

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ В СИСТЕМЕ Ni-Al- ДОБАВКИ

С.Ю.Соломенцев

Теоретические основы процесса получения пористых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на основе системы никель-алюминий-добавки и его практическая реализация достаточно полно изложены в работах [1,2,3].

Устойчивость соединений Ni_3Al и $NiAl$ к окислению и термоударам при повышенных температурах, относительно невысокие и кратковременные температуры их СВ-синтеза позволяют проводить процесс в доступном оборудовании без специальных реакторов. Высокая прочность соединения Ni_3Al позволяет получать пористый каркас и изделия сложной формы с регулируемым размером пор.

Как и в любой технологии возникает вопрос утилизации и переработки отходов и некондиционных изделий - оборотов. Была разработана технология возврата измельченных инертных оборотов крупностью менее 50 мкм на операции приготовления шихты в количестве до 10%, при этом шихта перед синтезом должна подогреваться до температуры 250-300 °С. Структура, размер пор и другие физико-механические характеристики пористых элементов остаются неизменными. Установлено снижение среднего значения предела прочности на сжатие до 7% [4].

С целью определения возможности повышения реакционной способности оборотов и шихты в целом, были проведены исследования влияния процесса совместной механоактивации оборотов состава (Ni-18%Al), крупностью менее 50мкм, и порошка никеля ПНК-УТ 3 на технологические режимы СВС и характеристики получаемых пористых материалов.

Отправной точкой для исследований послужили данные приведенные в работах [5,6]. В данных работах показано, что метод совместной предварительной механоактивации (механохимического синтеза) исходных компонентов шихт, в том числе и в системе никель-алюминий, позволяет полу-

чать композиты и активировать процесс СВ синтеза даже для ряда компонентов и составов малоактивных и неактивных. В общем плане механоактивация или механохимический синтез представляет собой процесс получения в мелкодисперсной форме химических веществ с повышенной реакционной способностью.

Механоактивацию порошковых смесей проводили в водоохлаждаемой планетарно-центробежной шаровой мельнице (механоактиваторе) АГО-2. Объем барабана 150 см³, ускорение шаров 40 g., соотношение шаров к загрузке (10–15):1, диаметр шаров 6-8 мм. Доля добавляемого порошка никеля марки ПНК-УТ 3 к оборотам составляла от 2,5 до 30% массовых, при этом суммарная доля никеля в шихте оставалась постоянной – 82%. При приготовлении шихты для получения пористых образцов методом СВС доля исходных и совместно механоактивированных оборотов и никеля (добавок) составляла 7% от массы шихты.

Полную удельную поверхность (ПУП) смеси порошков определяли методом ВЕТ, рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $CuK\alpha$ излучения, морфологию поверхности порошков исследовали на электронном микроскопе JSM-T20, распределение компонентов в механоактивированных частицах определяли на микрозондовом анализаторе JXA – 5A фирмы JEOL на шлифе частицы по максимальному сечению, скорость распространения волны горения (синтеза) измеряли на участке 100 мм, плотность кажущуюся, пикнометрическую и открытую пористость определяли согласно ГОСТ 2409-95 «Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения», предел прочности на сжатие у синтезированных образцов определяли на установке ИР-5051 по ГОСТ 25.503-80 «Метод испытания на сжатие».

В процессе работы исследовали влияние времени механоактивации на:

- морфологию и полную удельную поверхность порошков,
- изменение фазового состава у смеси порошков,
- распределение никеля и алюминия в активированных порошках,
- параметры СВ-синтеза и физико-механические характеристики синтезированных пористых образцов.

Согласно полученным данным, представленным на рис.1, в процессе совместной механоактивации оборотов состава (Ni-18%Al) и порошка никеля ПНК-УТЗ в начальный момент механоактивации в пределах до двух-трех минут происходит незначительное увеличение полной удельной поверхности у смеси порошков.

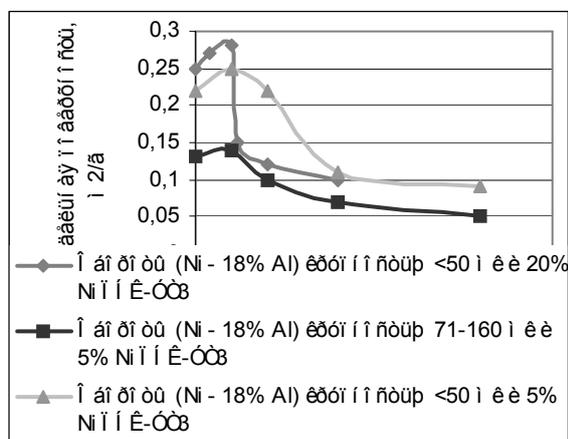


Рис. 1. Изменение полной удельной поверхности у смеси порошков от времени их совместной механоактивации

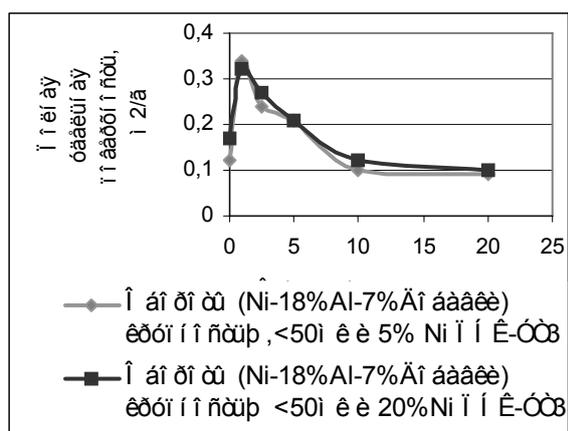
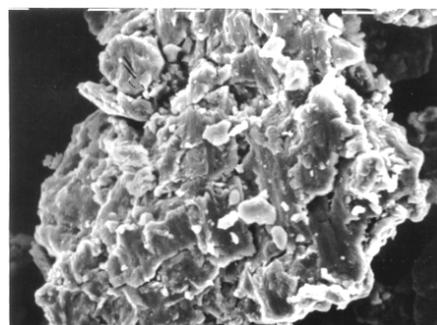


Рис. 2. Изменение полной удельной поверхности у смеси порошков от времени их совместной механоактивации.

Внешний вид и морфология поверхности порошков исходных и механоактивированных приведены на рис.3. Электронно-микроскопическое исследование морфологических превращений показало, что происходит разрушение как частиц порошка оборотов, так и агломератов и частиц порошка никеля. Этот процесс приводит к увеличению полной удельной поверхности образцов. В этот же момент времени начинается процесс распределения и контактирования порошка никеля на поверхности оборотов и оборотов между собой. При дальнейшем увеличении времени активации более трех минут начинается процесс образования так называемых «слоистых композитов» – агломератов, состоящих из частиц оборотов, по поверхности которых происходит диспергирование никеля, многократно увеличивается площадь их контакта и увеличивается концентрация неравновесных дефектов на вновь образуемой поверхности. Порошок никеля перестает существовать в чистом виде, полная удельная поверхность смеси снижается. Вновь образуемые частицы также разрушаются и вновь участвуют в образовании «слоистых композитов» соединяясь по поверхностям с диспергированным никелем и между собой, то есть проходят стадии многократного механического сплавления.

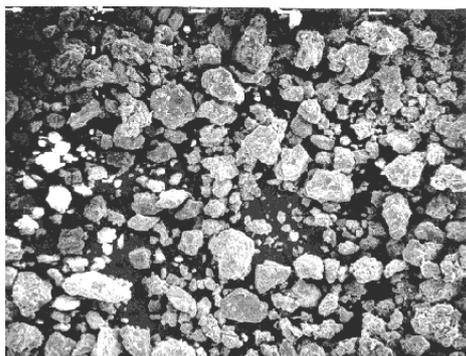


а)

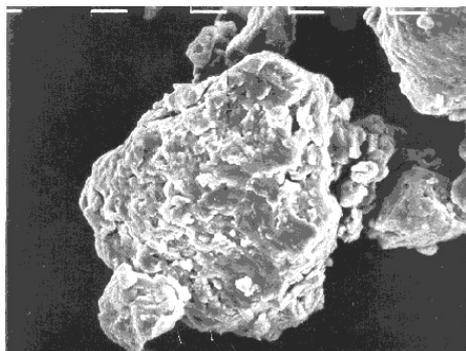


б)

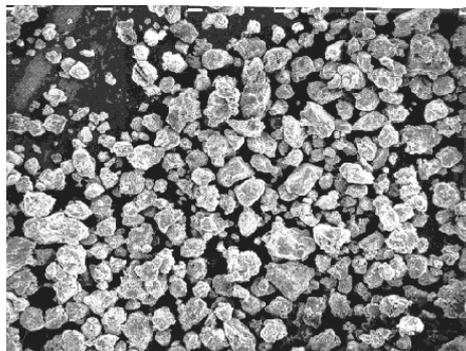
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ В СИСТЕМЕ Ni-Al-ДОБАВКИ



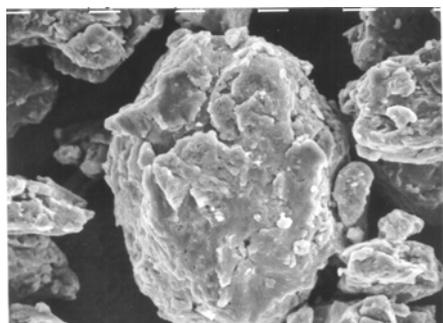
в)



г)



д)



е)

Рис. 3. а, б - смесь исходных порошков: 95% оборотов (Ni - 18%Al) и 5% Ni; в, г - эта же смесь после механоактивации - 2,5 минуты; д, е - эта же смесь после механоактивации - 20 минут

Изменение полной удельной поверхности у смеси порошков промышленных оборотов состава (Ni-18%Al-добавки) и порошка никеля ПНК-УТ 3 в процессе их совместной механоактивации приведено на рис.2. и имеет аналогичный характер.

Приведенные данные подтверждаются рентгенофазовыми исследованиями. Рентгенограммы исходной смеси порошков и после механоактивации совместно с 5 и 20% порошка никеля приведены на рис.4 и рис.5. Установлено, что смесь исходных порошков состоит из интерметаллидов Ni_3Al , $NiAl$ Ni_2Al_3 (обороты) и никеля. При обработке в условиях планетарно-центробежной шаровой мельницы АГО-2 в течение более двух с половиной минут происходит фазовая гомогенизация, исчезают отражения интерметаллидов Ni_3Al , Ni_2Al_3 , остаются сильно размытые слабые отражения фазы $NiAl$ и уширенные и асимметричные дифракционные отражения никеля. Широкие линии рефлексов никеля показывают, что, возможно, это – перенасыщенный раствор алюминия в никеле. Увеличение времени механоактивации до 20 минут не изменяет фазовый состав смеси, наблюдается значительное снижение интенсивности и расширение рефлексов $NiAl$ и твердого раствора никеля. Это свидетельствует об увеличении дефектности порошка и, следовательно, можно ожидать увеличение реакционной активности данного продукта по сравнению с исходными оборотами. Образование фазы Ni_3Al характерной для концентрационной области (Ni-18%Al)+5% и 20% Ni не обнаружено ни в одном из конечных механоактивированных составов. Полученные данные согласуются с результатами и приведенными в работах [5,6].

Приведенные выводы подтверждаются исследованиями по распределению никеля, алюминия, кислорода по сечению частиц, в процессе различного времени совместной механоактивации оборотов (Ni-18%Al) с порошком никеля. Наиболее статистически значимый характер распределения компонентов в порошковых частицах приведен на рис. 6 и 7. При времени механоактивации в течении 1 минуты, рис.6 (частица 1-1), видна слоистость образуемого композита и значительный градиент в распределении как никеля, так и алюминия, с одного края частицы наблюдается повышенная концентрация никеля. Данного типа частицы составляют большинство в исследуемой смеси. В то же время в исследуемой смеси имеются в наличии частицы не

претерпевшие механоактивационного воздействия, с локальным разбросом содержания никеля и алюминия рис.6 (частица 1-7). Увеличение времени механоактивации до 5 минут рис. 7(частица 4-3) приводит к выравниванию градиента концентрации компонентов по сечению частиц. При механоактивации в течение 20 минут рис. 7 (частица 3-3) химический состав механоактивированных частиц - композитов более выравнивается и стабилизируется.

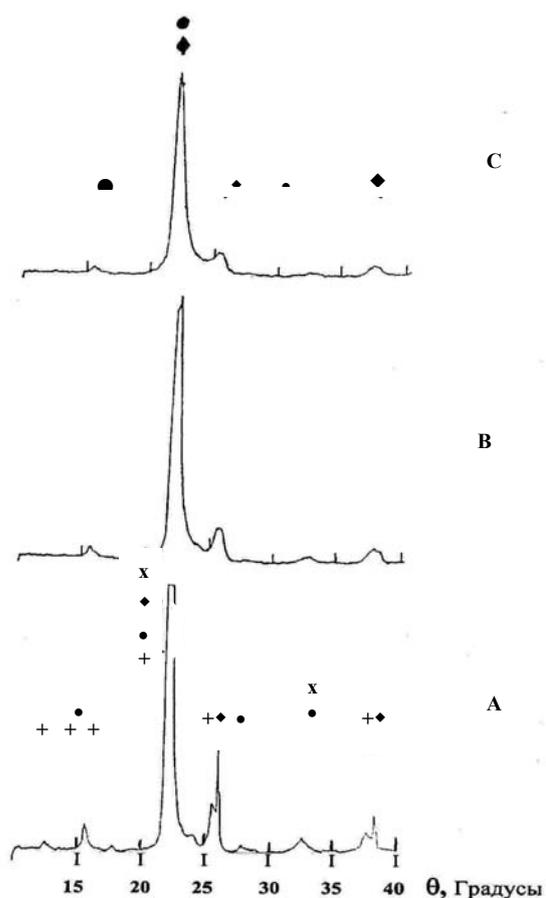


Рис. 4. Рентгенограммы образцов: А) исходные порошки: обороты сплава (Ni-18% Al) и (5%)порошка Ni ; В) те же порошки механоактивированные 2,5 минут; С) те же порошки механоактивированные 20 минут. ♦ - Ni; • - NiAl; + - Ni₃Al; x - Ni₂Al₃

Сравнительный анализ распределения компонентов никеля и алюминия по сечению частиц наплавочного порошка состава 85% никеля - 15% алюминия, применяемого в процессах напыления защитных покрытий рис. 7 показывает, что получаемые в процес-

се механоактивации композитные порошки по составу и распределению никеля и алюминия близки к порошкам получаемым методом распыления сплавов.

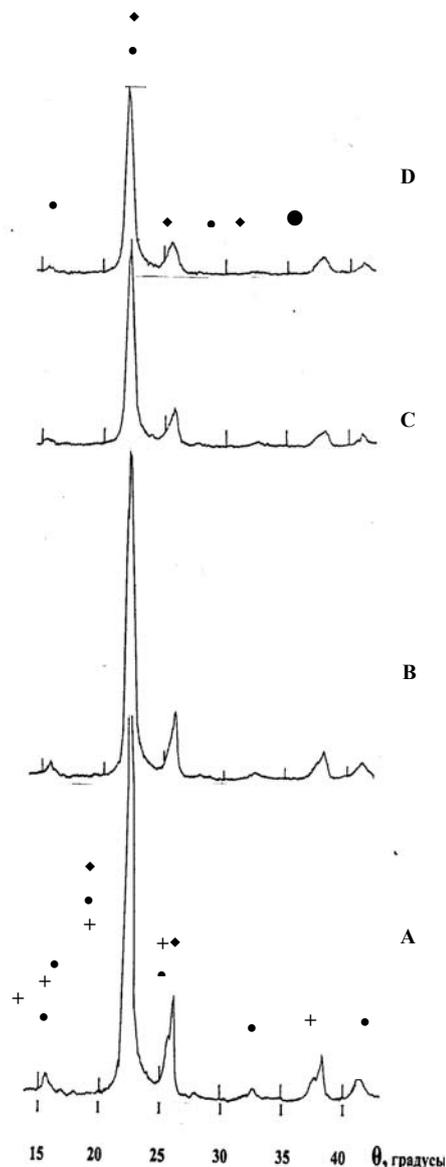


Рис. 5 Рентгенограммы образцов: А) порошки - обороты сплава (Ni-18% Al) и порошок Ni (20%) – механоактивированные 1 минут; В) те же порошки механоактивированные 2,5 минут; С) те же порошки механоактивированные 5 минут. D) те же порошки механоактивированные 10 минут. – Ni; • - NiAl; + - Ni₃Al

Общие закономерности по образованию механокомпозитов и распределению никеля, алюминия, кислорода по сечению частиц, в процессе совместной механоактивации обо-

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ В СИСТЕМЕ Ni-Al-ДОБАВКИ

ротов (Ni-18%Al) с 5% порошка Ni сохраняются, с более явно выраженными границами разделов, вероятно по причине малого количества порошка никеля. Проведение процесса механоактивации в среде инертного газа будет способствовать процессу механического сплавления частиц и выравниванию распределения никеля, алюминия, по сечению частиц.

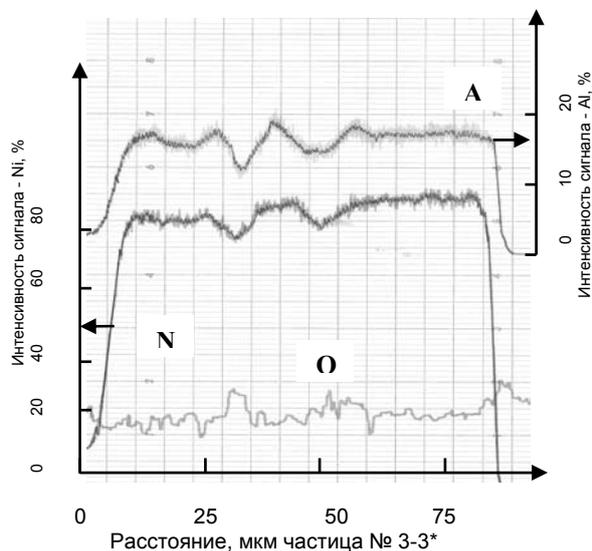
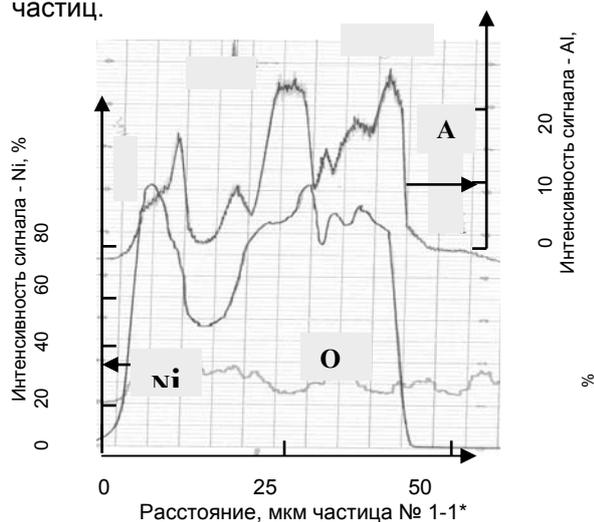


Рис. 6. Распределение Ni, Al, O₂ по сечению частиц после 1 минуты механоактивации оборотов (Ni - 18% Al) с 20% порошка Ni.

В таблице приведены технологические параметры СВС и физико-механические характеристики пористых синтезированных об-

разов. Данные приведены для цилиндрических образцов диаметром 19 мм, высота синтезируемого образца 150 мм, высота образца для замера физико-механических характеристик 30 мм. Согласно полученным данным применение предварительно совместно активированных оборотов СВС состава (Ni-18%Al) и порошка никеля в количестве (5-20)% от массы оборотов приводит к увеличению средней скорости волны горения (синтеза) и к увеличению предела прочности на сжатие синтезированных образцов. Также отмечена тенденция незначительного снижения среднего значения открытой пористости (менее 3%) у образцов с активированными оборотами.

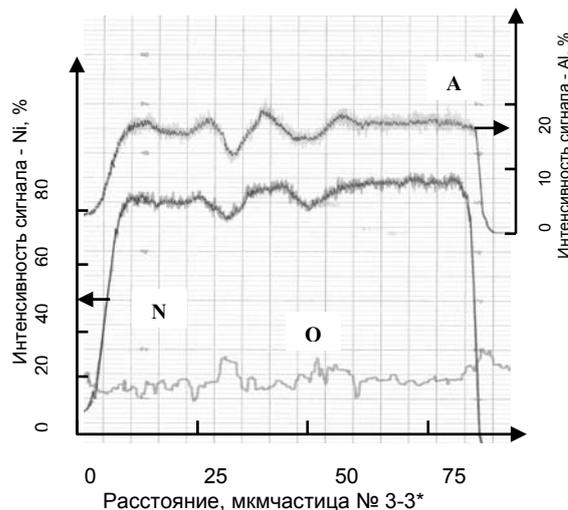
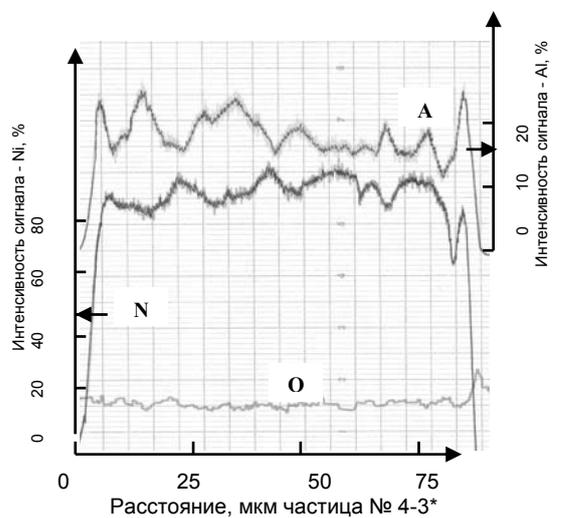


Рис. 7. Распределение Ni, Al, O₂ по сечению частиц после 5 минут (частица № 4-3) и 20 минут (частица 3-3) механоактивации оборотов с 20% порошка Ni

Таблица
Технологические параметры СВ-синтеза и
Физико-механические характеристики пористых
синтезированных образцов

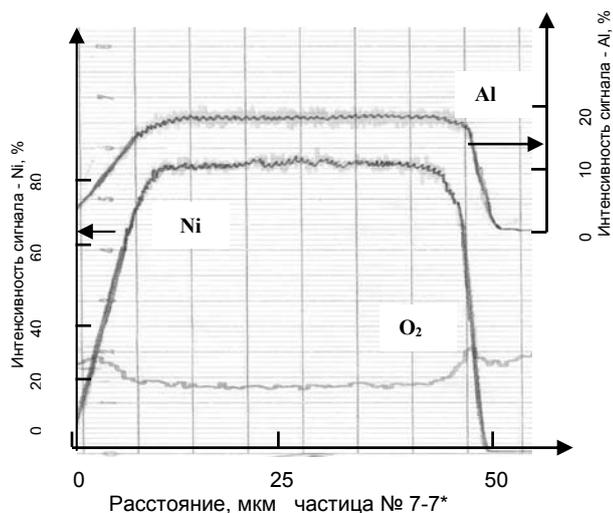
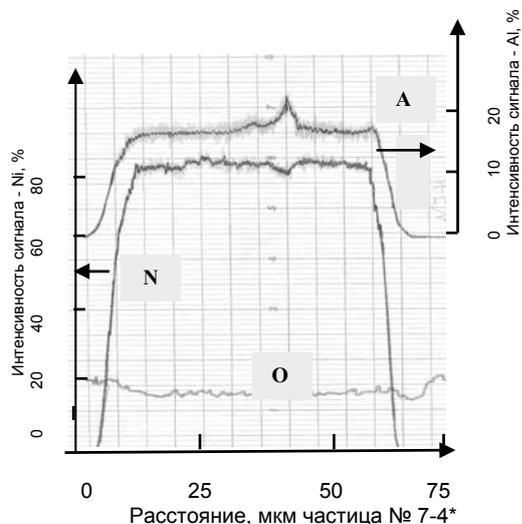


Рис. 8. Распределение Ni, Al, O₂ по сечению частиц состава 85% Ni - 15% Al, полученных методом распыления расплава

В результате выполненных исследований установлено, что при проведении процесса совместной механоактивации инертных оборотов состава (Ni-18%Al) и порошка никеля ПНК-УТ 3:

-осуществляется фазовая гомогенизация оборотов, увеличивается реакционная способность шихты,

№ п/п	Состав шихты, % масс.	Средняя скорость волновых горения, мм/с	Место отбора образца	Характеристики синтезированных образцов			
				Плотность, г/см ³		Пористость открытая, %	Предел прочности на сжатие, кН/см ²
				Кажущаяся	Пикнометрическая		
1	Ni – 82 Al – 18 Обороты крупностью <50 мкм, 7% от массы шихты	5,0	верх	2,48	6,86	63,87	1,76
			низ	2,61	6,87	62,05	3,35
2	Ni – 81,65 Al – 18 Обороты крупностью < 50 мкм, 7% от массы шихты механоактивированные с 5%Ni (от массы оборотов)	5,6	верх	2,53	6,87	63,21	2,69
			низ	2,67	6,87	61,21	5,87
3	Ni – 82 Al – 18 Обороты крупностью < 50 мкм, 7% от массы шихты	6,3	верх	2,89	6,84	57,8	7,33
			серед	2,71	6,85	60,4	9,14
			серед	2,83	6,84	58,6	8,56
			низ	2,88	6,85	57,9	6,71
4	Ni – 80,6 Al – 18 Обороты крупностью < 50 мкм, 7% от массы шихты механоактивированные с 20%Ni (от массы оборотов)	6,7	верх	2,94	6,88	57,3	9,31
			серед	2,93	6,88	57,4	13,4
			серед	2,95	6,88	57,1	10,7
			низ	2,94	6,87	57,2	10,1

-увеличивается предел прочности на сжатие синтезированных пористых образцов, в среднем на (10 – 40)%, без изменения их

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ В СИСТЕМЕ Ni-Al-ДОБАВКИ

характеристик, таких как плотность, открытая пористость, структура пор.

В процессе совместной механоактивации оборотов (Ni-18%Al) и порошка никеля получены новые порошковые композиционные материалы по химическому составу соответствующие наплавочным порошкам предназначенным для получения защитных покрытий.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности разрабатываемого подхода к использованию инертных оборотов (вторичных отходов) в технологии получения пористых элементов методом СВС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евстигнеев В.В., Вольне Б.М., Милюкова И.В., Сайгутин Г.В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Высш. шк., 1996. - 273 с.
2. Пат. 1787068 МКИ В 22 F 3/10, С 22 С 1/4. Способ получения пористого материала. Соломенцев С.Ю. и др. Приоритет от 27.02.91г.
3. Соломенцев С.Ю., Аброськин И.Е., Бабушкин А.В. Практическая реализация методов контроля технологии СВС при производстве пористых элементов. Сборник трудов Всероссийской конференции "Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов" (Москва 24-27июня 2002). ИСТМАН. 2002.- С. 395-399.
4. Евстигнеев В.В. Милюкова И.В. Гуляев И.П. Соломенцев С.Ю. Аброськин И.Е. Влияние инертных добавок на теплофизические характеристики СВ-синтеза в системе Ni-Al. Сборник трудов Всероссийской конференции "Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов" (Москва 24-27июня 2002). ИСТМАН. 2002.- С. 391-395.
5. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Баринаова А.П., Ляхов Н.З. Влияние механохимической обработки на скорость и пределы горения СВС процессов. Jnt. J. SHS, 2000, Vol. 9, №3. P. 307-320.
6. Григорьева Т.Ф. Баринаова А.П. Корчагин М.А. Болдырев В.В. Роль промежуточных интерметаллидов в механохимическом синтезе первичных твердых растворов. Химия в интересах устойчивого развития 7. (1999). - С.505-509.