ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1406–1414

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.01,53.096

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ НИКЕЛЯ С АЛЮМИНИЕМ

© 2023 г. О. А. Шкода[a], О. В. Лапшин[a,*]

[a] *Томский научный центр СО РАН, 634055 Томск, Россия*

**e-mail: ovlap@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.
После доработки 13.04.2023 г.
Принята к публикации 14.04.2023 г.

Проведено экспериментальное исследование и сделаны теоретические оценки характеристик процессов твердофазного взаимодействия в условиях отжига при температуре $T = 693$ K порошковых смесей 3Al + Ni и 3Ni + Al. Время изотермического отжига варьировалось от 1 до 400 ч. Изучено влияние исходной пористости на кинетику роста фазы Ni_2Al_3 и на объемные изменения в порошковой смеси 3Al + Ni. Методом обратной задачи определены константы, характеризующие кинетику зарождения и рост фаз в дисперсной порошковой смеси никеля с алюминием.

Ключевые слова: порошковая смесь, твердофазное взаимодействие, алюминид никеля, отжиг, пористость

DOI: 10.31857/S0044453723100217, **EDN:** GMFHUG

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования процессов твердофазного взаимодействия в смесях порошков обусловлена задачами создания новых материалов методами порошковой технологии. В этой связи материалам на основе никеля и алюминия уделяется повышенное внимание из-за благоприятных сочетаний свойств алюминидов никеля, для которых характерны высокие значения модуля упругости и твердости, повышенная жаропрочность и высокий уровень износостойкости, стойкости к окислению (в том числе при нагреве). На основе соединения Ni_3Al разрабатываются жаропрочные материалы по свойствам не уступающие известным жаропрочным никелевым сплавам, алюминиды никеля перспективны при создании защитных покрытий [1–5], соединения $NiAl_3$, Ni_2Al_3 нашли широкое применение в качестве катализаторов [3, 6, 7]. Перспективными являются слоистые композиты с интерметаллидными прослойками, для получения которых используют сварку взрывом пластин никеля и алюминия с последующей термической обработкой сварного соединения [8–12].

Свойства металлических материалов определяются их фазовым составом, распределением и морфологией фаз, а также степенью дефектности. При изменении температуры и химического состава в сплаве могут протекать фазовые превращения, приводящие к появлению одних и исчезновению других фаз. Используя закономерности протекания процессов фазообразования можно в широких пределах изменять структуру, а, следовательно, и свойства сплавов.

Особенности реакционной диффузии в бинарных металлических системах были исследованы во многих работах [13–31]. Установлено, что в большинстве случаев при реакционной диффузии продукты химического взаимодействия образуют сплошной слой, который отличается по своему строению от исходных компонентов и разделяет оба реагента, но не прекращает дальнейшего взаимодействия [13, 32, 33]. Кинетика роста фаз $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 в диффузионных парах “никель–алюминий” также была подробно изучена и описана в литературе [26, 34–37].

Но закономерности образования фаз, полученные на диффузионных парах, не могут быть полностью перенесены на аналогичные процессы, протекающие в порошковых смесях. Имеющиеся исследования процессов реакционной диффузии в порошковых системах [13, 32, 38] с использованием изотермических отжигов при различных температурах показали, что изменения толщины слоя растущей фазы со временем далеко не всегда происходят по параболическому закону, как в биметаллах. В реальной бинарной порошковой смеси процесс взаимодействия существенно усложняется.

Цель данной работы – исследование процессов фазообразования и кинетики роста фаз в дисперсной системе “никель–алюминий”.

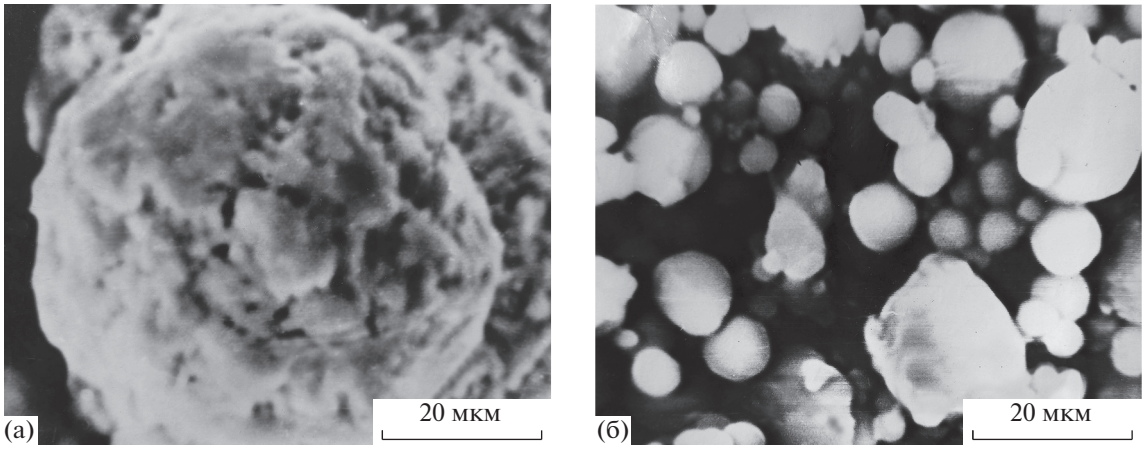

Рис. 1. Микрофотографии внешнего вида исходных порошков никеля (ПНК2К9) (а) и алюминия (АСД1) (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовая диаграмма состояния двухкомпонентной системы “никель–алюминий” исследована достаточно подробно. Из немногих разногласий, касающихся вида этой диаграммы, следует отметить определение точных границ области фазы Ni_3Al. В системе никель–алюминий образуется 4 интерметаллических соединения [39, 40]: Ni_2Al_3 (γ-фаза, 40.81 мас. % Al), $NiAl_3$ (β-фаза, 57.97 мас. % Al), NiAl (δ-фаза, 13.29 мас. % Al), Ni_3Al (ε-фаза, 13.29 мас. % Al). В литературе отмечается, что при определенных условиях дополнительно могут образоваться фазы типа Ni_3Al_4 [41] и Ni_2Al_9 [42].

В данной работе использовали порошки алюминия марки АСД1 (состав активного металла не менее 99%, размер частиц менее 30 мкм) и порошок никеля ПНК2К9 (размер частиц 45–71 мкм).

Перемешивание исходных порошков проводили в спирте. На таком виде перемешивания остановились после апробирования различных видов смешивания, таких как смешивание в ступке, в колбе, перетирание на стекле. Металлографическое исследование показало, что перемешивание в спирте приводит к более равномерному распределению частиц одного компонента в матрице другого.

Из исходных материалов прессовали образцы диаметром 1.05 см и высотой 0.8–1 см с пористостью η = 12, 20, 40%. Затем образцы отжигали в вакуумной печи в вакууме порядка 10^{-4} мм рт. ст. при температуре 693 K (420°C). Время отжига варьировалось от 1 до 400 ч. Для этого образцы помещались в кварцевую колбу, которая устанавливалась в электропечь. Горловина кварцевой колбы с помощью вакуумного штуцера соединялась с вакуумной магистралью. Система вакуумирования состояла из диффузионного насоса Н-160 и форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ. Величина разрежения отслеживалась с помощью лампы ПМТ-4 и вакуумметра ВИТ-3. Температура в печи регулировалась величиной напряжения, подаваемого на нагреватель с автотрансформатора и регистрировалась на контрольно-следящем приборе КСП-4, который измерял ЭДС в спае хромель-алюмелевой термопары. Данные с термопары записывались на диаграммную ленту, с помощью которой осуществлялся постоянный контроль температуры.

Отожженные образцы исследовали методами качественного и количественного рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2, методами металлографии на МИМ-7, ПМТ-3, микрорентгеноспектрального анализа (САМЕВАХ). Для количественной оценки фазового состава использовали точечный метод А.А. Глаголева [43].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы фазообразования в смесях никеля с алюминием

В работе использовали исходные порошки никеля и алюминия, внешний вид которых показан на рис. 1. На фото видно, что частицы близки к сферической форме, но частицы никеля обладают более развитой поверхностью. Из исходных порошков готовили смеси составов 3Ni + Al (Ni + + 13.3 мас. % Al) и Ni + 3Al (Ni + 58 мас. % Al).

В процессе отжига твердофазное взаимодействие начинается уже после 1–1.5 ч с появлением на границах раздела никеля и алюминия интерметаллического соединения $NiAl_3$. Видно, что если частица никеля со всех сторон окружена алюминием, то в этом случае соединение $NiAl_3$ растет более равномерно по окружности частицы никеля. Если частица никеля граничит со своей частицей, то на границе “никель–никель” интерметаллидного соединения не возникает. Из-за условий

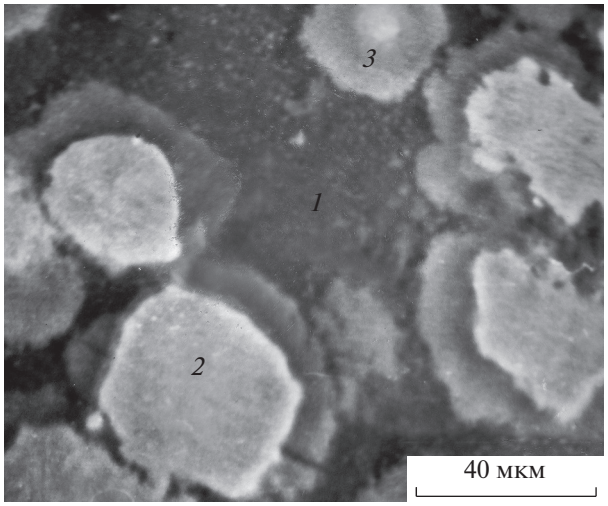

Рис. 2. Микрофотография образца состава 3Ni + Al, 1 ч отжига: *1* – Al, *2* – Ni, *3* – $NiAl_3$.

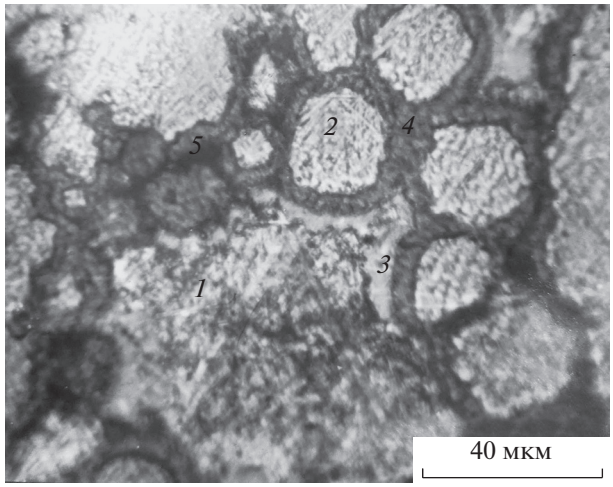

Рис. 3. Микрофотография образца состава 3Ni + Al, 5 ч отжига: *1* – Al, *2* – Ni, *3* – $NiAl_3$, *4* – Ni_2Al_3, *5* – пора.

контакта, а также наличия микропор и микротрещин толщина слоя $NiAl_3$ на разных частицах имеет различную величину (рис. 2).

При увеличении времени выдержки до 2.5–5 ч на обоих составах наблюдаются продукты, состоящие из двух соединений: $NiAl_3$ и Ni_2Al_3. Со стороны алюминия происходит рост фазы $NiAl_3$, а никелевые частицы в виде слоя окружает фаза Ni_2Al_3 (рис. 3).

При дальнейшем увеличении времени отжига процесс роста фаз продолжается как на тех частицах, на которых химические соединения образовались ранее, так и на новых участках. Ко времени отжига в 20 ч продолжается рост ранее образовавшегося соединения Ni_2Al_3. При дальнейшем увеличении времени отжига количество фазы $NiAl_3$ начинает уменьшаться за счет ее растворения в фазе Ni_2Al_3. На фото рис. 3 видны отдельные частицы, полностью превратившиеся в соединение Ni_2Al_3, в которых присутствуют пустоты. Последнее может свидетельствовать о том, что в дисперсной системе никель–алюминий, в отличие от литых материалов, в фазе Ni_2Al_3 определенную подвижность проявляют и атомы никеля. На наш взгляд, это явление можно объяснить двумя действующими в комплексе причинами. Во-первых, увеличение скорости миграции атомов никеля в зону межчастичного контакта может быть связано с возникновением дополнительной движущей силы спекания, приобретающей в дисперсных порошковых системах значительную величину. Во-вторых, в неплотном порошковом образце образуется и пористый слой продукта реакции, в котором, по сравнению со сплошным материалом, крупным (относительно алюминия) атомам никеля легче начать свою диффузию.

При достижении 100 ч отжига в обоих составах со стороны никеля появляется тонкая прослойка нового соединения NiAl (рис. 4). Но заметного роста этой фазы не наблюдается даже при достижении времени отжига в 300 ч, когда появляется последняя фаза в рассматриваемой системе – Ni_3Al (рис. 5).

На некоторых фото видно, что на границе алюминия с фазой Ni_2Al_3 образуются пустоты, которых нет на границе алюминия с фазой $NiAl_3$. Образование фаз NiAl и Ni_3Al осуществляется идентично в обоих составах. Фазу $NiAl_3$, которая хорошо визуализировалась на образцах, ото-

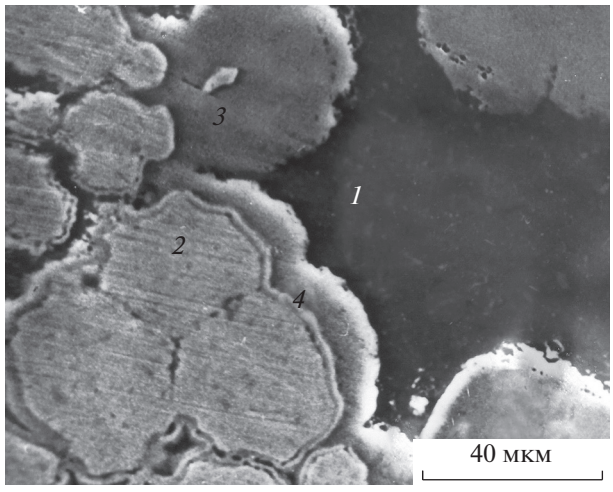

Рис. 4. Микрофотография образца состава 3Ni + Al, 100 ч отжига: *1* – Al, *2* – Ni, *3* – Ni_2Al_3, *4* – NiAl.

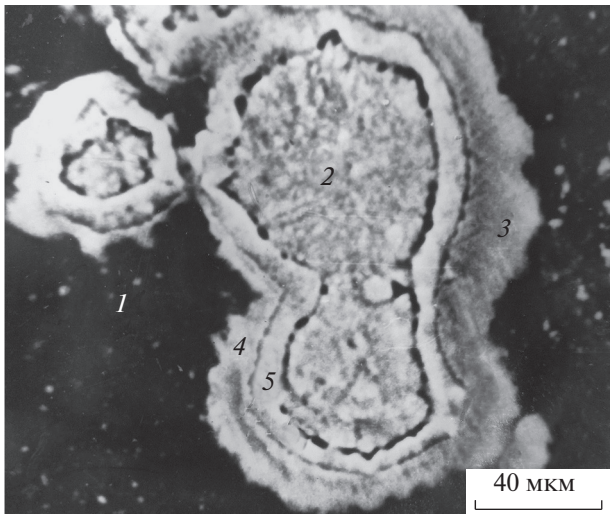

Рис. 5. Микрофотография образца состава 3Al + Ni, 300 ч отжига: *1* – Al, *2* – Ni, *3* – Ni_2Al_3, *4* – NiAl, *5* – Ni_3Al.

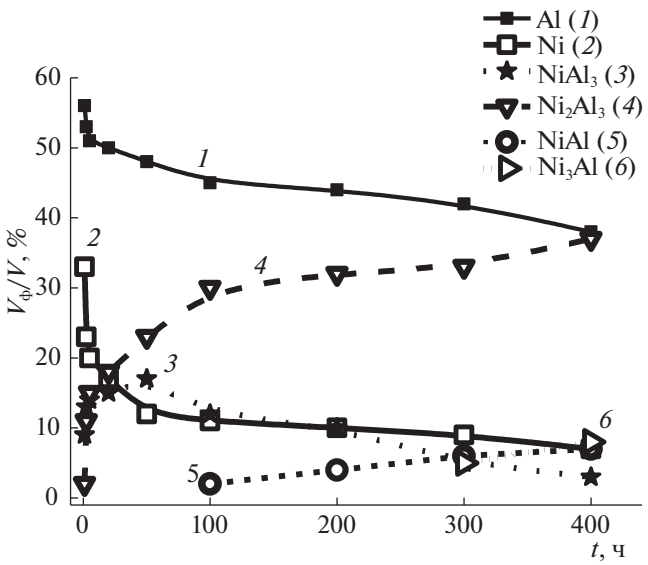

Рис. 6. Зависимости количества фаз от времени отжига в системе 3Al + Ni при η = 12%: *1* – Al, *2* – Ni, *3* – $NiAl_3$, *4* – Ni_2Al_3, *5* – NiAl, *6* – Ni_3Al.

жжённых до 50–100 часов, при 300 часов отжига практически не видно.

На рис. 6 и 7 представлены результаты исследования зависимости объемных долей фаз $V_ф/V$ (на рисунках они выражены в процентах) от времени отжига для систем 3Al + Ni (рис. 6) и 3Ni + + Al (рис. 7). Здесь $V_ф$, V – абсолютные объемы фазы и конденсированного вещества в смеси (без учета пор). Доверительный интервал для экспериментальных точек не превышал ±3%.

Для обоих исследуемых составов видна общая качественная закономерность фазообразования. Наблюдается снижение долей исходных никеля и алюминия, которое более интенсивно осуществляется до 50 ч отжига. В этот же временной интервал происходит интенсивное увеличение доли фазы Ni_2Al_3, затем скорость ее роста замедляется. Кинетика изменения количества фазы $NiAl_3$ немонотонная, с наличием точки максимума в момент времени 50 ч отжига (для состава 3Al + Ni) и 100 ч отжига (для состава 3Ni + Al). Максимальное содержание фазы $NiAl_3$ в системе составляло примерно 16%. После прохождения точки максимума данная фаза начинает распадаться за счет поглощения другими фазами и практически полностью исчезает к 400 ч отжига.

Как показали эксперименты, основной образовавшейся в результате отжига фазой является интерметаллид Ni_2Al_3, количество которого в смеси после 400 ч выдержки приближается для обоих составов к 40–42%. Только после 100 ч отжига появляется заметное количество фазы NiAl, а после 300 ч – фазы Ni_3Al. В целом можно констатировать, что развитие процесса фазообразования в дисперсной системе “никель–алюминий” осуществляется в той же последовательности, что и в биметаллах, за исключением некоторых особенностей, связанных со спецификой порошковых систем и свойств самих порошков, и прежде всего порошков никеля. В частности, химическое взаимодействие начинается не на всех никелевых частицах одновременно. Даже при малых временах отжига встречаются как ча-

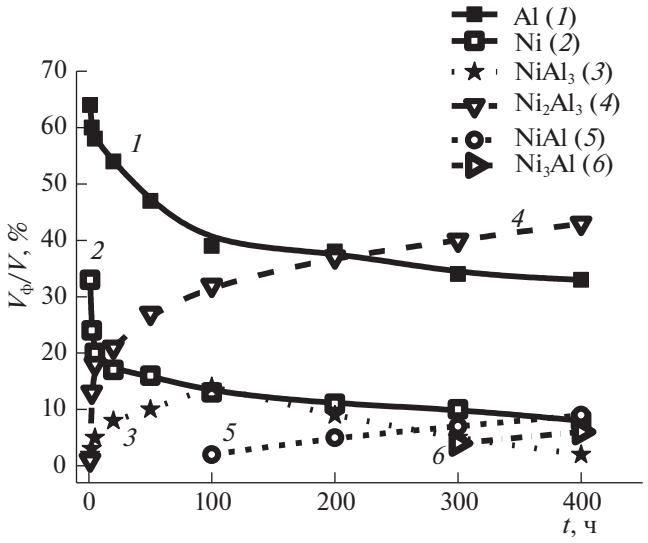

Рис. 7. Зависимости количества фаз от времени отжига в системе 3Ni + Al при η = 12%: *1* – Ni, *2* – Al, *3* – $NiAl_3$, *4* – Ni_2Al_3, *5* – NiAl, *6* – Ni_3Al.

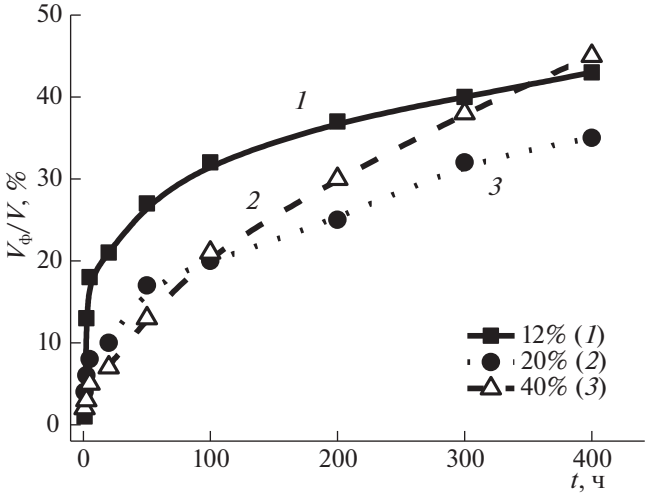

Рис. 8. Зависимости количества фазы Ni_2Al_3 смеси 3Ni + Al от времени отжига при различных значениях исходной пористости η: *1* – 12%, *2* – 20%, *3* – 40%.

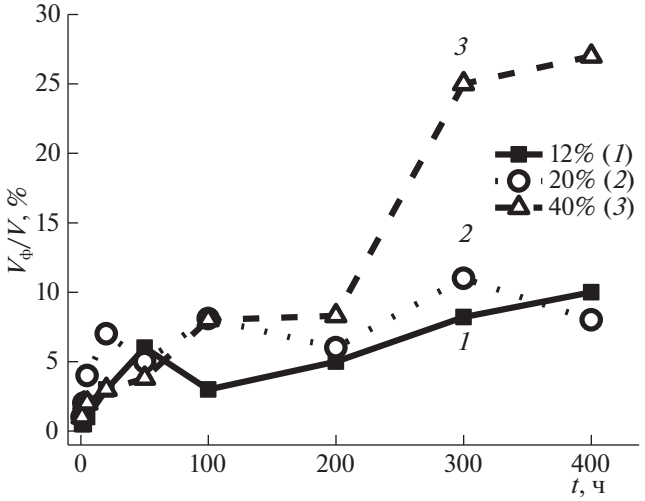

Рис. 9. Зависимости увеличения объема образцов смеси 3Ni + Al от времени отжига при различных значениях исходной пористости η: *1* – 12%, *2* – 20%, *3* – 40%.

стицы никеля, полностью покрытые продуктами $NiAl_3$ или Ni_2Al_3, так и частицы никеля, сохранившие исходное свое состояние.

Отметим, что особенности реакционного взаимодействия в порошковых смесях обсуждались, например, в обзоре [44], где подчеркивалась исключительная роль межчастичных контактов (и возникающей вследствие этого локальной химической неоднородности) в развитии твердофазного синтеза.

Как показано в [21] в фазах между Al и NiAl движутся только атомы алюминия. В дисперсной системе наблюдается заметная подвижность и атомов никеля. Об этом свидетельствуют как наличие в центре никелевых частиц фазы Ni_2Al_3 и диффузионной пористости, так и рост, а затем растворение фазы $NiAl_3$ в Ni_2Al_3. Действительно, в этом случае на границе фаз Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ должна произойти реакция по схеме взаимодействия $NiAl_3 + Ni \rightarrow Ni_2Al_3$, но тогда атомы никеля должны диффундировать к данной границе через слой продукта Ni_2Al_3.

Влияние пористости на кинетику роста основной фазы Ni_2Al_3 в смеси 3Ni + Al демонстрирует рис. 8. В начальный момент, при малых временах отжига, в образцах с высокой плотностью (η = = 12%) наблюдается более интенсивное химическое взаимодействие (кривая *1*). В менее плотных образцах образование и рост фазы происходит медленнее (кривые *2, 3*). Однако с увеличением времени отжига >200 ч картина процесса претерпевает определенные изменения. Здесь, наоборот, более интенсивное фазообразование наблюдается в образцах с высокой пористостью (η = = 40%). При этом в плотных образцах рост фазовой прослойки замедляется, хотя в смеси остаются еще непрореагировавшие компоненты.

Исходная пористость также оказывает влияние на объемные изменения образцов после отжига. На рис. 9 представлена зависимость таких изменений от времени отжига для различной исходной пористости. Видно, что наибольшие трансформации в объеме (до 25%) происходят для образцов с максимальной исходной пористостью 40%. В плотных образцах объемные изменения не превышали 10%.

Кинетика фазообразования в смесях никеля с алюминием. Определение кинетических констант

Согласно [13], в простейшем виде кинетика роста слоя фазовой прослойки интерметаллидов может быть представлена уравнением

$$\beta_i^{n_i} = K_i(t - t_{0i}), \qquad (1)$$

$i \equiv 1(NiAl_3), 2(Ni_2Al_3), 3(NiAl), 4(Ni_3Al)$, для общей доли фазового превращения примем $i = s$; $\beta_i = V_{фi}/V$ – относительная доля превращенного вещества; t – время отжига; $K_i = K_{0i}\exp(-E_i/RT)$ – константа скорости химической реакции; K_{0i} – предэкспонент; E_i – энергия активации химической реакции; n_i – показатель степени реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура отжига; t_{0i} – латентный период, определяющий время появления интерметаллидов; $t_{0s} = \min(t_{01}, t_{02}, t_{03}, t_{04})$. При этом общая доля фазового превращения β_s будет связана с долями пре-

Таблица 1. Система 3Al – Ni. Кинетические параметры фазообразования

Фаза	n_i	$\ln K_i$	K_i, ч$^{-1}$	t_{0i}, ч	Z_i, ч$^{-1}$
$NiAl_3$ ($i = 1$) (до начала распада)	6.17 ± 1.48	-14.36 ± 3	5.8×10^{-7}	0	∞
Ni_2Al_3 ($i = 2$)	2.14 ± 0.43	-7.9 ± 0.82	3×10^{-4}	0	∞
NiAl ($i = 3$)	1	–	1.9×10^{-4}	25	4×10^{-2}
Ni_3Al ($i = 4$)	1	–	3×10^{-4}	127	7.9×10^{-3}
Общая фазовая прослойка ($i = s$)	4.12 ± 0.62	-7.93 ± 0.7	3.6×10^{-4}	0	∞

Таблица 2. Система 3Ni–Al. Кинетические параметры фазообразования

Фаза	n_i	$\ln K_i$	K_i, ч$^{-1}$	t_{0i}, ч	Z_i, ч$^{-1}$
$NiAl_3$ ($i = 1$) (до начала распада)	2.4 ± 0.16	-9.2 ± 0.47	10^{-4}	0	∞
Ni_2Al_3 ($i = 2$)	1.56 ± 0.4	-6.9 ± 0.82	10^{-3}	0	∞
NiAl ($i = 3$)	1	–	2.4×10^{-4}	25	4×10^{-2}
Ni_3Al ($i = 4$)	1	–	1.9×10^{-4}	91	10^{-2}
Общая фазовая прослойка ($i = s$)	2.5 ± 0.38	-6.16 ± 0.6	10^{-3}	0	∞

вращения в отдельных фазах следующей зависимостью

$$\beta_s = \sum_{i=1}^{4} \beta_i e(t - t_{0i}), \qquad (2)$$

В (2) введена функция Хэвисайда

$$e(t - t_{0i}) = \begin{cases} 0, & t < t_{0i}, \\ 1, & t \geq t_{0i}. \end{cases}$$

Кусочно-постоянная функция Хэвисайда $e(t - t_{0i})$ определяет момент времени, с которого начинается учет вклада от химической реакции образования индивидуальной фазы i в общую химическую реакцию.

Введенную в (1) и (2) величину латентного периода можно найти из уравнения зародышеобразования новой фазы i [45]

$$\frac{d\varphi_i}{dt} = Z_i, \qquad (3)$$

φ_i – относительная величина зародыша; $Z_i = Z_{0i}\exp(-U_i/RT)$ – константа скорости зародышеобразования; Z_{0i} – предэкспонент; U_i – энергия активации зародышеобразования.

Интегрируя (3) по времени для изотермического приближения и преобразовав его, находим полное время зародышеобразования (величину латентного периода для фазы i), соответствующее условию $\varphi_i = 1$

$$t_{0i} = \frac{1}{Z_i}. \qquad (4)$$

Для нахождения констант n_i, K_i, Z_i, описывающих процессы фазообразования в порошковой смеси никеля с алюминием, приведем (1) к виду

$$\ln(t - t_{0i}) = n_i \ln \beta_i - \ln K_i. \qquad (5)$$

Математическая обработка методом наименьших квадратов уравнения прямой (5) в координатах спрямления $X = \ln \beta_i$ и $Y = \ln(t - t_{0i})$ позволяет по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс X определить показатель степени n_i, а по точке пересечения прямой с осью ординат Y установить величину $\ln K_i$. Параметр β_i от времени отжига t и латентный период t_{0i} находятся из эксперимента. Для этого на рис. 6 и 7 соответствующие фазам NiAl и Ni_3Al линии *5* и *6* были продлены прямой аппроксимации до точки их пересечения с осью абсцисс. Данная точка будет соответствовать времени завершения зародышеобразования (времени появления интерметаллидов t_{03} и t_{04}).

Зная экспериментально найденную величину t_{0i}, из (4) получаем соотношение для оценки константы скорости зародышеобразования новой фазы

$$Z_i = 1/t_{0i}.$$

Решение обратной задачи с использованием (5), (6) и представленных на рис. 6 и 7 данных экспериментов позволило получить следующие результаты, которые приведены в табл. 1 и 2.

При этом для всех фаз, кроме фазы $NiAl_3$ (состав 3Al + Ni), в том числе и для общей фазовой прослойки условие линейности в координатах спрямления хорошо выполнялось. Константа

скорости химической реакции K имела величину порядка 10^{-4}–10^{-3} ч$^{-1}$, а показатель степени реакции варьировался в достаточно широких пределах $n = 1$–4.12.

Анализируя полученные данные можно заключить, что в целом в дисперсной системе “никель–алюминий” законы роста фазовых прослоек отличаются от параболического закона ($n = 2$), характерного для реакционной диффузии в биметаллических компактах (диффузионных парах) [13].

Проведем оценку коэффициентов диффузии D_i для интерметаллидных фаз в порошковой смеси никеля с алюминием. В этом случае константу скорости химической реакции в диффузионном приближении можно записать в виде

$$K_i = \frac{D_i}{r_*^2}. \quad (6)$$

Вычислим величину входящего в (6) размера области гетерогенности смеси r_*. Для этого структуру порошковой смеси никеля с алюминием представим в виде модельной схемы, состоящей из совокупности одинаковых элементарных сферических ячеек, в центре которых находится частица одного из компонентов. Чтобы определить, по какому компоненту рассчитывать размер ячейки, найдем объемные доли никеля v_{Ni} и алюминия v_{Al} в порошковой смеси. Опуская промежуточные выкладки, для объемных долей можно записать

$$v_{Ni} = \frac{\mu\rho_{Al}}{\mu\rho_{Al} + (1-\mu)\rho_{Ni}}, \qquad v_{Al} = \frac{(1-\mu)\rho_{Ni}}{\mu\rho_{Al} + (1-\mu)\rho_{Ni}}, \quad (7)$$

$\mu = st_{Ni}a_{Ni}/(st_{Ni}a_{Ni} + st_{Al}a_{Al})$ – массовая концентрация никеля в смеси; $\rho_{Ni} = 8900$ кг/м^3, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м^3 – плотности никеля и алюминия; $a_{Ni} = 58.7$, $a_{Al} = 27$ – атомные массы никеля и алюминия st_{Ni}, st_{Al} – стехиометрические коэффициенты для смеси st_{Ni}Ni + st_{Al}Al. Дополнительно введем обозначения: r_{Ni}, r_{Al} – средние размеры частиц никеля и алюминия в смеси.

Из (7) следует, что для состава 3Ni + Al: $st_{Ni} = 3$, $st_{Al} = 1$, $\mu = 0.765$, $v_{Ni} = 0.497$, $v_{Al} = 0.503$. Так как здесь $v_{Ni} \approx v_{Al}$ и $r_{Ni} > r_{Al}$ (при равных объемах компонентов размер никелевых частиц больше размера частиц алюминия), то в этом случае частицы никеля будут окружены частицами алюминия, а элементарная ячейка определяется частицей никеля по формуле

$$r_* = r_{Ni}[(1-\eta)v_{Ni}]^{-1/3}, \quad (8)$$

η – пористость порошковой смеси.

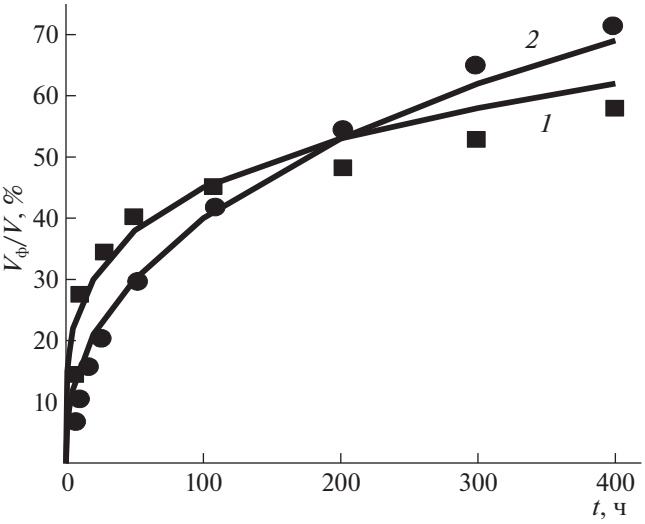

Рис. 10. Кинетические зависимости общей доли фазового превращения в процессе отжига составов 3Al + Ni (*1*, квадраты) и 3Ni + Al (*2*, окружности) при η = = 12%: сплошные линии – теоретический расчет, квадраты и окружности – данные экспериментов.

В случае состава 3Al + Ni величина r_* также будет определяться соотношением (8), так как здесь $st_{Ni} = 1$, $st_{Al} = 3$, $\mu = 0.42$, $v_{Ni} = 0.18 \ll v_{Al} = 0.82$ и $r_{Ni} > r_{Al}$ (малое количество частиц никеля распределено среди большого количества частиц алюминия). Полагалось, что средний размер частиц никеля в смеси $r_{Ni} \sim 50$ мкм. Проведенные расчеты размера гетерогенности смеси по формуле (8) при $\eta = 0.12$ позволяет получить следующие результаты: $r_* = 92.5$ мкм (состав 3Al + Ni), $r_* = 65.5$ мкм (состав 3Ni + Al).

Воспользовавшись (6) в конечном итоге получаем, что коэффициент диффузии в никель-алюминиевых интерметаллидных фазах при температуре изотермического отжига 693 K составляет величину порядка 10^{-12}–10^{-11} см^2/с. Эта величина несколько ниже таковой, измеренной для больших температур отжига. В частности, коэффициенты диффузии в данных фазах при температурах отжига 833–928 K имели порядок 10^{-14}–10^{-10} см^2/с [13].

На рис. 10 приведены зависимости общей доли фазового превращения в порошковых составах 3Al + Ni и 3Ni + Al от времени отжига. Сплошные линии – теоретический расчет, окружности и квадраты – данные экспериментов.

Видно, что до 200 ч отжига скорость фазового превращения в составе 3Al + Ni несколько выше, чем в составе 3Ni + Al. Однако с продлением отжига общая доля интерметаллидов в составе с избытком никеля становится больше, чем в составе с его недостатком. При этом разница в долях пре-

вращенного вещества в данных составах является незначительной и, в основном, не превышает 10%. Как показывает рисунок, наблюдается хорошее соответствие между теоретическими расчетами и данными экспериментов.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментальными и теоретическими методами исследована кинетика фазообразования в дисперсных системах 3Al + Ni и 3Ni + Al в условиях изотермического отжига порошковой смеси при температуре 693 K. Выявлено, что в процессе отжига идентифицируются все фазы, соответствующие равновесной диаграмме состояния системы никель–алюминий. Фаза Ni_2Al_3 доминирует как по скорости роста, так и по своему количеству относительно других фаз. После 50 ч отжига фаза $NiAl_3$ начинает поглощаться другими фазами. При этом если фазы Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ появляются практически сразу в начале отжига, то заметные количества медленно растущих фаз NiAl и Ni_3Al обнаруживаются на более поздних стадиях процесса. В рассматриваемой порошковой системе выявлена заметная подвижность не только атомов алюминия, но и атомов никеля.

2. Проведено экспериментальное исследование влияния исходной пористости на кинетику роста фазы Ni_2Al_3. Полученные зависимости свидетельствуют о наличии более сильного диффузионного торможения в плотнопрессованных образцах ($\eta = 12$ и 20%) по сравнению с пористыми ($\eta = 40\%$). В процессе отжига значительные изменения в объеме (до 25%) происходят в образцах с максимальной исходной пористостью 40%. В плотных образцах объемные изменения не превышали 10%.

3. Методом обратной задачи определены кинетические константы, характеризующие скорости зародышеобразования и роста фаз $NiAl_3$, Ni_2Al_3, NiAl, Ni_3Al, а также общей фазовой прослойки в порошковых составах 3Al + Ni и 3Ni + Al. Выявлено, что при температуре отжига порошковой смеси 693 K константа скорости химической реакции в интерметаллических фазах имеет величину порядка 10^{-4}–10^{-3} $ч^{-1}$ (соответствующие этому коэффициенты диффузии в фазах равны 10^{-12}–10^{-11} $см^2/с$), а показатель степени реакции варьируется в достаточно широких пределах 1–4.12.

Посвящается памяти Касацкого Н.Г и Найбороденко Ю.С., чьи идеи были положены в основу этой работы.

Выражаем благодарность Лепаковой О.К. за помощь в проведении металлографических исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН проект № 0290-2021-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Портной К.И.* // Порошковая металлургия. 1980. № 2. С. 33.
2. *Самсонов Г.В., Эпин А.П.* Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973. 399 с.
3. *Desai V.* // J. Mater. Eng. Perform. 2006. V. 58. № 1. P. 15.
4. *Аргинбаева Э.Г., Базылева О.А., Туренко Е.И.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 5. https://viam.ru/sites/default/files/sci-pub/2011/2011-205925.pdf
5. *Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Бунтушкин В.П. и др.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. https://viam.ru/sites/default/files/sci-pub/2002/2002-203530.pdf
6. *Gabrovska M., Idakiev V., Tenchev K. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. P. 2152. https://doi.org/10.1134/S0036024413130098
7. *Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Галактионова Л.В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 726. (*Arkatova L.A., Kurina L.N., Galaktionova L.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. P. 624.) https://doi.org/10.1134/S0036024409040189
8. *Ogneva T.S., Bataev I.A., Mali V.I. et al.* // Materials Characterization. 2021. V. 180. P. 12. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111415
9. *Ogneva T.S., Ruktuev A.A., Lazurenko D.V. et al.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 795. №1. P. 6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/795/1/012002
10. *Lazurenko D., Ogneva T., Bataev I., et al.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 124. № 1. P. 6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/124/1/012132
11. *Bataev I.A., Ogneva T., Bataev A. et al.* // Materials & Design. 2015. V. 88. P. 1082. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.103
12. *Шморгун В.Г., Богданов А.И., Таубе А.О.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 64. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2014-5-64-65
13. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск. Изд-во Том. ун-та. 1989. 214 с.
14. *Zhu P., Li J.C.M., Liu C.T.* // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 329–331. P. 57. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01549-0
15. *Zhu P., Li J.C.M., Liu C.T.* // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 239–240. P. 532. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00627-8
16. *Qiu X., Liu S., Guo J. et al.* // Wang Metall. Mater. Trans. A. 2009. V. 40. Iss. 7. P. 1541. https://doi.org/10.1007/s11661-009-9840-2
17. *Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H.* // Scripta Mater. 2006. V. 54. Iss. 9. P. 1715. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.12.032
18. *Эмурлаева Ю.Ю., Рябинкина П.А., Лазуренко Д.В. et al.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2021. № 12. https://doi.org/10.30906/mitom.2021.12.27-34
19. *Kodentsov A.A.* // Diffusion Foundations. 2017. V. 13. p. 56–97. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.13.56

20. *Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H.* // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 396. P. 376. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.044
21. *Biswas A., Roy S.K., Gurumurthy K.R. et al.* // Acta Mater. 2002. V. 50. Iss. 4. P. 757. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00387-1
22. *Xia Z., Liu J., Zhu S. et al.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 3731. https://doi.org/10.1023/A:1004624012683
23. *Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H.* // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 396. P. 376. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.044
24. *Srivastava V.C. et al.* // J. Mater. Eng. Perform. 2012. V. 21. № 9. P. 1912. https://doi.org/10.1007/s11665-011-0114-y
25. *Huang W., Chang Y.A.* // Intermetallics. 1998. V. 6. Iss. 6. P. 487. https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00099-X
26. *Xiao R., Guoqing Ch., Wenlong Zh. et al.* // J. Wuhan University of Technology, Materials Science Edition. 2009. V. 24. № 5. P. 787. https://doi.org/10.1007/s11595-009-5787-9
27. *Fan Q., Chai H., Jin Z.* // Intermetallics. 2001. V. 9. P. 609. https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00046-2
28. *Morsi K., Shinde S., Olevsky E.A.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 17. P. 5699. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0068-x
29. *Lucaci M., Gavriliu S., Lungu M. et al.* // J. Optoelectron. Adv. M. 2004. V. 6. № 3. P. 947. https://old.joam.inoe.ro/arhiva/pdf6_3/Lucaci.pdf
30. *Mozaffari A., Hosseini M., Manesh H.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 9938. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.103
31. *Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H.* // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 396. P. 376. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.044
32. *Архаров В.И., Баланаева Н.А., Богославский В.Н.* Защитные покрытия на металлах. Киев: Наукова думка, 1971. С. 42.
33. *Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 360 с.
34. *Kwiecien I., Piotr Bobrowski P., Wierzbicka-Miernik A. et al.* // Nanomaterials. 2019. V. 9 (2). P. 134; https://doi.org/10.3390/nano9020134
35. *Jung S.B., Minamino Y., Yamane T. et al.* // J. Mater. Sci. Lett. 1993. V. 12. P. 1684. https://doi.org/10.1007/BF00418831
36. *Liu C.J., Mayer J.W.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 651. https://doi.org/10.1063/1.341956
37. *Khieokae M., Hanamornroongruang R., Ramasoot R. et al.* // Intermetallic Compound. AMR. 2014. V. 1025–1026. P. 731. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1025-1026.731
38. *Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Шкода О.А.* / Изв. вузов. Физика. 1996. № 7. С. 31–36. (*Naiborodenko Yu.S., Kasatskii N.G., Shkoda O.A.* // Russ. Phys. J. 1996. V.39. № 7. P. 626.) https://doi.org/10.1007/BF02439090
39. *Вол А.Е.* Строение и свойства двойных металлических систем, М.: Физматгиз, 1959, т. 1, с. 753.
40. *Okamoto H.* // J Phase Equilibria Diffus. 2004. 999 V. 25. № 4. P. 394. https://doi.org/10.1007/s11669-004-0163-0
41. *Ellner M., Kek S., Predel B.* // Journal of the Less-Common Metals. 1989. V. 154. P. 207. https://doi.org/16/0022-5088(89)90185-9
42. *Damle Ch., Gopal A., Sastry M.* // Nano Letters. 2002. V. 2. № 4. P. 365. https://doi.org/10.1021/nl015676m
43. *Вейнберг Ф.* Приборы и методы физического металловедения. М.: Мир, 1974. С. 362
44. *Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 13. С. 402. (*Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. № 13. P. 433.) https://doi.org/10.1134/S0036023621030116
45. *Лапшин О.В., Овчаренко В.Е.* // ФГВ. 2000. Т. 36. № 5. С. 22. (*Lapshin O.V., Ovcharenko V.E.* // Combust Explos Shock Waves. 2000. V. 36. № 5. P. 571.) https://doi.org/10.1007/BF02699519