

МАКРОКИНЕТИКА ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В СИСТЕМЕ НИОБИЙ — АЛЮМИНИЙ. II. ДИНАМИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

Е. Б. Письменская, А. С. Рогачев, В. И. Пономарев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Впервые проведено исследование теплового взрыва в безгазовой смеси металлических порошков методом динамического рентгеноструктурного анализа. Определена динамика образования новых кристаллических фаз на всех стадиях процесса. Показано, что после плавления алюминия в системе начинается растворение ниобия в расплаве и кристаллизация промежуточного продукта $NbAl_3$, при этом расплав не смачивает частицы ниобия. Резкое улучшение смачивания наступает при температуре ≈ 1040 К (по-видимому, вследствие разрушения оксидных пленок), при этом происходит тепловой взрыв и образуется фаза Nb_2Al . Реакция во время теплового взрыва также происходит по механизму растворение — кристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

Механизмы синтеза интерметаллидов в режиме теплового взрыва пока еще детально не изучены. Согласно основополагающему принципу классической теории Н. Н. Семенова [1], тепловой взрыв происходит в случае, когда скорость тепловыделения в образце в результате химической реакции превосходит скорость отвода тепла в окружающую среду, что приводит к саморазогреву образца и резкому (благодаря сильной активированности процесса) самоускорению реакции. Этот общий принцип можно применить и к рассмотрению теплового взрыва в гетерогенных интерметаллических системах, но существенной особенностью данных систем является наличие фазовых и микроструктурных превращений, которые могут вызывать резкое изменение скорости химической реакции и связанного с ней тепловыделения. Некоторые характеристики теплового взрыва в системах металл — металл рассмотрены в работах [2–5], главным образом на основе данных термографии и дифференциального термического анализа. Для более глубокого понимания механизмов теплового взрыва в подобных системах и создания теории этого процесса необходимы прямые экспериментальные данные о динамике фазовых превращений. Такие данные могут быть, в принципе, получены с помощью метода динамической рентгенографии [6]. В работе [7] рассмотрены некоторые предварительные результаты применения данного метода к изучению теплового взрыва в системах алюминидов.

В настоящей работе излагаются экспериментальные данные, полученные при исследовании теплового взрыва в системе Nb–Al методом динамического рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Исследовали образцы четырех составов: $3Nb + Al$, $2Nb + Al$, $Nb + Al$, $Nb + 3Al$. Методика приготовления образцов описана в [5]. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами $13 \times 8 \times 18$ мм, массой 15 г и пористостью $25 \div 12$ %. Нагрев осуществлялся с помощью специально разработанной электрической печи с проволочным вольфрамовым нагревателем. Корпус печи изготавливался из нитрида бора; для уменьшения теплопотерь и увеличения теплового лучистого потока на образец между корпусом и нагревателем устанавливали двойной защитный экран из слюды и молибденовой фольги. Печь помещали в реакционную камеру, снабженную бериллиевым окном для рентгеновского излучения и кварцевым иллюминатором для наблюдения за процессом. Камеру устанавливали на гониометрический стол рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. Рентгеновский пучок создавался стандартной отпаянной рентгеновской трубкой БСВ мощностью 2,5 кВт с медным катодом и монохроматором, питаемой высоковольтным источником ВИП-50-60. Рентгеновские лучи после дифракции регистрировались линейным координатно-чувствительным детектором, причем одновременно по 1024 каналам, перекрывающим ши-

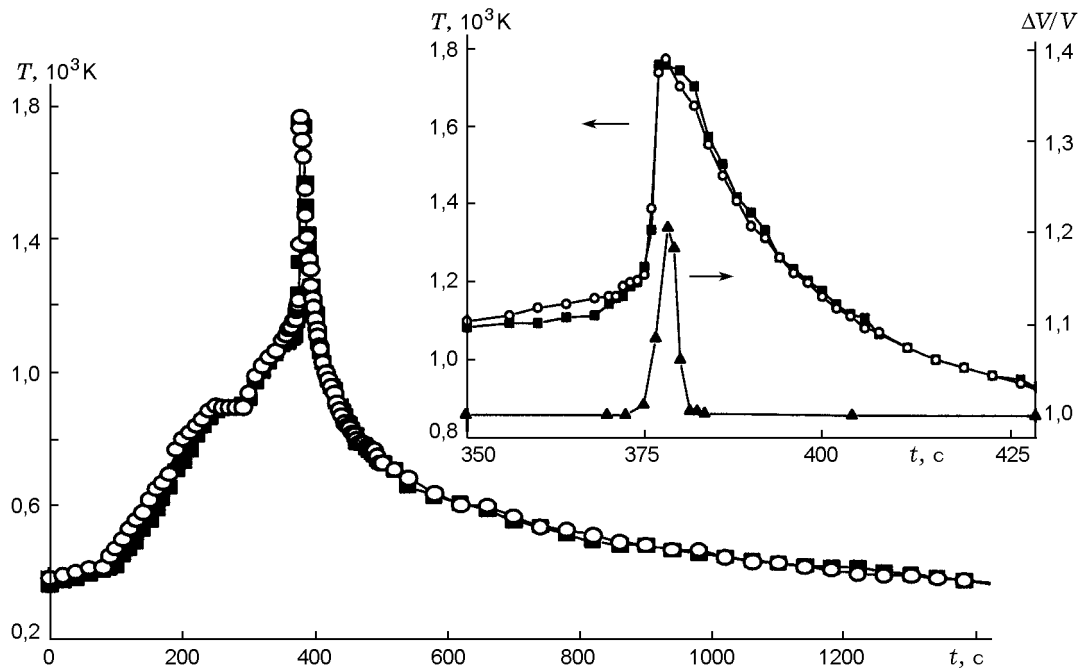


Рис. 1. Зависимость от времени температуры в центре образца 2Nb + Al (■) и на его поверхности (○) в процессе теплового взрыва: на выделенном фрагменте показано также относительное изменение объема образца $\Delta V/V$ (▲)

рокий угловой диапазон (в зависимости от настройки, диапазон углов дифракции, регистрируемых детектором, составлял $20 \div 40^\circ$). Использование такого детектора и соответствующего матобеспечения позволяло проводить непрерывную компьютерную запись рентгеновских дифрактограмм с временным разрешением до 0,01 с. Время регистрации каждого спектра составляло 1,0 с, что позволяло получить высокое соотношение пик/фон. При этом регистрация была непрерывной, так как начало регистрации каждого последующего спектра совпадало с моментом окончания регистрации предыдущего спектра.

Образец нагревали в среде гелия при давлении 1 атм, со скоростью 200 К/мин до самовоспламенения образца, после чего электрическая печь отключалась. Нагрев происходил в основном за счет лучистого теплового потока от нагревателей. Температура контролировалась вольфрамниевыми термопарами (ВР 5/20 диаметром 0,1 мм) на поверхности и в центре образцов. Процесс нагревания, теплового взрыва и охлаждения образцов регистрировался видеокамерой. Схема экспериментальной установки приведена в работе [7]. Анализ ми-

кроструктуры, фазового и химического составов образцов проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3 и микроанализатора JСХА-733.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показано изменение температуры в центре и на поверхности образца 2Nb + Al. Перепад температур между поверхностью и центром невелик. Если на начальном этапе нагрева (вплоть до плавления алюминия) температура поверхности, обращенной к нагревательному элементу, превышает температуру в центре на $50 \div 60$ К, то уже начиная с температуры $T = 823$ К разница температур между поверхностью и центром уменьшается и затем практически исчезает.

Визуальные наблюдения за процессом и анализ видеозаписей показали, что при нагреве на поверхности образца появляются капли жидкого алюминия. Краевой угол между каплей расплава и твердой поверхностью превышал 90° , что свидетельствует об отсутствии смачивания. Непосредственно перед началом теплового взрыва капли впитывались внутрь образца. Измерение размеров образца (по видеозаписи) показало, что образец хорошо со-

храняет свою форму, слегка увеличиваясь при тепловом взрыве, а затем вновь сжимаясь. На рис. 1 приведена также кривая относительного изменения объема образца. Видно, что изменение размеров происходит в момент теплового взрыва, размер образца резко увеличивается, а затем так же резко уменьшается. Для того чтобы изменение размеров образца не приводило к смещению дифракционных рентгеновских пиков, в экспериментах поддерживалось неизменным положение передней грани образца, на которой проводился анализ.

Последовательность рентгенограмм, полученных методом динамического рентгеноструктурного анализа (ДРСА) для состава $2\text{Nb} + \text{Al}$, приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, вблизи температуры плавления алюминия интенсивность дифракционных пиков этого металла уменьшается и при $T = 933 \text{ K}$ эти пики полностью исчезают. Затем начинают расти пики NbAl_3 , но теплового взрыва еще не происходит. В это время на поверхности образцов наблюдалось появление отдельных капель расплава (см. выше). Тепловой взрыв происходит при $T \approx 1040 \text{ K}$ (что соответствует данным дифференциального термического анализа [5]), в этот момент на дифракционных спектрах появляются пики Nb_2Al , а интенсивность пиков Nb сильно уменьшается. В ходе остывания образца принципиальных изменений на ди-

фрактограммах не происходит, все пики становятся более четкими и смещаются к своему равновесному положению, соответствующему комнатной температуре (при высокой температуре все пики смещены вследствие термического расширения).

На рис. 3 показана динамика изменения температуры и интенсивностей основных пиков (I) для всех исследованных составов. Кривые дают количественную характеристику фазовых превращений. Как видно из этих зависимостей, для составов $3\text{Nb} + \text{Al}$, $\text{Nb} + \text{Al}$ и $2\text{Nb} + \text{Al}$ последовательности образования фаз схожи: медленный рост фазы NbAl_3 после плавления Al , затем появление и быстрый рост фазы Nb_2Al в момент теплового взрыва. Различие состоит в том, что с уменьшением содержания Al в смеси возрастает количество непрореагировавшего Nb .

При тепловом взрыве состава $\text{Nb} + 3\text{Al}$ образец сильно изменился и приобрел шарообразную форму. Вследствие этого надежное определение фазового состава методом ДРСА возможно только до момента взрыва. В момент взрыва происходит сильное уширение пиков и увеличение фона вследствие отклонения поверхности образца от плоскости фокусировки рентгеновского пучка. Тем не менее, удастся достаточно достоверно определить, что при взрыве пики Nb практически полностью исчезают, а пи-

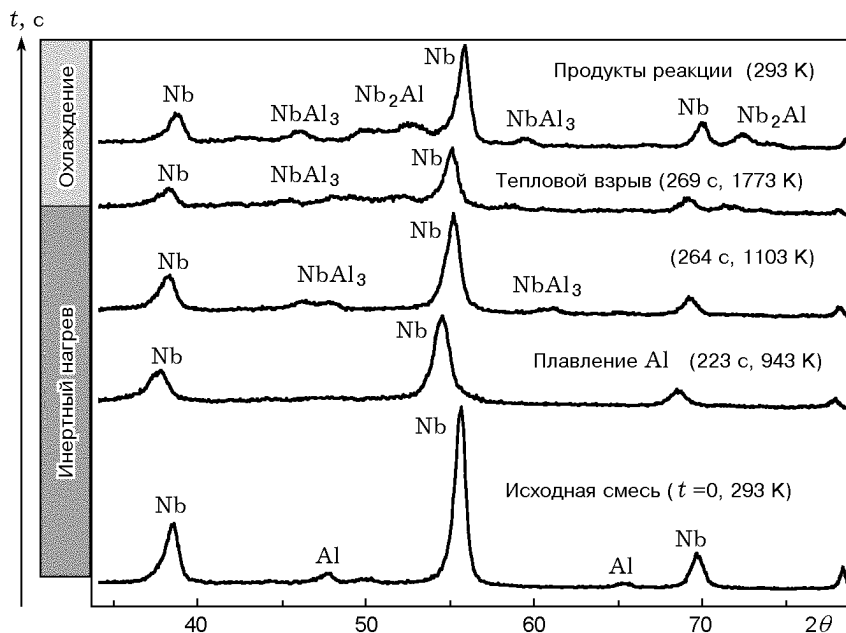


Рис. 2. Последовательность рентгенограмм, снятых в процессе синтеза для состава $2\text{Nb} + \text{Al}$

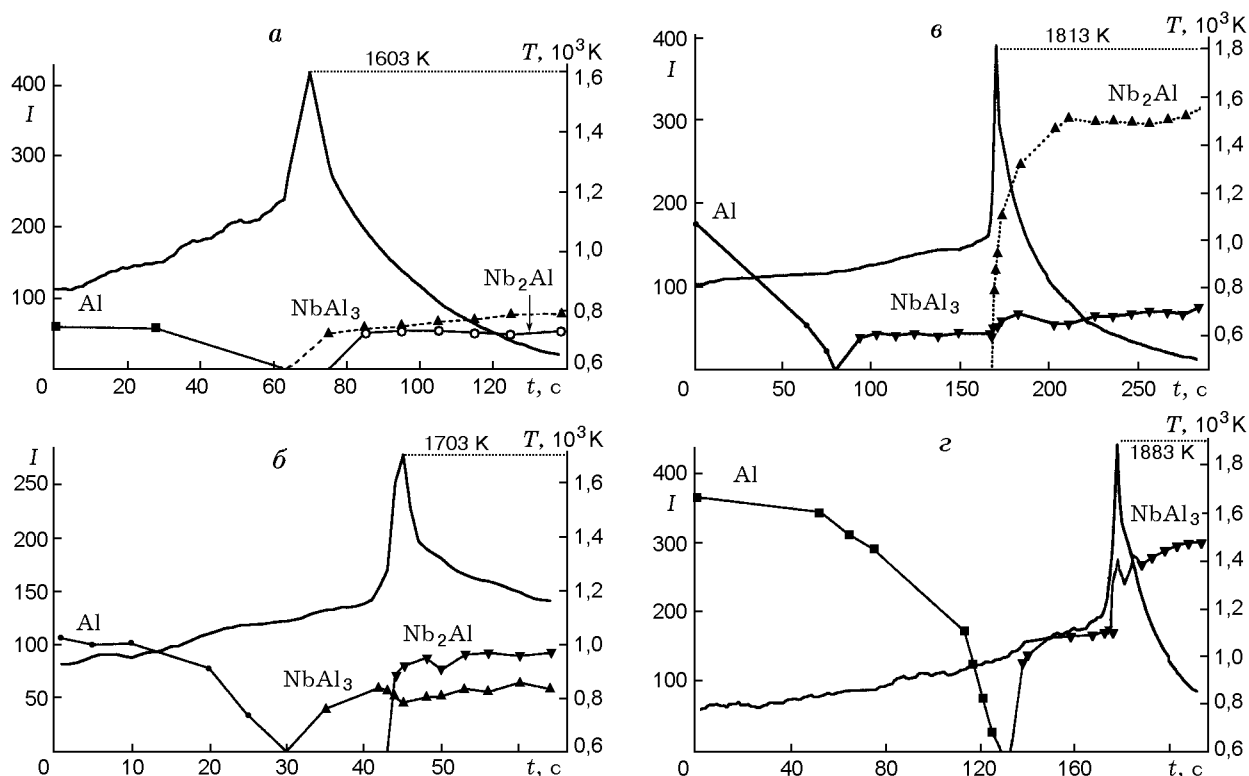


Рис. 3. Динамика структурных превращений при тепловом взрыве в системе Nb — Al:
 а — состав 3Nb + Al; б — 2Nb + Al; в — Nb + Al; г — Nb + 3Al

ки NbAl_3 возрастают. Рентгенофазовый анализ конечных образцов показал 100 %-е содержание фазы NbAl_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для интерпретации экспериментальных результатов важнейшее значение приобретает вопрос о равномерности температурного поля по объему образца. При существенной неоднородности температуры может происходить локальное самовоспламенение в наиболее горячих областях, из которых затем реакция распространяется по всему образцу в виде волны безгазового горения. Области локального перегрева могут находиться как на поверхности (при слишком интенсивном тепловом потоке от внешних источников), так и в середине образца (когда перегрев возникает в результате химического тепловыделения). Критерием равномерности нагрева может служить отсутствие локальных очагов самовоспламенения и фронтального распространения реакции. Как следует из результатов видеосъемки и термодинамических

измерений, в рассматриваемых экспериментах этот критерий выполнялся. Действительно, за время 2 ÷ 4 с, которое обычно проходило от начала теплового взрыва до достижения максимальной температуры, при стандартной частоте видеосъемки 30 кадр/с записывалось около сотни кадров, и ни на одном из них не обнаружено локального зажигания или фронта горения. Можно предположить, что высокая однородность температуры по всему объему образца обеспечивалась мягким режимом нагрева (тепловым излучением, а не прямым контактом с нагревателем) и высокой теплопроводностью нагреваемой реакционной смеси. Более подробный анализ этого вопроса, включающий оценку критерия Био ($Bi \approx 0,003 \div 0,045$ для рассмотренных условий эксперимента), приведен в [7].

Развитие процесса теплового взрыва в постиндукционный период теоретически рассмотрено в работе [8], где был сделан вывод о существовании двух предельных режимов: при больших значениях Bi происходит нормальное

распространение пламени из локального очага, при малых значениях Vi — последовательное самовоспламенение отдельных порций вещества, теплообмен между которыми отсутствует или не успевает произойти. Сделанные нами оценки позволяют вполне определенно отнести наблюдаемые результаты ко второй области, в которой отсутствует распространение реального фронта горения. Правда, в экспериментах не наблюдалось и распространения «виртуального» фронта с некоторой «фазовой» скоростью. Это объясняется, очевидно, тем, что время выравнивания температуры по образцу было меньше времени реакции, поэтому реакция происходила практически одновременно во всех точках (хотя и нельзя исключить, что в некоторых областях она слегка «убегала вперед», а в других — отставала). По-видимому, использование более быстро реагирующих смесей может привести к появлению фиктивных фронтов, описанных в [8].

Значительный интерес представляет также вопрос о том, почему температура теплового взрыва оказалась выше температуры плавления алюминия. Мы полагаем, что причина в том, что образовавшийся алюминиевый расплав не смачивает частицы ниобия. Отсутствие смачивания объясняется, по-видимому, существованием оксидных пленок на поверхности алюминия и ниобия. Об этом же свидетельствует и появление капель расплава на поверхности образца. Действительно, если внутри образца расплав находится в капиллярах с эффективным радиусом r , а на поверхности образуется капля большего радиуса R , то при отсутствии смачивания (краевой угол смачивания больше 90°) возникает разность капиллярных давлений

$$\Delta p = 2\sigma \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right),$$

которая выталкивает жидкость из капилляра к поверхности образца (σ — поверхностное натяжение расплава). Тот факт, что краевой угол смачивания больше 90° , наглядно подтверждается и приведенными в работе [4] фотографиями капель расплава на поверхности образца. Отсутствие смачивания более адекватно объясняет наблюдаемые явления, чем ранее предложенные гипотезы о возникновении градиента капиллярного давления вследствие неравномерного нагрева образца [9] или о движении расплава в капилляре «по инерции» [10]. Поскольку в момент теплового взрыва капли

вновь втягиваются внутрь образца, очевидно, что в этот момент краевой угол смачивания становится меньше 90° . Механизм изменения угла смачивания пока не совсем ясен. Можно предположить, что оксидные пленки, препятствующие смачиванию, разрушаются в результате предвзрывного химического взаимодействия (например, в результате растворения кислорода в ниобии). Таким образом, тепловой взрыв в системе Nb — Al происходит в результате резкого улучшения контакта реагентов (по-видимому, благодаря разрушению оксидных пленок), приводящему к интенсификации химической реакции. Отметим, что изменение стехиометрических соотношений реагентов существенно не меняло температуру самовоспламенения [5], но использование более мелких и чистых (без оксидной пленки) порошков приводило к ее снижению.

Таким образом, прямое измерение фазового состава показало, что химическое взаимодействие реагентов начинается после плавления алюминия. В период до теплового взрыва во всех образцах, независимо от соотношения реагентов, образуется фаза $NbAl_3$. Ее образование может происходить либо путем диффузии алюминия в твердый ниобий, либо за счет растворения ниобия в расплавленном алюминии. Наиболее вероятным представляется второй механизм, так как при плавлении алюминия резко увеличивается диффузионная подвижность атомов в расплаве. Каких-либо фазовых переходов в ниобии при этой же температуре (933 K), которые могли бы привести к аналогичному увеличению коэффициента диффузии алюминия в твердый ниобий, не происходит. Данный вывод подтверждается изучением микроструктуры образцов [5].

Основным механизмом образования продукта является растворение ниобия в расплаве на основе алюминия и кристаллизации твердого продукта из расплава. В предвзрывной период из расплава кристаллизуется фаза $NbAl_3$, во время взрыва температура расплава резко увеличивается и, судя по микроструктуре продуктов, превышает точку эвтектики $NbAl_3$ — Nb_2Al (1860 K). Так как эта температура значительно выше средней температуры образца, измеряемой термопарой, приходится предположить существование температурных микронеровностей в момент взрыва, которые приводят к локальному перегреву расплава. Это явление требует дальнейшего изучения.

ВЫВОДЫ

Впервые проведено исследование теплового взрыва в безгазовой смеси металлических порошков методом динамического рентгеноструктурного анализа. Показано, что после плавления алюминия (933 К) в системе начинаются растворение ниобия в расплаве и кристаллизация промежуточного продукта $NbAl_3$, при этом расплав не смачивает частицы ниобия. Резкое улучшение смачивания наступает при $T \approx 1040$ К (по-видимому, вследствие разрушения оксидных пленок), при этом происходит тепловой взрыв и образуется фаза Nb_2Al . Реакция во время теплового взрыва также происходит по механизму растворения и кристаллизации в расплаве.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32137).

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Тепловая теория горения и взрывов // Успехи физ. наук. 1940. Т. 23, № 3. С. 251.
2. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высоко-температурный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
3. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 3. С. 67–74.
4. Kachelmyer C. R., Rogachev A. S., Varma A. Mechanistic and processing studies in combustion synthesis of niobium aluminides // J. Mater. Res. 1995. V. 10, N 9. P. 2250–2270.
5. Письменская Е. Б., Рогачев А. С., Бахгамов С. Г., Сачкова Н. В. Макрокинетика теплового взрыва в системе ниобий — алюминий. I. Основные макрокинетические стадии // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 2. С. 40–44.
6. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Пономарев В. И. и др. Динамическая рентгенография фазообразования в процессе СВС // Докл. РАН. 1993. Т. 328, № 1. С. 72–74.
7. Мержанов А. Г., Письменская Е. Б., Пономарев В. И., Рогачев А. С. Динамическая рентгенография фазовых превращений при синтезе интерметаллидов в режиме теплового взрыва // Докл. РАН. 1998. Т. 363, № 2. С. 203–207.
8. Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г. О протекании теплового взрыва в послеиндукционный период // Докл. РАН. 1998. Т. 362, № 1. С. 60–64.
9. Зозуля В. Д., Цветков В. В. О причинах миграции жидкой фазы в металлических порошковых материалах при их СВС-консолидации // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 60–65.
10. Штейнберг А. С., Щербаков В. А. Зондирование пористой структуры образца при безгазовом горении // Проблемы структурной макрокинетики. Черноголовка, 1991. С. 75–107.

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