

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ СВС ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ КВАРЦЕМ ЭКВИАТОМНОЙ СИСТЕМЫ Ni-Al

И. В. Милюкова, П. Ю. Гуляев, А. В. Долматов, Е. В. Исакова

Работа выполнена при финансовой поддержке
РФФИ (гранты № 15-48-00100, 15-42-00106)

Введение

Технологические процессы СВС [1], включающие в себя разбавление исходной шихты инертными добавками [2, 3], применяются в целях снижения себестоимости конечного продукта [4] или придания специфических функциональных свойств [5], наследуемых от компонентов добавки. В первом случае введение инерта не должно влиять на основные характеристики материала, но при этом необходимо знать объем добавок [6], при котором режим процесса СВ-синтеза становится затухающим, при котором реакция не доходит до полного завершения. Переизбыток инерта приводит к «критическому» теплоотводу из горящего образца [7], т. е. позволяет «закалить» структуру в волне синтеза, а это является одним из методов получения данных о структуре реакционной ячейки и особенностях фазообразования в процессе СВС. Предварительными исследованиями выявлено [8], что для системы Ni – Al таким критическим объемом является 30 мас. % инерта в виде порошка кварца SiO₂ дисперсностью до 150 мкм.

Цель работы – построение качественной модели фазообразования никелида алюминия по «закаленной» структуре волны горения.

Методика и результаты эксперимента

Исследования проводились для системы Ni – 31 мас. % Al. В качестве исходного материала использовался порошок никеля ПНК-УТ1 дисперсностью до 10 мкм и порошок алюминия ПА-4 дисперсностью до 50 мкм. Инерт SiO₂ дисперсностью до 150 мкм в объеме 30 мас. % добавляли в исходную шихту, которую формовали с насыпной плотностью 2,7 г/см³. Начальным условием синтеза являлась комнатная температура 300 К. Синтез образцов регистрировался с использованием уникальной экспериментальной установки, разработанной в ЮГУ на базе скоростной цифровой камеры «ВидеоСпринт». Оптическая система – стереомикроскоп МБС-10 с фокусным расстоянием 90 мм. Монохромная цифровая камера «ВидеоСпринт» построена на основе КМОП-матрицы размером 1280x1024 пикселя с областью спектральной чувствительности 400–900 нм [9]. По данным съемки, получены термограммы процесса [10].

Металлографические исследования образцов с остановленным фронтом горения проводили с использованием микроскопа Axiovert-200 MAT с системой обработки изображений «Видео-Тест-Структура-5». Была определена область перехода структуры от зоны исходных порошков с явно выраженными отдельными частицами Al и Ni к зоне, где структурное превращение уже произошло. По результатам этих наблюдений образец с остановленным фронтом горения был разделен примерно на 4 зоны в зависимости от степени завершенности процесса синтеза:

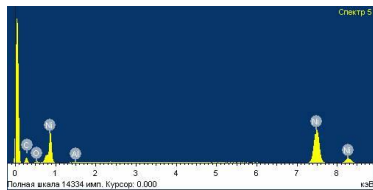
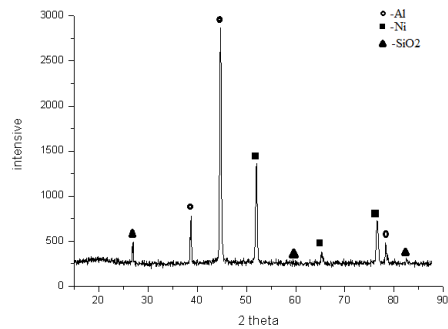
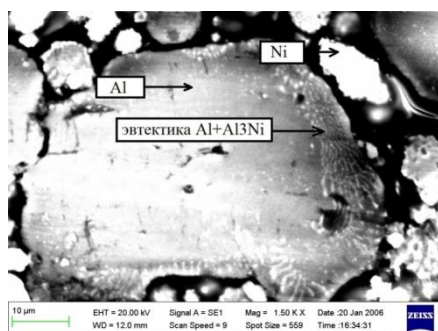
- 1 зона – зона исходных порошков смеси;
- 2 зона – зона начала реакции СВ-синтеза;
- 3 зона – зона незавершенного структурообразования;
- 4 зона – зона окончания реакции синтеза.

Образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе EVO 50XVP (CarlZeiss) с системой INCA x-act (OxfordInstruments) для рентгеновского микроанализа и дифрактометре рентгеновском ДР-01 «Радиян». Съемка рентгенограмм проводилась на медном излучении (Cu K) с шагом 0.050 и временем экспозиции 2 сек.

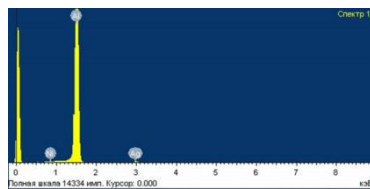
Данные металлографического, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового исследований позволили провести анализ микроструктуры и фазового состава во всех зонах закалки.

Дифрактограмма зоны 1, в которой находился непрореагировавший, припекшийся под действием температуры порошок исходной шихты показывает наличие отдельных частиц Al и Ni. Фон рентгенограммы создают мелкие низкие пики, соответствующие исходным частицам инерта – SiO₂ (рис. 1).

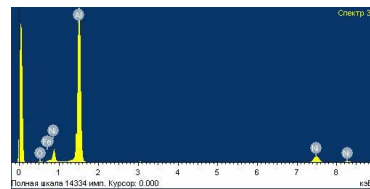
Микрорентгеноспектральный анализ подтверждает наличие непрореагировавших частиц исходной шихты, размеры которых коррелируют с размерами исходных порошков в шихте. Кроме того, хорошо видны частицы алюминия с характерным эвтектическим рисунком по периметру, что может говорить о начале фазового превращения. Под действием тепла частица алюминия начинает подплавляться по краям, и благодаря реакционной диффузии никель проникает вглубь частицы алюминия. Образуется эвтектика в виде белых пластин и точек, состоящая из Al и Al₃Ni (рис. 1). Тепловой эффект образования Al₃Ni составляет 113 КДж/моль, что приводит к активации диффузионных процессов и росту интерметаллидных кристаллов.



Элемент	Атомный %
Ni K	99,2
Al K	0,8



Элемент	Атомный %
Al K	99,5
Ni K	0,5



Элемент	Атомный %
Al K	87
Ni K	13

Рисунок 1 – Дифрактограмма и микрорентгеноспектральный анализ зоны 1

На снимке SEM видны фазы, образовавшиеся вследствие дальнейшей диффузии никеля вглубь частиц алюминия (рис. 2).

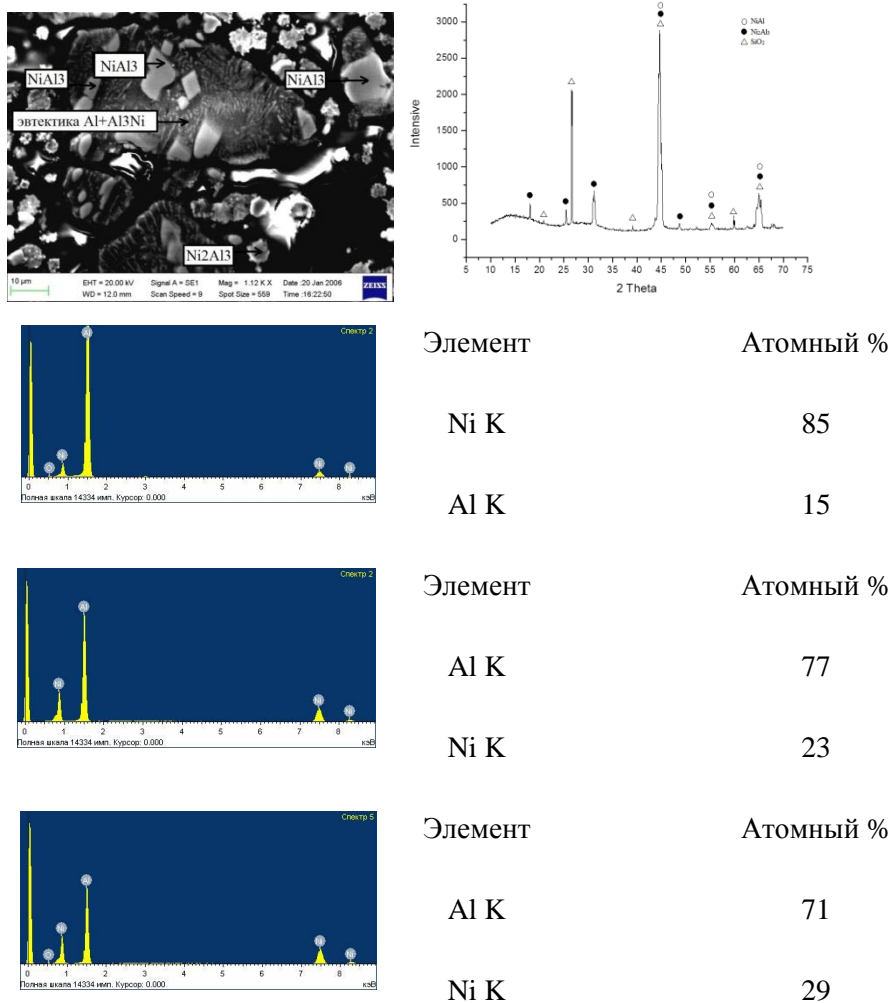


Рисунок 2 – Дифрактограмма и микроанализ зоны 2

Насыщение расплава никелем приводит к росту частиц NiAl₃ на месте эвтектики по периметру частицы алюминия, а также образованию грубопластинчатой эвтектики в центре частицы. В областях с повышенным содержанием никеля, по данным микроанализа, образуются гладкие, достаточно крупные частицы фазы – Ni₂Al₃. Рентгенограмма области, соответствующая зоне 2, показывает наличие частиц алюминия и интерметаллидных фаз NiAl₃ и Ni₂Al₃ (рис. 2). Необходимо отметить, что пики отражений интерметаллида Ni₂Al₃ сдвинуты по углам, что говорит о неполной стехиометрии образовавшихся фаз.

Кристаллизация фазы Ni₂Al₃ сопровождается большим выделением тепла за счет экзотермичности химической реакции ($\Delta H = -170$ КДж/моль), что приводит к повышению температуры в реакционной ячейке и плавлению никеля. Этот факт подтверждается и данными термограмм (рис. 3).

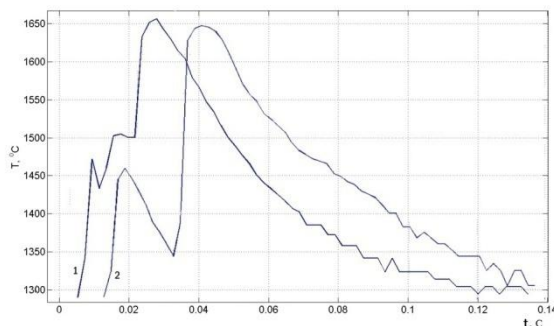
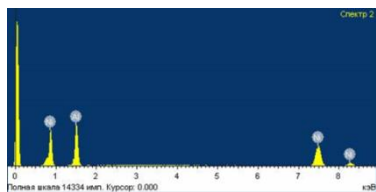
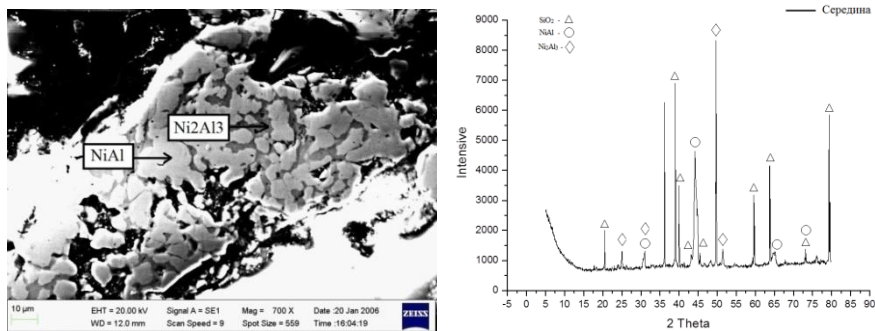


Рисунок 3 – Термограммы горения образца с «закаленным» фронтом

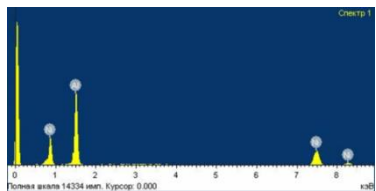
По данным термограмма, можно констатировать резкое повышение температуры в зоне реакции, что приводит к плавлению никеля при температуре 14550С через 5 мс с момента начала синтеза и то, что процесс идет с поглощением тепла. Кристаллизация интерметаллида NiAl сопровождается дополнительным тепловыделением и начинается через 20 мс после разогрева ячейки.

В зоне 3, по данным рентгенофазового анализа (рис. 4), наблюдается появление новой фазы NiAl и остается Ni₂Al₃, что связано с неоднородностью химического состава по объему образца во время горения.

Если растекание легкоплавкого реагента не может успеть завершиться к моменту плавления тугоплавкого, то массоперенос может осуществляться в результате коалесценции капель. Таким образом, происходит перемешивание реагентов на молекулярном уровне из-за конвекции и диффузии в расплаве. Из-за химической неоднородности в определенных участках расплава кристаллизуются области фазы NiAl (рис. 4).



Элемент	Атомный %
Ni K	54
Al K	46

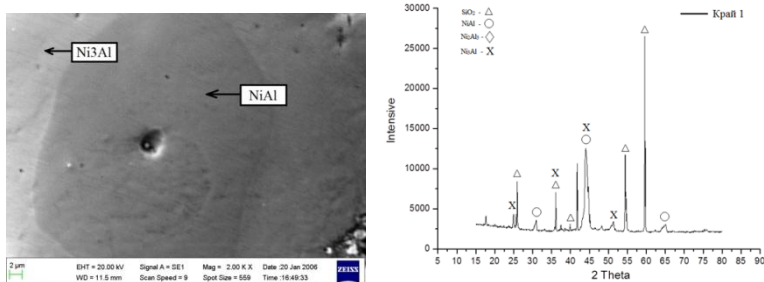


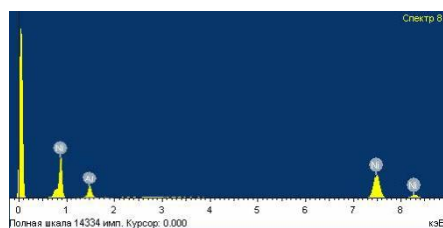
Элемент	Атомный %
Al K	72
Ni K	28

Рисунок 4 – Дифрактограмма и микрорентгеноспектральный анализ зоны 3

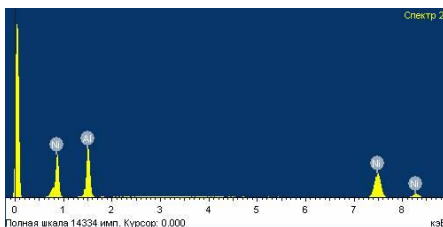
Данные рентгенофазового анализа зоны 4 свидетельствуют о наличии в структуре фаз NiAl, Ni₃Al и Ni₂Al₃ (рис. 5).

По результатам микрорентгеноспектрального анализа, продолжается рост фазы NiAl и из пересыщенного никелем раствора по перитектической реакции кристаллизуется еще одна фаза Ni₃Al (рис. 5). Из-за химической неоднородности фаза NiAl также претерпевает перитектическое превращение с образованием Ni₂Al₃ в областях с повышенным содержанием Al.





Элемент	Атомный %
Ni K	78
Al K	22



Элемент	Атомный %
Al K	54
Ni K	46

Рисунок 5 – Дифрактограмма и микрорентгеноспектральный анализ зоны 4

Таким образом, можно установить последовательность фазообразования в процессе СВ-синтеза. Реакция синтеза начинается с подплавления частиц алюминия и образования по ее периметру эвтектики Al + NiAl₃. Далее за счет реакционной диффузии продолжается рост частиц NiAl₃ и образование частиц нестехиометричной фазы Ni₂Al₃. Высокий экзотермический эффект образования Ni₂Al₃ приводит к плавлению никеля и образованию фазы NiAl. Дальнейшее структурообразование обусловлено скоростью отвода тепла и химической однородностью шихты, что приводит к перитектическому превращению части интерметаллидной фазы NiAl с образованием Ni₂Al₃ в областях с повышенным содержанием Al и Ni₃Al в областях с повышенным содержанием Ni.

Все результаты, полученные путем исследования всех зон «закаленного» образца, соответствуют диаграмме состояния и не противоречат ранее известным фактам.

Выводы:

1. В «закаленной» структуре при остановке волны горения выявлено несколько зон с характерной микроструктурой, что позволило подтвердить механизм реакционной диффузии при образовании алюминидов никеля разной стехиометрии на начальном этапе разогрева реакционной ячейки.
2. По данным металлографического и термического анализа, плавление тугоплавкого компонента – никеля происходит после тепловыделения при образовании частиц Ni₂Al₃.
3. По результатам металлографического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа, предложена последовательность фазообразования в процессе СВ-синтеза.

Литература

1. Development Prospects of SHS Technologies in Altai State Technical University [Text] / V. V. Evstigneev, P. J. Guljaev, I. V. Miljukova et al. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2006. – Vol. 15, № 1. – Pp. 99–104.
2. Gulyaev, I. Plasma spray of metal and cermet coatings from Ni-Al alloys prepared by SHS process [Text] / I. P. Gulyaev, P. Yu. Gulyaev, I. V. Miljukova // International symposium on self-propagating high temperature synthesis SHS XIII. – 2015. – Pp. 221–222.
3. Gulyaev, P. Yu. Plasma spraying of protective coatings from ferromagnetic SHS-materials [Text] / P. Yu. Gulyaev // Research Journal of International Studies. – 2013. – № 12-1 (19). – Pp. 74–77.
4. In-situ selfpropagating-high-temperature-synthesis controlled by plasma [Text] / P. Yu. Gulyaev, I. P. Gulyaev, I. V. Miljukova, H. Z. Cui // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – № 2(25). – Pp. 28–33.

5. Microstructure and evolution of (TiB₂+Al₂O₃)/NiAl composites prepared by self-propagation high-temperature synthesis [Text] / Xiao-jie Song, Hong-zhi Cui, Li-li Cao, P. Y. Gulyaev // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – Vol. 26. – Issue 7. – Pages 1878–1884. – DOI: 10.1016 / S1003-6326 (16) 64265-6.

6. Phase formation time evaluation in NiAl combustion systems by the thermal fields visualization method [Text] / M. P. Boronenko, A. E. Seregin, P. Yu. Gulyaev, I. V. Milyukova // Scientific Visualization. – 2015. – Т. 7. – № 5. – С. 102–108.

7. Temperature measurements for Ni-Al and Ti-Al phase control in SHS Synthesis and plasma spray processes / P. Yu. Gulyaev, I. P. Gulyaev, I. V. Milyukova, H.-Z. Cui // High Temperatures – High Pressures. – 2015. – Vol. 44, № 2. – Pp. 83–92.

8. Бересток, Г. М. Система оптического контроля тепловых параметров процесса СВ-синтеза [Текст] / Г. М. Бересток, П. Ю. Гуляев, А. В. Долматов, И. В. Милюкова // Современные научные исследования и инновации. – 2015. – № 2–2 (46). – С. 71–81.

9. Бороненко, М. П. Эффективная теплопроводность неплотно упакованных порошков в волне СВ-синтеза [Текст] / М. П. Бороненко, И. В. Милюкова, А. Е. Серегин // Вестник Югорского государственного университета. – 2013. – № 2 (29). – С. 17–22.

10. Структурно-фазовые изменения продуктов СВС в системе NI-AL при различной степени уплотнения исходной шихты [Текст] / Е. В. Богданов, П. Ю. Гуляев, Ф. А. Евсеев [и др.] // Современные научные исследования и инновации. – 2016. – № 6 (62). – С. 106–112.