

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ СИСТЕМЫ Ni-Al-ДОБАВКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СВС

С.Ю. Соломенцев

Проведены исследования по влиянию механической активационной обработки порошковых смесей для использования в составе шихты по высокотемпературному синтезу пористых проницаемых материалов

Studies on the influence of mechanical activation processing of powder mixtures for the use in the composition of charge on the high-temperature synthesis of the porous permeable materials are held.

Улучшение физико-механических свойств существующих материалов является одной из фундаментальных задач современного физического материаловедения. Мелкозернистые, субмикроструктурные и наноструктурные материалы вызывают повышенный интерес, как с научной, так и с практической точки зрения благодаря наличию уникальных физико-механических свойств.

Особое внимание в последние годы уделяется проблемам получения композиционных материалов с металлическими или интерметаллическими матрицами, содержащих в качестве упрочняющей фазы керамические частицы. Наиболее простой способ получения композитов может сводиться к смешиванию компонентов – металла и частиц упрочняющей фазы.

Основной проблемой, возникающей при введении ранее синтезированных частиц в металлическую матрицу, является сложность их равномерного распределения в матрице т.к. плотности материалов, как правило, различны. Для получения композитов «металлическая матрица-керамические частицы» довольно часто используется механохимический метод. В результате реализующейся при механической активации «холодной» интенсивной пластической деформации в образующихся композитах из-за зернограничного трения происходит значительное диспергирование керамической фазы, многократно увеличивается площадь контакта и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений. Кроме того, на самых ранних этапах активации происходит разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах порошков. В последние 10-15 лет наблюдается растущий интерес к совмещению методов СВС и меха-

нической активации. Объясняется это тем, что механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить возможности безгазового горения для высокотемпературного синтеза неорганических материалов. Например, значительно расширяются концентрационные пределы горения, можно использовать для синтеза такие составы, которые в обычных условиях не реагируют в режиме самоподдержания и автоволны, отказаться от необходимости прессования исходных образцов, избежать дополнительного подогрева шихты перед синтезом и т.п.

При производстве пористых проницаемых материалов (фильтров) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе Ni-Al массовая доля алюминия не превышает обычно 22 %. Вместе с тем, при производстве определенных типов фильтров в технологической оснастке имеются места называемые «разгонными участками», где происходит выравнивание волны синтеза. Шихта для этих участков готовится из порошка никеля и алюминия с увеличением массовой доли последнего до 30-35 % и фракцией 63-160 мкм. После изготовления фильтров такие участки удаляются в отходы. Химический состав отходов или оборотов нестабильный и состоит из алюминидов никеля переменного состава Ni_3Al , $NiAl$, Ni_3Al_2 с содержанием алюминия от 20 до 38 %.

В работе [1,2] приведена технология возврата измельченных синтезированных материалов-оборотов сплавов NiAl с содержанием алюминия до 20 %, крупностью менее 50 мкм на операцию добавления в шихту в количестве до 10 %, при этом требуется дополнительный подогрев шихты, а предел

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1-2 2009

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ СИСТЕМЫ Ni-Al-ДОБАВКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СВС

прочности на сжатие синтезированного материала несколько снижается.

В работе [2] показано, что при проведении предварительной совместной механической активации оборотов в планетарной мельнице АГО-2 с порошком никеля осуществляется фазовая гомогенизация оборотов и увеличивается реакционная способность шихты при сохранении основных механических характеристик получаемых пористых материалов.

В данной работе были продолжены исследования, целью которых было определить влияние механической активации оборотов сплавов Ni_xAl_y со средней массовой долей алюминия до 30 % совместно с порошком никеля ПНК – УТЗ для использования в составе шихты по уже отработанным технологиям при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе пористых материалов [1,2].

Синтез осуществляли по штатной технологии для трубчатых фильтрующих элементов, при подогреве шихты до 300 °С, после предварительной дегазации исходных порошков никеля и алюминия при температуре 300 °С в течение 3-х часов.

Обороты получали путем разрушения под прессом кусков фильтров до крупности менее 3 мм, с последующим помолом в механоактиваторе в течение 30 секунд.

Полученные частицы оборотов были классифицированы по фракциям – 63 мкм, 63...200 мкм; 200...400 мкм.

Полную удельную поверхность (ПУП) порошков определяли методом БЭТ по ГОСТ 23401-90 с использованием в качестве рабочих газов смеси азота и гелия. Распределение химических элементов по сечению шлифа порошковых частиц исходных и механоактивированных исследовали на сканирующем микроанализаторе JXA-8100. Для оценки химической неоднородности состава частиц использовали съемку в режиме COMP. При исследовании на JXA-8100 в данном режиме химическая неоднородность поверхности шлифа исследуемого материала порошковых частиц отображается оттенками от темного до светлого различной яркости в зависимости от порядкового атомного номера присутствующего элемента и его количества. Плотность кажущуюся, пикнометрическую и пористость определяли по ГОСТ 2409-95 «Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». Предел прочности на сжатие у синтезированных образцов определяли на установке

ИР-5051 согласно ГОСТ 25.503-80 «Метод испытания на сжатие».

Частицы сплава Ni_xAl_y (обороты) были подвергнуты механической активации совместно с порошком никеля ПНК-УТЗ в механоактиваторе АГО-2, в барабанах объемом 150 см³, с шарами диаметром 5...8 мм со степенью заполнения барабанов мелющими шарами 80 %. Время механической активации было дискретным: 30, 60, 90, 180, 240, 300, 600, 1200 секунд. Массовая доля добавляемого порошка никеля крупностью 10 мкм составляла 40 %.

Исследовали влияние времени механической активации на:

- морфологию и полную удельную поверхность порошков;
- распределение никеля и алюминия в активированных порошках;
- предел прочности на сжатие синтезированных пористых образцов-фильтров с использованием в составе шихты 10 % механоактивированных добавок-оборотов.

На рисунке 1 в режиме COMP показан типичный фрагмент поверхности шлифа оборотных порошков в исходном состоянии и точки микрозондового анализа. По световым оттенкам видна неоднородность химического состава порошков. Результаты микрозондового анализа химического состава поверхности среза порошков показанных на рисунке 1 приведены в таблице 1.

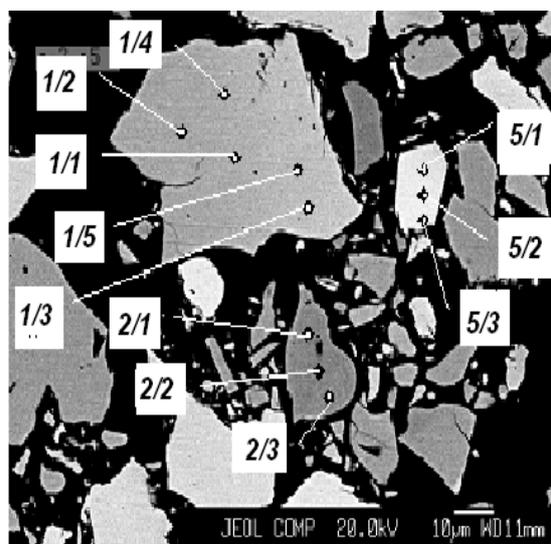


Рисунок 1 – Сканирующая электронная микроскопия (режим COMP). Фрагмент поверхности шлифа оборотных порошков в исходном состоянии

Динамика изменения полной удельной поверхности у смеси порошков разного фрак-

ционного состава от времени их совместной механической активации, представлена на рисунке 2, совпадает с ранее приводимыми в работе [2] данными для механоактивированных составов (Ni-18%Al) с 5 и 20 % порошка никеля и не зависит от крупности используемых оборотов.

Таблица 1 – Данные микронзондового анализа химического состава поверхности среза исходных порошков оборотов

№ точки анализа	Массовая доля, %		
	Ni	Al	Сумма
1/1	69,4	30,7	100,1
1/2	68,1	31,9	100,0
1/3	71,4	28,2	99,6
1/4	69,1	30,6	99,7
1/5	71,1	28,5	99,6
Среднее	69,8	29,9	99,8
2/1	62,1	37,5	99,6
2/2	61,8	37,5	99,3
2/3	62,4	36,9	99,3
Среднее	62,1	37,3	99,4
5/1	79,2	20,2	99,4
5/2	77,6	22,0	99,6
5/3	78,1	21,4	99,5
Среднее	78,3	21,2	99,5

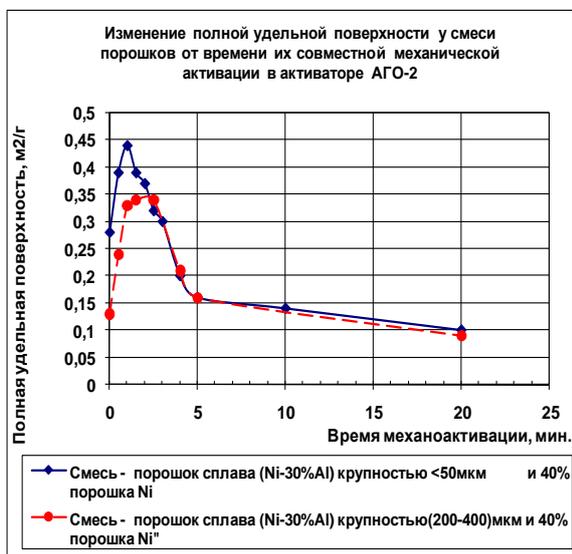


Рисунок 2 – Изменение полной удельной поверхности у смеси порошков от времени их совместной механической активации

В начальный момент механической активации происходит разрушение как частиц порошка оборотов, так и частиц порошка никеля. Этот процесс приводит к увеличению

полной удельной поверхности образцов. Параллельно происходит второй процесс – механического сплавления [4]. При дальнейшем увеличении времени активации более трех минут начинается процесс образования так называемых «слоистых композитов» – агломератов, структура которых показана на рисунке 3.

Данного типа «слоистые композиты» состоят из частиц оборотов, по поверхности которых происходит диспергирование никеля, 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.

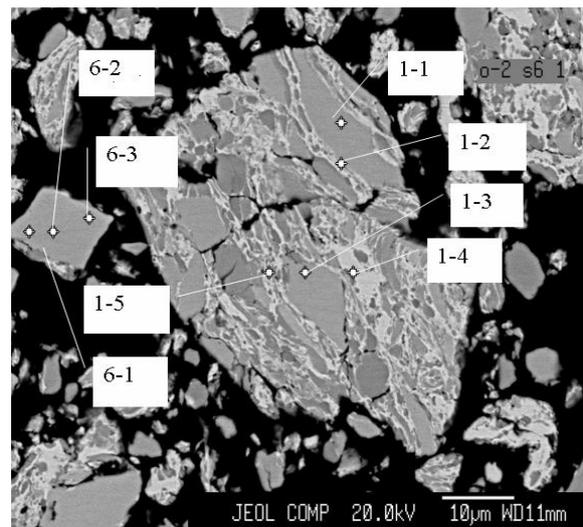


Рисунок 3 – Сканирующая электронная микроскопия (режим COMP). Фрагмент поверхности шлифа механоактивированных в течение трех минут оборотных порошков исходной крупностью 200-400 мкм с массовой долей порошка никеля 40 %

Данные микронзондового анализа химического состава поверхности среза частиц после трех минут механической активации исходных порошков оборотов с порошком никеля приведены в таблице 2. Массовая доля для алюминия снижается до 21 %, однако разброс по сечению частицы остается достаточно значимым в пределах от 8 до 26 %.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ СИСТЕМЫ Ni-Al-ДОБАВКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СВС

Полученные в результате двадцати минутной активации композитные порошки (рисунок 4) были добавлены в количестве 10% в состав стандартной шихты, из которой были синтезированы (получены СВ-синтезом) пористые цилиндрические образцы диаметром 19 мм, высотой 30 мм.

Таблица 2 – Данные микронзондового анализа химического состава поверхности среза частиц после трех минут механической активации исходных порошков оборотов с порошком никеля

№ точки анализа	Массовая доля, %		
	Ni	Al	Сумма
1-1	78,2	23,7	101,9
1-2	85,3	12,8	98,1
1-3	78,3	20,3	98,6
1-4	86,3	13,5	99,8
1-5	90,4	8,6	99,0
Среднее	83,7	15,8	99,5
0-1	76,3	23,8	100,1
0-2	77,8	20,9	98,7
0-3	78,2	20,8	98,9
Среднее	77,4	21,8	99,2
2-1	77,2	26,0	100,2
2-2	86,2	15,7	101,9
2-3	75,2	25,4	100,6
2-4	77,1	20,2	97,3
2-5	87,6	12,8	100,4
Среднее	80,7	20,0	100,1

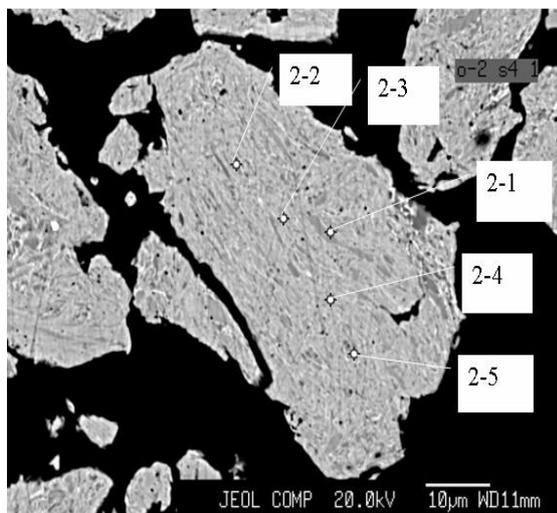


Рисунок 4 – Фрагмент поверхности шлифа оборотных порошков механоактивированных в течение двадцати минут

Согласно полученным данным, приведенным на рисунке 5, применение предварительно совместно активированных оборотов

СВС состава (Ni-30%Al) и порошка никеля в количестве (40)% от массы оборотов приводит к увеличению предела прочности на сжатие синтезированных образцов.

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,

- увеличивается предел прочности на сжатие синтезированных пористых образцов, в среднем на 10-40 %, без изменения их характеристик, таких как плотность, открытая пористость, структура пор.

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

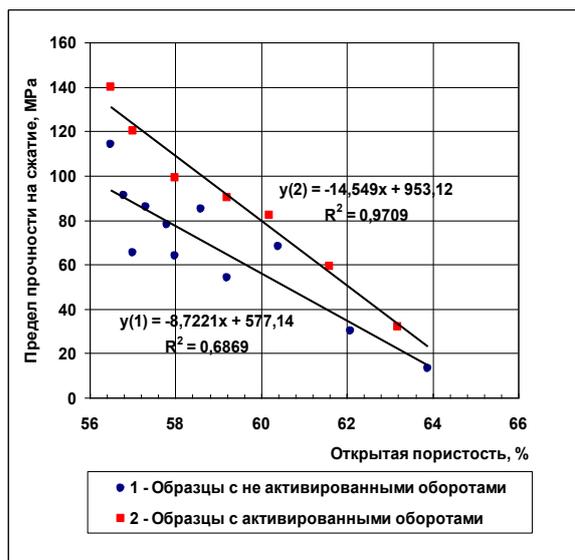


Рисунок 5 – Зависимость прочности на сжатие синтезированных образцов от пористости

По результатам микронзондового анализа после двадцатиминутной активационной обработки материалов из исходных оборотов с массовой долей порошка никеля 40%, приведенным в таблице 3 можно сделать вывод о том, что содержание алюминия по сечению частицы выравнивается.

Таким образом, принципиально новые возможности в направлении исследований СВС процессов открывает использование механической активации исходных реакционных смесей в энергонапряженных планетар-

ных шаровых мельницах. Прежде всего, это касается установления агрегатного состояния реагирующих механоактивированных соединений, выяснения фазового состава продуктов и последовательности стадий, через которые идет образование пористых СВС-материалов.

Таблица 3 – Результаты микрозондового анализа химического состава поверхности среза частиц после двадцати минут механической активации исходных порошков оборотов с порошком никеля

№ точки анализа	Массовая доля, %		
	Ni	Al	Сумма
1-1	80,9	18,0	98,9
1-2	79,7	19,0	98,7
1-3	79,1	20,4	99,5
1-4	81,6	17,8	99,4
1-5	82,2	17,3	99,5
Среднее	80,7	18,5	99,2
2-1	80,6	18,9	99,5
2-2	80,9	17,3	98,2
2-3	81,4	17,4	98,8
2-4	81,9	17,6	99,5
2-5	81,4	18,0	99,4
Среднее	81,2	17,8	99
3-1	80,8	18,9	99,7
3-2	80,9	18,0	98,9
3-3	81,4	17,8	99,2
Среднее	81,0	18,2	99,2

Основные отличия для дисперсных смесей, как реакционных систем в традиционном СВС, связаны с наличием пустот в смеси порошков между частицами шихты и с малой площадью контакта между частицами реагентов (от 10⁻⁴ до 10⁻⁷ от общей площади частиц). Это создает определенную физико-химическую обстановку протекания реакций и взаимосвязанных процессов массопереноса.

Применение механоактивированных добавок позволяет управлять условиями структурообразования пористого тела за счет изменения внутреннего теплоотвода и влияет на его механические свойства.

ВЫВОДЫ

1. Проведено электронно-микроскопическое, рентгеноспектральное исследование конечного продукта Ni-Al, Ni полученного в результате совместной механоактивации. В результате установлено, что после 20 минут обработки из интерметаллидов исходного продукта остается высоко дефектный моноалюминид никеля и пересыщенный раствор алюминия в никеле.

2. Установлено, что использование микрокомпозиционных активированных компонентов Ni-Al, Ni для получения пористых материалов методом СВС увеличивает прочность образцов в среднем на 10-40 % без изменений их характеристик (плотность, пористость).

3. Определено, что в процессе совместной механоактивации порошков Ni-18% Al и Ni происходит образование слоистых микрокопозитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евстигнеев, В. В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.В. Евстигнеев, Б.М. Вольпе, И.В. Милюкова, Г.В. Сайгутин. – М.: Высш. шк., 1996. – 273 с.

2. Евстигнеев, В.В. Влияние инертных добавок на теплофизические характеристики СВ - синтеза в системе Ni-Al / В.В. Евстигнеев, И.В. Милюкова, И.П. Гуляев, С.Ю. Соломенцев, И.Е. Аброськин / Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: Сборник трудов Всероссийской конференции. – ИСМАН. – М., 2002. – С.391-395.

3. Соломенцев, С. Ю. Исследование влияния механоактивации компонентов шихты на процесс получения пористых материалов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе Ni-Al-добавки // Ползуновский вестник. – 2005. – №4 (ч.1). – С.175-181.

4. Корчагин, М. А. Влияние механохимической обработки на скорость и пределы горения СВС процессов / М.А. Корчагин, Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринаова, Н.З. Ляхов. – Jnt. J. SHS. – 2000. – Vol. 9. – №3. – P. 307-320.