



ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА НА ТЕМПЕРАТУРУ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ ФОЛЬГИ Ti/Al

Д. Н. КУЗЬМЕНКО, А. И. УСТИНОВ, С. Г. КОСИНЦЕВ, Л. В. ПЕТРУШИНЕЦ

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Самоподдерживающаяся экзотермическая реакция синтеза в многослойной фольге, состоящей из интерметаллидообразующих элементов, может протекать путем самораспространения фронта реакции высокотемпературного синтеза по фольге (самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)) или в результате протекания реакции синтеза по всему объему (самовоспламенение (СВ)). Последнее реализуется при условии нагрева всей фольги до некоторой критической температуры, при которой реакция синтеза протекает по всему объему без внешнего подвода тепла. В работе на примере многослойной фольги Ti/Al исследовано влияние скорости ее нагрева на температуру СВ. Показано, что существует критическая скорость нагрева, ниже которой СВ фольги не наблюдается, а при скоростях нагрева выше критической температура СВ снижается с увеличением скорости нагрева. Зависимость температуры СВ от скорости нагрева имеет немонотонный характер: при небольших скоростях нагрева температура СВ резко снижается, а при дальнейшем повышении скорости нагрева температура СВ остается практически неизменной. Такая немонотонная зависимость температуры СВ фольги от скорости нагрева связывается с протеканием в ней в процессе нагрева термически активированных твердофазных реакций, которые сопровождаются образованием прослоек интерметаллида на границе между слоями титана и алюминия, препятствующих диффузионному перемешиванию элементов. С увеличением скорости нагрева толщина прослоек уменьшается, что способствует снижению температуры СВ. Библиогр. 11, рис. 4.

Ключевые слова: многослойная фольга, самовоспламенение, электронно-лучевое вакуумное осаждение, тепловой взрыв, тепловыделение

Известно, что консолидированные системы на основе элементов, способных вступать в реакцию синтеза, получили широкое применение, в первую очередь благодаря возможности синтезировать в процессе реакции тугоплавкие соединения, интерметаллиды и керамику, а также осаждать покрытия на их основе и получать неразъемные соединения [1, 2]. Последнее обусловлено, главным образом, тем, что процесс синтеза в таких системах сопровождается интенсивным выделением тепла, которого достаточно для реализации процесса сварки или пайки с ограниченным использованием внешних источников энергии [3–5]. В случае локального разогрева зоны соединения с помощью реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) существенным фактором, ограничивающим ее применение, является теплоотвод [6]. Условия для инициирования самовоспламенения (СВ) в многослойной фольге были исследованы только на порошковых материалах. Поэтому для практической реализации этого подхода при сварке необходимо определить условия инициирования СВ в многослойной системе.

Как известно, характер выделения тепла зависит от способа инициирования твердофазной реакции в системе [7]. Если разогрев системы осуществлять локально, то в месте разогрева можно инициировать твердофазную реакцию, которая будет способна распространяться по системе без внешнего подвода

тепла (СВС-реакция). При этом выделение тепла будет локализовано главным образом на фронте реакции [7, 8]. Когда весь объем системы однородно нагревается до температуры инициирования в нем реакции синтеза (температура СВ), выделение тепла происходит во всем объеме. Это позволяет получить максимальную интенсивность его выделения (тепловой взрыв) [2].

Полагают, что для обеспечения условий реализации в реакционной системе СВС-процесса необходимо подвести тепловой импульс, мощность которого соизмерима с теплотой образования интерметаллида, а для СВ необходимо разогреть систему до некоторой критической температуры, при которой реакция синтеза будет протекать без дополнительного подвода тепла [2, 8].

Первые экспериментальные исследования условий СВ были проведены на системах, полученных консолидацией порошков чистых элементов [1, 2]. На примере систем с высокой теплотой образования интерметаллидов, таких, как Ni/Al, Ti/Al и т. п., было показано, что для инициирования СВ необходимо нагреть систему до температуры плавления алюминия. Последнее обусловлено тем, что в порошковых материалах отдельные частицы покрыты оксидной пленкой и необходимым условием начала реакции между ними является ее разрушение. Наиболее устойчива оксидная пленка алюминия (температура плавления оксида алюми-



ния 2040 °С), поэтому ее удаление с поверхности частиц алюминия при низких температурах невозможно. Однако оказалось, что для начала диффузионного взаимодействия между элементами достаточно нарушить цельность оксидной пленки. Этого можно достичь, например, при плавлении алюминия. Из-за объемного эффекта при его плавлении оксидная оболочка на частицах алюминия трескается и он, вытекая из частицы, вступает в реакцию с другим элементом [2].

Иная ситуация в многослойных системах, полученных в процессе послойного вакуумного осаждения слоев интерметаллидообразующих элементов. В этом случае между слоями элементов отсутствует барьер в виде оксидной пленки, затрудняющий их диффузионное взаимодействие. Поэтому уже при незначительном подогреве такой многослойной структуры в ней возможно протекание реакционной диффузии элементов [2]. Ясно, что такая структура реакционной системы будет оказывать существенное влияние на условия иницирования в ней реакции синтеза. Так, например, согласно результатам работы [7], СВ фольги Ti/Al наблюдали при ее нагреве до температуры около 350 °С.

В то же время известно, что твердофазные реакции в фольге Ti/Al интенсивно протекают уже при температурах около 300 °С, что сопровождается образованием на границах слоев прослоек интерметаллидной фазы. Образующиеся интерметаллидные слои могут служить барьерами для диффузионного перемешивания элементов. Ранее теоретически было показано, что наличие такой прослойки оказывает существенное влияние на скорость перемещения фронта реакции СВС [9]. Можно предположить, что в зависимости от того, с какой скоростью осуществляется нагрев фольги,

толщина прослойки будет изменяться, что должно оказывать влияние на температуру ее СВ.

В работе на примере многослойной фольги Ti/Al проведены исследования зависимости температуры ее СВ от скорости нагрева.

Методика эксперимента. Многослойные фольги Ti/Al, состоящие из чередующихся слоев титана и алюминия, были получены методом послойного электронно-лучевого осаждения элементов на горизонтально вращающуюся подложку, закрепленную на вертикальном вале, по методике, описанной в работе [10]. Из анализа микроструктуры поперечного сечения фольги (рис. 1) было установлено, что период чередования слоев (т. е. толщина мультислоя Ti + Al) составлял 68 нм при общей толщине многослойной пленки 26 мкм.

Схема установки для измерения температуры СВ представлена на рис. 2. Особенности методики обусловлены малой массой (порядка 50 мг) и малой толщиной (26 мкм) образцов. Для уменьшения влияния внешних факторов и снижения теплотеря на образце измерительный блок, в котором располагалась многослойная фольга, был экранирован алюминиевой фольгой.

Для исследования процесса СВ использовали механически вырезанные полоски многослойной фольги шириной 1,5 см и длиной 2,5...3,0 см. Исследуемая полоска крепилась за концы в держателе из нихромовых нитей. Фольгу прогревали инфракрасным излучением от плоского нагревателя, изготовленного из нихромовой проволоки, который располагался под фольгой на фиксированном расстоянии. Питание нагревателя и, следовательно, интенсивность радиационного нагрева подбирали таким образом, чтобы обеспечить заданную скорость нагрева фольги, близкую к линейной, вплоть до температуры СВ. Температуру образца регистрировали с помощью двух термопар хро-

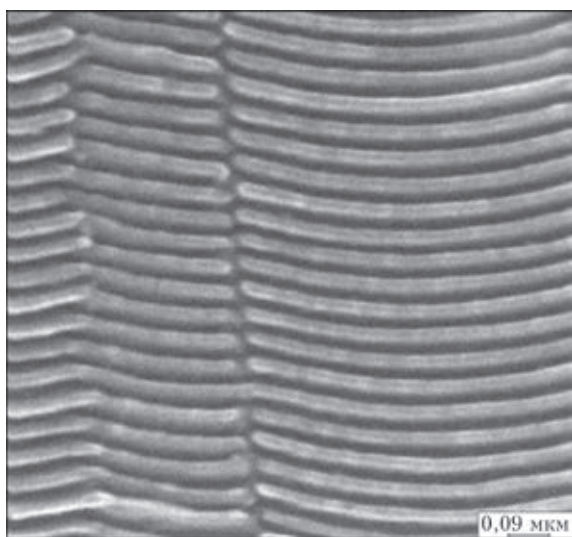


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения фольги, полученная методом СЭМ (светлые полосы соответствуют слоям титана, темные — алюминия)

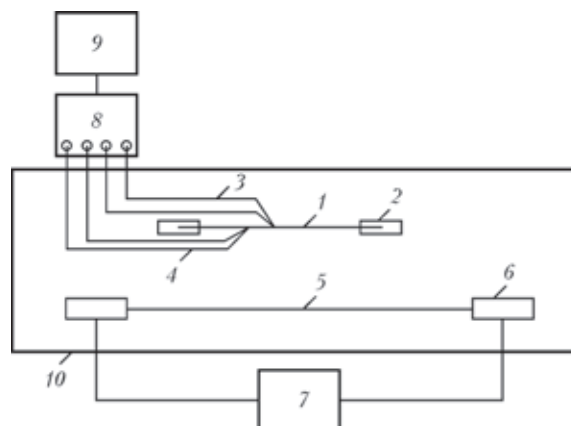


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — образец; 2 — держатель; 3, 4 — соответственно верхняя и нижняя термопара; 5 — нихромовый нагреватель; 6 — медные контакты; 7 — лабораторный автотрансформатор; 8 — АЦП; 9 — компьютер; 10 — алюминиевый экран



мель-алюмель толщиной 0,7 мм, находящихся в контакте с образцом с двух сторон.

Показания термопар регистрировали аналого-цифровым преобразователем с записью на компьютер. Разница показаний термопар на противоположных поверхностях фольги находилась в пределах 30...50 °С во всем исследуемом интервале температур. В качестве температуры образца принимали среднюю по показаниям двух термопар.

Результаты и обсуждение. На рис. 3 представлены термограммы нагрева фольги Ti/Al с различными скоростями. За отсчет времени процесса принят момент времени начала резкого скачка температуры фольги (СВ многослойной фольги). Среднюю скорость нагрева определяли по наклону участка прямой линии, примерно за 200 °С до СВ, наилучшим образом описывающей зависимость температуры от времени. Видно, что температура фольги увеличивается равномерно с заданной скоростью до достижения некоторой критической величины, при которой происходит ее резкое повышение (скачок). Такое резкое повышение температуры сопровождается ярким свечением по всему объему фольги, что свидетельствует об интенсивном тепловыделении вследствие объемного протекания твердофазной реакции (СВ).

Из представленных термограмм видно, что с уменьшением скорости нагрева увеличивается температура фольги в момент СВ, а при скоростях меньше 2,5 °С/с (критическая скорость) СВ фольги не наблюдается. Обращает на себя внимание то, что температура воспламенения фольги, полученная для различных скоростей нагрева, находится в диапазоне 350...500 °С, что на 200...300 °С ниже температуры воспламенения порошковых образцов аналогичного состава (Ti + Al) [1, 2].

Как видно из термограмм, представленных на рис. 3, СВ фольги происходит при различных температурах образца. Температура СВ заметно различается в зависимости от скорости нагрева фольги. Так, например, для скорости нагрева 21,2 °С/с (3) составляет 380 °С, в то время как для 4,6 °С/с (2) — 475 °С.

Кроме того, обращает на себя внимание то, что при уменьшении скорости нагрева величина скачка температуры образца при СВ уменьшается вплоть до полного его исчезновения при нагреве фольги со скоростями ниже критической. Поскольку температура образца определяется в основном количеством элементов, вступивших в реакцию в момент СВ, то из анализа термограмм можно предположить, что с уменьшением скорости нагрева фольги объемная доля элементов, не прореагировавших до начала процесса СВ, уменьшается.

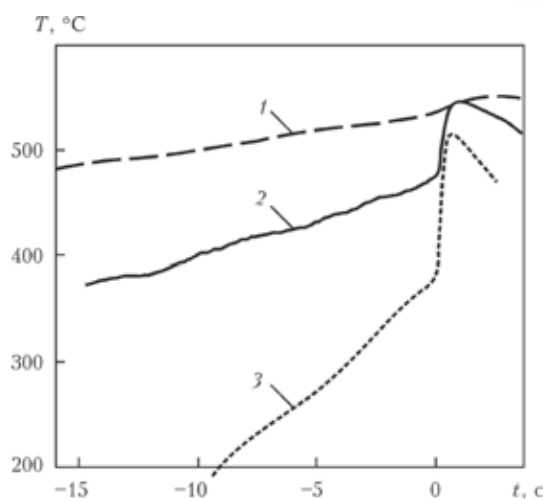


Рис. 3. Зависимость температуры от времени при постоянном нагреве со скоростями 2,5 (1), 4,6 (2) и 21,2 °С/с (3)

На основании измерений была построена зависимость температуры СВ от скорости нагрева, представленная на рис. 4. Полученные данные показывают, что СВ фольги реализуется для скоростей нагрева, превышающих некоторое критическое значение $V_{кр} \sim 2,5$ °С/с. Для случая скоростей нагрева менее 2,5 °С/с признаки СВ не наблюдались, что соответствует квазистационарному прохождению реакции образования интерметаллидов. При скоростях нагрева больше критической температура СВ изменяется. Ее зависимость от скорости нагрева условно можно разделить на два интервала: в первом интервале (2,5...7,5 °С/с) температура СВ резко уменьшается с увеличением скорости нагрева, а во втором (при скоростях выше 7,5 °С/с) температура СВ слабо зависит от скорости нагрева.

Таким образом, возможны три качественно различные картины протекания реакции образования интерметаллидов в многослойной фольге в зависимости от скорости ее нагрева. В случае скоростей нагрева меньше критической $V_{кр}$ твердофазная реакция протекает в квазистационарном режиме при условии непрерывного повышения температуры фольги. Поскольку интенсивность протекания реакции синтеза в многослойной системе определяется двумя факторами — температурой, повышение которой увеличивает диффузионную подвижность атомов, и толщиной интерметаллидной прослойки между реакционными слоями, увеличение которой препятствует диффузионному перемешиванию элементов, то можно предположить, что при скоростях нагрева меньше критической увеличение толщины прослоек происходит быстрее, чем повышается диффузионная подвижность. Из этого следует, что при скоростях нагрева выше критической, при достижении температуры СВ промежуточные прослойки, образовавшиеся при нагреве фольги до этой темпе-

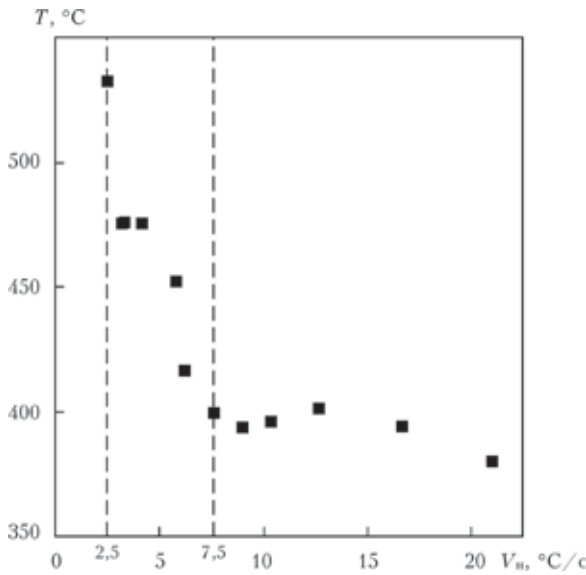


Рис. 4. Зависимость температуры воспламенения многослойной фольги от скорости ее нагрева

ратуры, не препятствовали интенсивному диффузионному перемешиванию элементов.

Ясно, что с увеличением скорости нагрева толщина прослоек будет уменьшаться, что способствует снижению температуры СВ. Этим можно объяснить снижение температуры СВ в диапазоне скоростей нагрева от критической $V_{кр}$ до некоторой переходной скорости $V_{п}$, выше которой температура СВ практически не изменяется при дальнейшем повышении скорости нагрева. При таких скоростях нагрева свыше переходной $V_{п}$ интерметаллидная прослойка, по-видимому, не успевает сформироваться к моменту начала реакции и структура многослойных фольг, нагреваемых с различными скоростями, в момент СВ практически не отличается друг от друга.

В пользу того, что именно толщина интерметаллидной прослойки, зависящая от скорости нагрева, влияет в конечном результате на температуру СВ, могут свидетельствовать результаты работ [9, 11], в которых было показано, что с увеличением толщины прослойки скорость распространения фронта СВС-реакции замедляется, а при некоторой критической толщине СВС-процесс может быть подавлен.

Таким образом, на примере многослойной фольги Ti/Al показано, что температура ее СВ нелинейно

зависит от скорости нагрева. При этом существует пороговая скорость нагрева фольги (в данном случае $V_{кр} \sim 2,5$ °C/c), при которой ее СВ не происходит. При повышении скорости нагрева выше критической (в интервале $2,5 \dots 7,5$ °C/c) наблюдается резкое понижение температуры СВ (с 530 °C при скорости 2,5 °C/c до 400 °C для 7,5 °C/c), которое замедляется и становится слабозависящим от скорости нагрева при достижении некоторой переходной ее величины (выше $V_{п} \sim 7,5$ °C/c). Установленная нелинейная зависимость температуры СВ многослойной фольги от скорости ее нагрева связывается с изменением ее структуры в результате образования промежуточной прослойки на границе раздела между слоями титана и алюминия в процессе нагрева до температур, при которых возможно интенсивное диффузионное перемешивание элементов.

1. Мерджанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. — М.: Химия, 1983.
2. Мерджанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000. — 224 с.
3. Diffusion welding of gamma-TiAl alloys through nanolayered foil of Ti/Al system / A. I. Ustinov, Yu. V. Falchenko, A. Ya. Ishchenko et al. // Intermetallics. — 2008. — 16. — P. 1043–1045.
4. Room temperature soldering with nanostructured foils / J. Wang, E. Besnoin, A. Duckham et al. // Appl Phys Lett. — 2003. — 83. — P. 3987–3989.
5. Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium / A. Duckham, S. J. Spey, J. Wang et al // J Appl Phys. — 2004. — 96. — P. 2336–2342.
6. Запорожец Т. В., Гусак А. М., Устинов А. И. Условия распространения фронта реакции СВС в нанослойных фольгах, контактирующих с теплопроводящим материалом // Автомат. сварка. — 2011. — № 8. — С. 43–47.
7. Безгазовое горение многослойных биметаллических нанопленок Ti/Al / А. С. Рогачев, А. Э. Григорян, Е. В. Илларионова и др. // Физ. горения и взрыва. — 2004. — 40, № 2. — С. 45–51.
8. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. — Черноголовка: Территория, 2003. — С. 7–12, С. 92–108.
9. Inverse problem for SHS in multilayer nanofoils: prediction of process parameters for single-stage SHS reaction / T. V. Zaporozhets, A. M. Gusak, Ya. D. Korol, A. I. Ustinov // Intern. J. of SHS. — 2013. — 22, № 4. — P. 217–226.
10. Диффузионная сварка микродисперсного композита АМg5 + Al₂O₃ с применением нанослойной фольги Ni/Al / А. Я. Ищенко, Ю. В. Фальченко, А. И. Устинов и др. // Автомат. сварка. — 2007. — № 7. — С. 5–9.
11. Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils / J. C. Trenkle, L. J. Koerner, M. W. Tate et al. // Applied Physics Letters. — 2008. — 93. — № 8.

Поступила в редакцию 18.09.2014

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины
Совет научной молодежи ИЭС

**VIII Международная научно-техническая конференция
молодых ученых и специалистов «Сварка и родственные технологии»**

20–22 мая 2015 г.

Ворзель, Киевская обл.

www.paton.kiev.ua/wmicys2015; E-mail: wmicys2015@gmail.com