

## УМЕНЬШЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОТЕРЬ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ Cu(Ni)–Al ЗА СЧЕТ ИХ МИКРОСТРУКТУРНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ

В. Д. Зозуля

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Выполнен анализ опубликованных исследований структурно-фазовых изменений в порошковых металлических системах Cu–Al, Ni–Al в процессе горения (*in situ*). Выявлены теплозащитные функции различных структурных образований вокруг реакционных ячеек в зонах волны горения. Развита представления о механизме обеспечения условий горения, близких к адиабатическим. Представлена микроструктурная модель механизма обеспечения условий горения, близких к адиабатическим, дано обоснование правомочности модели.

Ключевые слова: волна горения, системы Cu–Al, Ni–Al, микроструктурная модель процесса.

В работе [1] показано, что при горении порошковых металлических смесей, спрессованных в виде цилиндра диаметром 0,02 м, тепловые потери незначительны и горение можно считать адиабатическим. Малые потери тепла объясняют наличием адиабатической оболочки, препятствующей теплоотводу в окружающую среду. Однако такая оболочка не была описана, ее теплофизические свойства не определены. На основе результатов опубликованных исследований эволюции исходных порошковых микроструктур Ni–Al, Cu–Al в волне горения в настоящей работе предпринята попытка выяснить, какие структурные образования могут играть роль теплозащитных оболочек, создающих условия горения, близкие к адиабатическим.

Ответы на вышеизложенные вопросы необходимо искать прежде всего в морфологических особенностях микроструктуры порошковых систем. О них судят в основном по микрошлифам образцов, горение которых прекращается закалкой. Такие структуры вследствие термического распада не соответствуют реальным, образующимся непосредственно в волне горения. В последнее время появились работы, в которых исследуется эволюция микроструктуры изучаемых систем в процессе горения (*in situ*) [2–4]. Суть методики заключается в наблюдении и фотофиксации под микроскопом исходного микрошлифа, находящегося под воздействием волны горения. Это позволяет судить, на каком участке профиля температур, в какой зоне волны горения возникают структурные образования, способствующие накоплению

тепла в порошковой системе, и каковы морфологические особенности образований, уменьшающих тепловые потери. Информативность таких методик существенно увеличивается, если их совместить с динамическим рентгеновским анализом [4] горящих в идентичных условиях порошковых образцов-прессовок. Именно таким образом в [4] исследована структурно-фазовая эволюция порошковой смеси Cu+15 % Al (по массе) непосредственно при горении порошковых смесей-прессовок в режиме теплового взрыва. При этом последовательно фотофиксировались появление расплавленных микролокальных объемов эвтектики, перегруппировка и последующее уплотнение диспергированных частиц меди вокруг микрорасплавов частиц алюминия с формированием реакционных ячеек и образованием вокруг них сферических микрооболочек интерметаллидов. Начало их образования происходит сразу после воспламенения прессовки, что зафиксировано с помощью динамического рентгеноанализа в процессе горения [4]. Другие пространственно-замкнутые оболочки, кроме интерметаллидных, не наблюдались.

Последовательность трансформации рассматриваемых в данной работе порошковых микроструктур схематически представлена на рис. 1. Размеры тугоплавких и легкоплавких частиц сферической формы принимаются одинаковыми, а их укладка — плотноупакованной гексагональной. Такая схематизация наиболее полно соответствует требованиям реальных машиностроительных СВС-материалов [5]: после изготовления сохраняются форма и разме-

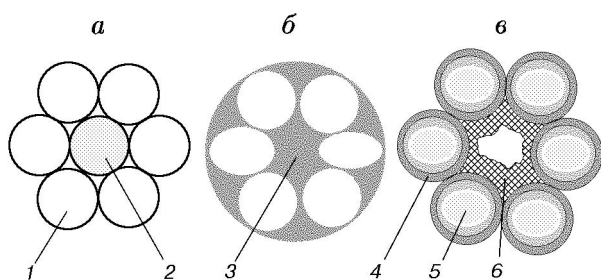


Рис. 1. Последовательность структурных изменений реакционной ячейки в волне горения:

1 — тугоплавкие частицы, 2 — легкоплавкие частицы, 3 — жидкая фаза, 4 — сферические интерметаллидные оболочки, 5 — твердые растворы, 6 — замкнутые несферические оболочки интерметаллидов

ры, образец обладает повышенной прочностью и износостойкостью.

После расплавления алюминия жидкая фаза (3 на рис. 1, б) смачивает (частично диспергируя) тугоплавкие частицы (меди, никеля и др.). В дальнейшем в результате диффузионного взаимодействия вокруг них образуются сферические интерметаллидные оболочки (4 на рис. 1, в) с твердым раствором внутри (5). Между сферическими оболочками на стенках дополнительных пор, возникающих по мере расхода расплава, образуются замкнутые оболочки из интерметаллидов несферической формы (6 на рис. 1, г) с поперечным сечением в виде квадратов, треугольников и т. п.

Известно, что в области более низких температур (в начале зоны горения) диффузия алюминия в основном направлена вглубь частиц тугоплавкого каркаса. Поэтому интерметаллидные оболочки в первую очередь образуются вокруг частиц меди, никеля, титана и т. п. [6], и реакция экзотермического взаимодействия происходит со стороны внутренней поверхности оболочки. Если учесть, что теплопроводность изучаемых интерметаллидов примерно на порядок ниже теплопроводности медных и никелевых промежутков между ними, можно предположить, что внутри тугоплавких частиц будет накапливаться тепло и температура горения будет повышаться. При более высоких температурах преобладает диффузия атомов тугоплавких частиц в сторону расплава алюминия. В результате основной участок экзотермического взаимодействия перемещается внутрь расплава между тугоплавкими частицами (6 на рис. 1, г), ближе к интерметаллидной стенке, примыкающей к расплаву. Выделя-

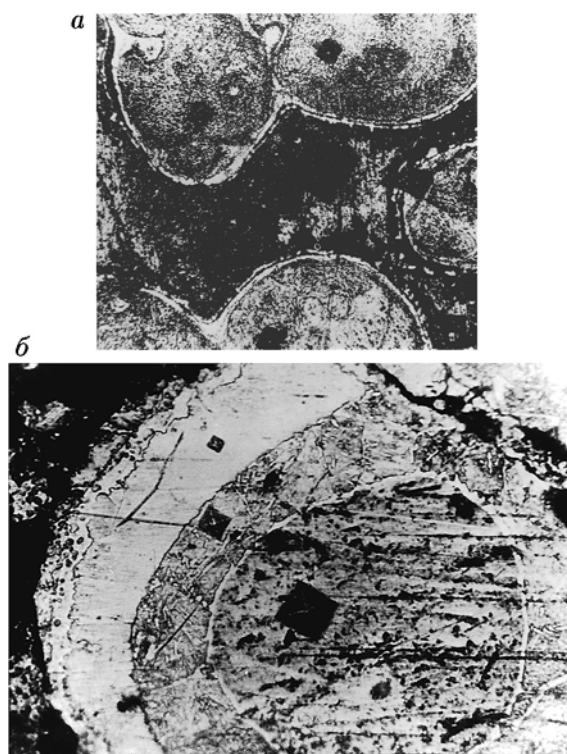


Рис. 2. Микроструктура порошковой бронзы: а — поровый канал, покрытый интерметаллидами ( $\times 250$ ), б — порошковая частица меди в многослойной интерметаллидной оболочке ( $\times 450$ )

ющееся тепло аккумулируется теперь не внутри тугоплавких частиц, а между ними — внутри «шестигранной» оболочки 6. По мере насыщения расплава температура горения уменьшается, а теплоты кристаллизации недостаточно для поддержания горения.

Исходя из вышеизложенного можно предположить, что именно пространственно-замкнутые интерметаллидные образования вокруг микролокальных очагов горения (реакционных ячеек) играют роль теплозащитных адиабатических оболочек.

Представленные на рис. 2 фотографии микроструктур используемых в промышленности СВС-материалов подтверждают существование оболочек из интерметаллидов. На рис. 2, а показана микроструктура алюминиевой бронзы марки Бр.А-100 (сквозная пористость 30%), спеченной в режиме теплового взрыва из распыленных порошков, состоящих из сферических частиц размером  $150 \div 250$  мкм. Стенки извилистых поровых каналов и частиц меди в результате взаимодействия с расплавом алюминия при СВС-спекании покрываются ин-

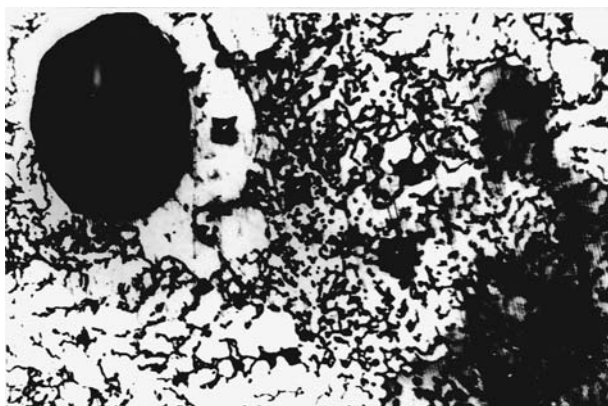


Рис. 3. Стенки поры, покрытые сферической оболочкой интерметаллидов ( $\times 350$ )

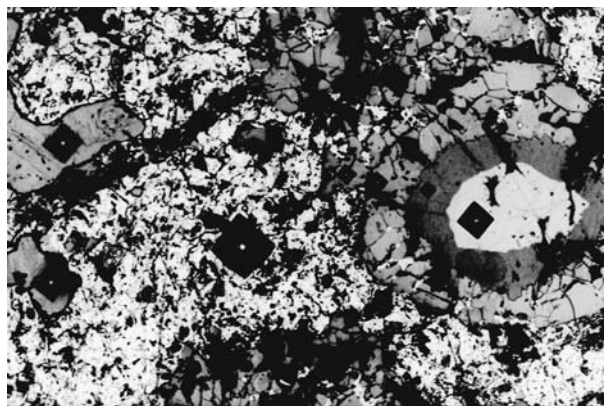


Рис. 4. Частица порошкового никеля в многослойной интерметаллидной оболочке ( $\times 450$ )

терметаллидными оболочками. На рис. 2, б показана микроструктура отдельно сфотографированной частицы меди. Видна многослойная оболочка разных по химическому составу интерметаллидов и твердого раствора алюминия в меди. Микротвердость последней, как и ожидалось, значительно ниже, чем у интерметаллидов. Если бронза спечена при тепловом взрыве из мелких порошков электролитической меди и более крупных распыленных частиц алюминия (размер частиц порошков соответственно  $10 \div 40$  и  $80 \div 150$  мкм), на месте последних, как следует из рис. 3, после спекания в режиме теплового взрыва образуются сферические поры, стенки которых покрыты интерметаллидной оболочкой. Выделяемое при взаимодействии алюминия и меди тепло (за счет растворения интерметаллидов, образующихся на стенках поры) накапливается внутри микролокального расплава. На рис. 4 представлена микроструктура порошкового материала состава  $Al+30\% Ni$  (по массе), также спеченного при тепловом взрыве. Основу таких материалов составляет легкоплавкий металл, имеются отдельные включения тугоплавких частиц никеля, меди и т. п., окруженные многослойной интерметаллидной оболочкой. Экзотермическая реакция взаимодействия происходит на внутренней поверхности соприкосновения не прореагировавшего до конца никеля с атомами алюминия, диффундирующими ему навстречу через интерметаллидную оболочку. Выделяющееся при этом тепло аккумулируется внутри частицы никеля. Теплозащитная оболочка интерметаллидов тормозит теплоотдачу, вследствие чего температура го-

рения внутри реакционных ячеек повышается до максимальной, а в промежутках между ними она несколько ниже. Возникновение температурной микронеоднородности было доказано в [7] следующими модельными экспериментами. Методами порошковой металлургии была изготовлена макромодель микроструктуры, состоящая из порошковой тугоплавкой основы (порошок никеля, меди) с равномерно распределенными цилиндрическими вставками из экзотермической смеси (порошок никеля, меди с алюминием). Вставки играли роль реакционных ячеек. Данная прессовка была сожжена в режиме теплового взрыва при нагреве в камере электропечи. В процессе эксперимента расположенные на поверхностях ячеек и между ними микротермопары фиксировали более высокие температуры в ячейках. Размещенные при помощи микроскопа спаи микротермопар на поверхностях ячеек и промежутков реальных микроструктур также фиксировали идентичные результаты, подтверждающие гипотезу о главной роли пространственно-замкнутых интерметаллидных оболочек в обеспечении условий горения, приближающихся к адиабатическим.

На рис. 5 показан построенный на основании изложенных выше экспериментальных результатов один из вариантов реакционной ячейки, расположенной между сферическими тугоплавкими частицами (например, никеля и заполненной расплавом частицы алюминия). В результате взаимодействия алюминия с никелем на стенках ячейки образуется сферическая многослойная теплозащитная оболочка, состоящая из интерметаллида  $NiAl_3$  толщиной  $\Delta_1$ , интерметаллида  $Ni_3Al$  толщиной  $\Delta_2$  и твердо-

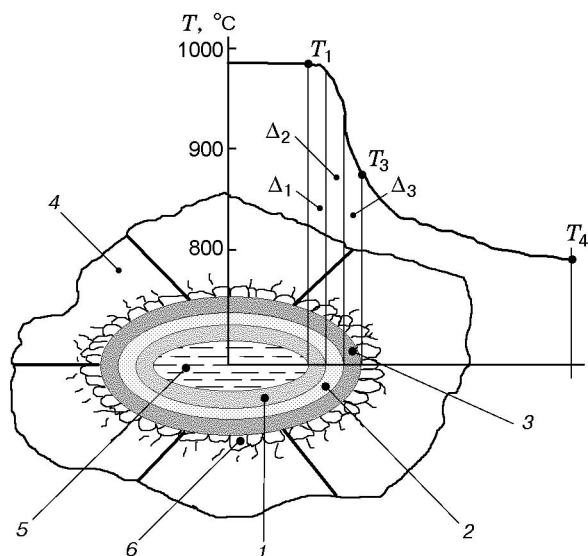


Рис. 5. Модель реакционной ячейки:

1 —  $\text{NiAl}_3$  толщиной  $\Delta_1$ , 2 —  $\text{Ni}_3\text{Al}$  толщиной  $\Delta_2$ , 3 — твердый раствор алюминия в никеле толщиной  $\Delta_3$ , 4 — тугоплавкие частицы, 5 — расплав частицы алюминия, 6 — слой диспергированного жидкой фазой никеля

го раствора алюминия в никеле толщиной  $\Delta_3$ . К интерметаллидной оболочке снаружи примыкает также слой диспергированного жидкой фазой никеля. Согласно представленной модели количественную оценку уменьшения максимальной температуры горения внутри ячейки  $T_1$  до температуры  $T_3$  можно выполнить по формуле

$$T_3 = T_1 - q(\Delta_1/\lambda_1 + \Delta_2/\lambda_2 + \Delta_3/\lambda_3), \quad (1)$$

где  $q$  — удельный тепловой поток,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  — теплопроводность соответственно  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , твердого раствора алюминия в никеле. Применительно к нашему случаю  $T_1 = 1500$  °C [8],  $q = 360$  кал/(см<sup>2</sup>·с),  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3 = 0,01$ ,  $0,01$  и  $0,07$  см,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3 = 0,022$ ;  $0,066$  и  $0,09$  кал/(см·с·°C) соответственно. Для сравнения  $\lambda_{\text{Ni}} = 0,228$  кал/(см·с·°C). При данных значениях параметров согласно расчету по формуле (1) разница температур внутри и снаружи реакционной ячейки составляет 460 °C. В промежутках между реакционными ячейками температура  $T_4$  еще ниже. Методика расчета промежуточных температур горения изложена в [7].

Для подтверждения правомочности изложенных выше представлений нами были проведены модельные эксперименты [9]. Спрессованный в виде цилиндра образец из порошко-

вой смеси Ni + 15 % Al погружался в нагретый до 700 °C расплав алюминия. При этом автоматически записывалось изменение температуры расплава у поверхности и в центре прессовки. Был проведен аналогичный эксперимент с измерением температур в центре и вблизи отверстия, заполненного расплавом алюминия, в массивном медном кубе, нагретом до 700 °C. В обоих случаях записи температуры представляли собой классический профиль волны горения, с четкой фиксацией более высоких температур в центре прессовки и в заполненном углублении по сравнению с температурами за пределами поверхностей прессовки и отверстия, что можно объяснить наличием теплозащитных адиабатических оболочек интерметаллидов.

В заключение сформулируем основные результаты работы.

- Развита представления о микроструктурных аспектах, формирующих адиабатические условия процессов горения порошковых металлических систем Cu–Al, Ni–Al.

- Экспериментально установлено, что роль адиабатической оболочки играет совокупность теплозащитных сферических образований интерметаллидов вокруг каждой реакционной ячейки, образующихся при горении порошковой смеси.

- Представлены упрощенная модель микроструктуры реакционной ячейки и схема расчета температурного градиента между внутренней и наружной стенками теплозащитной интерметаллидной оболочки при отводе тепла от центра ячейки через оболочку в окружающую среду.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Итин В. И., Найбороденко Ю. И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 1989.
2. Зозуля В. Д. Эволюция микроструктуры металлических материалов при горении // Металловедение и термообработка металлов. 1999. № 3. С. 29–35.
3. Зозуля В. Д. Изменение микроструктуры порошковых металлических смесей нестехиометрических составов в волне горения // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 12. С. 97–101.
4. Зозуля В. Д., Ковалев Д. Ю., Пономарев В. И. Формирование структуры порошковых алюминиевых бронз, спекаемых в режиме теплового взрыва // Труды Второй кристаллохимической конференции. Черноголовка, 2000.

5. **Зозуля В. Д.** Принципы создания порошковых антифрикционных материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1999. № 5. С. 58–63.
6. **Савицкий А. П.** Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука, 1999.
7. **Зозуля В. Д.** О тепломассопереносе между локальными очагами горения в металлических порошковых прессовках при тепловом взрыве // Инж.-физ. журн. 1998. № 3. С. 387–399.
8. **Рогачев А. С.** Динамика структурных превращений в процессах безгазового горения: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка, 1994.
9. **Зозуля В. Д.** Тепловые эффекты при высокотемпературном взаимодействии металлических порошковых смесей // Хим. физика. 2001. Т. 12, № 1. С. 56–61.

*Поступила в редакцию 24/X 2001 г.,  
в окончательном варианте — 6/III 2002 г.*

---