

ДИНАМИЧЕСКИЙ ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ

В.В. Евстигнеев, Е.В. Смирнов, А.В. Афанасьев, В.Ю. Филимонов,
В.И. Яковлев, М.В. Логинова

В работе впервые экспериментально установлена возможность реализации твердофазных реакций высокотемпературного синтеза в режиме динамического теплового взрыва в порошковых системах $3\text{Ni} + \text{Al}$ и $\text{Ti} + \text{C} + 30 \text{ мас.}\% \text{ Ni}$ при проведении предварительной механической активации смесей. Определены критические темпы нагрева внешним источником, соответствующие им температуры инициирования процесса, и максимальные температуры. В первой из указанных систем результатом синтеза явился строго монофазный продукт Ni_3Al . Во второй системе, соединение TiC в никелевой матрице. Показаны преимущества проведения синтеза в режиме теплового взрыва в данных системах по сравнению с традиционным послойным горением.

Ключевые слова: механоактивация, твердофазное взаимодействие, тепловой взрыв, алюминиды никеля, никелевая матрица.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время композиционные материалы на основе алюминидов никеля имеют широкое применение в различных областях машиностроения, прежде всего, в качестве защитных покрытий поверхностей деталей и узлов машин, подверженных деструктивным воздействиям. В частности интерметаллическое соединение Ni_3Al применяется в качестве термостойкого и жаропрочного покрытия на лопатки турбин авиационных двигателей. Однако, получение указанного соединения традиционными методами порошковой металлургии требует больших энергозатрат и времени. Применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), свободного от этих недостатков, также характеризуется определенными сложностями, связанными с необходимостью дополнительной переработки продукта синтеза (дробления и помола), поскольку продукт в данном случае является практически монолитным и низкопористым [1]. Для использования различных методов нанесения защитных покрытий, продукт должен представлять собой порошковую массу, с дисперсностью частиц в интервале от 10 мкм до 120 мкм. В исследовании [2] реализован твердофазный режим СВС в режиме послойного горения в порошковой системе $3\text{Ni} + \text{Al}$ с использованием предварительной механоактивационной обработки порошковой смеси, результатом которого явился порошкообразный продукт состава Ni_3Al . В то же время известно, что синтез в режиме теплового взрыва обладает некоторыми преимуществами по сравнению с фронтальным режимом, по-

скольку в этой ситуации имеет место более высокая степень гомогенизации синтезированного продукта, в указанном режиме имеется возможность управления процессом путем изменения условий теплового контакта реагирующей системы с окружающей средой [3]. Первой задачей настоящей работы явилось выяснение принципиальной возможности твердофазного синтеза соединения Ni_3Al в режиме динамического теплового взрыва, исходные компоненты которого подвергались механоактивационной обработке.

Известно, что карбид титана является соединением с уникальным набором свойств, прежде всего, высокой твердостью и повышенной износостойкостью. Однако именно эти позитивные характеристики являются препятствием для использования карбида в процессах детонационного нанесения покрытий. По причине высокой твердости напыляемых частиц очень сложно получить надежное сцепление дисперсной фазы с основой. В таких случаях целесообразно использовать пластичную металлическую матрицу как связующий компонент. В то же время, самостоятельный интерес представляет проведение реакций синтеза непосредственно в матрице, с одной стороны, с целью создания защитной среды от влияния атмосферы на процесс синтеза, с другой, для улучшения теплового контакта между реагирующими элементами структуры. С этой точки зрения матрицу, содержащую экзотермически взаимодействующие компоненты, можно рассматривать как микрореактор. В этом случае необходимо обеспечить низкотемпературный твердофазный режим протекания реакции,

ДИНАМИЧЕСКИЙ ТЕПЛОЙ ВЗРЫВ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ

что возможно только с применением методов механической активации [4]. Исходя из сказанного, второй задачей настоящей работы являлось исследование возможности твердофазного взаимодействия в режиме теплового взрыва в тройной системе Ti + C + 30 мас.% Ni при проведении предварительной механоактивации смеси, с целью получения соединения TiC в никелевой матрице. Таким образом, в данной ситуации никель используется как инертный связующий компонент. Заметим, что при синтезе традиционным СВС – методом, для получения монокарбида титана в указанной системе необходимы высокие инициирующие температуры около 1700°C и длительный отжиг в течение 5 – 10 часов при температуре порядка 1400°C [5].

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ

Закономерности фазообразования в системе $3\text{Ni} + \text{Al}$ исследовались с использованием специализированного реактора (рис.1), представляющий собой стальной цилиндр 1, на боковую поверхность которого наматывалась нихромовая спираль 2, через которую пропускался электрический ток. Спираль изолировалась от поверхности изоляционным цилиндром слоем 3. Для прогрева торцевых поверхностей шихты были использованы специально разработанные нагревательные элементы 4, основу которых составлял слой асбеста, толщиной 5 мм, по его периметру просверлены отверстия, через которые пропускалась нихромовая проволока.

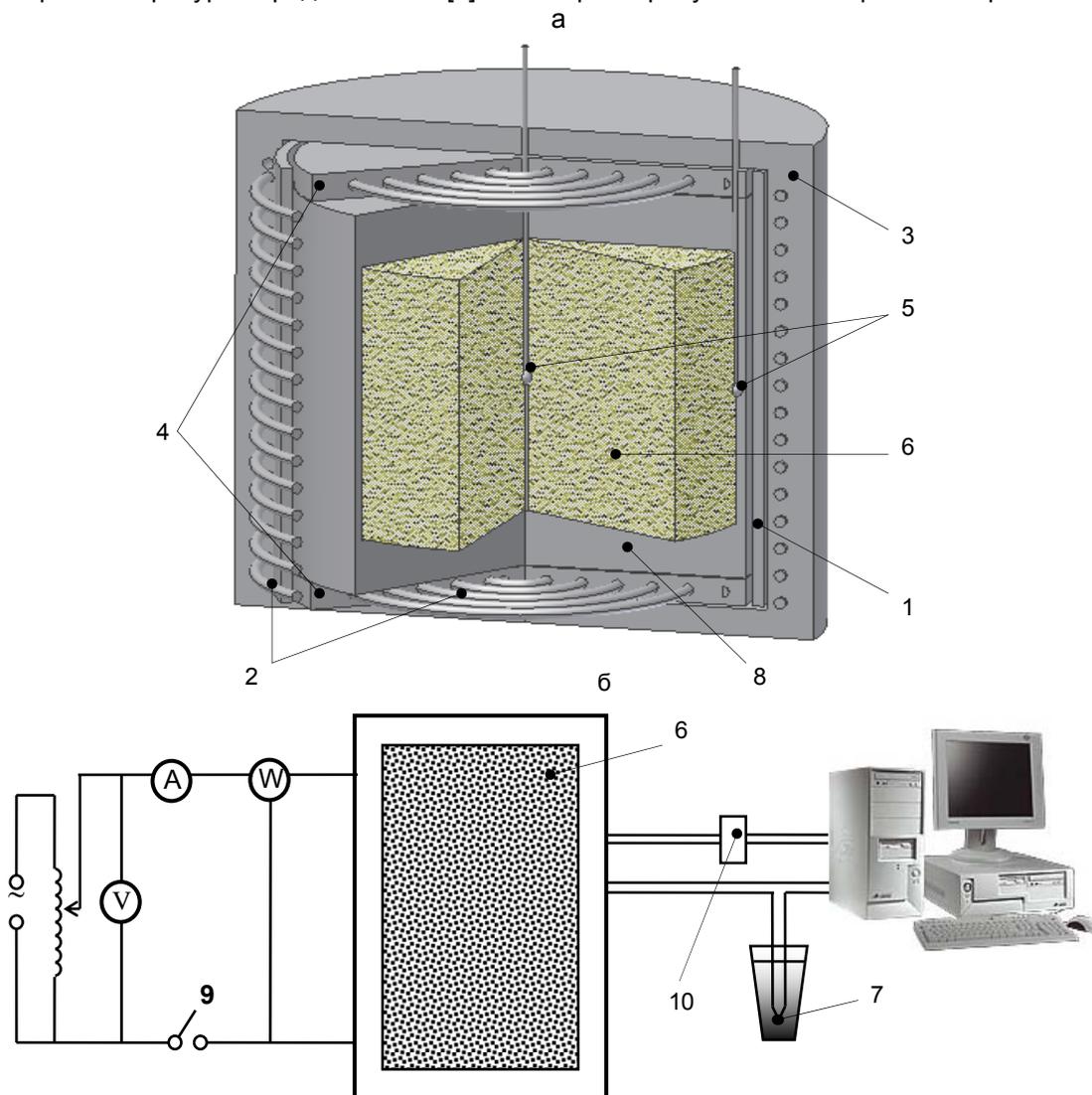


Рис. 1. Схема технологического реактора для проведения синтеза в режиме динамического теплового взрыва (а); блок-схема экспериментальной установки (б)

Все три нагревательных элемента соединялись последовательно. Хромель-алюмелевые термопары 5 использовались для контроля температуры в стенке реактора и внутри шихты 6, с применением компенсационного спая 7, погруженного в объем тающего льда. Для изоляции шихты от торцевых нагревателей и нагревателей от окружающей среды применялись асбестовые прокладки 8. Для отключения источника разогрева в нужный момент времени, в схему включен выключатель 9. Блок 10 выполняет функцию защитного устройства, предохраняющего систему от короткого замыкания. Для сбора и обработки данных использовался ПК IBM с многоканальной платой аналого-цифрового преобразования ЛА 1,5РСІ, к которой подключались термопары 5. Такая конструкция реактора имеет два основных преимущества. Во-первых, прогрев осуществляется более равномерно по всему объему, с минимальными осевыми градиентами температуры. Во-вторых, в данном случае имеется возможность реализации нагрева порошковой системы путем быстрого изменения температуры стенки реактора.

Для выяснения возможности реализации твердофазной реакции в системе $Ti + C + 30 \text{ мас.}\% Ni$ необходима более высокая мощность нагрева внешним источником чем та, которую может обеспечить нихромовая спираль. Это связано, прежде всего, с тем, что в объеме реагирующей смеси находится инертный компонент, в объем которого отводится тепло от экзотермической реакции образования карбида титана. С целью обеспечения высокого темпа нагрева механоактивированной смеси использовалась пропан – кислородная горелка для прогрева боковой поверхности цилиндрической капсулы внутренним диаметром 1,5 см и высотой 2,5 см, в полость которой засыпалась исходная смесь.

Одной из главных задач исследования являлось определение критических темпов нагрева изучаемых порошковых смесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предварительная механоактивация порошковой смеси $3Ni + Al$ проводилась в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона при энергонапряженности 40g и времени активации 2 мин. Указанное время активации определено исходя из результатов исследования [2] в которой установлено, что, начиная с двух минут механоактивации продукт синтеза является строго монофазным, состава Ni_3Al . Использовался порошок никеля

марки ПНК-1Л5 и порошок алюминия марки ПА - 4.

На рис. 2 приведена термограмма процесса синтеза при среднем темпе нагрева порошковой смеси 0,38 К/с. Из вида термограммы следует, что в этом случае режим теплового взрыва не реализован. На дифрактограмме продукта в данном случае обнаружены лишь пики, соответствующие исходным компонентам.

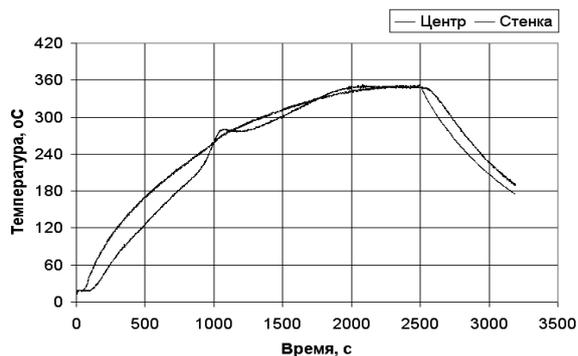


Рис. 2. Термограмма процесса теплового взрыва при среднем темпе нагрева системы 0,38 К/с при времени предварительной механоактивационной обработки 2 мин: 1 – температура стенки реактора, 2 – температура смеси

На рис. 3 представлена термограмма процесса синтеза при среднем темпе нагрева 0,58 К/с. При проведении серии экспериментов установлено, что начиная с этого значения, реализуется устойчивый режим теплового взрыва. При меньших значениях темпа нагрева тепловой взрыв может, как произойти, так и не произойти, кроме того, в отдельных случаях на термограммах наблюдались низкотемпературные колебательные режимы.

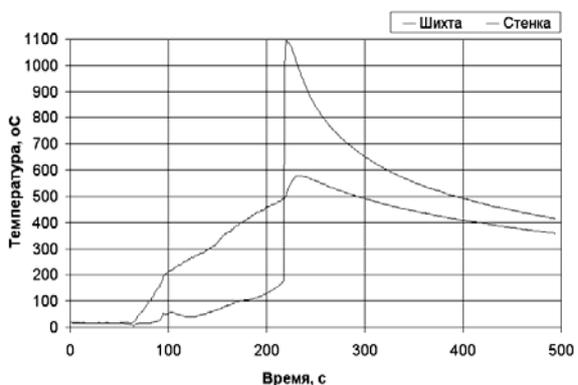


Рис. 3. Термограмма процесса теплового взрыва при среднем темпе нагрева системы 1,8 К/с и времени предварительной механоактивационной обработки 2 мин: 1 – температура стенки реактора, 2 – температура смеси

ДИНАМИЧЕСКИЙ ТЕПЛОМЫ ВЗРЫВ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ

Температура воспламенения ($T_{в}=170^{\circ}\text{C}$) определялась по характерному излому на кривой разогрева смеси (термограмма 2, рис.3). Соответствующая максимальная температура синтеза равна $T_{\max} = 1100^{\circ}\text{C}$. Уместно сопоставить указанную температуру с температурой горения системы в послойном режиме. По данным работы [2] при двухминутной механоактивационной обработке она

составляет 550°C . Отличие в значениях максимальных температур связано с наличием теплоотвода от поверхности фронта горения в послойном режиме синтеза, что приводит к меньшему значению температуры фронта по сравнению с максимальной температурой при тепловом взрыве. На рис.4 приведена дифрактограмма продукта синтеза.

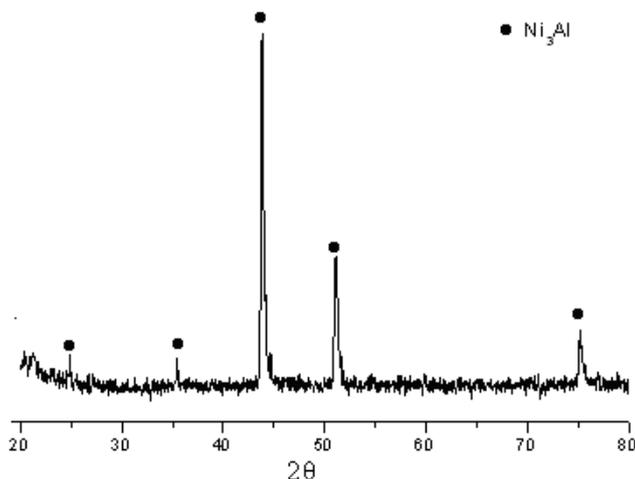


Рис. 4. Дифрактограмма продукта синтеза в порошковой системе $3\text{Ni} + \text{Al}$, полученного в режиме теплового взрыва при времени предварительной механоактивации 2 мин

Из вида дифрактограммы можно сделать вывод, что продукт синтеза является строго монофазным. На рис. 5 приведена фотография элементов структуры продукта.

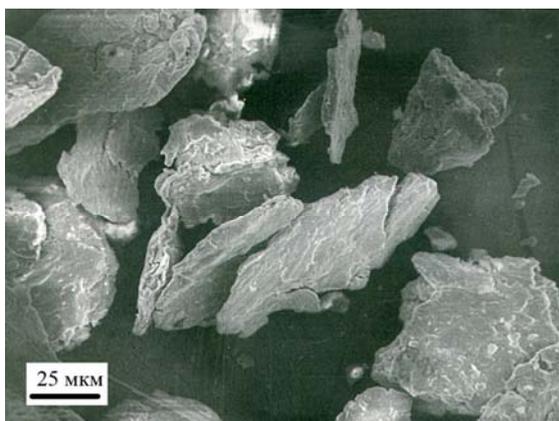


Рис. 5. Элементы структуры продукта, синтезированного в режиме динамического теплового взрыва при твердофазном взаимодействии

Продукт синтеза представлял собой порошковую смесь без признаков спекания. Элементы структуры являлись пластинчатыми образованиями, по форме и размерам сходные с полученными после механоактивационной обработки. Характерных кромок

плавления, которые могут наблюдаться при частичном плавлении легкоплавкого компонента [2], обнаружено не было.

Из сказанного можно сделать вывод, что в данном случае реализован твердофазный режим горения в условиях динамического теплового взрыва.

Необходимо отметить некоторые различия с результатами работы [2].

Во-первых, максимальная температура синтеза в режиме теплового взрыва значительно превосходит температуру горения при послойном режиме (которая составляла 630°C), и близка к адиабатической температуре горения, развивающейся при синтезе интерметаллида Ni_3Al , которая составляет 1293°C [6].

Во-вторых, при меньших временах механоактивации (0,5 мин. и 1 мин.) в режиме послойного горения помимо доминирующей фазы Ni_3Al формируется интерметаллид NiAl . В режиме теплового взрыва остается небольшое количество непрореагировавшего никеля.

При синтезе в системе $\text{Ti} + \text{C} + 30 \text{ мас.}\% \text{ Ni}$ тепловой взрыв удалось реализовать начиная с темпа нагрева 110K/s (рис. 6) при предварительной механоактивационной обработке 2 мин.

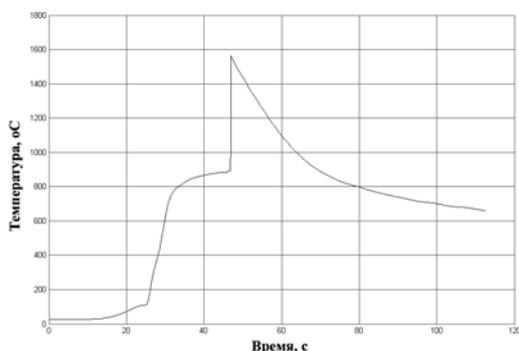


Рис. 6. Термограмма процесса теплового взрыва в системе Ti + C + 30 мас.% Ni при среднем темпе нагрева смеси 110 К/с и времени предварительной механоактивационной обработки смеси 2 мин

Температура воспламенения составляла 890⁰С, что значительно меньше температуры инициирования реакции в традиционном режиме СВС. Максимальные температуры в данном случае ниже температуры фронта горения (2200⁰С [5]), однако несколько выше температуры плавления никеля.

На рис. 7 представлена дифрактограмма продуктов синтеза.

Из вида дифрактограммы можно сделать вывод, что в продукте синтеза отсутствуют непрореагировавшие компоненты, в объеме синтезированного материала содержится монокарбид титана и никелевая связка. Таким образом, в системе TiC впервые удалось провести твердофазную реакцию синтеза в никелевой матрице.

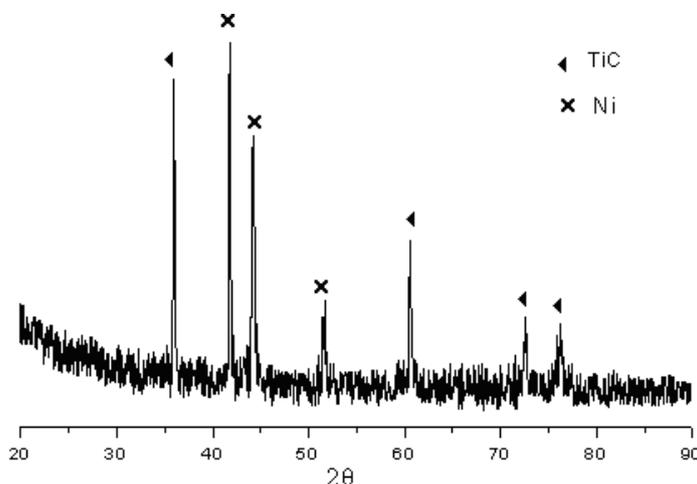


Рис. 7. Дифрактограмма продукта синтеза в порошковой системе Ti + C + 30 мас.%, полученного в режиме теплового взрыва при времени предварительной механоактивации 2 мин

ВЫВОДЫ

По результатам настоящей работы сделаем ряд кратких выводов. При использовании никеля в качестве химически активного компонента, удалось провести реакцию синтеза в предварительно механоактивированной порошковой системе 3Ni + Al, с образованием монофазного продукта Ni3Al при инициировании синтеза в режиме динамического теплового взрыва, при двух минутах предварительной механической активации и энергонапряженности 40г. Установлено, что температура инициирования взаимодействия является аномально низкой (170⁰С) при этом существует критический темп нагрева системы (порядка 1,8 К/с) при котором реализуется устойчивый режим теплового взрыва. Максимальная температура синтеза составляет 1100⁰С, что в два раза выше температуры фронта горения в послойном режиме. По-

следнее связано с наличием коллективного эффекта при саморазогреве порошковой системы с одной стороны, с другой, со сравнительно низким теплоотводом от шихты в стенки реактора по сравнению с теплоотводом от поверхности фронта реакции в область холодных исходных компонентов. Высокие температуры синтеза, при безградиентном распределении температуры в объеме реагирующей смеси, обеспечивают высокую степень гомогенизации монофазного продукта.

При использовании никеля в качестве инертного связующего компонента, впервые проведена твердофазная реакция в матрице в системе Ti + C + 30 мас.% Ni. Установлено, что такой способ реализации синтеза обладает большими преимуществами по сравнению с традиционным методом СВС в данной системе, поскольку не требует длительного

ДИНАМИЧЕСКИЙ ТЕПЛОЙ ВЗРЫВ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ

отжига продукта при высокой температуре для образования монокарбида титана. В течение 0,5 с удается синтезировать монофазное соединение TiC в никелевой матрице, при этом температура инициирования реакции на 700⁰ ниже, чем при традиционном СВ – синтезе.

Заметим, что поставленные в работе проблемы имеют важное прикладное значение и требуют более детального дополнительного исследования.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России», по государственному контракту 02.513.11.3365.

ЛИТЕРАТУРА

1. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во Томского ун-ва, 1989.
2. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б и др. Твердофазный режим горения в механи-

чески активированных СВС – системах II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. - 2003. - Т.39. - №1. - С. 60 – 68.

3. Евстигнеев В.В., Филимонов В.Ю., Яковлев В.И. Особенности процессов структурообразования в бинарной порошковой смеси Ti – Al при различной продолжительности процесса синтеза // Физика и химия обработки материалов. – 2006. - №3. - С.67 – 72.

4. Дудина Д.В., Ломовский О.И., Корчагин М.А. и др. Реакции в металлической матрице: синтез и свойства нанокompозитов TiB₂ - Cu // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. - №12. - С.319 – 325.

5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика / Под. ред. А.Е. Сычева. – Черноголовка: Территория, 2001. – 435 с.

6. Найбороденко Ю.С., Лавренчук Г.В., Филатов Ю.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. I. Термодинамический анализ // Порошковая металлургия. – 1982. - №12. - С. 4 - 9.