

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni₃Al ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В. Е. Овчаренко, О. В. Лапшин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, isperms@isperms.tomsk.su

Рассмотрено влияние процесса компактирования порошковой смеси чистых элементов 3Ni+Al на начальную стадию образования интерметаллического соединения Ni₃Al на поверхностях раздела разнородных частиц в условиях нагрева смеси внешним источником энергии.

Ключевые слова: компакт, давление, пористость, высокотемпературный синтез, интерметаллид.

Для получения интерметаллических сплавов и изделий из них конструкционного назначения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) интерметаллического соединения в порошковой смеси исходных элементов получаемый продукт подвергают обработке давлением сразу после завершения реакции синтеза интерметаллида [1, 2]. При этом формирование структуры конечного продукта является в известной мере неконтролируемым процессом. Остаточная пористость синтезированного под давлением компакта остается сравнительно высокой (до 10 %). Достижение практически полной сплошности компакта из синтезированного продукта возможно при совмещении процессов синтеза интерметаллического соединения и компактирования реагирующей порошковой смеси [3].

В настоящей работе исследовалось влияние динамического сжатия порошковых частиц чистых элементов на воспламенение их смеси в рамках процесса СВС интерметаллического соединения на его начальной стадии.

Рассмотрим цилиндрический образец с радиусом поперечного сечения R_0 и длиной L_0 , спрессованный из порошковой смеси состава 3Ni+Al. Нагретый в адиабатических условиях до температуры T' (ниже температуры плавления легкоплавкого компонента смеси) образец сжимается под напряжением σ' .

Считаем, что в исходной порошковой прессовке (до приложения к ней давления) частицы алюминия и никеля имеют сферическую форму и только касаются друг друга (рис. 1, а). Считаем также, что в процессе компактирования прессовки деформируются только частицы алюминия (рис. 1, б). На рисунке O_1 и O_2 —

центры сферических частиц никеля и алюминия соответственно, R_1 — радиус частицы никеля, R_2^0 — начальный радиус частицы алюминия, R_2 — максимальное расстояние от центра частицы алюминия до периферии в процессе деформирования образца, h — высота сегмента частицы никеля, находящегося в частице алюминия, r_c — радиус пятна контакта.

Радиус пятна контакта определяем по формуле

$$r_c = \sqrt{2R_1h - h^2}, \quad (1)$$

где $h = (R_2^2 - H_2^2)/2(R_1 + H_2)$ или $h = R_1 - \sqrt{R_1^2 - r_c^2}$, H_2 — расстояние от центра частицы алюминия до частицы никеля,

$$R_2 = \left[(R_2^0)^3 + \frac{3}{4\pi} n_c v \right]^{1/3}, \quad (2)$$

где n_c — количество контактов частицы алюминия с частицами никеля,

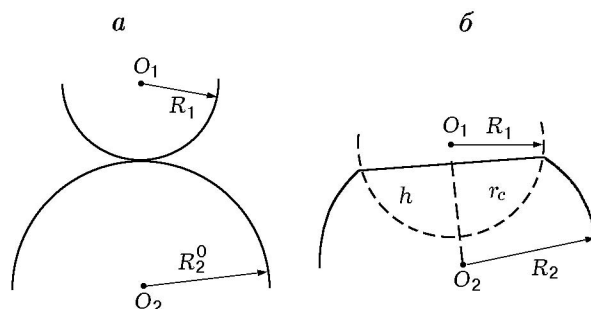


Рис. 1. Модельная схема взаимодействия пары частиц алюминия и никеля в процессе ее сжатия: а — начальное состояние, б — в процессе компактирования; O_1 — центр частицы никеля, O_2 — центр частицы алюминия

$$v = \pi h^2 (R_1 - h/3) \quad (3)$$

— объем шарового сегмента внедрившейся в частицу алюминия частицы никеля (см. рис. 1, б).

Объем исходной порошковой прессовки в процессе ее деформации сжатием равен

$$V(t) = V_0 - N n_c v, \quad (4)$$

где $N = 3(1 - m_0)V_0/4\pi(R_2^0)^3(\lambda + 1)$ — количество частиц алюминия в порошковой смеси, V_0 , m_0 — начальный объем и начальная пористость порошковой смеси, $\lambda = a_{Ni}\nu_{Ni}\rho_{Al}/a_{Al}\nu_{Al}\rho_{Ni}$, a_{Ni} , a_{Al} — атомные массы никеля и алюминия, ν_{Ni} , ν_{Al} — их стехиометрические коэффициенты, ρ_{Al} , ρ_{Ni} — их плотности.

Количество контактов частицы алюминия с частицами никеля в исходной порошковой прессовке определяем согласно [4, 5]:

$$n_c = \frac{1}{2} n^* \left(\frac{R_2^0}{R^*} + \frac{R_2^0}{R_2^{*0}} \right) \frac{P_1 R_1 (R_1 + R_2^0)}{R_2^{*0} + R_2^0 R^*}, \quad (5)$$

где $n^* = 17,4(1 - m_0)^{\frac{3}{2}}$, $R^* = P_1 R_1 + P_2 R_2^0$, $R_2^{*0} = P_1 R_1^2 + P_2 (R_2^0)^2$, $P_1 = (1 - m_0)\lambda/(1 + \lambda)$ и $P_2 = (1 - m_0)/(1 + \lambda)$ — объемные доли алюминия и никеля в порошковой смеси ($P_1 + P_2 = 1$).

Зависимость пористости исходной порошковой прессовки от времени выражается соотношением

$$m(t) = \frac{V(t) - (1 - m_0)V_0}{V(t)} = m_0 - \frac{3(1 - m_0)n_c v(t)}{4\pi R_0^3(\lambda + 1)}. \quad (6)$$

Уравнение теплового баланса для исходной порошковой смеси имеет вид

$$c_v V(t) \frac{dT}{dt} = n_c \rho_{Ni} V(t) \Phi + W, \quad (7)$$

при начальном условии $T = T_0$, где c_v — объемная теплоемкость смеси, T — температура, t — время, T_0 — начальная температура, Φ — функция скорости тепловыделения, $V(t) = \pi R^2 L(t)$ — объем образца, W — скорость нагрева образца, $L(t)$ — длина образца в момент времени t .

Кинетический закон роста зародыша новой фазы запишем согласно [6, 7]:

$$\frac{d\varphi}{dt} = K \exp[(-U + \gamma\sigma)/RT], \quad (8)$$

где $\varphi = \omega/\omega^*$ — относительный размер зародыша новой фазы, ω — размер зародыша в момент времени t , ω^* — критический размер зародыша, K — предэкспоненциальный множитель, U — энергия активации зародышеобразования, R — универсальная газовая постоянная, σ — напряжение на контакте, γ — структурно-чувствительный параметр, учитывающий особенности процесса установления физического контакта на поверхности раздела разнородных частиц при их совместной деформации, обусловленные рельефом поверхности порошковых частиц.

Функция скорости тепловыделения имеет вид

$$\Phi = Q \frac{d\psi}{dt}, \quad (9)$$

где Q — тепловой эффект реакции, ψ — степень превращения. Считаем, что $\psi = 0$ при $\varphi < 1$.

Степень превращения с учетом деформирования порошковой частицы определяем по уравнению

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{D_0}{R_1^2} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] f(\psi) S^*. \quad (10)$$

Здесь D_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации диффузии, $f(\psi)$ — кинетический закон (в нашем случае будем считать, что $f(\psi) = \psi^{-1}$), $S^* = r_c^2/4R_1^2$ — относительная площадь поверхности взаимодействия разнородных порошковых частиц.

Напряжение сжатия на поверхности раздела единичного контакта находим по формуле [7, 8]

$$\sigma = \sigma'(r^*)^2/r_c^2, \quad (11)$$

где σ' — напряжение на контакте, r^* — конечное значение радиуса пятна контакта.

Скорость деформации частицы алюминия запишем в виде [4, 5]

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = B(T)\sigma^n, \quad (12)$$

$\varepsilon = r_c/R_2^0$ — относительная степень деформации, $B(T) = B_0 \exp(-E_b/RT)$, B_0 — предэкспоненциальный множитель, E_b — энергия активации.

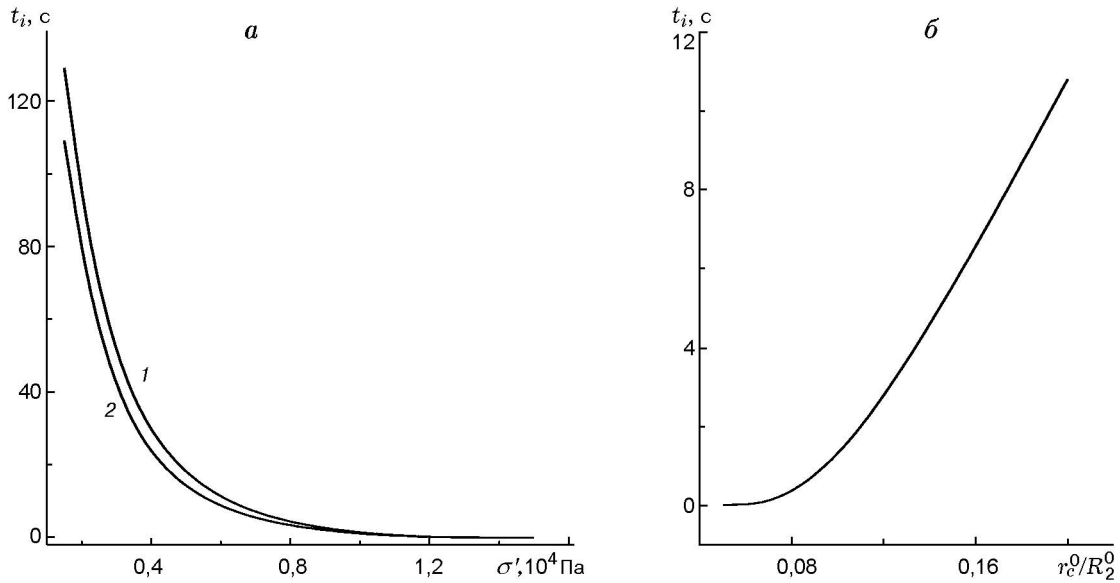


Рис. 2. Зависимость времени зародышеобразования интерметаллической фазы от расчетного напряжения сжатия на поверхности контакта разнородных частиц порошкового образца (*a*) и от начального радиуса пятна контакта (*б*):

1 — численный расчет, 2 — аналитический расчет

Пусть ε_0 — начальная степень деформации порошковой смеси. Тогда $r_c^0 = R_2^0 \varepsilon_0$ — начальный радиус пятна контакта между разнородными частицами, при котором образуется физический контакт взаимодействующих частиц.

После несложных преобразований для стадии зародышеобразования получаем следующие зависимости:

$$r^* \approx \left[\frac{16m_0 R_1 (R_2^0)^3 (\lambda + 1)}{3(1 - m_0)n_c} \right]^{\frac{1}{4}}, \quad (13)$$

$$r_c \approx \left[B(T_0) R_2^0 (2n + 1) (\sigma')^n (r^*)^{2n} t + (r_c^0)^{2n+1} \right]^{\frac{1}{2n+1}}, \quad (14)$$

$$R_2(t) \approx \left[(R_2^0)^3 + \frac{3}{16} n_c \frac{r_c(t)^4}{R_1} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (15)$$

$$m(t) \approx m_0 - \frac{3(1 - m_0)n_c(\pi r_c(t)^4/4R_1)}{4\pi R_0^3(\lambda + 1)}. \quad (16)$$

Если положить $r_c^0 \approx 0$, то кинетическая зависимость нагрузки прессования порошковой

заготовки на стадии зародышеобразования интерметаллической фазы запишется следующим образом:

$$\sigma(t) \approx \frac{(\sigma')^{\frac{1}{2n+1}} (r^*)^{\frac{1}{2n+1}}}{[B(T_0) R_2^0 (2n + 1) t]^{\frac{2}{2n+1}}}. \quad (17)$$

Расчеты были проведены по схеме Эйлера [9]. Необходимые численные значения параметров взяты из работ [6, 7]: $R_0 = 0,05$ м, $L_0 = 0,05$ м, $m_0 = 0,3$, $T_0 = 300$ К, $c_v = 2816485$ Дж/(м³·К), $a_{Ni} = 58,7$, $\nu_{Ni} = 3$, $\rho_{Ni} = 8800$ кг/м³, $a_{Al} = 27$, $\nu_{Al} = 1$, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, $R_1 = R_2^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ м, $R = 8,31$ Дж/(моль·К), $K = 4,9$ с⁻¹, $U = 55000$ Дж/моль, $D_0 = 10^{-8}$ м²/с, $E = 100000$ Дж/моль, $Q = 1,9 \cdot 10^6$ Дж/кг, $n = 1$, $B_0 = 873$ (Па·с)⁻¹, $E_b = 248000$ Дж/моль, $\gamma = 0,08$ (Дж·Па)/моль.

Численные расчеты показали, что силовое компактирование образца из порошковой смеси 3Ni + Al ускоряет процесс формирования зародыша интерметаллида на поверхностях контакта частиц никеля и алюминия (рис. 2, *a*). Из рисунка видно, что, например, при $\sigma' > 0,15 \cdot 10^5$ Па существенно уменьшается период образования зародыша интерметаллического соединения, зарождение интерметаллической фазы происходит практически мгновенно.

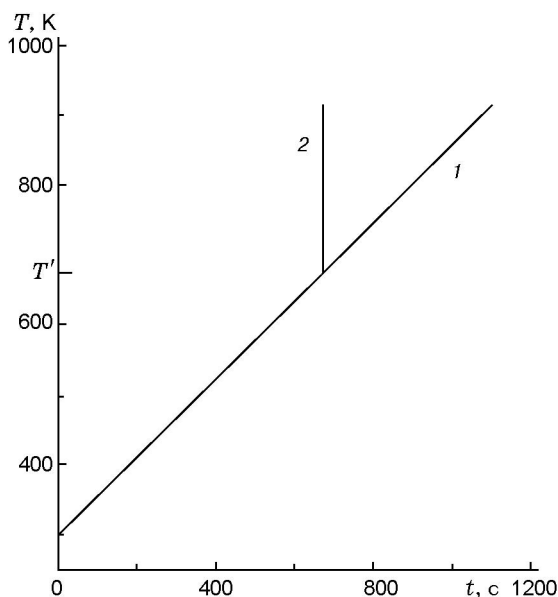


Рис. 3. Термограммы нагрева исходного порошкового образца в свободном состоянии (1) и под давлением при $\sigma' = 0,15 \cdot 10^5$ Па (2):

T' — температура, при которой произведено компактирование порошкового образца

Время формирования зародыша оцениваем по формуле

$$t_i \approx (1 - \varphi_0) \exp\left(\frac{U}{RT'}\right) / K \exp\left(\frac{\gamma \sigma' (r^*)^2}{RT' (r_c^0)^2}\right). \quad (18)$$

Степень превращения в рамках процесса зародышеобразования интерметаллической фазы к моменту начала действия сжимающей нагрузки в приближенном виде можно оценить следующим образом [6]:

$$\varphi_0 \approx \frac{K c_v V_0 R (T')^2}{WU} \exp\left(-\frac{U}{RT'}\right). \quad (19)$$

Длительность периода зародышеобразования интерметаллической фазы под заданным давлением на поверхности контакта разнородных порошковых частиц в значительной мере зависит от площади пятна контакта. При ее уменьшении период зародышеобразования заметно сокращается (рис. 2, б). То есть увеличение дисперсности порошковых частиц в исходной смеси позволяет в условиях динамического сжатия последней уменьшить период зародышеобразования интерметаллической фазы и снизить температуру воспламенения смеси. На рис. 3 приведены типичные термограммы нагрева порошковой смеси никеля с алюминием

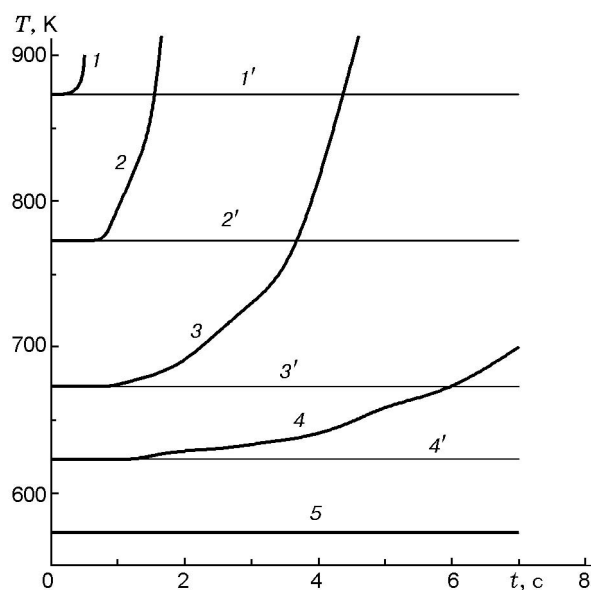


Рис. 4. Термограммы стадии воспламенения порошковой смеси никеля с алюминием в зависимости от начальной температуры ее подогрева под давлением (1–5) и в свободном состоянии (1'–4')

до температуры плавления эвтектики в случаях, когда порошковая смесь находится в свободном состоянии (кривая 1) и под давлением (кривая 2). В первом случае воспламенение порошковой смеси не происходит, зародыш интерметаллического соединения формируется медленно и исходная порошковая прессовка нагревается до температуры плавления эвтектики только за счет внешних источников энергии. Приложение давления к порошковой прессовке значительно ускоряет процесс ее воспламенения. Это ускорение обусловлено более быстрым формированием зародышей интерметаллического соединения на поверхностях контакта частиц разнородных компонентов, более интенсивным выделением тепла на стадии зародышеобразования интерметаллической фазы и, соответственно, более интенсивным протеканием реакции образования интерметаллического соединения.

На рис. 4 приведены термограммы стадии воспламенения порошковой смеси никеля с алюминием в зависимости от начальной температуры ее подогрева при одинаковом расчетном напряжении компактирования $\sigma' = 0,15 \cdot 10^5$ Па (кривые 1–5). Повышение температуры нагрева исходной порошковой прессовки приводит к увеличению интенсивности процесса воспламенения системы:

уменьшается время воспламенения и увеличивается скорость горения на стадии воспламенения образца. Из рисунка видно, что приложение давления к порошковой прессовке заметно влияет на ускорение процесса воспламенения только в том случае, если начальная температура нагрева прессовки не менее 673 К. В отсутствие внешнего давления ($\sigma' = 0$) порошковая прессовка в указанных условиях не воспламеняется (кривые 1'–4'). При более низких температурах предварительного нагрева порошковой прессовки приложение к последней давления не приводит к ее воспламенению.

Другими словами, для порошковой прессовки из смеси $3\text{Ni}+\text{Al}$ нижний предел температуры предварительного подогрева, при которой еще возможно инициирование воспламенения смеси путем приложения к ней давления, составляет 673 К. Верхнему пределу, очевидно, соответствует температура самовоспламенения порошковой смеси в свободном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Об основных** результатах, полученных в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в 1980 г. // Аннотированный отчет Научного совета ГКНТ СССР по проблеме «Теория и практика процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» / Под ред. Ю. М. Григорьева. Черноголовка, 1981.
2. **Информационный** отчет о работе совещания «Производство и использование в народном хозяйстве порошкообразных продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» ГКНТ СССР и АН СССР. Черноголовка, 1985.
3. **Овчаренко В. Е., Панин В. Е., Прибытков Г. А., Голубев А. А.** Износостойкое изделие и способ его получения. Пат. РФ №2093309 от 20.10.97.
4. **Белик В. Д.** Связь между плотностью упаковки и координационным числом порошковых смесей. I // Порошковая металлургия. 1989. № 6.
5. **Белик В. Д.** Связь между плотностью упаковки и координационным числом порошковых смесей. II // Порошковая металлургия. 1989. № 7.
6. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Математическая модель высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения Ni_3Al на стадии воспламенения // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 2. С. 46–54.
7. **Каракозов С.** Соединение металлов в твердой фазе. М.: Металлургия, 1976.
8. **Процессы** массопереноса при спекании / В. Хермель, Б. Кийбак и др. Киев: Наук. думка, 1987.
9. **Поттер Д.** Вычислительные методы в физике. М.: Мир, 1975.

*Поступила в редакцию 24/X 2001 г.,
в окончательном варианте — 14/II 2002 г.*