

МЕТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСИ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ

О. Б. Ковалев, В. А. Неронов

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск, kovalev@itam.nsc.ru

Процессы фазообразования рассматриваются на уровне мезоэчейки смеси с использованием диаграммы состояния бинарной системы. Предложены последовательные схемы металлохимических реакций образования и распада интерметаллических соединений в смеси порошков никеля с алюминием. Численно решена задача диффузионного отжига указанной смеси в двух условиях: при постоянной температуре и при температуре, медленно возрастающей по линейному закону.

Ключевые слова: диффузионное взаимодействие, металлохимические реакции, диаграмма состояния, интерметаллические соединения, математическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Законы формирования металлических фаз в химических реакциях синтеза изучает металлохимия [1], опираясь на диаграммы состояния. Как известно, диаграмма состояния описывает равновесное состояние физико-химической системы в зависимости от химического состава и внешних условий — температуры и давления. Внешнее давление не оказывает существенного влияния на состояние конденсированной системы, где газообразных фаз нет. Поэтому давление считается постоянным, равным одной атмосфере, а диаграммы состояния двойных систем строят в координатах «концентрация — температура». Двойные системы, в частности металлические, наиболее изучены [2–4]. Интерметаллические соединения, т. е. химические соединения металлов друг с другом, образуются во многих системах. Интерметаллические фазы могут плавиться конгруэнтно и инконгруэнтно, обладать строго определенным составом (так называемые дальтони́ды) или переменным (бертолли́ды). Сказанное иллюстрируется диаграммой состояния системы Ni–Al, представленной на рис. 1 [3]. В системе образуется четыре соединения: NiAl₃ (β -фаза), Ni₂Al₃ (γ -фаза), NiAl (δ -фаза) и Ni₃Al (ε -фаза).

Соединения Ni₂Al₃ и Ni₃Al характеризуются относительно узкими областями гомогенности, NiAl — широкой, а фаза NiAl₃ отвечает формульному составу. Фазы NiAl₃, Ni₂Al₃ и Ni₃Al образуются по перитектическим реакци-

ям при указанных на рис. 1 температурах, т. е. при нагревании разлагаются по схемам:

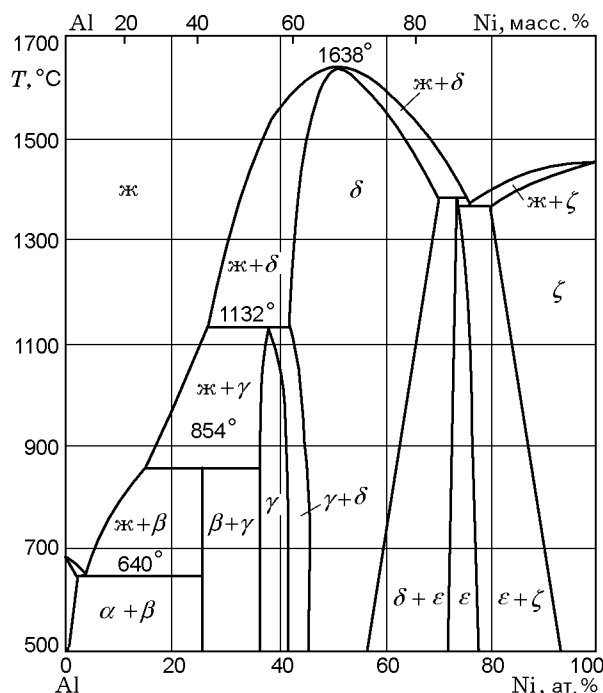
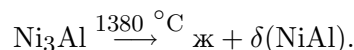
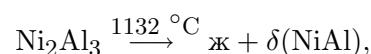
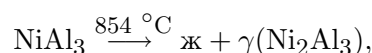


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni–Al:

α — твердый раствор на основе Al, β — NiAl₃; γ — Ni₂Al₃, δ — NiAl, ε — Ni₃Al, ζ — твердый раствор на основе Ni

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 01-01-00778).

Таблица 1
Фазовый состав продуктов СВС в системе Ni–Al

Состав исходной смеси	Данные рентгеноструктурного и рентгеноспектрального (в скобках) анализов [6]
Соответствует фазе: Ni ₃ Al	Ni ₃ Al (Ni ₃ Al, NiAl, Ni)
NiAl	NiAl (NiAl)
Ni ₂ Al ₃	Ni ₂ Al ₃ , NiAl (Ni ₂ Al ₃ , NiAl)
NiAl ₃	NiAl ₃ , Ni ₂ Al ₃ (NiAl ₃ , Ni ₂ Al ₃)

Наиболее высокотемпературная фаза — моноалюминид никеля NiAl — плавится конгруэнтно с открытым максимумом при температуре $T = 1638$ °С. Из рис. 1 видно, что в области существования моноалюминида ликвидус и солидус являются плавными кривыми, без острой вершины или перелома в точке, соответствующей составу NiAl. Такой характер ликвидуса и солидуса свидетельствует о том, что следует ожидать заметную диссоциацию соединения NiAl не только в жидком, но и в твердом состоянии.

Исследованию механизма взаимодействия никеля с алюминием посвящено значительное число работ [5–13]. Анализ опубликованных результатов показывает, что характер взаимодействия компонентов различен и зависит от условий эксперимента. Так, при изучении реакций взаимодействия никеля и алюминия в композитном порошке, каждая частица которого представляет алюминиевое ядро, плакированное никелем, Ю. С. Борисовым и С. Л. Фишманом установлено [5], что фронт реакции движется от расплавленного ядра к твердой периферии. В результате внутри частиц образуются полости. В условиях плазменного напыления тех же композитных порошков, когда под воздействием интенсивного внешнего нагрева оба компонента расплавляются, характер их взаимодействия несколько иной. Реакция протекает в условиях интенсивного конвективного перемешивания жидких фаз, вызванного градиентом температуры в объеме [5]. Состав конечных продуктов реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и, следовательно, механизм взаимодействия компонентов зависят от многих параметров: начальной температуры и пористости смеси, степени разбавления, тепловых потерь, дисперсности реагентов, их соотношения, масштабного и других факторов. В качестве примера приве-

дем состав продуктов горения в системе Ni–Al [6] (табл. 1). Как следует из табл. 1, однофазные продукты были синтезированы только в смеси состава Ni–Al. Такие же результаты получены в [7, 8]. В [9] при исследовании закономерностей тепловыделения и теплового взрыва в смесях порошков никеля и алюминия предполагалась следующая последовательность реакций: $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}_3$, $\text{Ni} + \text{NiAl}_3 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}_3$, $\text{Ni} + \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}$. Скорости реакций остались не установленными. В [10] рассмотрены закономерности горения эквиатомной смеси порошков никеля с алюминием. Установлено, что существует область, в которой максимальная температура горения остается постоянной и равной температуре плавления конечного продукта, в данном случае — температуре плавления NiAl 1638 °С.

В [11] исследуется граница раздела между частицами никеля и алюминия, спекаемыми при $T = 590$ °С в течение 3 ч. Показано, что образующиеся промежуточные слои в направлении от никеля к алюминию соответствуют фазам NiAl, Ni₂Al₃ и NiAl₃. Иная структура наблюдалась в биметаллическом образце Ni–Al. После отжига при $T = 560$ °С в течение 125 ч в зоне контакта наблюдалось два промежуточных слоя: Ni₂Al₃ и Ni₃Al; после 60-часового отжига при $T = 620$ °С — только фаза Ni₂Al₃.

В [12] исследованы закономерности безгазового горения смеси порошков никеля с алюминием. Установлено, что скорость и режимы горения зависят от пористости и дисперсности порошков. Показано, что механизм горения сильно зависит от максимальной температуры горения смеси.

При электронно-микроскопическом наблюдении взаимодействия жидкой частицы алюминия с твердой пленкой никеля в [13] установлено, что вокруг частицы в пленке формируется реакционный слой, состоящий

из трех зон. Методами микродифракции и темнопольного изображения в зоне, примыкающей к капле, зарегистрированы фазы NiAl_3 , Ni_2Al_3 и NiAl (здесь и далее фазы перечисляются в порядке убывания их содержания в зоне); в средней зоне обнаружены фазы Ni_2Al_3 , NiAl и NiAl_3 , в периферийной зоне, наиболее удаленной от капли алюминия, — фазы Ni_3Al и NiAl . Такая структура слоя продуктов взаимодействия свидетельствует о его сильно неравновесном состоянии (в условиях эксперимента температурный градиент между жидкой каплей и пленкой никеля порядка 10^6 град/см).

Рассмотренные примеры показывают сложность и неоднозначность процессов, протекающих на границе раздела компонентов.

Строгой теории диффузионного взаимодействия между твердым и жидким металлами в настоящее время не существует. Имеется три взгляда на это явление.

Во-первых, считается [14], что растворение твердого металла в жидком осуществляется путем свободного перехода атомов с поверхности твердой фазы в жидкую с последующим диффузионным переносом их в расплав от межфазной границы. При насыщении жидкой фазы атомами твердого компонента происходит образование интерметаллида путем кристаллизации на поверхности твердой фазы. Причем первой фазой, кристаллизующейся из расплава, становится та, которая находится в равновесии с жидким раствором при данной температуре, т. е. наиболее легкоплавкая из всех фаз, способных существовать в системе при этой температуре.

Во-вторых, считается, что при соприкосновении тугоплавкого твердого металла А с жидким расплавом легкоплавкого компонента В происходит металлохимическая реакция с образованием интерметаллидного слоя A_xB_y на границе раздела компонентов. Рост этого слоя происходит вследствие диффузии твердого компонента А через слой A_xB_y .

В-третьих, полагается [15], что растворение твердого металла в жидком осуществляется за счет диффузии атомов жидкой фазы в твердую с образованием в приграничном слое твердых растворов или интерметаллидов. Рост этих слоев происходит со стороны твердого компонента А, а растворение — со стороны жидкого расплава. Эта концепция в последнее время считается новой. В пользу [15]

свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные (см. [13], а также обзор в [15]).

Природа образования интерметаллидов настолько многообразна, что трудно отдать предпочтение какому-либо из указанных положений. Согласно [13] в системе Ni–Al растворение никеля в расплаве алюминия протекает за счет диффузии жидкого алюминия в твердый никель. С другой стороны, в системе Ni–Si, температуры плавления компонентов которой мало отличаются ($T_{\text{Ni}} = 1453$ °С, $T_{\text{Si}} = 1420$ °С), растворение никеля происходит за счет диффузии его атомов в аморфный кремний [16].

В настоящее время отсутствует корректное математическое описание металлохимических реакций в порошках. Кинетические модели, в которых не заложены элементарные акты взаимодействия между веществами, для этой цели непригодны. Если в реагирующих газах в каждой точке пространства присутствуют все компоненты смеси, то в твердых зернистых телах исходные компоненты разделены в пространстве на уровне отдельных частиц и могут реагировать только через поверхности контактов. Отсутствие перемешивания значительно ограничивает скорость реакции, которая зависит от степени развития поверхности контакта, доставка реагентов через которую осуществляется за счет диффузионных процессов. Ниже на основе многофазного подхода [17, 18] обсуждается возможность математического моделирования химических реакций в смеси реагирующих металлических порошков.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основы математической теории диффузионного взаимодействия в неоднородных средах изложены в [19]. Для описания кинетики роста интерметаллидных фаз при контакте сплавов металлов приняты следующие упрощающие предположения [19]:

— образование интерметаллида лимитируется диффузией одного компонента, перемещающегося медленнее;

— на межфазных границах быстро устанавливается локальное термодинамическое равновесие, при этом кинетика процесса является чисто диффузионной;

— зависимость коэффициентов диффузии от концентрации пренебрегается;

— влияние межфазного поверхностного натяжения не учитывается;

— эффекты термоупругости не учитываются.

Предположим, что имеется смесь металлических частиц сорта А и В. Структура смеси определяется размерами и концентрацией частиц (объемной или массовой). Предположим, что известны массовые содержания частиц α_A , $\alpha_B = 1 - \alpha_A$, плотности материалов ρ_A , ρ_B , радиусы частиц R_A , R_B и пористость смеси m_0 . Тогда для объемных концентраций m_A , m_B справедливы соотношения

$$m_A = \alpha_A \rho_0 / \rho_A, \quad m_B = \alpha_B \rho_0 / \rho_B,$$

$$m_A + m_B + m_0 = 1.$$

Здесь средняя плотность смеси $\rho_0 = (1 - m_0)(\alpha_A / \rho_A + \alpha_B / \rho_B)^{-1}$. Число частиц каждого сорта в единице объема равно соответственно

$$N_A = 3m_A / 4\pi R_A^3, \quad N_B = 3m_B / 4\pi R_B^3.$$

Если $N_A / N_B = m_A R_B^3 / m_B R_A^3 \gg 1$, то это означает, что мезоячейка смеси состоит из одной частицы В, окруженной слоем частиц А, при этом справедливо соотношение

$$\frac{4}{3}\pi R_s^3(1 - m_0) = \frac{4}{3}\pi R_A^3 \frac{N_A}{N_B} + \frac{4}{3}\pi R_B^3,$$

где R_s — радиус мезоячейки. Если $N_A / N_B \ll 1$, то мезоячейка состоит из одной частицы А, окруженной слоем частиц В. Тогда справедливо другое соотношение:

$$\frac{4}{3}\pi R_s^3(1 - m_0) = \frac{4}{3}\pi R_A^3 + \frac{4}{3}\pi R_B^3 \frac{N_A}{N_B}.$$

В результате радиус мезоячейки определяется следующими соотношениями:

$$R_s = \begin{cases} R_B / m_B^{1/3}, & N_A / N_B \gg 1, \\ R_A / m_A^{1/3}, & N_A / N_B \ll 1. \end{cases}$$

Случай $N_A / N_B \approx 1$, который практически мало реалистичен, требует специального исследования и в данной работе не рассматривается.

Будем рассматривать смесь частиц никеля с алюминием, например, $\alpha_{Al} = 0,315$, $\alpha_{Ni} = 0,685$, $m_0 = 0,1$, $\rho_{Al} = 2,7 \text{ г/см}^3$, $\rho_{Ni} = 8,4 \text{ г/см}^3$. Для порошков алюминия (АСД-1, $R_{Al} = 8 \div 15 \text{ мкм}$) и никеля (ПНК, $R_{Ni} = 30 \div 40 \text{ мкм}$) $N_{Al} / N_{Ni} \gg 1$. Мезоячейка смеси состоит из одной частицы никеля, окруженной слоем частиц алюминия, при этом $R_s = R_{Ni} / m_{Ni}^{1/3}$.

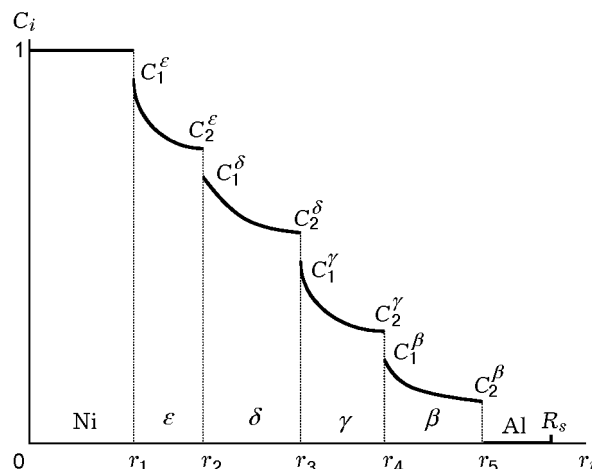


Рис. 2. Распределение концентрации никеля в диффузионной зоне мезоячейки смеси

Следовательно, частицы никеля будут центрами мезоячеек и локальными источниками производства интерметаллических фаз, которые образуются послойно вокруг частиц никеля.

В предположении стадийности химических превращений (образования и распада) промежуточных фаз предлагается схема металлохимических реакций, приведенная в табл. 2. Уравнения химических реакций записаны в соответствии с диаграммой состояния (см. рис. 1). Для каждой реакции существует температурный интервал ее протекания. Предполагается, что химическое взаимодействие начинается после плавления алюминия, когда резко увеличивается поверхность контакта (твердые частицы никеля оказываются погруженными в расплав алюминия). Твердофазные реакции, как малозначительные, тем самым исключаются из рассмотрения. В этих условиях предполагается интенсивный рост слоев фаз на контактной границе. При достижении фазой температуры плавления (разложения) концентрационные пределы ее существования сокращаются, превращаясь в точки согласно диаграмме состояния. Фаза либо плавится конгруэнтно, либо разлагается по перитектической реакции.

Реакционное взаимодействие никеля с алюминием начинается по достижении температуры плавления алюминия с мгновенным образованием слоя продукта, состоящего из одного или нескольких интерметаллических фаз. С точки зрения математического описания появление каждой из фаз равновероятно. Поэтому предположим, что в момент образования

Таблица 2

Реакционная диффузия в системе Ni–Al

Металлохимическая реакция	Температурный диапазон реакции
Образование фаз	
$\text{Al} + 3\text{Ni} \xrightarrow{J_\varepsilon} \text{Ni}_3\text{Al} + 37,6 \text{ ккал}$	$T_{\text{Al}} \leq T < T_\varepsilon$ (1653)
$2\text{Al} + \text{Ni}_3\text{Al} \xrightarrow{J_\delta} 3\text{NiAl} + 46,7 \text{ ккал}$	$T_{\text{Al}} \leq T < T_\delta$ (1911)
$\text{Al} + 2\text{NiAl} \xrightarrow{J_\gamma} \text{Ni}_2\text{Al}_3 - 15,4 \text{ ккал}$	$T_{\text{Al}} \leq T < T_\gamma$ (1405)
$3\text{Al} + \text{Ni}_2\text{Al}_3 \xrightarrow{J_\beta} 2\text{NiAl}_3 + 13,8 \text{ ккал}$	$T_{\text{Al}} \leq T < T_\beta$ (1127)
Распад фаз	
$\text{Ni}_3\text{Al} \xrightarrow{J_\varepsilon} \text{NiAl} + 2\text{Ni} - 9,5 \text{ ккал}$	$T \geq T_\varepsilon$ (1653)
$\text{NiAl} \xrightarrow{J_\delta} \text{Ni} + \text{Al} - 28,1 \text{ ккал}$	$T \geq T_\delta$ (1911)
$\text{Ni}_2\text{Al}_3 \xrightarrow{J_\gamma} 2\text{NiAl} + \text{Al} + 15,4 \text{ ккал}$	$T \geq T_\gamma$ (1405)
$2\text{NiAl}_3 \xrightarrow{J_\beta} \text{Ni}_2\text{Al}_3 + 3\text{Al} - 13,8 \text{ ккал}$	$T \geq T_\beta$ (1127)

Примечание. Расчет тепловых эффектов выполнен с использованием данных [3]. В скобках указаны температуры плавления фаз, измеренные в К.

продукта существует бесконечно тонкий диффузионный слой, который состоит из прослоек всех возможных интерметаллических фаз одновременно. Учитывая только области однофазных промежуточных продуктов в твердом состоянии и исключив переходные двухфазные области, представим распределение концентрации никеля в диффузионном слое функцией с разрывами в точках на межфазных границах (рис. 2). Двухфазные области, занятые смесью двух соответствующих фаз, исключены в силу предположения о малости их линейных размеров. Допустимость такого предположения подтверждается рядом экспериментальных данных, обобщенных в [5]. Даже при длительном спекании порошков молибдена с никелем полученное экспериментально в [20] распределение концентрации молибдена в диффузионной зоне имеет незначительные по размерам двухфазные участки. Недавно проведенные исследования [16] по взаимодействию пленки кристаллического и аморфного кремния с частицей никеля показали, что на поверхности контакта происходит послойное формирование силицидов никеля, причем интерметаллические фазы непосредственно примыкают друг к другу без образования каких-либо промежуточных двухфазных областей.

Математическая формулировка задачи, согласно [19], состоит из уравнений диффузии и балансовых соотношений на подвижных меж-

фазных границах:

$$\frac{1}{D_i} \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r},$$

$$r_i(t) \leq r \leq r_{i+1}(t), \quad i = 1 \div 5; \quad (1)$$

$$r = r_1(t): \quad (1 - C_1^\varepsilon(T)) \frac{\partial r_1}{\partial t} =$$

$$= D_\varepsilon(T) \frac{\partial C_\varepsilon}{\partial r} \Big|_{r=r_1+0}, \quad C_\varepsilon = C_1^\varepsilon(T); \quad (2)$$

$$r = r_2(t): \quad (C_2^\varepsilon(T) - C_1^\delta(T)) \frac{\partial r_2}{\partial t} =$$

$$= -D_\varepsilon(T) \frac{\partial C_\varepsilon}{\partial r} \Big|_{r=r_2-0} +$$

$$+ D_\delta(T) \frac{\partial C_\delta}{\partial r} \Big|_{r=r_2+0}; \quad (3)$$

$$r = r_3(t): \quad (C_2^\delta(T) - C_1^\gamma(T)) \frac{\partial r_3}{\partial t} =$$

$$= -D_\delta(T) \frac{\partial C_\delta}{\partial r} \Big|_{r=r_3-0} +$$

$$+ D_\gamma(T) \frac{\partial C_\gamma}{\partial r} \Big|_{r=r_3+0}; \quad (4)$$

$$r = r_4(t): \quad (C_2^\gamma(T) - C_1^\beta(T)) \frac{\partial r_4}{\partial t} =$$

$$= -D_\gamma(T) \frac{\partial C_\gamma}{\partial r} \Big|_{r=r_4-0} +$$

$$+ D_\beta(T) \frac{\partial C_\beta}{\partial r} \Big|_{r=r_4+0}; \quad (5)$$

$$r = r_5(t): \quad C_2^\beta(T) \frac{\partial r_5}{\partial t} = -D_\beta(T) \frac{\partial C_\beta}{\partial r} \Big|_{r=r_5-0}, \quad (6)$$

где C_i — массовая концентрация никеля в фазе, $D_i(T) = D_{i0} \exp(-E_i/RT)$ — коэффициенты диффузии никеля в этих фазах, $C_1^i(T)$, $C_2^i(T)$ — зависимости равновесных концентраций от температуры, задаваемые по диаграмме состояния (см. рис. 1: $i = \varepsilon(\text{Ni}_3\text{Al})$, $\delta(\text{NiAl})$, $\gamma(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$, $\beta(\text{NiAl}_3)$).

Будем считать, что скорость образования фазы пропорциональна изменению со временем ее массы. Поскольку структура мезоэчейки такова, что частицы никеля являются локальными центрами образования интерметаллидов, то для скорости производства или потребления i -й фазы можно записать:

$$J_i = m_{\text{Ni}} \rho_i \frac{\partial}{\partial t} (y_i^3 - y_{i-1}^3), \quad y_i = \frac{r_i}{R_s}, \quad i = 2 \div 5. \quad (7)$$

Нужно заметить, что при температуре между точками плавления $T_{\text{Al}} \leq T < T_i$ скорость реакции положительна, $J_i > 0$ (слой нарастает), а при $T \geq T_i$ — отрицательна, $J_i < 0$ (слой распадается).

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ЗАДАЧИ (1)–(6)

В условиях, когда температура медленно увеличивается со временем или когда она постоянна (при так называемом диффузионном отжиге смеси), предполагается справедливым состояние локального термодинамического равновесия по температуре. Решение уравнений (1)–(6) в нестационарной постановке с таким большим количеством условий сопряжения на межфазных границах, движущихся со временем, чрезвычайно затруднено. Поэтому для получения приближенного решения воспользуемся методом [21], в котором предполагается, что распределение концентраций в пределах каждого подслоя мало отличается от стационарного: $C_i = A_i/r + B_i$. Постоянные A_i , B_i определяются из условий равенства функций C_i значениям равновесных концентраций на межфазных границах. Подставляя стационарные решения в соотношения (2)–(6), получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$d_\varepsilon \frac{dr_1}{dt} = \theta_\varepsilon \frac{r_2}{r_1(r_2 - r_1)}, \quad d_\varepsilon = 1 - C_1^\varepsilon(T), \quad (8)$$

$$\theta_\varepsilon = D_\varepsilon(T)(C_2^\varepsilon(T) - C_1^\varepsilon(T));$$

$$d_\delta \frac{dr_2}{dt} = -\theta_\varepsilon \frac{r_1}{r_2(r_2 - r_1)} + \theta_\delta \frac{r_3}{r_2(r_3 - r_2)},$$

$$d_\delta = C_2^\delta(T) - C_1^\delta(T), \quad (9)$$

$$\theta_\delta = D_\delta(T)(C_2^\delta(T) - C_1^\delta(T));$$

$$d_\gamma \frac{dr_3}{dt} = -\theta_\delta \frac{r_2}{r_3(r_3 - r_2)} + \theta_\gamma \frac{r_4}{r_3(r_4 - r_3)},$$

$$d_\gamma = C_2^\gamma(T) - C_1^\gamma(T), \quad (10)$$

$$\theta_\gamma = D_\gamma(T)(C_2^\gamma(T) - C_1^\gamma(T));$$

$$d_\beta \frac{dr_4}{dt} = -\theta_\gamma \frac{r_3}{r_4(r_4 - r_3)} + \theta_\beta \frac{r_5}{r_4(r_5 - r_4)},$$

$$d_\beta = C_2^\beta(T) - C_1^\beta(T), \quad (11)$$

$$\theta_\beta = D_\beta(T)(C_2^\beta(T) - C_1^\beta(T));$$

$$d_c \frac{dr_5}{dt} = -\theta_\beta \frac{r_4}{r_5(r_5 - r_4)}, \quad d_c = C_2^\beta(T). \quad (12)$$

Начальные условия:

$$t = t_0: \quad r_1(0) = R_B, \quad r_{i+1}(0) = r_i(0) + \Delta R_B,$$

где $\Delta = 0,0001$. Из решения этой системы определяются траектории межфазных границ.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Уравнения (8)–(12) решались численно с использованием метода Рунге — Кутты четвертого порядка точности. Задаваемые из диаграммы состояния (см. рис. 1) зависимости равновесных концентраций от температуры аппроксимировались с помощью эрмитовых кубических сплайнов [22]. Детальные представления о механизмах реакций и кинетике формирования промежуточных фаз в смеси порошков никеля с алюминием в настоящее время отсутствуют. Необходимые для расчетов диффузионные константы, которые использовались нами, подбирались численно и приведены в табл. 3.

Таблица 3
Диффузионные константы

Константы	E_i , ккал/моль	D_{i0} , см ² /с
$\varepsilon(\text{Ni}_3\text{Al})$	30	0,0001
$\delta(\text{NiAl})$	22	0,001
$\gamma(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$	18	0,001
$\beta(\text{NiAl}_3)$	15	0,0001

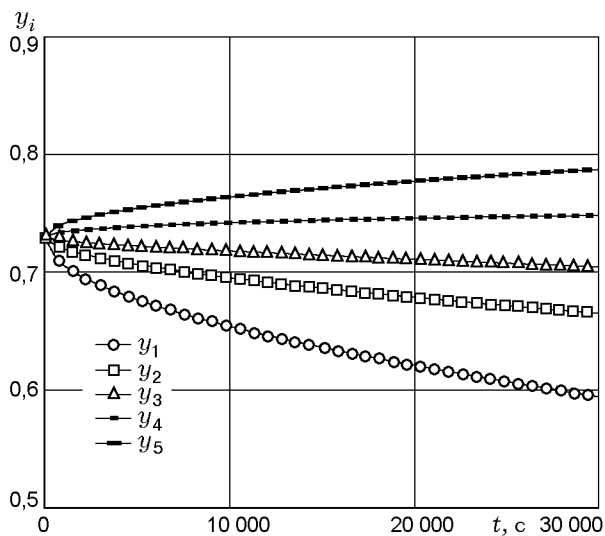


Рис. 3. Траектории межфазных границ при температуре отжига $T = 930$ К:

существуют все четыре фазы: Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 ; $y_i = r_i/R_s$

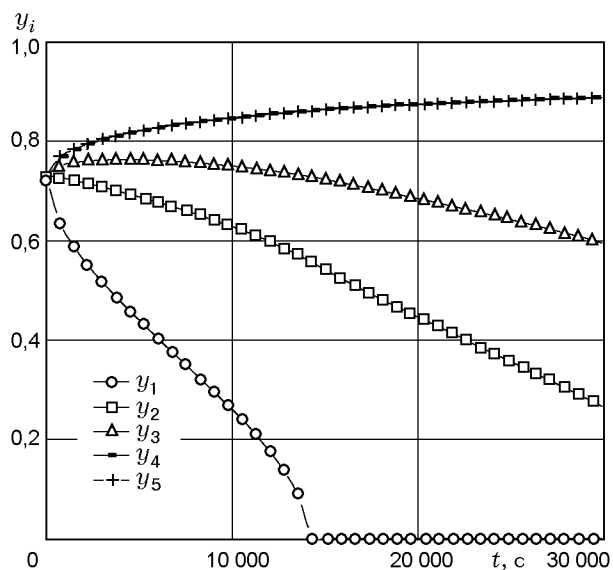


Рис. 4. Траектории межфазных границ при температуре отжига $T = 1200$ К:

никель полностью израсходован, $y_i = r_i/R_s$

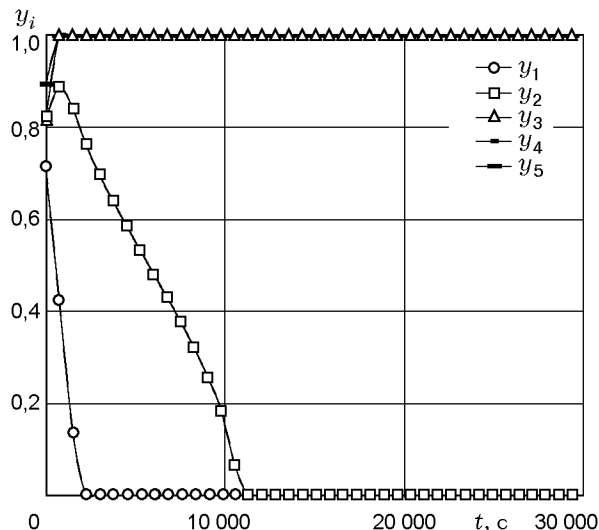


Рис. 5. Траектории межфазных границ при температуре отжига $T = 1500$ К:

осталась одна фаза — NiAl , фазы Ni_2Al_3 и NiAl_3 не успели образоваться, $y_i = r_i/R_s$

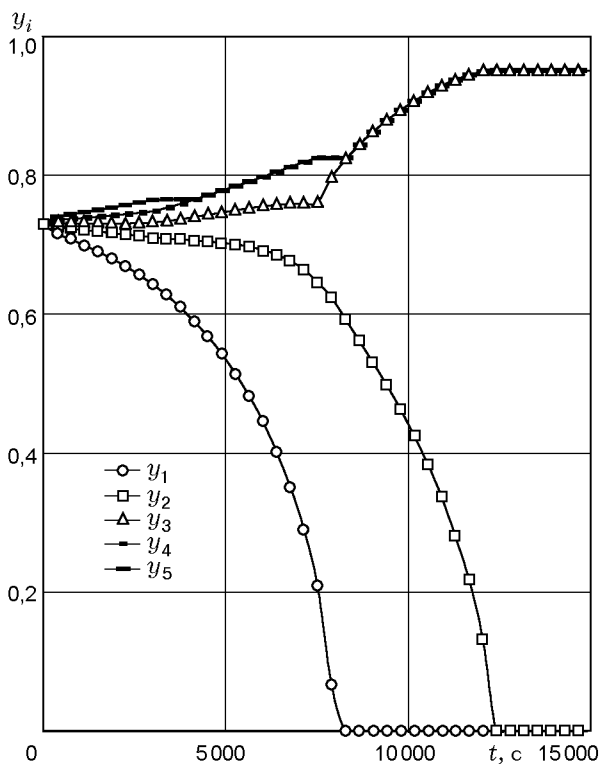


Рис. 6. Траектории межфазных границ при температуре, возрастающей со временем по линейному закону $T = T_{\text{Al}} + \beta t$:

осталась одна фаза — NiAl , $y_i = r_i/R_s$

Решалась задача диффузионного отжига в мезоячейке смеси при постоянной температуре. На рис. 3–6 представлены траектории фазовых границ. Хорошо видно, что при температуре отжига, близкой к температуре плавления алюминия, формируются все известные фазы. С увеличением температуры (до 1200 К) фаза NiAl_3 не образуется (на рис. 4 линии y_4 , y_5 совпадают). Наконец, при $T = 1500$ К образуется лишь фаза NiAl . На рис. 6 представлена картина отжига при температуре, медленно изменяющейся со временем по линейному закону $T = T_{\text{Al}} + \beta t$. Видно, что вначале существуют все фазы, затем по мере роста температуры легкоплавкие фазы последовательно распадаются и исчезают. В результате остается только одна тугоплавкая фаза NiAl .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены схемы металлохимических реакций образования и распада интерметаллических фаз в ячейке смеси реагирующих порошков никеля с алюминием. На основе анализа межфазного взаимодействия порошков сформулирована математическая модель реакционной диффузии в мезоячейке смеси и предложено ее приближенное решение. Показано, что структура и размеры мезоячейки смеси зависят от концентрационного состава, плотности материала порошков и дисперсности реагирующих частиц. Если, например, в вышеприведенных параметрах смеси порошков никеля с алюминием изменить всего лишь размеры частиц (выбрать так, что $R_{\text{Al}} \geq R_{\text{Ni}}$), то нетрудно показать, что мезоячейка будет состоять из одной частицы легкоплавкого алюминия, окруженной слоем тугоплавких частиц никеля. В этом случае реакционное взаимодействие будет сильно осложнено и ограничено степенью растекания жидкого алюминия в зернистом слое твердого никеля. Очевидно, что межфазное взаимодействие порошков с такой структурой мезоячейки не может быть рассчитано предлагаемым методом.

Данный подход применим к системам, для которых справедливы предположения о послойном образовании интерметаллидов на контактных поверхностях, при условии малости линейных размеров или полного отсутствия двухфазных промежуточных прослоек между однородными областями. Дальнейшее развитие метода предполагает его тестирование на других порошковых системах. Задаваемые в модели ко-

эффициенты диффузии могут быть определены из экспериментов, специально для этого поставленных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Корнилов И. И.** Металлиды и взаимодействие между ними. М.: Наука, 1964.
2. **Хансен М., Андерко К.** Структура двойных сплавов. Т. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1962.
3. **Самсонов Г. В., Веницкий И. М.** Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
4. **Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н.** Алюминиды. Киев: Наук. думка, 1965.
5. **Борисов Ю. С., Фишман С. Л.** Использование экзотермически реагирующих композиций в технологии термического напыления покрытий // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 150–156.
6. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1989.
7. **Подергин В. А., Неронов В. А., Яровой В. Д., Маланов М. Д.** Синтез алюминидов некоторых переходных металлов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 118–127.
8. **Самсонов Г. В., Неронов В. А., Подергин В. А.** Исследование условий получения алюминидов никеля методом СВЧ // Теория и технология металлотермических процессов. Новосибирск: Наука, 1974. С. 123–128.
9. **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.
10. **Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** К вопросу о механизме безгазового горения // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 703–709.
11. **Найбороденко Ю. С., Итин В. И., Белозеров Б. П. и др.** Природа фаз и кинетика реакционной диффузии в смеси порошков никеля и алюминия // Изв. вузов. Физика. 1973. № 11. С. 34–40.
12. **Найбороденко Ю. С., Итин В. И.** Исследование процесса безгазового горения смесей порошков разнородных металлов. 1. Закономерности и механизм горения // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 3. С. 343–353.
13. **Корчагин М. А., Александров В. В., Неронов В. А.** Фазовый состав промежуточных продуктов взаимодействия никеля с алюминием // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 6. С. 104–111.
14. **Никитин В. И.** Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат, 1967.

15. **Савицкий А. П.** Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука, 1991.
16. **Vokhonor V. V., Korchagin M. A.** In-situ investigation of the formation of nickel silicides during interaction of single-crystalline and amorphous silicon with nickel // J. Alloys and Compounds. 2001. V. 319. P. 187–195.
17. **Ковалев О. Б., Фомин В. М.** Модель структурных преобразований в реагирующей дисперсной смеси в условиях безгазового горения // ПМТФ. 1997. Т. 38, № 1. С. 58–64.
18. **Ковалев О. Б., Фомин В. М.** К теории межфазного взаимодействия в смеси реагирующих металлических порошков // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 6. С. 55–65.
19. **Любов Б. Я.** Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981.
20. **Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С., Парицкая А. Н., Солунский В. И.** Кинетика движения межфазных границ при взаимной диффузии в двухкомпонентной системе // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 47, вып. 4. С. 821–833.
21. **Лейбензон Л. С.** Собрание трудов. Т. 4. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
22. **Kvasov B. I.** Methods of Shape-Preserving Spline Approximation. Singapore; New Jersey; London; Hong Kong: World Scientific, 2000.

Поступила в редакцию 12/III 2003 г.
