

МАКРОКИНЕТИКА ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В СИСТЕМЕ НИОБИЙ — АЛЮМИНИЙ. I. ОСНОВНЫЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СТАДИИ

Е. Б. Письменская, А. С. Рогачев, С. Г. Бахтамов, Н. В. Сачкова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

С помощью сканирующей дифференциальной калометрии, электронной металлографии и микроанализа определены основные макрокинетические стадии безгазового теплового взрыва в системе Nb — Al при различных стехиометрических соотношениях реагентов. Химическое взаимодействие начинается после плавления алюминия (993 К) и протекает медленно вплоть до температуры $1020 \div 1040$ К, при которой начинаются резкий саморазогрев и ускорение реакции (тепловой взрыв). На стадии медленной реакции наблюдаются миграция расплава из центра образца в приповерхностные слои и рост капель на поверхности образца, а на стадии теплового взрыва капли расплава вновь впитываются в образец. Независимо от исходной стехиометрии состава при тепловом взрыве образуются фазы NbAl₃ и Nb₂Al, различия проявляются лишь в соотношении этих фаз, а также в количестве остаточного (непрореагировавшего) ниобия.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиды ниобия являются перспективными соединениями для использования их в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, износостойких покрытий, а также для изготовления сверхпроводников. Одним из эффективных методов получения данных соединений стал самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1], основанный на том, что в смеси порошков локально инициируется экзотермическая реакция, которая распространяется по всему образцу в виде самоподдерживающейся волны горения. Во многих интерметаллидных системах таких, как Nb — Al, Ti — Al, Cu — Al, Ti — Ni, одной лишь теплоты химической реакции оказывается недостаточно для горения и приходится предварительно подогреть исходную смесь перед поджигом [2]. Логическим продолжением метода СВС с предварительным подогревом смеси является синтез интерметаллидов в режиме безгазового теплового взрыва. При этом образец, прессованный из реакционной смеси порошков, нагревается весь вплоть до самовоспламенения. Локальный поджиг не используется, и поскольку температура внутри образца выравнивается быстрее, чем происходит нагрев, то и горение начинается практически одновременно в каждой точке образца. Преимущество данного метода состоит не только в возможности синтезировать соединения с относительно низкой теплотой образова-

ния из элементов (низкоэкзотермичные смеси), но и в более однородном температурном поле во время синтеза по сравнению с волновым режимом. Последнее обстоятельство может сыграть благоприятную роль для получения однородной макро- и микроструктуры продукта, снижения термических напряжений, более точного сохранения формы образцов (заготовок) в процессе синтеза. Нетрудно заметить сходство синтеза в режиме теплового взрыва с хорошо известным методом реакционного спекания [3], однако при тепловом взрыве происходит резкое возрастание температуры за счет объемного саморазогрева (самовоспламенения), чего стараются избегать в технологии реакционного спекания.

Горение системы Nb — Al в режиме СВС исследовалось в ряде работ [4, 5], результаты которых показали необходимость предварительного подогрева смесей для реализации самораспространяющегося режима. В более поздних работах [6] изучалось получение алюминидов ниобия в режиме теплового взрыва. Интересной особенностью этой системы оказалось то, что самовоспламенение в ней происходит при температуре, превышающей точку плавления алюминия почти на 200 К. При этом появлялись капли металлического расплава на поверхности образца до момента самовоспламенения; после воспламенения эти капли впитывались обратно в образец. Таким образом, еще до начала теплового взрыва в реакцион-

ной смеси происходят фазовые и микроструктурные изменения, роль которых в развитии теплового взрыва еще недостаточно изучена. Целью настоящей работы (состоящей из двух частей) является экспериментальное изучение микроструктурных и фазовых превращений, происходящих в системе Nb — Al в предвзрывной период, во время теплового взрыва и при остывании образцов. В первой части с помощью сканирующей калориметрии и анализа микроструктуры продуктов определены основные макрокинетические стадии процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Исследовали образцы трех составов: 3Nb + Al; Nb + Al и Nb + 3Al. Для приготовления реакционных смесей использовали порошки ниобия чистотой 99,5 % с размером частиц $d = 1 \div 5$ мкм (американской фирмы АЕЕ) и российские порошки с $d < 63$ мкм, а также порошки алюминия АСД-1 с $d < 20$ мкм и Alfa/AESAR с $d < 10$ мкм. Из порошковых смесей с помощью холодного прессования изготавливали образцы в форме параллелепипеда пористостью $25 \div 15$ %. Затем небольшие (массой ≈ 100 мг) фрагменты образцов подвергали дифференциальному термическому анализу (ДТА) на установке TAG-24 фирмы Setaram (Франция). Анализ проводился в режиме сканирующей калориметрии при скорости линейного нагрева и охлаждения 10 К/мин.

Как исходные, так и конечные образцы изучали методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с помощью микроанализатора JСХА-733 (JEOL) с целью определить их микроструктуру и химический состав структурных составляющих. Рентгеноструктурный анализ конечных образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Состав Nb + Al. Результаты ДТА для двух типов порошка Nb представлены на рис. 1, а, б. Хорошо виден эндотермический пик плавления алюминия (933 К). После того как весь Al расплавился, какое-то время происходит инертный нагрев системы. Интенсивное тепловыделение для тонкодисперсного Nb начинается при температуре $T = 1040$ К, а для грубодисперсного — при $T = 1075$ К, т. е. температура самовоспламенения превышает точку плавления Al

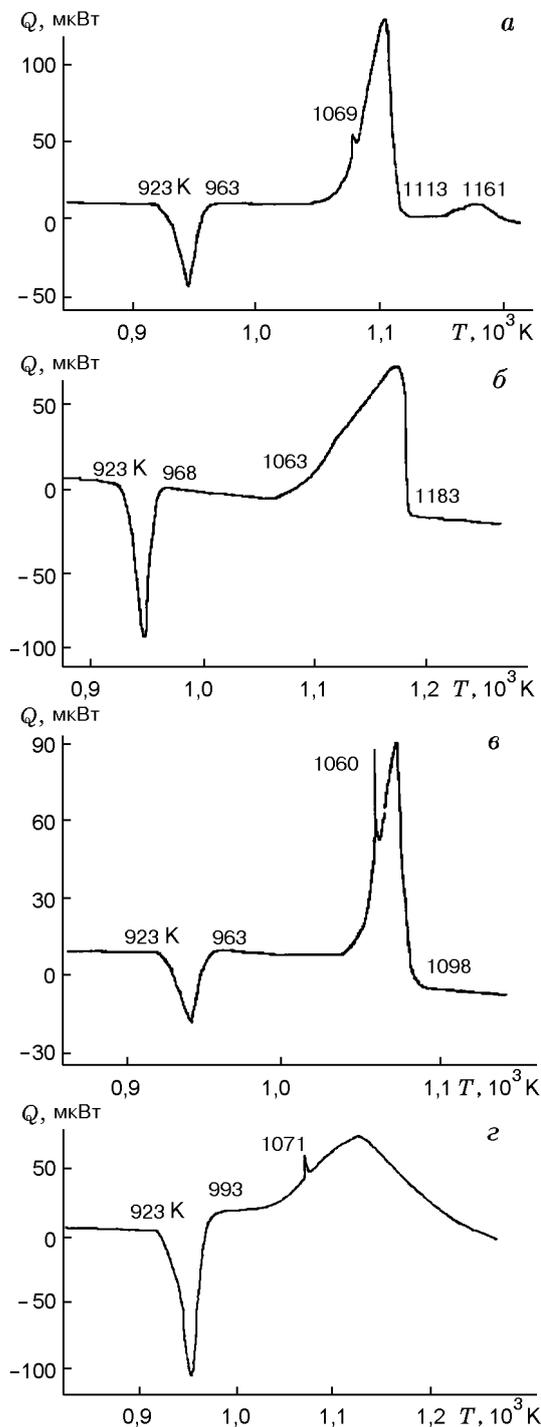


Рис. 1. Результаты ДТА в режиме сканирующей калориметрии:

а — состав Nb + Al, размер частиц $d_{Nb} < 10$ мкм; б — состав Nb + Al, $d_{Nb} < 63$ мкм; в — состав 3Nb + Al, $d_{Nb} < 10$ мкм; г — состав Nb + 3Al, $d_{Nb} < 10$ мкм; Q — тепловой поток

более чем на 100 К. Скорость нарастания тепловыделения значительно ниже для грубодисперсной смеси, поэтому основной максимум в ней сильно смещен в сторону больших температур по сравнению с тонкодисперсной. Экзотермический пик для тонкодисперсного порошка (см. рис. 1,а) выше и уже, чем для грубодисперсного порошка (см. рис. 1,б), т. е. реакция тонкодисперсного порошка Nb с Al происходит интенсивнее — при более высокой температуре и за меньшее время. После теплового взрыва образец практически не изменил форму и размеры.

Рентгеноструктурный анализ остывших образцов показал наличие трех фаз: $NbAl_3$ (40 %), Nb_2Al (13 %) и Nb (47 %). На фотографии микроструктуры исходного образца (рис. 2,а) видны белые частицы Nb, между которыми находятся более мелкие темно-серые частицы Al. После теплового взрыва, как видно из рис. 2,б, можно выделить четыре микроструктурные составляющие: остатки недореагировавших частиц Nb (белые), зерна Nb_2Al (светло-серые), зерна $NbAl_3$ (темно-серые) и структура эвтектического типа, состоящая из фаз Nb_2Al и $NbAl_3$.

Состав 3Nb + Al. Кривая ДТА для данного состава показана на рис. 1,в. Эндотермический пик плавления Al, как и в предыдущем случае, начинается при $T = 933$ К. Его меньшая по сравнению с рис. 1,а,б высота объясняется меньшим количеством Al. В данном случае использовался тонкодисперсный порошок Nb. Интенсивное тепловыделение начинается при $T \approx 1040$ К, причем экзотермический пик двойной: первый максимум приходится на температуру 1060 К, второй — 1073 К. После теплового взрыва образец сохраняет свою форму, но его поверхность становится более шероховатой. Микроструктура вблизи поверхности образца (рис. 2,в) похожа на ранее рассмотренную, присутствуют те же микроструктурные составляющие. Однако в центре образца доля непрореагировавшего ниобия больше, а фазы $NbAl_3$ — меньше, как видно из рис. 2,г. Очевидно, что приповерхностные слои обогащены алюминием. Рентгенофазовый анализ конечных образцов показал присутствие фаз Nb_2Al (8 %), $NbAl_3$ (21 %) и Nb (71 %).

Состав Nb + 3Al. На кривой ДТА (рис. 1,з) виден глубокий эндотермический пик плавления алюминия и сравнительно пологий пик тепловыделения. В этом эксперименте приме-

нялся тонкодисперсный ниобий. Экзотермический пик, как и в случае смеси $3Nb + Al$, содержит небольшой острый пик при $T \approx 1070$ К. Интенсивный рост теплового потока от химической реакции начинается вблизи $T = 1020$ К, что примерно на 20 К ниже, чем в ранее рассмотренных составах. Форма экзотермического пика очень растянута. Отличие этого состава системы Nb — Al в том, что продукт получился практически однофазный: рентгенофазовый анализ конечного образца показал 100 %-е содержание фазы $NbAl_3$.

При изучении микроструктуры, помимо основной фазы $NbAl_3$, представленной крупными округлыми зернами, на некоторых участках микрошлифа обнаружена межзеренная фаза эвтектического типа, как показано на рис. 2,д. На фотографии с большим увеличением (рис. 2,е) видно, что фаза состоит из мелких зерен, распределенных в более светлой матрице. Судя по контрасту в отраженных электронах (режим «сопро»), можно предположить, что состав мелких зерен близок к $NbAl_3$, а светлая фаза содержит больше ниобия и, по-видимому, близка к Nb_2Al . Количественное определение состава этих фаз с помощью электронного зонда затруднено из-за их небольших размеров зерен. Отсутствие следов фазы Nb_2Al на дифрактограммах объясняется, по-видимому, ее малым содержанием в образце, однако нельзя исключить и возможность того, что эта фаза образуется в сильно разупорядоченном состоянии, вследствие чего не дает четких дифракционных максимумов.

Для всех стехиометрических составов данной системы ДТА проводился не только при нагревании, но и при охлаждении образца до комнатной температуры после интенсивного тепловыделения. На кривой охлаждения не было никаких изменений теплового потока, в том числе и при температуре плавления алюминия. Таким образом, независимо от стехиометрического состава образцов в конечных продуктах алюминий не содержится.

На рис. 2,ж показана микроструктура образца, который был нагрет до температуры, близкой к температуре самовоспламенения, и затем остыл без теплового взрыва. Как видно из рисунка, в металлической межзеренной фазе на основе алюминия наблюдается образование слоя продукта. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что это $NbAl_3$.

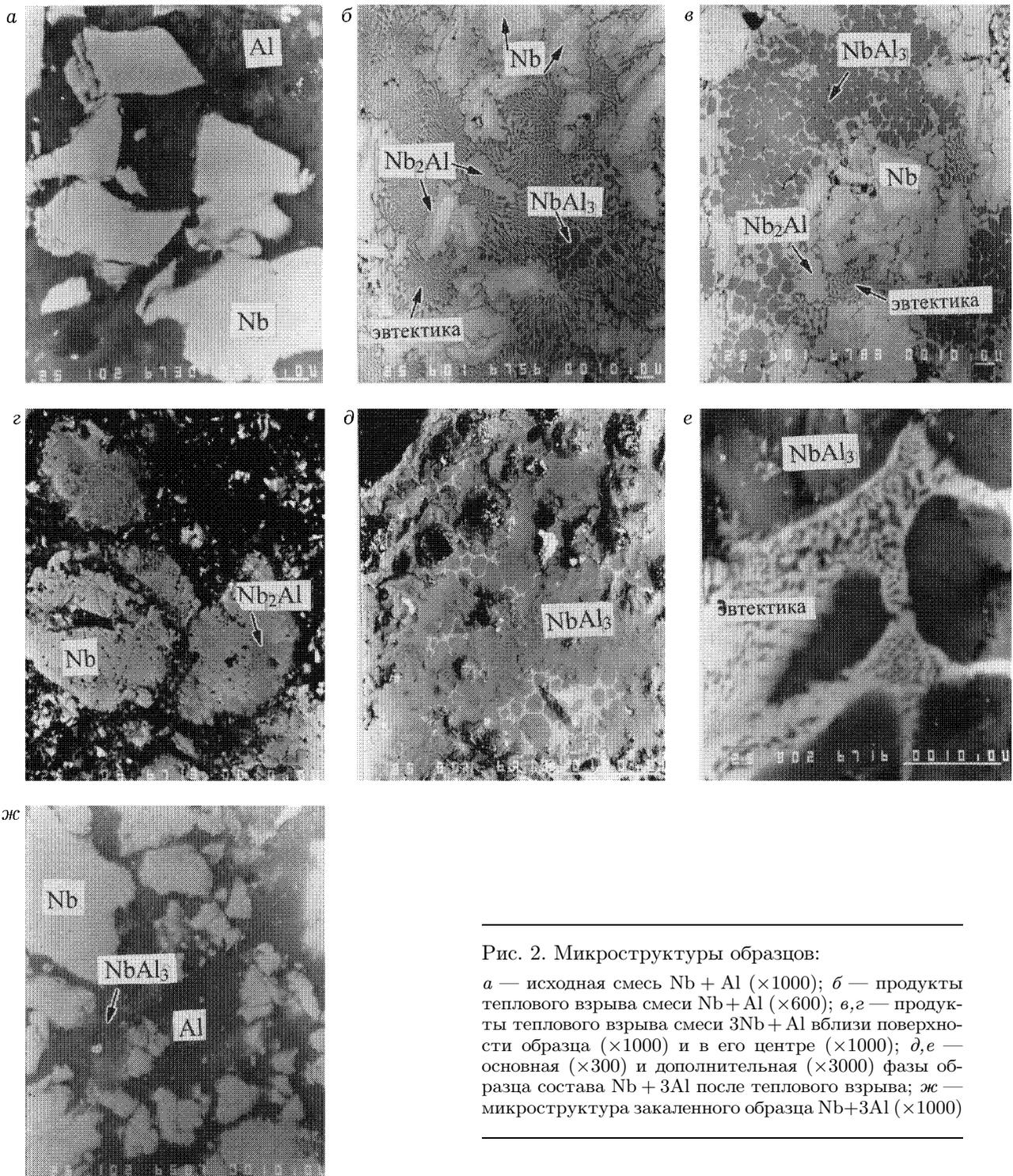


Рис. 2. Микроструктуры образцов:

a — исходная смесь Nb + Al ($\times 1000$); *б* — продукты теплового взрыва смеси Nb + Al ($\times 600$); *в, г* — продукты теплового взрыва смеси 3Nb + Al вблизи поверхности образца ($\times 1000$) и в его центре ($\times 1000$); *д, е* — основная ($\times 300$) и дополнительная ($\times 3000$) фазы образца состава Nb + 3Al после теплового взрыва; *ж* — микроструктура закаленного образца Nb + 3Al ($\times 1000$)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты показали, что химическое взаимодействие реагентов начинается после плавления алюминия. При этом наблюдается миграция расплава из центра образца в приповерхностные слои. Конечный образец имеет неоднородную микроструктуру: вблизи поверхности располагаются фазы, обогащенные алюминием, а в центре образца — фазы с большей долей непрореагировавшего ниобия. Изучение микроструктуры закаленных образцов показало, что после плавления алюминия, но до основной экзотермической реакции происходят определенные фазовые превращения (более подробно они рассмотрены во второй части статьи). Независимо от исходной стехиометрии состава продуктами реакции являются фазы $NbAl_3$ и Nb_2Al , различия проявляются лишь в соотношении этих фаз, а также в количестве непрореагировавшего ниобия.

Интенсивная реакция прекращается, когда в системе не остается расплавленного алюминия, поэтому близкий к однофазному продукт получается только в смеси $Nb + 3Al$, все другие составы дают многофазные продукты. Этот результат согласуется с данными, полученными ранее в режиме горения [4]. Настоящие результаты показали, что даже предварительный разогрев образца вплоть до критической температуры теплового взрыва не решает проблемы получения однофазных продуктов Nb_3Al и Nb_2Al . В то же время, знание механизма взаимодействия позволяет наметить возможные пути решения этой задачи. Помимо достаточно очевидных способов, таких как уменьшение размеров частиц ниобия и дополнительный нагрев образцов вплоть до температуры плавления ниобия (2740 К), можно предпо-

ложить, что, поскольку неполнота превращения связана с исчезновением жидкой фазы, проблема может быть решена введением в систему небольшого количества легкоплавкой добавки, которая обеспечит существование расплава вплоть до полного превращения ниобия.

Авторы выражают признательность Н. Ю. Хоменко за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32137а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366–369.
2. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1989.
3. Найбороденко Ю. С., Итин В. И., Савицкий К. В. Экзотермические эффекты при спекании смеси порошков никеля и алюминия // Изв. вузов. Физика. 1968. № 10. С. 27–35.
4. Маслов В. М., Боровинская И. П., Зиатдинов М. Х. Горение систем ниобий — алюминий, ниобий — германий // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 1. С. 49–57.
5. Bhattacharva K., Ho C. T., Sekhar J. A. Combustion synthesis of niobium aluminide and its mechanical properties // J. Mater. Sci. Lett. 1992. V. 11. P. 475–476.
6. Kachelmyer C. R., Rogachev A. S., Varma A. Mechanistic and processing studies of niobium aluminides // J. Mater. Res. Soc. 1995. V. 10, N 9. P. 2260–2270.

*Поступила в редакцию 17/XII 1998 г.,
в окончательном варианте — 26/IV 1999 г.*