



# ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИКРОСЛОЙНЫХ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Е. ШИШКИН, инж., Е. А. ШИШКИН, канд. техн. наук  
(Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины),

А. И. УСТИНОВ, д-р физ.-мат. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

На примере микрослойных присадок Ni/Al методом дифференциального термического анализа определены температурные интервалы и интенсивность протекания процессов реакционной диффузии в зависимости от скорости их нагрева, а также проведена оценка удельного количества теплоты, выделяющейся при протекании в этих материалах реакции высокотемпературного самораспространяющегося синтеза, инициированного электроискровым разрядом.

*Ключевые слова:* диффузионная сварка, микрослойные фольги системы Ni/Al, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, теплота, реакционная диффузия, дифференциальный термический анализ

Микрослойные фольги, состоящие из чередующихся прослоек компонентов, способных к реакционной диффузии с образованием интерметаллидов, рассматриваются как перспективные материалы для формирования неразъемных соединений. Возможность применения таких слоистых материалов в качестве присадок основана на том, что реакция синтеза между компонентами в результате их диффузионного перемешивания при нагреве [1] сопровождается выделением тепла, которое может значительно активировать диффузионную подвижность атомов в зоне соединения и тем самым обеспечить условия для формирования соединения в твердом состоянии [2–5].

Согласно теоретическим расчетам в зависимости от скорости нагрева процесс формирования интерметаллического соединения в композитном материале, состоящем из компонентов, способных вступать в реакцию синтеза, может развиваться тремя способами: в результате непрерывного нагрева (процесс реакционной диффузии (РД)), реакции высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) и взрывом [6].

Процесс оптимизации структуры такого присадочного материала и термического цикла его нагрева для обеспечения формирования сварного соединения может быть значительно упрощен, если известны параметры, характеризующие термические процессы, протекающие в нем при различных режимах нагрева. В ряде работ были использованы оптические методы, позволяющие проводить оценку скорости распространения волны СВС [7]. Пирометрические методы применяли для определения максимальной температуры разогрева фольги на фронте распространения волны СВС [7, 8]. Коли-

чество теплоты, выделяющейся при протекании процесса РД, определяли методами калориметрии [9]. Для изучения динамики изменения фазового состава образца в процессе протекания реакций СВС применяли также скоростное рентгенографирование [8].

Однако эти методы не обеспечивают полный комплекс данных, необходимых для оценки процессов тепловыделения, и температурных интервалов их протекания в микрослойной фольге в условиях, близких к параметрам нагрева, характерного для термического цикла сварки. Так, для калориметрических методов имеются ограничения по скорости нагрева образцов, а оптические методы определения скорости распространения волны СВС не позволяют определять количественные характеристики тепловых эффектов.

Для анализа процессов, протекающих с выделением или поглощением тепла, весьма эффективным является метод дифференциального термического анализа (ДТА) [10]. Принимая во внимание высокую производительность и относительную простоту аппаратной реализации, метод ДТА использовали для исследования реакций, протекающих в микрослойных фольгах в режиме СВС и процесса РД. С помощью этого метода проведена оценка теплоты, выделяющейся при СВС, и определены температурные интервалы протекания процесса РД на примере микрослойных фольг, состоящих из прослоек никеля и алюминия, полученных путем послойного осаждения паровых фаз компонентов в вакууме с помощью электронно-лучевого метода [5].

**Термический анализ процесса РД.** Метод ДТА при определении теплоты фазовых превращений в материалах основан на сравнении температур исследуемого образца и эталона при их непрерывном нагреве в идентичных условиях. В работе использовали прибор ВДТА-8 [10]. Принципиальная схема измерения температуры образца и разности температур образца и эталона с

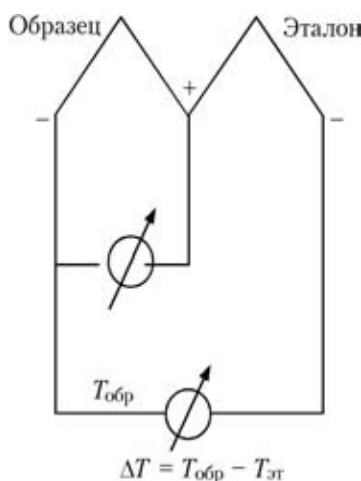


Рис. 1. Принципиальная схема метода ДТА

помощью термопар представлена на рис. 1. Высокая чувствительность этого метода достигается благодаря тому, что термопары включены «навстречу» друг другу и регистрируют дифференциальный сигнал (разность температур образца и эталона), при этом одна из термопар используется для измерения температуры образца, другая — эталона.

Конструкция низкотемпературного (максимальная температура нагрева до 1000 °С) высокочувствительного ДТА датчика показана на рис. 2, а его расположение в камере нагрева — на рис. 3.

Для измерения применяли хромель-алюмелевые термопары с диаметром электродов 0,2 мм. Термопарой 2 измеряли температуру образца, а термопарой 3, включенной по дифференциальной схеме (см. рис. 2), — разность температур между образцом и эталоном. В качестве эталона использовали медную фольгу. Термопарой 5 измеряли температуру печи и использовали для регулировки температуры печи при скоростях нагрева до 400 °С/мин.

При исследовании процессов, протекающих с большими скоростями и тепловыделением, например, реакции взрыва, горения или разложения, для измерения выделившегося тепла используется так называемый метод ДТА с «разбавителем» [11]. В нашем случае тонкие фольги исследуемого материала помещали между обкладками из теплопроводящего материала («разбавителя»), в качестве которого использовали медную фольгу толщиной 0,1 мм. Для теплоизоляции образца применяли пенокварц, имеющий низкую теплопроводность [12], в качестве эталона использовали такую же медную фольгу, равную по массе и размеру фольге, в которой помещался образец.

Датчик помещали в низковольтную печь сопротивления с нагревателем типа «двойная труба» из молибденовой жести (рис. 3). Малоинерционную печь, позволяющую проводить нагрев со ско-

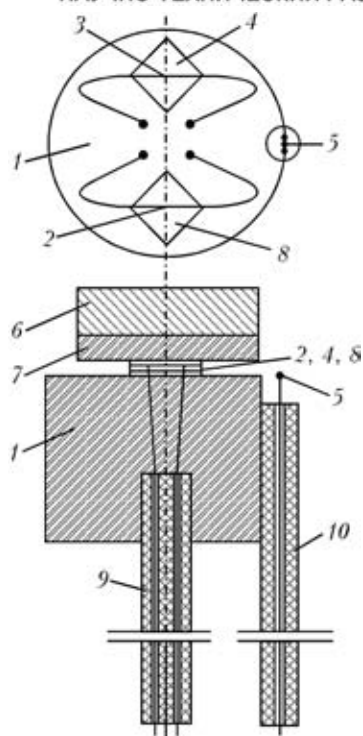


Рис. 2. Схема ДТА датчика: 1, 7 — блок и крышка из пенокварца; 2, 3 — термопары образца и эталона; 4 — образец; 5 — регулирующая термопара; 6 — крышка прижимная; 8 — эталон; 9, 10 — керамические изоляторы

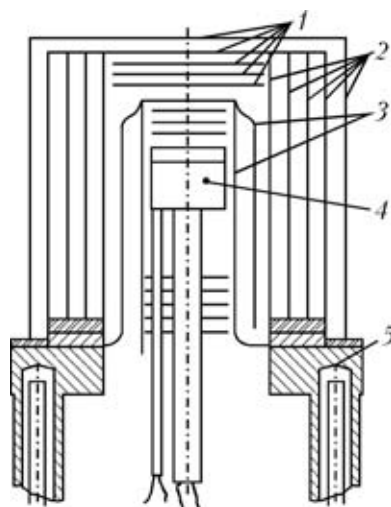


Рис. 3. Схема низковольтной печи сопротивления: 1, 2 — экраны; 3 — нагреватель; 4 — блок датчиков; 5 — токоподводы

ростями до 400 °С/мин, размещали в водоохлаждаемой вакуумной камере. Исследования проводили в гелии марки «А» при давлении 0,5 атм.

Для управления нагревом, регистрации и документирования данных применяли систему автоматизации термических методов анализа на базе компьютера IBM со специальным программным обеспечением.

Из рис. 4, а видно, что в процессе нагрева в многослойной фольге происходят экзотермические реакции, протекающие, судя по пикам тепловыделения, в три этапа. Можно предположить,

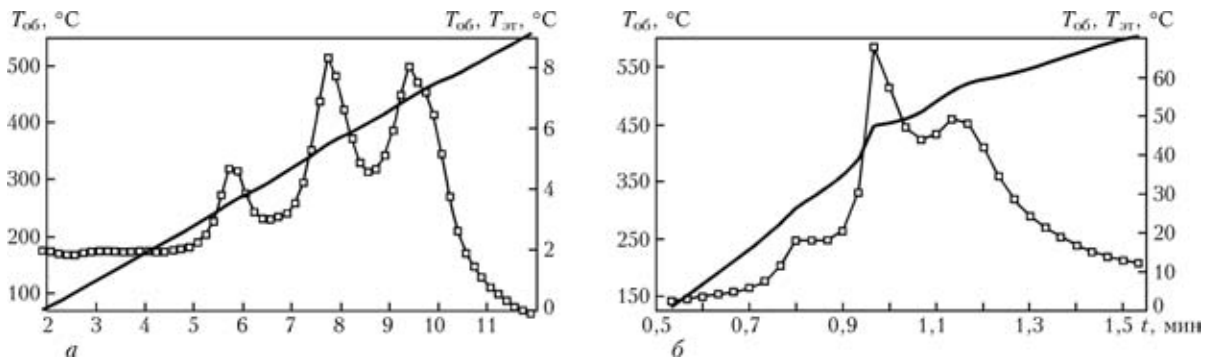


Рис. 4. Термограммы сплава Ni–Al (31,2 ат. % Al), полученные при непрерывном нагреве со скоростью 50 (а) и 400 (б) °C/мин

что эти процессы связаны с определенными стадиями протекания РД между слоями алюминия и никеля. Так как состав фольги на диаграмме фазовых равновесий соответствует двухфазной области NiAl и Ni<sub>3</sub>Al, а на начальных стадиях процесса РД в микрослойных фольгах Ni/Al образуется соединение Al<sub>3</sub>Ni [9], то можно предположить, что наблюдаемые стадии РД и соответствующие им тепловые эффекты могут быть обусловлены последовательностью превращений Al + Ni → Al<sub>3</sub>Ni + Ni → AlNi + AlNi<sub>3</sub>. При этом первая стадия процесса РД начинается при относительно низкой температуре (около 240 °C) и сопровождается незначительным, а последующие — более интенсивным тепловыделением.

При увеличении скорости нагрева (рис. 4, б) образца качественно вид термограмм не изменяется — та же трехстадийность тепловыделения, однако существенно возрастает высота пика разности температур между образцом и эталоном, а также наблюдается некоторое изменение соотношения значений второго и третьего пиков. На этом основании можно заключить, что увеличение скорости нагрева микрослойной фольги значительно интенсифицирует скорость протекания РД на второй и третьей стадиях процесса. Неизменной остается только температура образца, при которой начинаются процессы тепловыделения, т. е. вступают в диффузионное взаимодействие слою алюминия и никеля.

Полученные данные показали, что при непрерывном нагреве в диапазоне скоростей от 50 до 400 °C/мин микрослойных присадок на основе системы Ni/Al экзотермические реакции между элементами, формирующими слоистую структуру, начинаются при температурах около 240 °C и практически завершаются при достижении температуры 500...550 °C. При этом процесс тепловыделения имеет несколько стадий, интенсивность протекания которых существенно зависит от скорости нагрева образца — с ее увеличением интенсивность тепловыделения (высота пиков на кривых ДТА) существенно возрастает, а температурный интервал второй и третьей стадий процесса РД смещается в область более высоких тем-

ператур, тогда как температура начала твердофазных реакций в слоистой структуре (первая стадия РД) остается практически неизменной. Из полученных данных видно, что использование микрослойных материалов на основе системы Ni/Al в качестве присадок может быть весьма эффективно при формировании неразъемных соединений на основе материалов, для которых нагрев до температур 250...500 °C обеспечивает высокую диффузионную подвижность атомов. В этом случае тепловыделение, обусловленное РД в микрослойном материале, будет способствовать активизации диффузионной подвижности атомов в зоне соединения, т. е. формированию соединения в твердом состоянии (без локального оплавления соединяемых материалов).

**Оценка удельной теплоты реакции СВС.** Известно, что при увеличении скорости нагрева слоистых материалов на основе интерметаллидообразующих элементов в них возможно инициирование процесса СВС. При использовании таких слоистых материалов в качестве присадок важными являются такие характеристики СВС, как значение теплового эффекта и скорость распространения волны горения. В работе на примере слоистой фольги системы Ni/Al провели оценку выделившегося тепла, обусловленного реакцией СВС. Инициирование реакции СВС осуществляли путем локального разогрева незначительной части образца от комнатной температуры до температуры начала реакции с высокой скоростью в результате электроискрового разряда. При этом скорость распространения фронта горения составляла порядка 0,5...1 м/с.

Для определения количества тепла СВС реакций измеряли температуру разогрева пакета, состоящего из нескольких слоев многослойных фольг, которые были помещены между двумя медными фольгами толщиной 0,2 мм. Пакет размещали в блоке из пенокварца. Одна из фольг образца большей длины находилась непосредственно на неподвижном электроде разрядного устройства под подвижным электродом. Температуру пакета измеряли хромель-алюмелевой тер-



мопарой (диаметр электродов 0,1 мм), контактирующей с медными обкладками (рис. 5).

После вакуумирования камеры с измерительным блоком (~1·10<sup>-1</sup> МПа) проводили инициализацию СВС в микрослойной фольге путем разряда конденсатора с помощью подвижного контакта и электромагнитного реле. Регистрацию осуществляли быстродействующим потенциометром. На термограмме (рис. 6) видно, что после инициирования СВС процесса температура пакета быстро возрастает ( в течение примерно 1 с) до некоторого максимального значения, зависящего от количества выделившегося тепла, массы образца и медной фольги, которые подбирались таким образом, чтобы разогрев всего пакета не превышал температуру плавления меди. Как правило, эта температура находилась в пределах 500...700 °С.

Полагая, что по ходу реакции теплообмен между микрослойной фольгой и «разбавителем» осуществлялся достаточно быстро, уравнение для расчета адиабатической температуры пакета (микрослойная фольга + «разбавитель») можно представить в виде

$$\Delta H_{298}(\text{Ni}_a\text{Al}_b)m_{\text{Ni/Al}} + Q_{\text{Ni}_a\text{Al}_b}^T + Q_{\text{Cu}}^T = 0,$$

где  $\Delta H_{298}(\text{Ni}_a\text{Al}_b)$  — удельное тепловыделение, обусловленное формированием соединения  $\text{Ni}_a\text{Al}_b$  (для однофазного состояния продукта реакции СВС удельное тепловыделение соответствует удельной энтальпии образования этого соединения);  $m_{\text{Ni/Al}}$  — масса микрослойной фольги;

$Q_{\text{Ni}_a\text{Al}_b}^T = m_{\text{Ni}_a\text{Al}_b} \int_{T_R}^T C_p(\text{Ni}_a\text{Al}_b)dT$  — теплота, необходи-

мая для нагрева соединения  $\text{Ni}_a\text{Al}_b$  от комнатной температуры до температуры  $T$ ;  $C_p(\text{Ni}_a\text{Al}_b)$  — теплоемкость соединения  $\text{Ni}_a\text{Al}_b$ ;  $m_{\text{Ni}_a\text{Al}_b}$  — масса образующегося в результате СВС соединения

$\text{Ni}_a\text{Al}_b$  ( $m_{\text{Ni/Al}} = m_{\text{Ni}_a\text{Al}_b}$ );  $Q_{\text{Cu}}^T = m_{\text{Cu}} \int_{T_R}^T C_p(\text{Cu})dT$  —

теплота, необходимая для нагрева медной фольги («разбавителя») от комнатной температуры до температуры  $T$ ;  $m_{\text{Cu}}$  — масса медной фольги;  $C_p(\text{Cu})$  — теплоемкость меди.

Определяя температуру, до которой нагревался пакет в результате протекания реакции СВС в микрослойной фольге, и задавая значения масс микрослойной и медной фольг, по приведенному выше уравнению рассчитывали удельную теплоту, выделившуюся при формировании  $\text{Ni}_a\text{Al}_b$ .

Для оценки применимости предлагаемой методики была отобрана микрослойная фольга, соотношение никеля и алюминия в которой соответствует однофазной области  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  на равно-

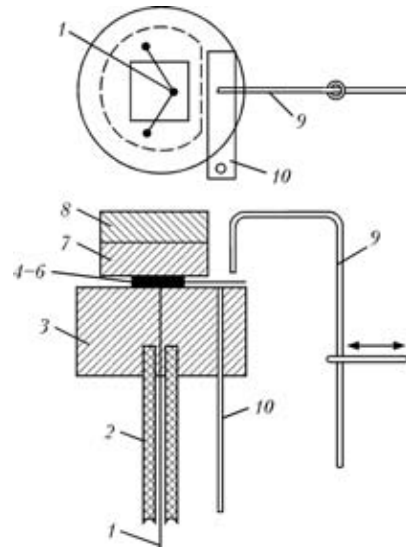


Рис. 5. Схема измерительного блока с электроискровым поджигом: 1 — термопара; 2 — керамическая стойка; 3, 7 — блок из пеностекла; 4-6 — пакет из медной фольги с образцом; 8 — крышка-груз; 9, 10 — подвижный и неподвижный электроды для поджига

весной диаграмме состояний системы Ni–Al. При массе микрослойной и медной фольг соответственно 0,0265 и 0,0865 г в процессе СВС пакет разогрелся до температуры 700 °С. Подставляя эти значения в приведенное выше уравнение и проведя расчеты, получаем<sup>1</sup> удельное тепловыделение микрослойной фольги, равное 268,2·10<sup>6</sup> Дж/(кг·моль). По данным [13] значение удельной энтальпии реакции синтеза соединения  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  составляет 282,4·10<sup>6</sup> Дж/(кг·моль). Приняв во вни-

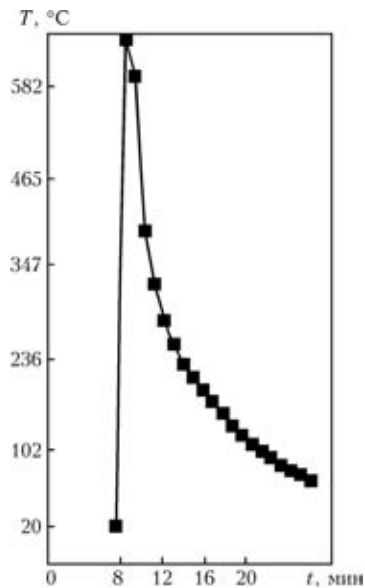


Рис. 6. Термограмма реакции СВС в образце Ni–Al (61,2 ат. % Al)

<sup>1</sup> При расчете  $Q_{\text{Ni}_a\text{Al}_b}^T$  значение теплоемкости соединения  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  при температуре  $T$  определяли с помощью аналитической зависимости, приведенной в работе [13].



мание отклонение исследованной фольги от стехиометрического состава и возможность частичного протекания РД по границам слоев в слоистом материале до начала процесса СВС, можно заключить, что полученные значения удельного тепловыделения в микрослойной фольге удовлетворительно согласуются со значением удельной энтальпии реакции синтеза соединения в условиях, когда это взаимодействие практически исключается.

На этом основании данные об удельном тепловыделении, обусловленные протеканием реакции СВС, инициированные электроискровым поджигом в микрослойной фольге и полученные с помощью описанной выше методики, могут быть использованы для оценки характеристик тепловыделения в микрослойных фольгах.

С точки зрения практического использования таких материалов в виде присадок для активации диффузионных процессов при сварке в режиме инициирования реакции СВС экспериментальное определение удельного тепловыделения слоистых материалов с помощью предложенного метода может обеспечить экспрессную оценку энергетической характеристики присадок.

## Выводы

1. Методом ДТА с «разбавителем» установлено, что РД при нагреве микрослойных фольг на основе системы Ni/Al протекает с выделением тепла в несколько стадий, отличающихся температурными интервалами, при которых наблюдается немонотонное изменение скорости протекания РД.

2. Показано, что скорость нагрева микрослойных фольг в диапазоне 50...400 °С/с существенно влияет на интенсивность протекания РД на всех стадиях процесса. При этом с увеличением скорости нагрева начало протекания реакций превращения, соответствующих второй и третьей стадиям, смещается в область более высоких температур. Начало протекания первой стадии процесса РД в микрослойных пленках Ni/Al практически не зависит от скорости нагрева фольги. Процесс выделения тепла при непрерывном нагреве микрослойных фольг завершается при разогреве образца до 500...550 °С.

3. Предложен метод определения удельного количества тепла, выделяющегося в микрослойной фольге, который основан на определении тем-

пературы разогрева микрослойной фольги с «разбавителем» при инициировании в ней реакции СВС с помощью электрического разряда. На примере микрослойной фольги Ni/Al показано, что удельная энтальпия образования соединения Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> в процессе реакции СВС в микрослойной фольге, сформированной электронно-лучевым методом, составляет около 95 % теоретически рассчитанной для этого соединения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по программе НАН Украины «Наностистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии» (Проект № 106).*

1. Merzhanov A. G. Theory and practice of SHS: worldwide state-of-the-art and the newest results // Int. J. SHS. — 1993. — 2, № 2. — P. 113–158.
2. *In-situ* joining of nickel monoaluminide to iron by reactive sintering / K. Matsuura, K. Ohsasa, N. Sueoka, M. Kudoh // ISIJ International. — 1998. — 38, № 3. — P. 310–315.
3. Pascal C., Martin-Ayrel R. M., Tedenac J. C. Joining of nickel monoaluminide to a superalloy substrate by high pressure self-propagating high-temperature synthesis // J. Alloys and Compounds. — 2002. — 337. — P. 221–225.
4. Применение наноструктурных материалов при диффузионной сварке жаропрочных никелевых сплавов / К. А. Ющенко, Б. А. Задерий, А. В. Звягинцева и др. // Автомат. сварка. — 2006. — № 11. — С. 3–11.
5. Диффузионная сварка композитов AMг5-27% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с применением нанослойной фольги Ni/Al / А. Я. Ищенко, Ю. В. Фальченко, А. И. Устинов и др. // Автомат. сварка. — 2007. — № 7. — С. 5–9.
6. Чащина А. А., Князева А. Г. Режимы соединения материалов с использованием синтеза в твердой фазе // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — 13. — С. 343–350.
7. Безгазовое горение многослойных биметаллических нанопленок Ti/Al / А. С. Рогачев, А. Э. Григорян, И. Г. Илларионова и др. // Физика горения и взрыва. — 2004. — 40, № 9. — С. 45–51.
8. *In situ* synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis applied in Mo–Si system / C. H. Gras, F. Charlton, E. Gaffet et al. // Acta Mater. — 1999. — 47, № 7. — P. 2113–2123.
9. Ma E., Thompson C. V., Clevenger L. A. Nucleation and growth during reactions in multilayer Al/Ni films: The early stage of Al<sub>3</sub>Ni formation // J. Appl. Phys. — 1991. — 69, № 4. — P. 2211–2218.
10. Кочержинский Ю. А. Опыт-промышленные образцы аппаратуры для физико-химического анализа при высоких температурах // Приборы для исследования физических свойств материалов. — Киев: Наук. думка, 1974. — С. 134–141.
11. Вилюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1984. — 190 с.
12. Шмыков А. А. Справочник термиста. — М.: Машгиз, 1961. — 368 с.
13. Morsi K. Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials // Mater. Sci. and Eng. — 299. — 2001. — P. 1–15.

The case of microlaminate Ni/Al fillers was used to determine by the method of differential thermal analysis the temperature intervals and intensity of running of the processes of reaction diffusion, depending on their heating rate, and evaluation of the specific amount of heat evolving at running of the reaction of high-temperature self-propagating synthesis triggered by an electric spark discharge in these materials is performed.

Поступила в редакцию 14.05.2007