

НЕРАВНОВЕСНЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПРИ ФРОНТАЛЬНОМ ГОРЕНИИ СПРЕССОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА 3Cu—Al

В. П. Кобяков, В. Д. Зозуля

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
koba@ism.ac.ru

Выполнены дилатометрические исследования при фронтальном горении в воздушной среде прессованных образцов состава 3Cu—Al . Полученные результаты сопоставлены с данными по структурным превращениям, происходящим в горящих образцах того же состава. Предложен неравновесный механизм процессов, протекающих в горящих и остывающих образцах. Проанализированы причины изменения размеров образцов при их горении.

Ключевые слова: смесь порошков меди и алюминия, фронтальное твердопламенное горение, дилатометрия, неравновесный механизм фазообразования.

ВВЕДЕНИЕ

Обзор данных по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) интерметаллидов сделан в работе [1]. В [2] систематизированы результаты исследования горения металлических порошковых смесей в режиме теплового взрыва. Изучено влияние ряда технологических факторов (дисперсности порошков, соотношения реагентов, исходной пористости образцов) на удлинение прессовок, главным образом, при максимальной температуре горения. Как и в большинстве случаев, фиксировалось только изменение длины образцов, контроль диаметра не проводился. На приведенных в [2] зависимостях температурных и линейных изменений образцов при горении не зафиксировано каких-либо особенностей, связанных с фазовыми превращениями.

В работе [3] исследовались горение в режиме теплового взрыва и фронтальное горение порошковых смесей состава 2Cu—Al и 3Cu—Al . Наблюдалось стационарное горение образцов, в том числе при их предварительном подогреве до различных температур в диапазоне $25 \div 500$ °С, при этом скорость продвижения фронта горения составляла $0.1 \div 0.8$ см/с. Фазовый состав продуктов не зависел от исходного состава образцов, однако зависел от их исходной температуры. Так, при горении образцов состава 3Cu—Al с начальной температурой 25 °С продукт горения содержал интерметаллид Cu_3Al и твердый раствор алюминия в меди. При начальной температуре 500 °С в про-

дуктах горения обнаружен только интерметаллид Cu_9Al_4 .

В [4, 5] с использованием динамического рентгенофазового анализа (ДРФА) [6] исследовался механизм образования продуктов при горении в режиме теплового взрыва порошковых смесей, таких же как в [3]. Было показано, что в экспериментах с составом 2Cu—Al единственным продуктом горения является интерметаллид Cu_9Al_4 , он же является и конечным продуктом. В случае состава 3Cu—Al при тепловом взрыве (780 °С) в полном соответствии с диаграммой состояния образуется интерметаллид Cu_3Al , который при охлаждении ниже 565 °С распадается по эвтектоидной реакции на интерметаллид Cu_9Al_4 и твердый раствор алюминия в меди. Однако в условиях эксперимента распад происходил не полностью, и в составе конечных продуктов, кроме двух указанных фаз, оставалось переменное количество фазы Cu_3Al . Изменяя условия охлаждения, авторам удавалось влиять на степень распада высокотемпературной фазы Cu_3Al . Эти наблюдения находятся в соответствии со сделанным в [7] замечанием о склонности этой фазы к переохлаждению.

Представляло интерес рассмотрение вопроса о механизме последовательных структурных превращений при фронтальном горении предварительно подогретых образцов системы Cu—Al . В данной работе, в частности, исследовался состав 3Cu—Al . Одной из задач было также накопление экспериментальных данных по изменению во всем темпера-

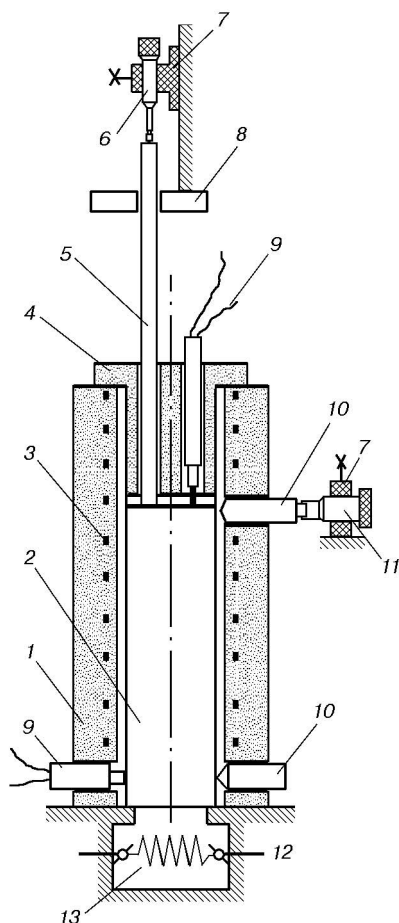


Рис. 1. Схема кварцевого дилатометра:

1 — нагреватель, 2 — образец, 3 — обмотка нагревателя (нихром), 4 — керамическая крышка, 5, 10 — кварцевые стержни, 6, 11 — индукционные датчики, 7 — держатели индукционных датчиков, 8 — тепловой экран, 9 — хромель-алюмелевые термопары, 12 — керамическое основание, 13 — спираль (нихром)

турном интервале (от начального подогрева до конечного остывания) не только длины, но и диаметра спрессованных порошковых образцов при их фронтальном горении. Для этих целей были выполнены соответствующие исследования с помощью кварцевого дилатометра. Результаты дилатометрических измерений сопоставлены с данными ДРФА, полученными ранее [8].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовался специально сконструированный кварцевый дилатометр, который позволял одновременно регистрировать

профили температуры и деформации образца. Контролировалось изменение длины и диаметра. Принципиальная схема прибора показана на рис. 1.

Исследуемый образец 2 помещался в вертикальный трубчатый нагреватель 1 с обмоткой из нихрома 3, накрытый керамической крышкой 4 с направляющей для вертикального перемещения кварцевого стержня 5. Нижним концом стержень опирался на верхний торец исследуемого образца, верхний конец стержня находился в непосредственном контакте с чувствительным элементом индукционного датчика линейных перемещений 6, закрепленного в держателе 7. Датчики температуры 9 (хромель-алюмелевые термопары) устанавливались на верхнем торце и в нижней части образца, датчики радиального расширения 11 с кварцевыми стержнями 10 — на боковой поверхности образца в его верхней и нижней частях. Максимальная погрешность индукционных датчиков составляла 7 мкм. Между нагревателем и верхним датчиком перемещений помещался тепловой экран 8. Вся система была установлена на теплоизоляционной плите 12.

Использовалась предварительно хорошо перемешанная порошковая смесь, состоящая из 87 % меди марки ПМС-1 (дисперсность $10 \div 30$ мкм) и 13 % алюминия марки АСД-1 (дисперсность $40 \div 80$ мкм). Этот состав по стехиометрии соответствовал интерметаллиду Cu_3Al . Образцы прессовались в виде цилиндров диаметром 25 и высотой 40 мм на прессе с усилием прессования 250 МПа. Плотность образцов составляла $0.65 \div 0.70$ от теоретической.

Поскольку в исследуемых образцах атомное соотношение меди и алюминия было 3:1, то соотношение мольных объемов составило приблизительно 2:1. Если учесть среднюю дисперсность порошков меди (≈ 20 мкм) и алюминия (≈ 60 мкм), то ясно, что в образцах существовал медный каркас, в ячейках которого находились более крупные частицы алюминия, со всех сторон контактирующие с медными частицами.

Следует отметить, что в условиях наших экспериментов, как и в [3], инициирование волны горения происходило после довольно продолжительного ($15 \div 20$ мин) предварительного прогрева системы до температуры $400 \div 450$ °С. При достижении температуры, близкой к 450 °С, как и в [1], начинался саморазогрев

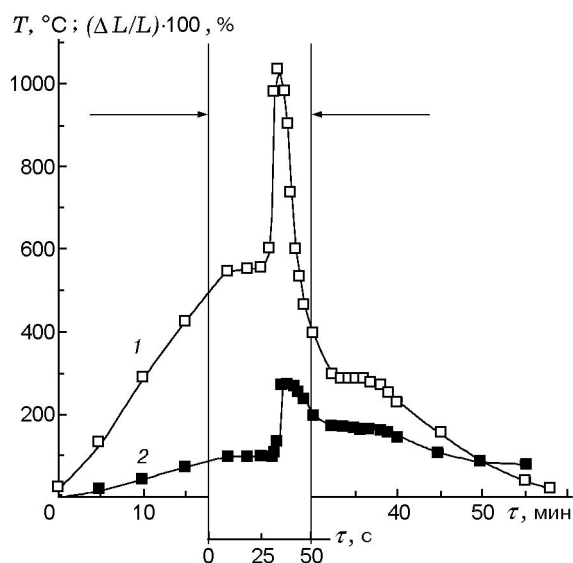


Рис. 2. Изменения во времени температуры (1) и длины (2) образцов состава 3Cu—Al:

в центральной части выделен секундный временной интервал — область «скачка»

образца за счет экзотермики первоначально химического твердофазного взаимодействия между медью и алюминием. В это время с помощью нижней спирали 13 инициировалась волна горения. За считанные секунды достигалась максимальная температура горения, и система нагрева полностью отключалась. Далее происходило стационарное горение со скоростью продвижения фронта приблизительно 2.2 мм/с, что хорошо коррелирует с данными [3]. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Расшифровка рентгенограмм выполнена с помощью банка данных Power Diffraction File (PDF2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены временные зависимости изменения температуры (кривая 1) и длины (2) образца, начиная от его предварительного подогрева до полного остывания. Кривая изменения диаметра образца не приведена, она практически не отличалась от кривой 2. Сравнивая общий вид кривых на рис. 2, можно заметить, что профиль температуры образца и профиль его деформации (дилатограмма) очень похожи. Максимум на дилатограмме соответствует максимуму на температурной кривой. Левые, плавно возрастающие ча-

сти кривых 1 и 2 в условиях данных экспериментов соответствуют предварительному медленному повышению температуры системы за счет внешнего нагрева, т. е. они не связаны с фронтом горения и не входят в состав тепловой волны. На кривых зарегистрированы изотермические участки в области температур, при которых в образце происходят структурно-фазовые превращения. Поскольку фронт горения после инициирования распространялся по образцу, можно говорить о фронтальном горении последнего и о возникновении в нем волны деформации, перемещающейся вместе с фронтом. Судя по дилатограмме, максимальное изменение размеров образца составляет $\Delta L/L_0 \cong +2.7\%$, а после полного остывания наблюдается остаточная деформация $\Delta L/L_0 \cong +0.5\%$. Так как абсолютная погрешность измерения размеров образца, как указывалось выше, равна 7 мкм, следует полагать, что с вероятностью более 90 % можно доверять значениям $\Delta L/L_0 > 0.25\%$.

Вид термограммы (кривая 1) на рис. 2 свидетельствует о том, что в соответствии с рассмотренным в [9] случае горения 2-го рода с фазовым превращением данный процесс следует отнести к варианту с химическим превращением перед вспышкой и подъемом температуры до максимальной температуры горения. Небольшое различие состоит в том, что в [9] термограмма такого вида отнесена к горению «с ведущей низкотемпературной реакцией и догоранием в индукционном режиме», а в нашем случае мы имеем дело с самоускоряющейся реакцией, переходящей во вспышку, без каких-либо намеков на существование зоны догорания.

Эти результаты необходимо сопоставить с данными по структурным превращениям при горении системы 3Cu—Al во всем исследованном интервале температур. Наиболее полная информация в этом отношении получена с помощью ДРФА (см. рис. 3, заимствованный из [8]). Последовательность превращений в исследуемом образце иллюстрирует рис. 4. Этот рисунок, условно расположенный горизонтально, показывает последовательность превращений, происходящих в горящем образце. Участок, соответствующий исходной смеси, плавно переходит в участок 1, на котором происходит постепенное повышение температуры. При температурах ниже 500 °C сильного взаимодействия между медными и алюминиевыми части-

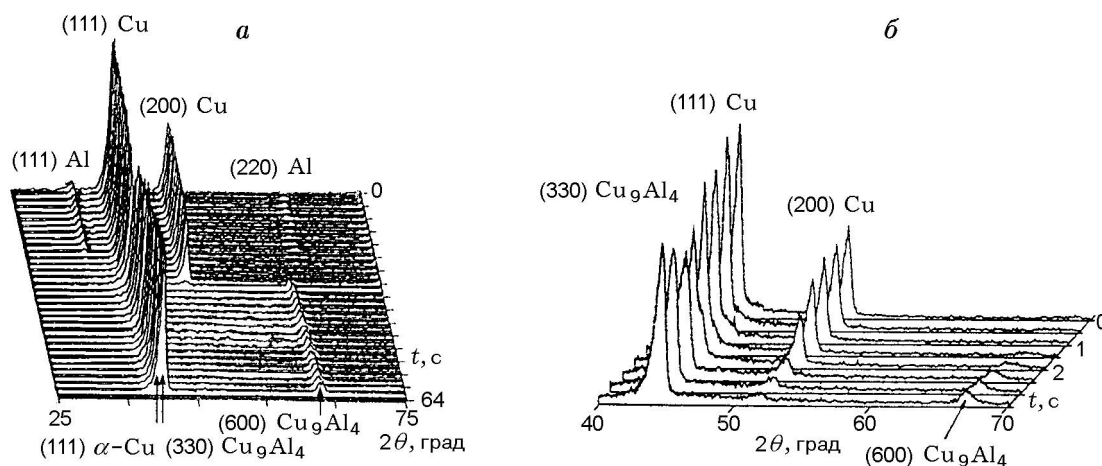


Рис. 3. Последовательность рентгенограмм при нагреве образца состава 3Cu—Al в области температурного максимума:
 а — скважность 4 с, б — скважность 0.5 с



Рис. 4. Схема последовательных превращений в образце состава 3Cu—Al при его косвенном подогреве, фронтальном горении и охлаждении:
 условно представлена в горизонтальном положении, в действительности тепловая волна перемещается снизу вверх

цами ожидать не следует, по меньшей мере, по двум причинам. Прежде всего, малы скорости диффузии. В качестве примера можно привести данные по реакционной диффузии в системе Cu—Al, полученные в [10] при температуре 400 °С. Для диффузии в слоях интерметаллидов, образующихся между медью и алюминием (соответственно слои Cu₉Al₄, CuAl, CuAl₂), найдены значения коэффициента гетеродиффузии в интервале $D = (4 \div 8) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$. Для приближенной оценки средней толщины диффузионного слоя можно воспользоваться известным оценочным соотношением $X \cong \sqrt{2D\tau}$, где τ — время диффузионного отжига. При $\tau = 1 \text{ с}$ получим $X \cong 0.2 \div 0.4 \text{ мкм}$. Другая причина — присутствие на частицах меди и алюминия оксидных слоев, которые являются эффективными диффузионными барьерами. Особенно это касается алюминиевых частиц, на которых оксидная пленка весьма плотная и прочная при исследуемых температурах. В [1, 2] указывается, что взаимодействие в смесях порошков алюминия и меди с образова-

нием интерметаллидов начинается при 535 °С. Отсутствие сильного взаимодействия в системе при сравнительно низких температурах следует также из данных работы [8], в которой сообщается, что в начальный период, когда скорость подъема температуры образца невысока (от 470 до $\approx 570 \text{ °С}$ за 20 с), постепенно слабеют и затем исчезают «алюминиевые» рефлексы, а еще через 8 с (при $\approx 640 \text{ °С}$) начинают резко уменьшаться и «медные» рефлексы.

Исчезновение «алюминиевых» рефлексов авторы работы [8] связывают с появлением в системе жидкой эвтектики (участок 2 на рис. 4 и плато на восходящей ветви кривой 1 на рис. 2). На диаграмме состояния системы Al—Cu [11] эта эвтектика имеет в своем составе 82.9 ат.% Al и образуется при равновесной температуре 548 °С, что ниже температуры плавления алюминия. Вполне очевидно, что первые капли эвтектического расплава появляются в местах физического контакта частиц взаимодействующих металлов. Появление жидкой фазы сразу же ускоряет образование эвтекти-

ческого расплава. Расплав, как известно [12], расширяется сильнее исходного твердого металла. В частности, в случае алюминия коэффициент объемного расширения алюминия в точке плавления увеличивается на 23 %. Учитывая это обстоятельство, а также хорошую смачиваемость меди алюминием, следует полагать, что эвтектический расплав мгновенно растекается по медному каркасу, вступая во взаимодействие с медью. При этом выделяется значительное количество тепла. Сразу же за этим, примерно через 8 с (см. рис. 2, 3), достигается температура $\approx 640^\circ\text{C}$, после чего следует ее быстрый (за $0.5 \div 1.0$ с) рост до максимального значения $T_{\max} \cong 990^\circ\text{C}$ (в [8] $T_{\max} \cong 1040^\circ\text{C}$). В результате в системе вместо твердой меди появляется новая фаза — γ_2 , представляющая собой твердый раствор на основе интерметаллида Cu_9Al_4 . Как видно на рис. 3,а, полная конверсия происходит за время менее 4 с, а на рис. 3,б видно, что основная масса меди претерпевает превращение менее чем за 1 с. Кроме интерметаллида Cu_9Al_4 , почти с самого начала конверсии начинает формироваться в небольшом количестве еще одна новая фаза — α , представляющая собой твердый раствор на основе меди. Вначале появляется рефлекс (111) (в спектре α -Cu он имеет максимальную интенсивность). Как указано в [8], этот рефлекс по своему угловому положению очень близок к рефлексу (330) интерметаллида Cu_9Al_4 . На рис. 3,а его присутствие проявляется как асимметрия левой части рефлекса (330) Cu_9Al_4 . При охлаждении системы асимметрия постепенно превращается в самостоятельный рефлекс (111) α -Cu, а также формируется рефлекс (200) α -Cu [8]. По-видимому, образование этой фазы контролируется диффузией остатков жидкого алюминия в остатки твердой меди. На рис. 3,а,б можно разглядеть рефлекс (200) Cu, который при дальнейшем охлаждении [8, рис. 2,в] постепенно заменяется рефлексом (200) α -Cu. При температуре чуть выше 600°C чисто «медный» рефлекс полностью исчезает.

Таким образом, за очень короткое время при температуре, близкой к максимальной, в системе образуется продукт, который по диаграмме состояния [11] стабилен начиная от температуры эвтектоидного превращения (565°C) и ниже, вплоть до комнатной температуры. В соответствии же с диаграммой состояния следовало бы ожидать вначале появле-

ния высокотемпературной фазы Cu_3Al . Кстати сказать, в [4, 5] наблюдался как раз последний сценарий.

При первоначальном нагревании исходной смеси образование зародышей интерметаллида на поверхности медных частиц может происходить, вероятно, еще при температурах $450 \div 470^\circ\text{C}$, т. е. начиная с твердофазной контактной реакции между медью и алюминием и с появления первичной тонкой пленки продуктов. Однако затем происходит взаимодействие медного каркаса с эвтектическим расплавом, и это не может не отразиться на состоянии поверхности меди. На эти начальные стадии взаимодействия влияет множество факторов, в том числе тепловая предыстория. Однако указанные, вполне возможные поверхностные эффекты находятся за пределами рассматриваемого здесь экспериментального материала. Можно лишь отметить, что результат последующих высокотемпературных процессов во многом будет определяться начальными стадиями взаимодействия, а также начальной температурой системы, как это наблюдалось в [3]. Возможно, именно в этом заключается причина несовпадения наших данных и результатов [4, 5].

Отмеченные выше очень короткие временные промежутки взаимодействия в высокотемпературной области свидетельствуют о кинетическом режиме процесса, идущего без значительных диффузионных ограничений в твердой фазе. Для понимания физико-химической картины этого процесса можно привлечь результаты работы [10]. По данным этой работы при отжиге в течение 5 мин диффузионной пары Cu—Al при температуре, чуть выше эвтектической точки (500°C), на поперечном шлифе образца наблюдается четырехслойная полоса взаимодействия. Непосредственно к меди примыкает двухфазный эвтектический слой, затем слой Cu_9Al_4 , далее CuAl и CuAl_2 , примыкающий к алюминию. Это наводит на мысль, что в условиях эксперимента [10] рост интерметаллидных слоев осуществляется через слой эвтектического расплава. При достижении температуры 550°C на контактной границе диффузионной пары появляется богатый алюминием эвтектический расплав переменного состава. С одной стороны, он подпитывается растворяющейся в нем медью, с другой — алюминием. Поскольку площадь взаимодействия велика (медный каркас прекрасно смачивается расплавом), выделение тепла резко возраста-

ет, что приводит к самоускорению химической реакции. Вероятно, в условиях наших экспериментов образуется только наиболее высокотемпературный интерметаллид из указанной выше триады — Cu_9Al_4 . Этому, по-видимому, способствуют три обстоятельства. Во-первых, при первоначальном нагреве до $500\text{ }^\circ\text{C}$ в контактирующих слоях меди и алюминия образуется именно этот интерметаллид [13], последующее взаимодействие в режиме горения лишь увеличивает его количество. Во-вторых, с точки зрения мольного соотношения в системе существует избыток меди. И в-третьих, максимальная температура горения не достигает температуры плавления наиболее тугоплавкого интерметаллида Cu_3Al ($1049\text{ }^\circ\text{C}$).

Указанные выше особенности высокотемпературной стадии процесса позволяют сделать заключение о том, что на этой стадии вряд ли осуществляется диффузионный контроль основной тепловыделяющей реакции. Другими словами, в рассматриваемой горячей системе механизм фазообразования в продуктах горения не следует равновесному механизму Хайкина — Алдушина — Мержанова (X—A—M) [14], в основе которого лежит постулат о том, что в волне горения действуют законы реакционной диффузии.

Все сказанное выше происходит на участке 3 (см. рис. 4), который перемещается вверх по образцу с небольшой скоростью (2.2 мм/с) и который обычно называют фронтом горения. После того как последний сформировался, он как бы гонит перед собой предшествующий участок (2). В результате участки 2 и 3 перемещаются по образцу с одинаковой скоростью и, по сути, вместе представляют собой тепловую волну. Таким образом, скорость распространения по образцу тепловой волны определяется не быстро возрастающей температурой во фронте горения, а более медленными процессами в зоне прогрева. Это соответствует неравновесной теории распространения фронта волны твердотопливного горения [15].

Как отмечалось выше, судя по диаграмме состояния [11], при нагреве образцов состава 3Cu—Al фазы γ_2 и α (твердые растворы на основе интерметаллида Cu_9Al_4 и на основе меди) в составе твердой эвтектической смеси могут появиться лишь при температурах ниже $565\text{ }^\circ\text{C}$. Выше этой эвтектической температуры из указанных ранее фаз должна была бы образоваться β -фаза (твердый раствор на основе

Cu_3Al). Однако между экспериментами данной работы, а также [3] и теми экспериментами, на основе которых обычно строятся равновесные диаграммы состояния, существуют большие различия. Обычно образцы для исследования равновесного состава получают сплавлением металлических компонентов с последующим длительным диффузионным отжигом. И только после полной гомогенизации полученных сплавов исследуют обратимые превращения, происходящие при нагреве и охлаждении образцов, добиваясь равновесных результатов. В нашем случае исходные образцы представляли собой гетерогенную смесь порошкообразных компонентов. При горении этой смеси за доли секунды достигается максимальная температура. Если в равновесных условиях твердофазные реакции идут с эффективным диффузионным контролем, с низкими скоростями, то в случае скоростного режима обратимая эвтектическая реакция $\beta = (\text{Cu}) + \gamma_2$ в обратном направлении, видимо, не успевает произойти. Максимальная температура системы в нашем случае не достигает точки плавления β -фазы ($1049\text{ }^\circ\text{C}$), и при охлаждении эта фаза также не появляется. В результате при отмеченном выше резком подъеме температуры в системе успевают образоваться только указанные выше фазы, несмотря на то, что в интерметаллиде Cu_9Al_4 меди заметно меньше, чем в β -фазе, причем меньше как раз на ту часть, которая образует α -фазу. Таким образом, даже при медленной скорости распространения фронта горения резкий подъем температуры непосредственно во фронте приводит к тому, что образуются продукты, стабильные при комнатной температуре, но при высокой температуре неравновесные с точки зрения диаграммы состояния для исходного соотношения компонентов. Это еще одно свидетельство того, что при горении исследуемого в данной работе состава механизм фазообразования в продуктах горения не следует равновесному механизму X—A—M [14].

Вслед за резким подъемом температуры во фронте горения почти до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ система довольно быстро охлаждается (см. рис. 2), что может свидетельствовать об отсутствии зоны догорания. При этом важно отметить, что на высокотемпературной стадии исходные компоненты полностью превращались в продукт взаимодействия — твердый раствор на основе интерметаллида Cu_9Al_4 . Следует добавить,

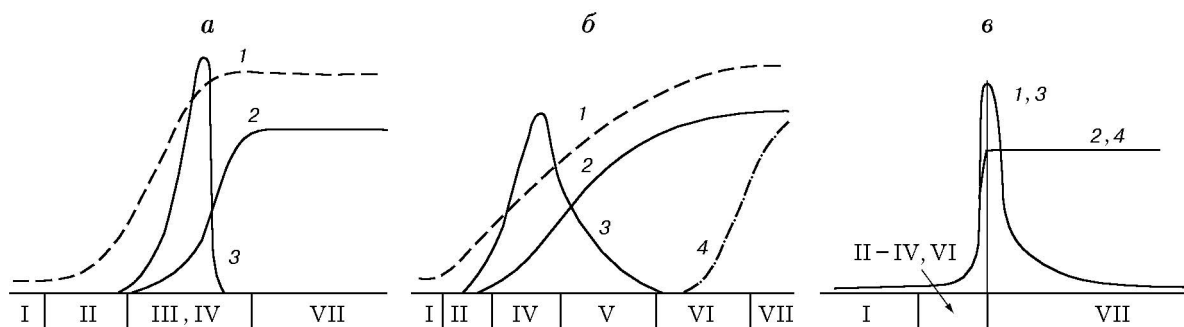


Рис. 5. Адиабатическая структура волны горения:

по оси горения — безразмерная температура, по оси абсцисс — безразмерная длина; *a* — равновесный механизм (Хайкин — Алдушин — Мержанов), *б* — неравновесный механизм (Боровинская), *в* — новый неравновесный механизм; зоны: I — исходная смесь реагентов, II — подогрев, III — синтез, IV — выделение тепла, V — догорание, VI — структурообразование, VII — конечный продукт; кривые: 1 — температура, 2 — степень превращения, 3 — скорость тепловыделения, 4 — содержание конечного продукта

что рентгенограммы конечных продуктов, полученные при комнатной температуре как на поверхности образца, так и в его объеме, лишь незначительно отличались соотношением интенсивностей рефлексов.

До температур $600 \div 550$ °С система охлаждалась за $20 \div 25$ с, и дальше, вплоть до ≈ 350 °С, на всем протяжении участка 4 (см. рис. 4) в составе продуктов горения ничего не менялось. Резкий спад температуры сразу же за прохождением фронта является непосредственным подтверждением сделанного выше заключения о том, что все основные процессы, связанные с выделением тепла (реакция горения и процесс кристаллизации основных продуктов горения), заканчиваются в пределах фронта горения. Образовавшийся же при высокой температуре неравновесный фазовый состав основных продуктов горения не изменяется вплоть до почти полного остывания системы. Другими словами, механизм фазообразования в данной горячей системе не следует также и неравновесному механизму Боровинской [14]. С этих позиций он не следует и модели с фазовыми превращениями Алдушина — Мержанова (А—М) [9], которая, по сути, является развитием моделей [14].

На рис. 5 приведено графическое сопоставление упомянутых механизмов горения и фазообразования в твердофазных гетерогенных системах. Рис. 5, *a, б* взяты из [14]. Видно, что наш случай (рис. 5, *в*) не соответствует представлениям, лежащим в основе механизмов Х—А—М [14], А—М [9] и механизма Боровинской [14]. Наши наблюдения можно также сопоставить с

данными работы [16], в которой предлагаются, в частности, критерии, которым должен отвечать равновесный продукт СВС. Эти критерии касаются степени полноты реакции и степени совершенства кристаллической решетки образующихся продуктов. Наблюдаемая нами неравновесность не подпадает и под эти критерии.

При дальнейшем снижении температуры происходит еще одно структурно-фазовое превращение — в районе 300 °С (участок 5 на рис. 4, «полочка» на нисходящей ветви кривой 1 на рис. 2). По данным [8] этому эффекту соответствует появление фазы с ромбоэдрической решеткой, которая, со ссылкой на [17], идентифицируется как β -фаза. В [17] дана ссылка на оригинальную работу [18], в которой орторомбическая фаза появилась в результате закалки в воде β -фазы, полученной путем расплавления стехиометрической смеси исходных металлов с последующей гомогенизацией при 990 °С. При закалке происходило мартенситное превращение, и, таким образом, орторомбическая фаза является метастабильной мартенситной фазой.

В нашем случае есть сомнения в справедливости сделанной в [8] идентификации фазы, образующейся при охлаждении системы до 300 °С. Прежде всего, отметим, что у нас эта фаза появляется не из β -фазы, а из эвтектоида $\alpha\text{-Cu} + \gamma_2$. Во-вторых, судя по данным ДРФА (серия рентгенограмм при остывании образца) [8], рефлексы, приписываемые мартенситной фазе, при температуре 300 °С только появляются, а затем они растут в течение более 3 мин, что отнюдь не характерно для мартен-

ситного превращения. Следует отметить, что при этом рефлексы интерметаллида Cu_9Al_4 закономерно уменьшаются. Таким образом, есть основание полагать, что эти процессы взаимосвязаны, т. е. низкотемпературная (сравнительно) фаза появляется за счет, по крайней мере, одной из фаз эвтектоида.

Интересно сопоставить данные этой работы, а также [8] и [18] с серией ранних работ Г. В. Курдюмова с соавторами, которые мы цитируем по [19]. В этих работах исследовалось метастабильное состояние системы Cu—Al в области $21 \div 33$ ат. % Al . Было показано, что имеют место два превращения. Сначала склонная к переохлаждению твердая β -фаза претерпевает упорядочение $\beta \rightarrow \beta_1$. Этот переход является диффузионным и зависит от температуры, при этом наблюдается незначительное уменьшение объема. Фаза β_1 имеет кубическую структуру типа CoAs_3 . При дальнейшем снижении температуры происходит мартенситное превращение $\beta_1 \rightarrow \beta'$, не зависящее от температуры и сопровождающееся большим увеличением объема. Мартенситная фаза β' имеет тригональную структуру. Конкретно, при охлаждении на воздухе состава, соответствующего стехиометрической β -фазе, упорядочение происходит в интервале температур $500 \div 360$ °С, т. е. вплоть до температуры равновесного эвтектического превращения $\alpha\text{-Cu} + \gamma_2 = \gamma$. Но вместо этого превращения при малейшем дальнейшем снижении температуры образуется мартенсит, который остается метастабильным при охлаждении до комнатной температуры.

По диаграммам состояния [7, 11] для состава 3Cu—Al эвтектическое превращение $\alpha\text{-Cu} + \gamma_2 = \gamma$ (по [11] = α_2) происходит при 363 °С, что не так уж далеко от нашего случая (300 °С), т. е. такую разницу можно было бы отнести за счет переохлаждения. Однако, по общему мнению исследователей, решетка фазы γ (по [11] — α_2) близка к кубической сингонии, хотя в деталях мнения расходятся. Так, по [20] γ -фаза имеет ГЦК-решетку, по [21] — это электронное соединение с кубической решеткой типа $\beta\text{-Mn}$, а по [11] — решетка тетрагональная, типа TiAl_3 . С другой стороны, в системе Cu—Al ромбоэдрическую решетку, согласно [7], имеют твердые растворы на основе η -фазы, но эта фаза существует в области концентраций, примыкающей к содержанию 50 ат. % алюминия в меди, и образуется

хотя и по перитектической реакции, но при значительно более высоких температурах. То же самое следует сказать и о твердых растворах на основе δ -фазы ($38 \div 41$ ат. % Al), которые по данным [11] образуются при 686 °С в результате эвтектической реакции.

Таким образом, в нашем случае в продуктах горения состава 3Cu—Al к идентифицированным неравновесным продуктам (α -твердый раствор Al в Cu и интерметаллид Cu_9Al_4) добавляется неидентифицированная неравновесная фаза с ромбоэдрической структурой, для идентификации которой требуются дополнительные исследования.

Далее следует участок *б* (см. рис. 4), на котором ничего не происходит и продукты горения охлаждаются до комнатной температуры. Попутно отметим, что скорость охлаждения на участках *4–6* уменьшается достаточно плавно (за исключением отмеченной выше остановки при 300 °С) начиная примерно от $20 \div 15$ °С/с. Таким образом, максимальная скорость охлаждения гораздо ниже скорости нагрева на участке *3* (несколько сотен градусов в секунду). В результате сгоревший образец фактически охлаждается как единое целое уже после прохождения тепловой волны.

Все сказанное выше относится в основном к центральным участкам кривых *1* и *2* на рис. 2, расположенным слева и справа от максимумов, для которых характерны короткие временные промежутки и высокие скорости протекающих процессов. Начальные и конечные участки этих кривых, как уже отмечалось, отражают процессы нагрева и охлаждения образца и соответствуют более длительным промежуткам. На левой части кривых изотермическая площадка при температуре 550 °С, как сказано выше, соответствует образованию жидкой эвтектики, богатой алюминием. Судя по дилатограмме (кривая *2* на рис. 2), усадочные явления при этом ничтожны, что косвенно подтверждает существование в образце медного каркаса. Правые части кривых *1* и *2* (ветви охлаждения) фиксируют изотермические участки при температуре ≈ 300 °С, о которых говорилось выше. Изменения размеров здесь также невелики. Таким образом, основные изменения размеров происходят на центральном участке дилатограммы, при резком скачке температуры.

Рассмотрим основные причины, которые могут влиять на размеры образца (изменение

фазового состава, термическое расширение решетки продуктов, изменение пористости, образование трещин). Сразу же отметим, что явной системы трещин, видимых при увеличениях светового микроскопа, в образцах не обнаружено.

Оценим вклад, вносимый изменением фазового состава. Скачкообразный подъем температуры, как указано выше, является причиной того, что образование продуктов горения происходит не в диффузионном, а в кинетическом режиме с большой скоростью. Это позволяет вклад в суммарную деформацию образца за счет образования новых фаз в оценочном приближении рассматривать не через образование и рост пленки на частицах меди, а просто через замену исходных компонентов смеси образующимися продуктами. При этом будем учитывать, что присутствующие фазы в каждый данный момент времени находятся при одинаковой температуре, а также примем, что пористость медного каркаса остается постоянной. Объемные эффекты, связанные с образованием двух новых фаз, оценим по отдельности. В первом приближении можно воспользоваться соотношением объемов элементарных ячеек. Так, у меди $V_0 = 0.047 \text{ нм}^3$, у алюминия $V_0 = 0.066 \text{ нм}^3$, у соединения Cu_9Al_4 $V_0 = 0.659 \text{ нм}^3$ [17]. С учетом числа заменяемых атомов меди и алюминия получаем $\Delta L/L_0 \cong -4 \%$. Таким образом, образование интерметаллида Cu_9Al_4 должно вносить отрицательный вклад в изменение размеров.

Растворение алюминия в меди сопровождается последовательным увеличением параметра решетки меди [21]. По данным РФА в нашем случае параметр решетки этого твердого раствора составлял 0.36775 нм , чему по экстраполированным данным [21] соответствует содержание в нем 24.8 ат. \% Al . Такое содержание значительно превышает равновесную растворимость алюминия в меди при комнатной температуре (18.5 ат. \% [11]), т. е. мы имеем дело с пересыщенным твердым раствором. Учитывая, что в соответствии со стехиометрией эвтектической реакции $\beta = (\text{Cu}) + \gamma_2$ на фазу (Cu) приходится лишь 0.124 мольной доли, можно полагать, что ее вклад в деформацию образца невелик. Вклад от низкотемпературной орторомбической фазы, судя по характеру нисходящей ветви кривой 2 на рис. 2, также незначителен.

Далее рассмотрим вклад термического

расширения образца, а также возможный вклад увеличения его пористости за счет выделения газов, содержащихся в исходных порошках. Выше, по данным рис. 2, относительное удлинение образца на участке резкого температурного скачка (при температуре $\approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) было оценено как $\Delta L/L_0 \cong 2.7 \%$. Эту величину следовало бы сравнить с данными для основного продукта горения — соединения Cu_9Al_4 . Однако в литературе соответствующие сведения отсутствуют. Можно только с определенной долей уверенности сказать, что термическое относительное удлинение этого соединения должно быть ниже, чем у меди, поскольку и термическая дилатация решетки, и модуль упругости определяются решеточными силами связи. Так, например, в работе [22] продемонстрирована достаточно четкая корреляционная зависимость линейного коэффициента термического расширения металлов от обратной величины энергии связи в решетке. Известны значения модуля упругости меди (в среднем 120 ГПа [23]) и соединения Cu_9Al_4 (округленно 200 ГПа [24]). По этой причине приведенное выше экспериментальное значение относительного удлинения продукта горения при $\cong 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ можно сравнить с табличным значением для меди при той же температуре, а именно с величиной $\Delta L/L_0 = +2.1 \%$ [25]. Как указано выше, для интерметаллида Cu_9Al_4 относительное удлинение может быть только ниже этой величины, тем не менее оно ближе к наблюдаемому в нашем эксперименте значению. Если принять во внимание наличие остаточной деформации $\Delta L/L_0 = +0.5 \%$, то с учетом погрешности наших измерений можно полагать, что чисто термические причины вполне объясняют наблюдаемые изменения размеров исследуемого образца. Это тем более вероятно, что должен существовать небольшой положительный вклад в остаточную деформацию образца от увеличения параметра решетки твердого раствора алюминия в меди.

Что касается пористости образца после эксперимента, то в полном соответствии с [3] она остается практически на исходном уровне. Имеющаяся незначительная тенденция к росту пористости также может вносить свой вклад в остаточную деформацию образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизм горения бинарной металлической системы состава 3Cu—Al , с одной сторо-

ны, не отвечает представлениям о твердотельной реакционной диффузии реагентов во фронте горения. С другой стороны, продукты горения образцов данного состава являются неравновесными с точки зрения диаграммы состояния данной бинарной системы при температуре горения, хотя при комнатной температуре они стабильны. (Зафиксированная орторомбическая фаза является метастабильной при комнатной температуре.) Таким образом, горение исследуемого состава не подчиняется равновесному механизму Хайкина — Алдушина — Мержанова. В то же время быстрый спад температуры сразу же за прохождением фронта горения, свидетельствующий о том, что все основные процессы, связанные с выделением тепла (реакция горения и процесс кристаллизации основных продуктов горения), закончились в пределах фронта горения, говорит об отсутствии зоны догорания. К тому же образовавшийся во фронте горения неравновесный фазовый состав основных продуктов горения сохраняется вплоть до полного остывания системы. Другими словами, в механизме фазообразования в данной горячей системе отсутствуют признаки неравновесного механизма Боровинской. Не подпадает наблюдаемая неравновесность и под критерии, сформулированные в [16]. Таким образом, мы имеем дело с новым неравновесным механизмом горения, в соответствии с которым образуются продукты горения, не отвечающие диаграмме состояния при заданном соотношении меди и алюминия в системе и при достигнутой в эксперименте температуре синтеза. Вероятно, этот механизм возможен в тех случаях, когда существуют условия горения, обеспечивающие быструю динамику структурно-фазовых превращений и отсутствие полного расплавления продуктов во фронте горения. Было бы интересно рассмотреть с этой точки зрения другие составы в системе Cu—Al, а также другие подходящие системы.

Что же касается причин наблюдаемых дилатационных эффектов при горении образцов состава 3Cu—Al, то, скорее всего, они связаны с термическим расширением продуктов горения.

Авторы выражают благодарность Д. Ю. Ковалеву, проводившему рентгеновские исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
2. **Савицкий А. П.** Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука, 1991.
3. **Итин В. И., Братчиков А. Д., Постникова Л. Н.** Исследование горения и теплового взрыва для синтеза интерметаллических соединений и лигатур на их основе // Порошковая металлургия. 1980. № 5 (209). С. 15–18.
4. **Мержанов А. Г., Письменная Е. Б., Пономарев В. И., Рогачев А. С.** Динамическая рентгенография фазовых превращений при синтезе интерметаллидов в режиме теплового взрыва // Докл. АН. 1998. Т. 363, № 2. С. 203–207.
5. **Письменная Е. Б., Рогачев А. С., Ковалев Д. Ю., Пономарев В. И.** Механизм образования алюминидов меди в режиме теплового взрыва // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 1985–1990.
6. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Пономарев В. И. и др.** Динамическая рентгенография фазообразования в процессе СВС // Докл. АН. 1993. Т. 328, № 1. С. 72–74.
7. **Хансен М., Андерко К.** Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1.
8. **Ковалев Д. Ю., Пономарев В. И., Зозуля В. Д.** Динамика фазовых переходов при СВС порошковой системы 3Cu—Al в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 6. С. 66–70.
9. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г.** Безгазовое горение с фазовыми превращениями // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236, № 5. С. 1133–1136.
10. **Лариков Л. Н., Рябов В. Р., Фальченко В. М.** Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке. М.: Машиностроение, 1975.
11. **Диаграммы состояния двойных металлических систем** / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
12. **Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л.** Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980.
13. **Кольчинский М. З., Медведенко Н. Ф., Солонин Ю. М., Гнатуш Ф. П.** Электропроводное спекание смесей порошков алюминия и меди // Порошковая металлургия. 1977. № 7 (175). С. 13–16.
14. **Merzhanov A. G.** Ten research directions in the future of SHS // Intern. J. of SHS. 1995. V. 4, N 4. P. 323–350.
15. **Merzhanov A. G.** Nonequilibrium theory of flame propagation // Progr. in Astronaut. and Aeronaut. 1996. V. 173. P. 37–59.

16. Мержанов А. Г., Ковалев Д. Ю., Шкиро В. М., Пономарев В. И. К вопросу о равновесности продуктов СВС // Докл. АН. 2004. Т. 394, № 4.
17. ASTM X-ray Diffraction Data Card File and Key. Amer. Soc. for Testing Materials. Philadelphia, 1977.
18. Warlimont H., Wilkens M. Die struktur der martensitphase β'_1 im system kupfer — aluminium // Z. Metallkunde. 1964. Bd 55, N. 7. S. 382–387.
19. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. Т. 1.
20. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. Первое дополнение. М.: Металлургия, 1970. Т. 1.
21. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1986.
22. Vijn A. An inverse correlation between linear coefficients of thermal expansion and bond energies the common elements of the periodic table // Metal Sci. 1975. V. 9, N 12. P. 533–534.
23. Тихонов Л. В., Кононенко В. А., Прокопенко Г. И., Рафаловский В. А. Механические свойства металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1986.
24. Интерметаллические соединения / Под ред. Дж. Вестбрука. М.: Металлургия, 1970.
25. Лариков Л. Н., Юрченко Ю. Ф. Тепловые свойства металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1985.

*Поступила в редакцию 28/II 2005 г.,
в окончательном варианте — 8/IX 2005 г.*