

ЛИТЕРАТУРА

1. Кашпоров Л.Я., Клячко Л.А., Силин Н.А., Шахиджанов Е.С. Скорость горения двухкомпонентных смесей магния с нитратом натрия // ФГВ. — 1994. — 30, № 5. — С.
2. Клячко Л.А., Шахиджанов Е.С. Горение смесей магния с нитратом натрия. II. Скорость горения трехкомпонентных смесей магния, нитрата натрия и органического горючего // ФГВ. — 1994. — 30, № 6. — С. 75.
3. Зельдович Я.Б. Теория предела распространения тихого пламени // ЖЭТФ. — 1941. — Т. 11, № 1. — С. 159—167.
4. Арш М.М., Бахман Н.Н., Корнилов А.В. и др. Верхний концентрационный предел горения модельных смесей Mg — ПММА — NaNO_3 // ФГВ. — 1987. — 23, № 4. — С. 30—35.
5. Ward J.R., Decker L.J., Barrows A.W. Burning rates of pressed strands of a stoichiometric magnesium-sodium nitrate mixture // Comb. and Flame. — 1983. — V. 51, N 1. — P. 121—123.

141300, г. Сергиев Посад,
НИИПХ

Поступила в редакцию 14/VII 1993,
после доработки — 11/III 1994

УДК 541.12.034:536.461.621.762

В.Н. Анциферов, С.А. Мазеин

ТЕРМОИМПУЛЬСНОЕ СИНТЕЗИРОВАНИЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ

В работе исследовалось влияние взрывного нагружения на микроструктуру и фазовый состав системы Ni—Al в процессе СВС-взаимодействия. Рентгеноструктурными, микрорентгеноструктурными и оптическими методами установлено существенное влияние ударно-волнового нагружения на структурные характеристики продуктов синтеза. Отмечена многостадийность СВС в рассматриваемой системе, характер воздействия ударной волны определяется сформировавшейся к моменту нагружения структурой. Предложено использовать методику измерения концентрационной неоднородности для исследования влияния ударной волны на диффузионное взаимодействие в реагирующих системах.

Термоимпульсный синтез как комбинация СВС и ударно-волновой обработки получил развитие относительно недавно [1—3]. В настоящей работе исследуется кинетика образования продуктов горения в порошковой смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$, подвергнутой ударно-волновой обработке на различных этапах синтеза.

Эксперимент

Из элементарных порошков Al (ПА-4) и Ni (ПНК-1) готовили смесь в стехиометрическом составе. Из полученной шихты прессовались брикеты при давлении 6 т/см^2 диаметром 20 и высотой 2—10 мм. Синтез проводили в режиме теплового взрыва. Начало синтеза контролировалось термопарой. Ударно-волновое нагружение осуществлялось по схеме с детонационным фронтом, перпендикулярным оси образца.

Схема экспериментальной сборки изображена на рис. 1. В качестве взрывчатого вещества использовался аммонит 6ЖВ, толщина крышки-ударника, изготовленного из Ст. 3, составляла 1,5 мм. Взрывное нагружение производилось через различные интервалы времени t_v после начала синтеза. Для сравнительного анализа было изготовлено две партии образцов: одна получена с использованием взрывной обработки, другая — методом закалки продуктов синтеза. Закалку проводили в воде с перемешиванием. Кроме указанных образцов была произведена взрывная обработка прессовок, нагретых до температур 20, 200, 450 °С.

Полученные образцы исследовались методами рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального, электронномикроскопического и металлографического анализов. Съемка спектров производилась на установке ДРОН-3, концентрационная неоднородность анализировалась по методике [1] с ис-

© В.Н. Анциферов, С.А. Мазеин, 1994.

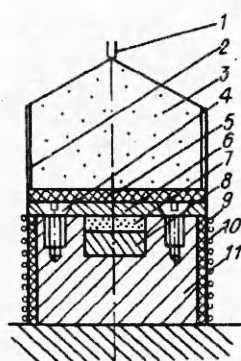


Рис. 1. Схема матрицы для взрывной обработки термо-реагирующих образцов.

1 — детонатор, 2 — стакан, 3 — ВВ, 4 — крепежные винты, 5 — теплоизолирующая прокладка, 6 — крышка-ударник, 7, 8 — образцы, 9 — нихромовая спираль, 10 — электроизолирующий слой, 11 — матрица.

пользованием установки MAP-2. Металлографический анализ проводился на микротвердомере ПМТ-3 и Neophot-21. Фазовый анализ изучался также и на электронном микроскопе ПЭМ-100.

Результаты экспериментов

Анализ температурного режима горения показал, что процессы фазообразования происходят на всем исследуемом интервале времени. Результаты исследования фазового состава методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии представлены в таблице. Из результатов следует, что синтез носит явно неравновесный характер, так как наблюдаемый фазовый состав не отражает полностью равновесную диаграмму состояния рассматриваемой системы.

Методами рентгеноструктурного анализа изучалась кинетика изменения фазового состава. На рис. 2 представлено изменение линий Ni_3Al для закаленных и ударно-нагруженных образцов соответственно. Изменение интенсивности линий у закаленных образцов происходит немонотонно. Влияние взрывного нагружения сказывается на изменении интенсивности линий соответствующих фаз без изменения осцилирующего характера фазообразования. Характер влияния ударной волны (УВ) при прочих равных условиях определяется физико-механическими и структурными характеристиками среды или в данном случае — сложившимися концентрационным и температурным полями к моменту нагружения, т.е. момент нагружения определяет результат импульсного воздействия. Так, для фазы Ni_3Al в начале синтеза в результате нагружения наблюдается увеличение интенсивности линий в

$t_{в}, c$	Состав		$t_{в}, c$	Состав	
	Закалка	Взрывная обработка		Закалка	Взрывная обработка
0	Ni, Ni_3Al	Ni_3Al , Ni_2Al_3	50	Ni_2Al_3 , Ni_3Al	NiAl, Ni_3Al
5	Ni, Ni_2Al_3		60	Ni_2Al_3 , Ni_3Al	
10	Ni, Ni_2Al_3 , NiAl, Ni_3Al	Ni_2Al_3 , Ni_3Al	70	NiAl	
20	Ni, Ni_2Al_3 , Ni_3Al		80	Ni_2Al_3 , NiAl, Ni_3Al	Ni_2Al , Ni_3Al
25	Ni, Ni_2Al_3 , Ni_3Al	Ni_3Al	90	Ni_3Al	
40	Ni, Ni_2Al_3 , Ni, Ni_3Al	Ni_3Al , Ni_2Al_3	100	Ni_3Al	

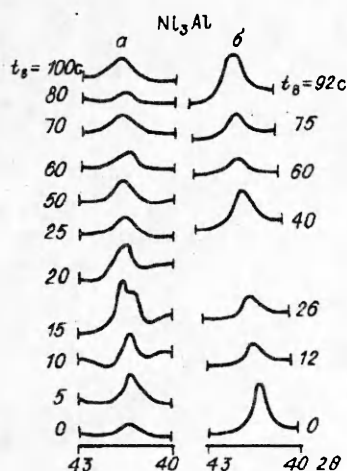


Рис. 2. Рентгеновские линии Ni_3Al до (а) и после взрывной обработки (б).

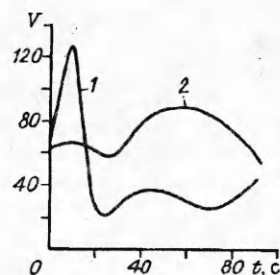


Рис. 3. Зависимость коэффициента вариации концентрации от времени.

1 — образцы без обработки УВ; 2 — с УВ-обработкой.

сравнении с закаленными образцами, а на временах 10—30 с нагружение УВ приводит к снижению интенсивности линий в сравнении с закаленными образцами. При больших $t_в$ воздействие УВ не приводит к существенному изменению характера роста этой фазы, однако интенсивность этой линии после УВ-воздействия больше, чем в случае закаленных образцов.

Микрорентгеноспектральными методами проведено измерение концентрационной неоднородности — интегрального показателя, характеризующего концентрационное поле или, по-другому, степень химического равновесия. Результаты измерения концентрационной неоднородности V в зависимости от времени выдержки представлены на рис. 3. Видно, что нагружение УВ приводит к гомогенизации на ранних стадиях и увеличению неоднородности на более поздних, что связано с воздействием температуры.

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что синтез протекает в несколько этапов:

плавление, растекание Al, образование промежуточных продуктов (этот этап длится вплоть до истощения Al);

взаимодействие Ni и промежуточных продуктов вплоть до истощения Ni;

взаимодействие промежуточных продуктов, до истощения NiAl;

взаимодействие фаз Ni_2Al_3 и Ni_3Al до образования конечного продукта.

Влияние УВ на фазовые превращения тесно связано со сложившимся концентрационным полем к моменту нагружения, что отражается в приведенных выше зависимостях. Помимо изменения фазового состава в результате взрывного нагружения можно наблюдать уплотняющее действие УВ — схлопывание пор, имеющих как наследственную, так и диффузионную

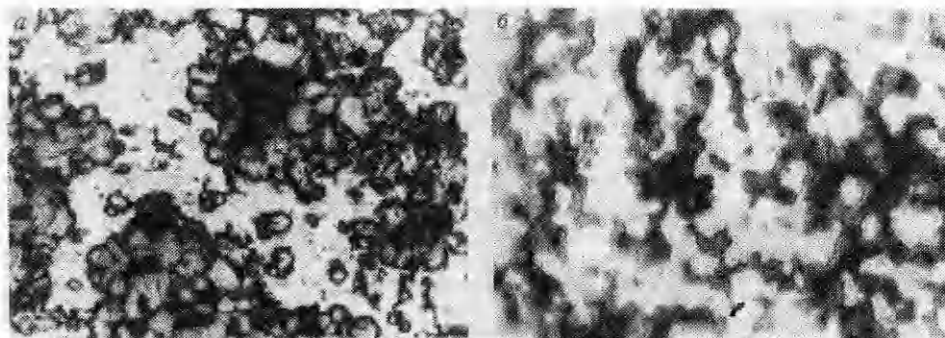


Рис. 4. Микроструктура образца до (а) и после взрывной обработки (б).

$t_в = 90$ с, $\times 500$.

природу, а также диспергирование среды. Микроструктура образцов до и после взрывного воздействия представлена на рис. 4.

Изучение возможности инициирования ударно-волнового синтеза в смеси порошков Ni и Al, нагретых до температур ниже температуры начала реакции, проводилось по приведенной выше схеме. Было установлено, что в результате взрывной обработки интерметаллиды не образуются, что свидетельствует о недостаточном разогреве порошков для начала синтеза (разница между температурой начала реакции и начальной температурой 120 °С, а разогрев не превышал величину ~ 100 °С) и отсутствии массопереноса в УВ в рассматриваемой системе при используемых параметрах нагружения.

Обсуждение результатов

Сопоставляя приведенные зависимости, можно заметить, что нагружение УВ приводит к своего рода сдвигу зависимостей во времени, т.е. взрывная обработка приводит к интенсификации протекающих процессов в исследуемых композициях.

Объяснить изменения, происходящие в УВ, с точки зрения тепловых эффектов, обусловленных сжатием в УВ, затруднительно. Для проверки этого оценим изменение коэффициента вариации концентрации за счет разогрева. Согласно [4], этот коэффициент может быть записан в виде

$$V = V_0 \exp[-\beta c^{2/3} \delta t \cdot D(T)], \quad (1)$$

где β — константа, зависящая от размера исходной порошинки; c — средняя концентрация смеси; δt — время воздействия ударной волны;

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

D_0 — предэкспоненциальный множитель; Q — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура. Выражение (1) записано для слабо легированных и однофазных материалов в изотермическом случае, однако им можно воспользоваться для оценки влияния УВ на гомогенизацию в силу малости времен воздействия. Коэффициент диффузии при повышении температуры в ударной волне можно записать, разлагая (2) в ряд экспоненту и ограничиваясь линейными членами. Тогда

$$V(T + \delta T)/V(T) \approx 1 - \beta c^{2/3} \delta t \cdot D(T) \cdot Q \delta T^2 / RT, \quad (3)$$

где δT — изменение температуры в УВ. Подставим в полученное выражение численные значения: $\delta t \approx 10^{-6}$ с, $\delta T \approx 10^2$ К, $Q = 18RT_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления), $T \approx 0,8T_{пл}$, $\beta = \beta_0/L^2$, $\beta_0 \approx 1$, L — характерный размер порошинки, $\beta \approx 10^4$, коэффициент диффузии $D \approx 3 \cdot 10^{-3}$ см²/с. Тогда (3) примет вид

$$V(T + \delta T)/V(T) \approx 1 - 3 \cdot 10^{-5}. \quad (4)$$

Таким образом, наблюдаемого в эксперименте изменения коэффициента вариации концентрации объяснить разогревом материала в УВ не удастся и для объяснения наблюдаемых эффектов следует, по-видимому, привлечь другие механизмы.

Методами молекулярной динамики показано [5], что при ударном воздействии на материал происходит разупорядочение структуры с образованием мелких кластеров, содержащих от десятков до сотен и тысяч атомов. Получаемая структура становится близкой к структуре границ зерен. Но известно, что диффузия по границам зерен происходит более интенсивно [6]. Время структурной релаксации определяется скоростью охлаждения и при используемых скоростях охлаждения может составлять $\delta t \approx 10^{-1}$ с. Подставляя численные значения в выражение (3) получим $V_2/V_1 \approx 0,8 \div 0,9$, что близко к наблюдаемым величинам. Таким образом,

«разрыхление» материала в УВ и соответствующее увеличение коэффициента диффузии может вызвать наблюдаемое изменение фазового состава. Отметим, что наибольшие изменения концентрационной неоднородности и фазового состава происходят на этапе, когда температура максимальна и присутствует непрореагировавший никель. По-видимому, на этом этапе материал достаточно пластичен и подводимая энергия УВ диссипируется не на образование новых поверхностей, а делокализована в виде пластической деформации, что создает структуру, благоприятную для ускоренного массопереноса. Эту картину дополняет тот факт, что при используемых параметрах нагружения не фиксируется массоперенос в прессовках, нагретых до температур ниже температуры начала реакции. Поэтому массоперенос в исследованных условиях по механизму деформационного перемешивания, описанный в [5], либо по другому механизму, по-видимому, менее вероятен.

Полагая, что изменения в УВ обусловлены диффузионным механизмом, рассмотрим задачу об изменении функции распределения концентрации в результате взрывного нагружения. С учетом изложенного выше общую задачу следует разбить на две: диффузия до нагружения с начальным распределением концентрации $c(x, 0)$ вплоть до момента нагружения, когда концентрационное поле имеет вид $c(x, t_1)$, и вторая задача — диффузия в УВ или после нее (последнее отвечает наблюдаемому случаю) с новым коэффициентом диффузии, изменение которого обусловлено либо градиентом давления, либо изменением структуры материала и концентрационным полем в момент t_1 . Таким образом, необходимо решить две задачи Коши с начальными условиями $c(x, 0)$ и $c(x, t_1)$ соответственно. При условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, решение для первого этапа можно представить в виде

$$c(x, t) = \int_G E(x - \zeta, t) c(\zeta, 0) d\zeta, \quad (5)$$

где $x^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$,

$$E(x, t) = (2\pi\sqrt{Dt})^{-3} \exp[-x^2/(4Dt)] \quad (6)$$

— функция Грина.

Для второго этапа

$$c(x, t) = \int_G E_1(x - \zeta, t - \tau) c(\zeta, \tau) d\zeta, \quad (7)$$

где E_1 — определяется (6), $D = D_1$ (D_1 — коэффициент диффузии в УВ), а начальное распределение определяется решением первой задачи Коши (5). Из (7)

$$c(x_{k+1}, t) - c(x_k, t) = -2(x_k - \zeta') \delta x \cdot c(x_k, t) / (4Dt) = \varepsilon_k c(x_k, t), \quad (8)$$

где $\delta x = x_{k+1} - x_k$; x_{k+1} , x_k — две произвольные точки, но такие, что δx мало. Поскольку точка k произвольная, а функция $c(x, 0)$ — случайная, то ε_k — будут случайными малыми величинами (в силу малости δx) и имеющими одинаковый закон распределения из-за пространственной макрооднородности материала. При условии выполнения центральной предельной теоремы [6] и после суммирования (8) и замены в левой части суммы интегрированием получим

$$\ln c(x, t) = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k. \quad (9)$$

При больших N (9) распределено по нормальному закону. Отметим, что при ударном нагружении вид функции распределения сохраняется. Изменения

касаются лишь его параметров. Действительно, сравнивая ϵ_k для первой и второй задачи, получим

$$\epsilon'_k \approx \epsilon_k D(1 - \delta t/t)/D',$$

откуда видно, что нагружение приводит к уменьшению правой части, а следовательно, в силу фиксированного среднего значения, к уменьшению дисперсии.

Таким образом показано, что для случая неограниченного раствора и слабого легирования УВ нагружение должно приводить к гомогенизации. Случай многофазной диффузии здесь рассматривается, но, по-видимому, вывод о сохранении вида функции распределения должен сохраняться, поскольку для многофазной диффузии эту функцию можно представить как набор дельтаобразных функций, положение которых определяется концентрационной областью существования фаз. Следовательно, импульсное нагружение, не изменяющее фазовой диаграммы, не приведет к изменению вида этих функций, но может привести к изменению величины их максимумов, т.е. к изменению доли этих фаз. Что же касается дисперсии, то она может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от диффузионного взаимодействия образовавшихся фаз.

Заключение

Таким образом, процессы фазообразования в многофазных системах в неизотермических условиях под воздействием УВ достаточно сложны для рассмотрения и в качестве некоторого приближения для исследования кинетики горения возможно использование методики измерения концентрационной неоднородности, что позволит оценить изменение диффузионных характеристик в УВ. Установлено, что характер влияния УВ определяется сложившимися концентрационным и температурным полями к моменту нагружения. Предложен механизм воздействия УВ на СВС-систему, установлена последовательность взаимодействия фаз. Показано, что УВ позволяет получать материалы при горении СВС-систем с заранее заданной структурой и свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордополов Ю.А. и др. Исследование ударно-волнового нагружения разогретых продуктов реакции при синтезе тугоплавких твердых сплавов в волне горения. — (Препринт/ОИХФ—ИСМАН. — Черногловка, 1988. — С. 10).
2. M.A. Meyers, N.N. Thadhani and Yij L.H. In Waves for Industrial Application, Ed. by Murr, L.E. Noyes Publications, Park Ride., NJ, 1989. — P. 265—334.
3. Анциферов В.Н., Шмаков А.М., Штырхунев И.А., Мазеин С.А. Синтезирование покрытий на порошковых материалах при импульсном нагружении // Свойства порошковых и композиционных материалов, технология их получения с применением импульсных нагрузок и обработки давлением / Сб. докл. регион. научно-техн. конф. — Волгоград, 1988. — С. 88—90.
4. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Куреленко П.Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах. — М.: Металлургия, 1988. — С. 152.
5. Бутягин П.Ю. Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твердых телах // Механохимический синтез в неорганической химии / Сб. науч. тр. — Новосибирск: Наука, 1990. — С. 264.
6. Феллер В. Введение в теорию вероятностей. — М.: Мир, 1984. — Т. 2. — С. 751.

614061, г. Пермь,
РИТЦ ПМ

Поступила в редакцию 10/II 1994,
после доработки — 22/IV 1994