

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, К. Н. Петраш, Т. А. Солнцева*

**ТЕРМОКИНЕТИКА РЕАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ,
ИНИЦИИРОВАННЫХ КОНТАКТНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ
В ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ
НИКЕЛЯ С АЛЮМИНИЕМ**

С применением высокоскоростной записи температуры на основе аналогового цифрового преобразователя изучена термокинетика процессов взаимодействия в реакционных смесях на основе никеля с алюминием в широком интервале концентраций. На начальной стадии экспоненциальный рост температуры сменяется линейной зависимостью в связи с конкуренцией процессов растворения твердого компонента в перитектической жидкости и тепла самой реакции. Обнаружен нелинейный характер взаимодействия как на стадии самообострения экзотермической реакции, так и в последующих временных интервалах ее протекания. Получена зависимость скорости роста температуры на стадии самообострения от концентрации компонентов. Максимальная скорость роста наблюдается при концентрации компонентов эквимолярного состава.

***Ключевые слова:** термокинетика, контактное плавление, неравновесная термодинамика, интерметаллид, никель, алюминий.*

Введение

Процессы консолидации реагирующих порошковых композиций существенно отличаются от спекания однородных систем. Для них в настоящее время разработаны как физические [1], так и реологические основы спекания [2]. Рассматривается возможность существования различных механизмов спекания в нереакционных системах как при твердофазном, так и жидкофазном состояниях [3, 4]. Однако, как правило, определяющим является превалирующий на конкретной стадии закон уплотнения. То есть роль других механизмов на данных стадиях считается пренебрежительно малой, и поэтому процессы коллективного взаимодействия не рассматриваются. В работе [5] при реакционном спекании грубодисперсных композиций обнаружено как активное уплотнение, когда наблюдалась существенная усадка, так и сильный рост образцов, хотя в физико-химическом отношении процессы взаимодействия принципиально не отличались. Это свидетельствует о существовании в реакционных системах многовариантного поведения, которое, безусловно, связано с коллективными процессами взаимодействия, что и подтверждается возникновением пространственно организованных диссипативных структур.

* В. П. Солнцев — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев; В. В. Скороход — академик НАН Украины, доктор технических наук, директор института, там же; К. Н. Петраш — аспирант, там же; Т. А. Солнцева — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, там же.

Как известно, коллективные процессы в твердофазных системах с диффузией при генерации вакансий внешними потоками нейтронов в бинарных сплавах приводят не только к распуханию, но и к концентрационному расслоению даже в бинарных сплавах [6]. В реакционных композициях при разложении тугоплавких соединений избыточное производство вакансий активизирует спекание [7]. При реакционном спекании сложных неравновесных композиций, где в условиях контактного плавления, инициирующего реакции синтеза и разложения соединений, возникновения мощных диффузионных, конвективных и капиллярных гетеропотоков, особенно при растворении тугоплавкого компонента в перитектической жидкости, и реакций синтеза в них невозможно однозначно определить ту или иную роль отдельного процесса. Однако несоизмеримо большая высвобождающаяся свободная энергия при реакционных процессах, как правило, идет не на консолидацию, а на рост пористости, причем макроскопической. Естественно, возникает задача направить эту энергию на процессы консолидации пористых композиций [8]. Эту задачу можно выполнить только при полном понимании механизмов коллективного взаимодействия в порошковой реагирующей среде. Важность понимания этих механизмов определяется задачами программирования технологического поведения и, соответственно, физико-механических и технологических свойств конечного продукта.

Равновесные физико-химические системы классифицируются по характеру взаимодействия, например, перитектические, эвтектические, с инконгруэнтно и конгруэнтно образующимися соединениями.

В случае порошковых реакционных смесей динамика неравновесных процессов зависит от большого количества факторов. В первую очередь от величины термодинамической силы процессов взаимодействия. Насколько система удалена от состояния равновесия, а соответственно, и величина потоков, вызванных этой силой, будет определять термокинетическое и макроскопическое поведение всей системы. Поэтому цель данной работы — экспериментально изучить термокинетику реакционных процессов в металлических системах и установить влияние удаленности системы от состояния равновесия при разных величинах свободной химической энергии реакций, происходящих в порошковой среде.

Методика исследований и материалы

Изучение термокинетики реакционного взаимодействия с участием жидкой фазы проводили в трубчатой печи сопротивления при градиентном нагреве со стороны торца цилиндрических образцов диаметром 10 мм и длиной 12—15 мм при их продвижении в зону нагрева. Инициирование реакционного взаимодействия осуществляли в трубчатой печи сопротивления с заданной температурой зоны, которая выбиралась из предварительного эксперимента с учетом величины тепловыделения для данного состава смеси и не превышала предельную температуру измерения для используемого вида термодпары. При этом температура поверхности торца образца при продвижении в зону нагрева превышала или была близка к температуре плавления самой низкоплавкой эвтектики

или перитектики. При помещении образцов в нагретую печь и иницировании реакционного взаимодействия и до его окончания процесс спекания идет в неизотермическом режиме, при котором траектория изменения температуры определяется не только собственно внешним теплом, но и внутренним тепловыделением. Образцы прессовали в стальной пресс-форме с двусторонним приложением нагрузки на прецизионном механическом прессе до относительной плотности не менее 90%. Хромель-алюмелевые термопары устанавливали в отверстия в глубине образца и располагались вдоль с шагом 4 мм одна от другой. Первую термопару размещали на расстоянии 2 мм от поверхности нагрева. Регистрацию изменения температуры реакционной системы осуществляли с помощью быстродействующей компьютеризированной системы записи сигналов на основе аналогового цифрового преобразователя (АЦП) с частотой 80 кГц. После преобразования реальная частота записи сигнала составляла 1 кГц. Погрешность определения температуры в условиях изотермической выдержки составляла не более одного градуса. Одновременно информация выводилась на монитор в системе координат время—температура, что позволяло непосредственно наблюдать, а при необходимости и управлять процессом нагрева.

В качестве исходных компонентов применяли порошки никеля электролитического марки ПНЭ-1 по ГОСТ 9722-79 и алюминия распыленного АПП-4 по ГОСТ 11069-74. Размер частиц обоих порошков практически одинаков и составлял менее 71 мкм. Чистые компоненты смешивали в эксцентриковом смесителе в течение 6 ч с шарами из стали ШХ15. Для исключения неоднородности шихты при засыпке в пресс-форму при смешивании вводили 0,05% глицерина.

Эксперимент

Иницирование процесса взаимодействия, если порошки исходной смеси не содержат других легкоплавких элементов, в большинстве случаев происходит с появлением жидкой фазы, а в данном случае плавления эвтектики алюминий—никель — при 640 °С (рис. 1, в). Возможно иницирование при более низких температурах, если один из компонентов сильно деформирован. Релаксация пластической деформации идет с выделением тепловой энергии, которая может привести к подъему температуры контактного плавления. Реакции окисления пористых образцов также могут быть иницирующим фактором процессов прямого синтеза интерметаллидов. Как свидетельствуют термокинетические зависимости, на больших интервалах времени, на первый взгляд, наблюдается общая закономерность взаимодействия — имеет место линейная область роста температуры с последующей стадией самообострения процесса (рис 2, б). Однако при более тщательном изучении термокинетической траектории на отдельных узких интервалах времени можно обнаружить области возникновения термокинетических колебаний (рис. 1, в, з).

Это указывает на конкуренцию процессов взаимодействия. Кроме основных конкурирующих процессов растворения твердого тугоплавкого компонента в перитектической жидкости, реакции синтеза и

кристаллизации, возможно конвективное и капиллярное течение жидкости. В таких условиях в каждом элементе объема пористого образца

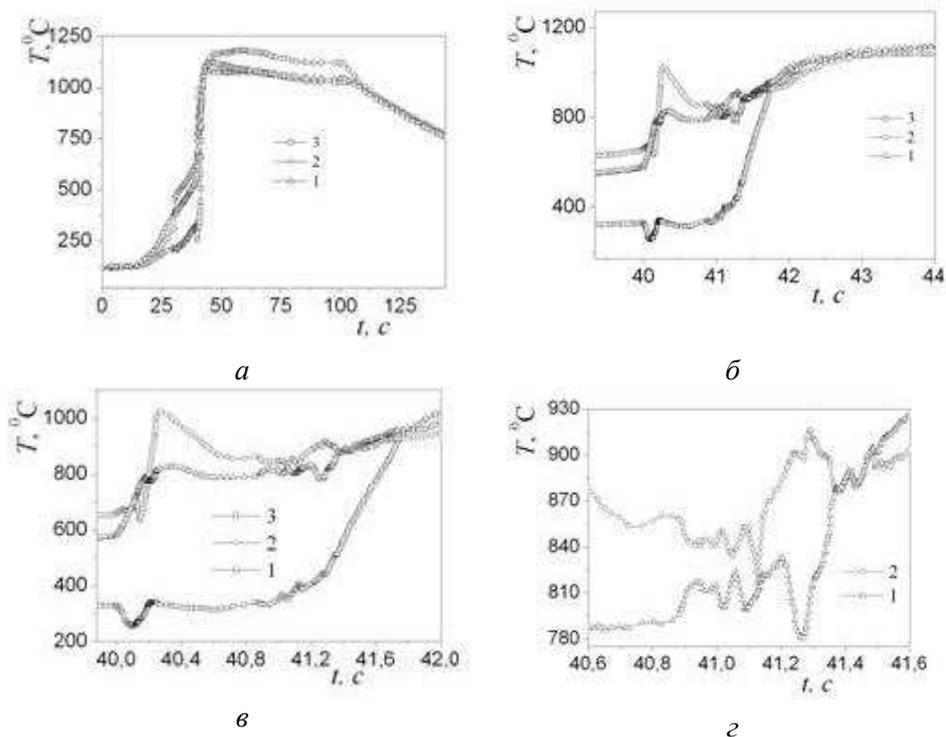


Рис. 1. Термокинетика контактного взаимодействия в порошковой смеси Ni—10Al: *а* — общий вид; *б—г* — фрагменты; 1, 2, 3 — показания термопар, установленных по длине образца 2, 6 и 10 мм соответственно от поверхности нагрева (здесь и на рис. 2, —5)

Fig. 1. Thermokinetics of contact interaction in the Ni—10Al powder mixture: *a* — general view; *б—г* — fragments; 1, 2, 3 — indications of thermocouples installed along the length of the sample. 2, 6 и 10 mm according to from the heating surface (therein and in the fig. 2, —5)

возможны различные эволюционные траектории движения реакционной системы к равновесию (рис. 1). Достаточно четко просматривается волновой характер теплопереноса в системе. Так, осцилляции температуры, наблюдаемые в образце на расстоянии 4 мм, находятся в противофазе друг с другом.

Скорости роста температуры на стадии самообострения экзотермической реакции отличаются в различных областях прессовки, что объясняется влиянием процессов, происходящих ранее в отдельных частях заготовки. Сопутствующие процессы могут также влиять на термокинетическую реакцию взаимодействия.

При одностороннем нагреве по фронту распространения тепла имеется множественность начальных и граничных условий возникновения реакционного процесса. К тому же порошковая система с типичным гауссовским распределением по размеру частиц, а также по характеру их формы дополнительно увеличивает это множество.

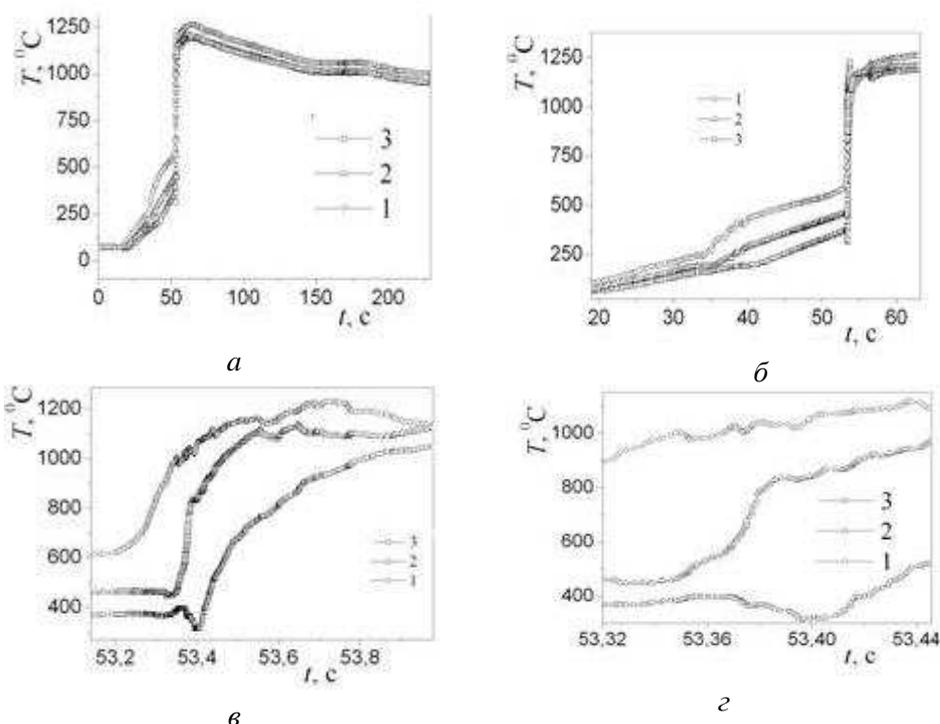


Рис. 2. Термокинетика контактного взаимодействия в порошковой смеси Ni—17Al: *a* — общий вид; *б—г* — фрагменты

Fig. 2. Thermokinetics of contact interaction in the Ni—17Al powder mixture: *a* — general view; *б—г* — fragments

Поскольку процесс реакционного взаимодействия, инициированный контактным плавлением, является неравновесным, а в динамическом отношении — нелинейным, естественно ожидать многовариантность поведения системы. Это обусловлено различием граничных и начальных условий инициирования реакции, а также нелинейным механизмом взаимодействия в самой реакционной системе, то есть синергетическим характером самого взаимодействия. При увеличении содержания алюминия наблюдается повышение скорости роста температуры (рис. 2). В рамках линейной неравновесной термодинамики это объяснимо, поскольку поток пропорционален величине термодинамической силы.

При дальнейшем повышении концентрации алюминия в смеси увеличивается величина термодинамической силы (рис. 3) и, соответственно, изменяется характер термокинетической эволюции. Следует заметить, что термодинамической силой в реагирующих системах является химическое сродство, которое определяется отрицательной величиной изменения свободной энергии. Нелинейный характер термокинетической траектории проявляется и на стадии самообострения. Таким образом, внутренний нелинейный закон взаимодействия проявляет себя в большей степени при усилении термодинамической силы и, как

следствие, увеличении скорости роста температуры. При содержании алюминия в смеси, соответствующем эквивалентному составу интерметал-

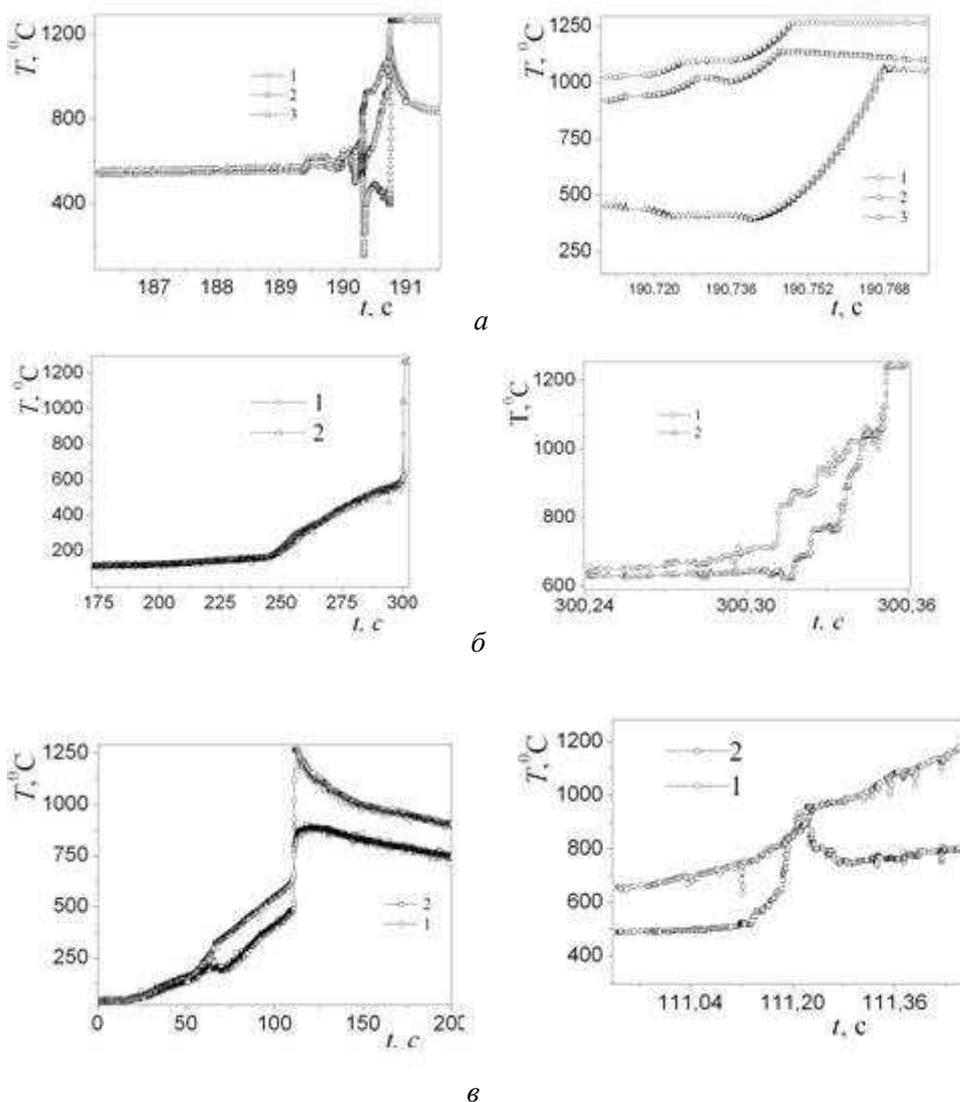


Рис. 3. Термокинетика контактного взаимодействия в порошковых смесях Ni—33Al (а), Ni—42Al (б) и Ni—47Al (в): *слева* — общий вид; *справа* — фрагмент

Fig. 3. Thermokinetics of contact interaction in the Ni—33Al powder mixture (а), Ni—42Al (б) and Ni—47Al (в): *left* — general view; *right* — fragment

лида NiAl, происходит резкое повышение скорости роста температуры. При таком составе смеси свободная энергия максимальна, однако это приводит не только к повышению скорости роста температуры, но и к резкому изменению термокинетической траектории в отдельных объемах образца. Именно для этого состава смеси система имеет максимальную неравновесность, что, естественно, сказывается на существовании многовариантности термокинетического поведения.

Следует обратить внимание на характер термокинетической траектории в области процесса самообострения. С переходом в концентрационную область существования интерметаллидов термокине-

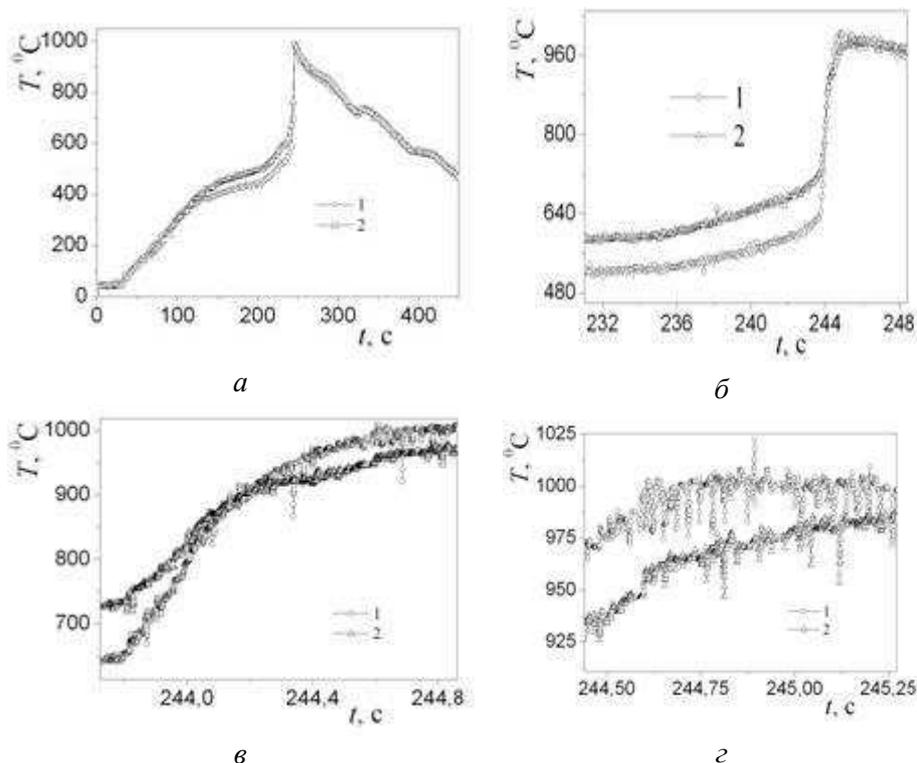


Рис. 4. Термокинетика контактного взаимодействия в порошковой смеси Ni—65Al: *a* — общий вид; *б—г* — фрагменты

Fig. 4. Thermokinetics of contact interaction in the Ni—65Al powder mixture: *a* — general view; *б—г* — fragments

тические зависимости имеют экспоненциальный характер с выпуклостью вниз (рис. 3, *a—в*). Соответственно, наблюдается и максимальная скорость роста температуры, отличающаяся на порядки. Однако такое поведение может иметь место в отдельных объемах образца из смесей с отклонением от эквиатомного состава с большим или меньшим содержанием одного или другого компонента (рис. 2, *г*). Это может быть обусловлено капиллярным движением жидкого расплава, которое приводит к изменению состава реакционной смеси в локальном объеме.

Не исключено возникновение и процессов суперпозиции тепловых и концентрационных волн [9]. По существу, изменяется механизм реакционного взаимодействия. Изменение скорости роста температуры, вызванное экзотермическим процессом, причем на несколько порядков, при таких величинах может свидетельствовать о существовании цепной стадии или детонации.

Однако с повышением содержания алюминия до 65%, что соответствует двухфазной области существования в равновесных

условиях жидкого раствора алюминия с интерметаллидом NiAl_3 , в области максимальных температур наблюдаются термокинетические колебания (рис. 4), которые относятся к возникновению временной тепловой

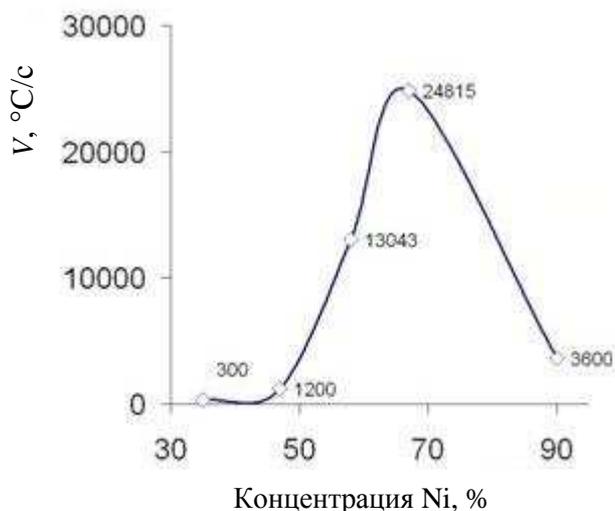


Рис. 5. Зависимость максимальных скоростей роста температуры от концентрации реагирующих компонентов реакционной смеси

Fig. 5. The dependence of the maximum rates of temperature increase on the concentration of the reactants of the mixture

диссипативной структуры, теоретически предсказанной в работе [10]. Сопоставляя результаты измерения максимальных скоростей роста температуры на стадии самообострения контактного взаимодействия (рис. 5), можно определить области смены механизмов взаимодействия компонентов, тем самым установить границы безопасного проведения синтеза интерметаллидов, реакционного спекания, выплавки лигатур.

Выводы

Представленные экспериментальные результаты раскрывают нелинейную природу реакционных процессов с участием экзотермических реакций, инициированных контактным плавлением в перитектических системах. Важным фактором является степень удаленности системы, или отклонения от состояния равновесия, которая определяется величиной запасенной свободной энергии неравновесной смеси. Во всех областях необратимого процесса проявляется неравновесный характер взаимодействия со свойственной нелинейной траекторией изменения температуры. Существование множественности термокинетических траекторий при движении реакционной системы к равновесному состоянию является следствием коллективных процессов, обусловленных внутренним законом взаимодействия. Исходя из понимания природы

происходящих процессов реакционного взаимодействия, можно решить ряд практических задач и, прежде всего, как направить такое большое количество высвобождающейся энергии на консолидацию композиций, безопасный синтез интерметаллидов и лигатур, процессов реакционной пайки, а также, учитывая такие скорости роста температуры, на создание новых технологий и процессов синтеза новых материалов.

РЕЗЮМЕ. Із застосуванням високошвидкісного запису температури на основі аналогового цифрового перетворювача вивчено термодинаміку процесів взаємодії в реакційних сумішах на основі нікелю з алюмінієм в широкому інтервалі концентрацій. На початковій стадії експоненціальне зростання температури змінюється лінійною залежністю в зв'язку з конкуренцією процесів розчинення твердого компонента в перитектичній рідині, тепловиділення самої реакції. Виявлено нелінійний характер взаємодії як на стадії самозагострення екзотермічної реакції, так і в наступних часових інтервалах її протікання. Отримано залежність швидкості зростання температури на стадії самозагострення від концентрації компонентів. Максимальна швидкість зростання спостерігається при концентрації компонентів еквіатомного складу.

Ключові слова: термодинаміка, контактне плавлення, нерівноважна термодинаміка, інтерметалід, нікель, алюміній.

1. Гегузин Я. Е. Физика спекания. — М. : Наука, 1984. — 312 с.
2. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. — К. : Наук. думка, 1972. — 149 с.
3. Скороход В. В. Физико-металлургические основы спекания порошков / В. В. Скороход, С. М. Солонин. — М. : Metallurgia, 1984. — 159 с.
4. Найдич Ю. В. Изучение роли капиллярных явлений в процессе уплотнения при спекании в присутствии жидкой фазы / Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко, В. Н. Еременко // Порошковая металлургия. — 1964. — № 1. — С. 5—11.
5. Радомишельский И. Д. Объемные изменения при спекании брикетов ванадия с диселенидами ниобия и молибдена / [И. Д. Радомишельский, В. П. Солнцев, О. В. Евтушенко и др.] // Там же. — 1983. — № 9. — С. 13—17.
6. Селищев П. А. Самоорганизация в радиационной физике: (Монография). — К. : ООО Видавництво “Аспект-Полиграф”, 2004. — 240 с.
7. Андриевский Р. А. Фазы внедрения / Р. А. Андриевский, Я. С. Уманский. — М. : Наука, 1977. — 240 с.
8. Солнцев В. П. Коллективные процессы при реакционном спекании с участием жидкой фазы / В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Т. А. Солнцева // Порошковая металлургия. — 2010. — № 3/4. — С. 22—29.
9. Солнцев В. П. Возникновение и суперпозиция концентрационных и тепловых волн при экзотермических реакциях в порошковых системах / В. П. Солнцев, Т. А. Солнцева // Там же. — 2014. — № 5/6. — С. 24—31.

10. Солнцев В. П. Модель возникновения организованной структуры в реакционном процессе, инициированном перитектическим плавлением / В. П. Солнцев, В. В. Скороход, В. Л. Баранов // Доп. НАНУ. — 2009. — № 12. — С. 99—103.

Поступила 12.12.14

Solntsev V. P., Skorokhod V. V., Petrash K. N., Solntseva T. A.

Thermokinetics of reaction processes initiated by contact melting in metal powder mixtures on the basis of nickel with aluminum

Thermokinetics of interaction processes in the reaction mixtures based on nickel and aluminum in a wide range of concentration was studied using high-speed temperature recorder on the basis of the analog digital converter. At the initial stage an exponential growth of temperature is replaced by a linear dependence in relation to the competition of the dissolution of the solid component in the peritectic liquid and heat of the reaction. It was found non-linear nature of the interaction, as in the step of self-steepening of exothermic reaction, and in subsequent time slots of its course. There was obtained a dependence of the rate of temperature increase in step of self-steepening on component concentration. The maximum growth of rate was observed in the concentrations of the components of equiatomic composition.

Keywords: *thermokinetics, contact melting, nonequilibrium thermodynamics, intermetallid, nickel, aluminium.*