуры (глубина температурного провала уменьшается с повышением  $T_0$ , составляя ~40 и 30 °С при  $T_0 = 20$  и 100 °С). Падение температуры компенсируется протекающими параллельно экзотермическими процессами, в частности образованием слоя твердого раствора и фазы  $Ni_3Al$  на поверхности никелевых частиц, а также вступлением в реакцию новых порций жидкости, образовавшейся в результате перитектической реакции. При повышении  $T_0$  за счет термической активации перитектического распада температура не понижается и началу этой реакции соответствует изотермический участок ( $C_3C_3$ ,  $C_4C_4$  на рис. 2, в). Смена процесса массового зарождения ростом зародышей при горении с малыми  $T_0$  приводит к спаду температуры горения (участок  $E_1F_1$ ), а при более высоких  $T_0$  — к появлению изотермической площадки на температурном профиле ( $D_3D_3$ ,  $D_4D_4$ ).

За счет экзотермичности массового зарождения моноалюминида никеля реакционная среда разогревается до температуры перитектического превращения поверхностного слоя фазы  $Ni_3Al$  и указанная фаза распадается на  $NiAl$  с предельным в области гомогенности содержанием никеля и твердый раствор алюминия в никеле. Без начального подогрева смеси поглощение теплоты при протекании перитектической реакции снижает температуры, максимальная температура горения достигается лишь через определенный промежуток времени (10—2 мс) за счет вступления в реакцию вновь образовавшейся поверхности никеля или обедненного алюминием твердого раствора. Амплитуда колебаний температуры около перитектической заметно снижается при повышении  $T_0$  до 100 °С за счет термоактивации перитектического распада; время протекания распада при этом существенно не изменяется.

При повышении  $T_0$  время протекания диффузионно-контролируемого процесса перитектического превращения сокращается (составляя 1,59 и 1,48 мс при  $T_0 = 200$  и 300 °С), при этом колебаний температуры относительно перитектической точки не наблюдается.

Для смесей с  $T_0 < 200$  °С максимальная температура ограничивается температурой перитектического распада фазы  $Ni_3Al$ . Следствием этого должен быть неоднородный фазовый состав конечного продукта, так как отсутствует гомогенизация и распад фазы  $Ni_3Al$  протекает не полностью.

На температурном профиле волны горения смеси с  $T_0 = 200$  °С наблюдается изотермический участок с  $T = 1425$  °С, связанный, как предполагается, с переходом твердого раствора в двухфазную область (переход линии солидус по схеме  $\xi \rightarrow \xi + \eta$ , участок  $F_3G_3$  на рис. 2, в). Эндотермичность данного процесса объясняет снижение  $T$  на рассматриваемом участке профиля; продолжительность плавления твердого раствора составляет 6,6 мс. Образование новых порций расплава вызывает интенсивное массовое появление зародышей фазы  $NiAl$ , состав которых изменяется в пределах области гомогенности, и одновременное выравнивание состава расплава. Экзотермический эффект массового зарождения приводит к дальнейшему разогреву реакционной среды (участок  $G_iH_i$ ,  $i = 2+4$ ) вплоть до температуры плавления никеля. Именно этот эффект лимитирует максимальную температуру горения смеси в соответствии с представлениями модели горения 2-го рода [5].

Единственное отличие профиля горения смеси с  $T_0 = 300$  °С — сокращение времени плавления твердого раствора до 2,78 мс и отсутствие колебаний температуры относительно температуры солидус. Значение  $T_{max}$  в данном эксперименте также соответствовало точке плавления никеля.

Дальнейшая кристаллизация однородного по составу раствора приводит к формированию однофазного продукта — эквивалентного алюминида никеля,

что подтверждается результатами, полученными рентгенофазовым анализом конечного продукта.

Повышение  $T_0$  с 20 до 300 °С приводит к сокращению  $t_{\max}$  с 47,9 до 31,5 мс.

Хорошее соответствие наблюдаемого фазового состава продуктов и состава, предсказанного на основе измерений яркостным пирометром высокого разрешения, может служить очевидным доказательством адекватности предложенных моделей фазообразования. Тем не менее представляется целесообразным получить подтверждение выдвинутым моделям фазообразования с помощью прямых методов визуализации, таких как дифрактометрия синхротронного излучения [10], либо быстрой закалкой продукта по достижении того или иного температурного пика (что осложняется быстрым протеканием процессов в реакционной зоне). Однако уже полученные результаты свидетельствуют о возможности успешного применения созданных аппаратуры и методики обработки данных для оптимизации процессов получения материалов с заданным фазовым составом, а также для контроля технологических процессов СВС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений // Вестн. АН СССР. — 1976. — № 10. — С. 64—76.
2. Найбороденко Ю.С., Итин В.И., Мержанов А.Г. и др. Безгазовое горение смеси металлов и самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов // Изв. вузов. Физика. — 1973. — № 6. — С. 145—146.
3. Найбороденко Ю.С., Итин В.И. Исследование процесса безгазового горения смеси порошков разнородных металлов. I. Закономерности и механизм горения // ФГВ. — 1975. — 11, № 3. — С. 343—353.
4. Корчагин М.А., Александров В.В., Неронов В.А. Фазовый состав промежуточных продуктов взаимодействия никеля с алюминием // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. — 1979. — Вып. 6, № 14. — С. 104—111.
5. Мержанов А.Г. Новые элементарные модели горения 2-го рода // Докл. АН СССР. — 1977. — 233, № 6. — С. 1130—1133.
6. Александров В.В., Смирнов В.И., Болдырев В.В. О стадийности взаимодействия двуокиси свинца с двуокисью вольфрама в режиме горения // ФГВ. — 1979. — 15, № 3. — С. 53—58.
7. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989. — 214 с.
8. Гарколь Д.А., Гуляев П.Ю., Евстигнеев В.В. и др. Новая методика высокоскоростной яркостной пирометрии для исследования процессов СВ-синтеза // ФГВ. — 1994. — 30, № 1.
9. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
10. Болдырев В.В., Александров В.В., Корчагин М.А. и др. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминида никеля в режиме горения // Там же. — 1981. — 259, № 5. — С. 1127—1130.

656099, г. Барнаул,  
Алтайский политехнический институт

Поступила в редакцию 8/IV 1993,  
после доработки — 29/IX 1993

УДК 531.66:(539.3+532.522)

*В.Д. Захматов*

### ИМПУЛЬСНЫЙ СТРУЙНЫЙ ГАЗОДИСПЕРСНЫЙ ПОТОК

Для описания дальнего направленного распыления порошков в виде струйного импульсного потока предложена математическая модель, которая основывается на дифференциальных уравнениях. Для решения последних используются аналитические и численные методы. Подробное рассмотрение происходящих физических процессов и анализ экспериментальных результатов позволяют сделать выводы о преимуществах взрывного направленного распыления огнетушащих порошков перед другими методами.

В настоящее время внедряется новая импульсная техника многоплановой защиты, способной тушить пожары, предотвращать взрывы пылей, паров

© В.Д. Захматов, 1994.