

КРИТИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ РЕАЛИЗАЦИИ ОБЪЕМНОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti—C—Ni

В. Ю. Филимонов¹, М. А. Корчагин², А. В. Афанасьев¹, А. А. Ситников¹,
В. И. Яковлев¹, С. В. Терёхин¹, И. В. Барышников¹, Н. З. Ляхов²

¹Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул
vyfilimonov@rambler.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск

Проведено исследование условий реализации статического теплового взрыва в механически активированных смесях Ti—C—Ni. Установлено, что механическая активация смесей в планетарной шаровой мельнице в течение $30 \div 180$ с приводит к снижению температуры инициирования реакции на $1\,000 \div 600$ °С по сравнению с традиционным процессом СВС. Приведены результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов активированных смесей и продуктов теплового взрыва. Результатом синтеза является соединение TiC в сплошной никелевой матрице.

Ключевые слова: тепловой взрыв, СВС, механическая активация, композиты.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых и улучшение физико-механических свойств существующих материалов является одной из фундаментальных задач физического материаловедения. Особое внимание в последние годы уделяется получению композиционных материалов с металлическими или интерметаллическими матрицами, содержащих в качестве упрочняющей фазы керамические частицы. Если упрочняющая фаза образуется со значительным выделением тепла и присутствует в исходном образце в достаточном количестве, появляется возможность получения композиционного материала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Поэтому на сегодняшний день решение задачи синтеза широкого класса таких материалов тесно связано с технологиями СВС. Известны многочисленные примеры получения композитов «металлическая матрица — керамические частицы» этим методом [1–7]. В частности, подобным путем были получены все промышленные твердосплавные композиты серии СТИМ инструментального назначения [6]. Основу этих материалов составляют зерна тугоплавкого борида, карбида или силицида, между которыми располагается одно- или многокомпонентная металлическая связка. К таким материалам относится и технологически значимая система $Ti + C + xNi$. Волну го-

рения в этом случае ведет реакция двух основных реагентов (титана с углеродом), поскольку взаимодействия других компонентов реакционной смеси слабоэкзотермичны. Во многих случаях связку рассматривают как инертную матрицу, основная роль которой заключается в снижении температуры горения. Для всех исследованных многокомпонентных СВС-систем наблюдается существенное уменьшение размера частиц керамической фазы при увеличении содержания инертной матрицы в реакционной смеси. Тем не менее, при использовании традиционного метода СВС, как правило, не удается получить частицы керамической фазы меньше 1 мкм [7, 8].

При реализации СВС в таких системах в традиционном режиме послойного горения имеются определенные сложности, связанные с сильной зависимостью микроструктуры и фазового состава продуктов синтеза от количества и состава расплава за фронтом горения, в зонах вторичного структурообразования [7, 9–11]. Поэтому для получения монофазного равновесного соединения часто используют много-часовой рекристаллизационный отжиг.

Реализация теплового взрыва в исследуемых составах обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционным фронтальным режимом горения. Прежде всего, это связано с возможностью формирования бо-

лее гомогенного в отношении фазового состава и микроструктуры продукта и с возможностью управления процессом синтеза с целью нахождения оптимального режима. Основная сложность, возникающая при реализации теплового взрыва составов на основе $Ti + C$, обусловлена высокой температурой инициирования экзотермического взаимодействия реагентов, равной температуре плавления титана ($1660\text{ }^\circ\text{C}$) [10, 12–14]. Поэтому применение для таких составов традиционной технологии теплового взрыва в обычных электропечах затруднительно. Как правило, в этом случае используют методику электротеплового взрыва [12, 13]. Введение в данные смеси порошков металлической матрицы (инерта) еще больше затрудняет реализацию в них теплового взрыва.

С другой стороны, в последнее время большой интерес вызывают процессы СВС композиций из смеси порошков, предварительно подвергнутых механической активации в планетарных шаровых мельницах [15–18]. Объясняется это тем, что механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить возможности безгазового горения для высокотемпературного синтеза неорганических материалов, в частности, расширить концентрационные пределы горения, использовать для синтеза такие составы, которые в обычных условиях не горят, отказаться от прессования исходных образцов. Кроме того, согласно приведенным в работах [16–18] данным предварительная активация реакционных смесей снижает температуру начала химического взаимодействия реагентов, в некоторых составах на сотни градусов.

Основная задача данной работы — изучение возможности снижения температуры инициирования взаимодействия реагентов в механически активированных составах с целью реализации классического теплового взрыва. Очевидно, что ключевым здесь является вопрос о критических условиях воспламенения предварительно активированных смесей. В случае реализации синтеза в режиме статического теплового взрыва в качестве критерия воспламенения целесообразно использовать классический параметр — температуру инициирования окружающей среды T_0 , в объеме которой проводится синтез. С другой стороны, при реализации синтеза в режиме теплового взрыва существенное влияние на процесс оказывает степень разбавления инертным компонен-

том m (внутренний теплоотвод) [19]. Поэтому возникает необходимость в установлении концентрационных пределов воспламенения активированных смесей при изменении содержания инертного компонента. Кроме того, в данном случае важен и структурный фактор, определяемый равномерностью распределения пластичного инертного компонента в объеме продукта.

Таким образом, задача исследования критических режимов синтеза является комплексной и, вообще говоря, определяется тремя параметрами: T_0 , m , t_{MA} , где t_{MA} — время предварительной механической активации. В качестве основной характеристики процесса теплового взрыва естественно рассматривать максимальную температуру синтеза T_{max} , которая должна быть чувствительной к изменению параметров синтеза на границе воспламенения системы. Таким образом, необходимо экспериментально исследовать зависимость

$$T_{max} = f(T_0, m, t_{MA}). \quad (1)$$

Детальное исследование полного семейства экспериментальных зависимостей (1) представляет собой весьма трудоемкую и сложную задачу. Однако общий анализ, исходя из практических соображений, можно сузить и свести его к нахождению режимов получения монофазного TiC в никелевой матрице и установлению соответствующих интервалов указанных параметров. Решению этой задачи и посвящено настоящее исследование.

Экспериментальные исследования проводились в несколько этапов.

1. Определение температуры воспламенения при заданных массовом содержании никеля в смеси и времени предварительной механоактивации ($T_0 = \text{var}$, $t_{MA} = \text{const}$, $m = \text{const}$).

2. Получение зависимости (1) при заданных инициирующей температуре синтеза и массовом содержании никеля при варьировании продолжительности предварительной механоактивации ($t_{MA} = \text{var}$, $T_0 = \text{const}$, $m = \text{const}$).

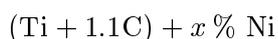
3. Получение зависимости (1) при заданных инициирующей температуре синтеза и времени предварительной механоактивации при изменении массового содержания никеля ($m = \text{var}$, $T_0 = \text{const}$, $t_{MA} = \text{const}$).

4. Анализ продуктов синтеза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления исходных смесей использовались порошки титана (98.5 %, марки ПТОМ), сажи (марки ПМ-15) и карбонильного никеля марки ПНК-1Л5 (99.85 % Ni).

Механическую активацию исходных реакционных смесей состава



(при $x = 10 \div 50$ %) проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [20]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см^3 . Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ (40g). Для предотвращения окисления во время механической активации барабаны с образцами вакуумировались и затем заполнялись аргоном до давления 0.3 МПа. После механоактивации образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой средой. Время активации изменялось в диапазоне $30 \div 180$ с, с шагом 30 с.

Основным конструкционным элементом экспериментальной установки являлся специализированный реактор для проведения синтеза в режиме статического теплового взрыва [21, 22], внутренний диаметр цилиндрической полости 20 мм. Синтез проводился при пониженном атмосферном давлении (0.1 атм). Для контроля температуры и записи термограмм использовались вольфрам-рениевые термомпары диаметром 100 мкм, характеризующиеся постоянной времени 0.05 с.

Реакционные смеси после механической активации и продукты теплового взрыва исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенограммы снимались на дифрактометрах ДРОН-3,0 и ДРОН-6,0 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проведено на микроскопах JSM-T20 и JEM-2000 FX-II фирмы «Jeol».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования установлено, что в смеси состава $Ti + 1.1C$, не разбавленной никелем и прошедшей механоактивацию в течение $t_{MA} = 120$ с, устойчивые режимы теплового взрыва реализуются начиная

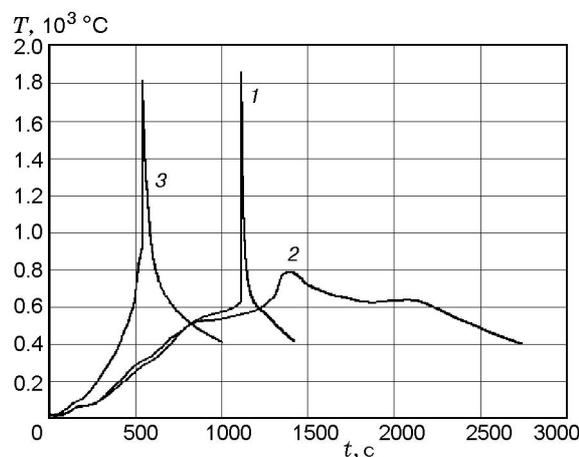


Рис. 1. Термограммы саморазогрева смесей ($t_{MA} = 120$ с) при объемном самовоспламенении:

1 — $Ti + 1.1C$, $T_0 = 600$ °C; 2 — $Ti + 1.1C + 30\% Ni$, $T_0 = 600$ °C; 3 — $Ti + 1.1C + 30\% Ni$, $T_0 = 800$ °C

со значения инициирующей температуры $T_0 = 600$ °C (рис. 1, кривая 1). При инициирующих температурах $500 \div 600$ °C режимы синтеза неустойчивы.

Для реакционных смесей, активированных также в течение 120 с, но содержащих 30 % Ni, температура устойчивого режима синтеза повышается до 800 °C (рис. 1, кривая 3). По данным РФА продукты состоят из TiC и Ni. При меньших инициирующих температурах воспламенение образцов не происходит. В качестве примера на рис. 1 приведена термограмма, полученная при $T_0 = 600$ °C (кривая 2). В этом случае на рентгенограммах продуктов присутствуют только линии исходных реагентов. Небольшой саморазогрев шихты, по-видимому, обусловлен тепловыделением при отжиге дефектов и внутренних напряжений, образующихся в результате интенсивной пластической деформации титана и никеля в процессе механоактивации [17, 23, 24]. Косвенно об этом свидетельствует сужение линий этих металлов на рентгенограммах.

Хорошо известно, что основная сложность, возникающая при реализации теплового взрыва в традиционных порошковых смесях в случае составов на основе $Ti + C$, обусловлена высокой температурой инициирования экзотермического взаимодействия реагентов, равной температуре плавления титана (1660 °C) [10, 12–14]. Согласно данным [25], полученным методом динамической рентгенографии, в тради-

ционных порошковых смесях примерно такого же массового состава (25 % Ni) образование TiC тоже начинается только после плавления и никеля, и титана. Полученные экспериментальные данные показывают, что в механически активированных образцах исследованных составов температура инициирования теплового взрыва снижается на 1060 и 860 °C (при $m_0 = 0$ и 30 % Ni соответственно). Этот результат качественно согласуется с данными работы [26], где установлено, что температура инициирования реакции СВС в предварительно активированных образцах системы Ti—C снижается на 900 °C.

Очень низкие значения T_0 однозначно свидетельствуют о твердофазном характере взаимодействия в момент воспламенения. В дальнейшем температура в образце повышается до соответствующих значений T_{\max} . В результате происходит плавление никеля ($T_m = 1453$ °C), и, следовательно, взаимодействие реагентов продолжается уже с участием жидкой фазы.

На рис. 2 представлена зависимость максимальной температуры синтеза T_{\max} и времени разогрева t_{ind} (отсчитываемого от начала процесса до достижения максимальных температур) от инициирующей температуры T_0 для образцов, содержащих 30 % Ni и активированных в течение 120 с. Рисунок иллюстрирует области тепловой устойчивости режимов объемного воспламенения. Полученные результаты свидетельствуют, что наиболее оптимален диапазон $T_0 = 1000 \div 1100$ °C, поскольку даль-

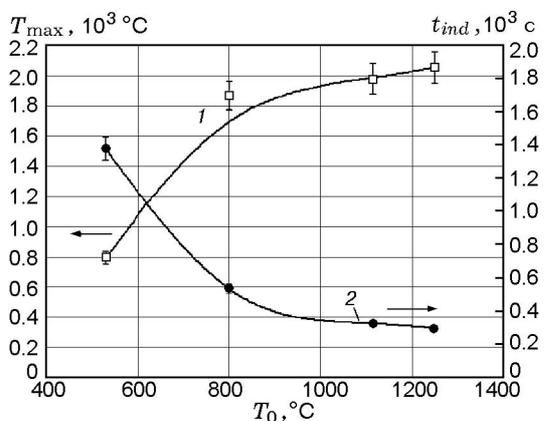


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры синтеза (1) и времени разогрева смеси (2) от инициирующей температуры ($t_{MA} = 120$ с, $m = 30$ %)

нейшее увеличение инициирующей температуры не приводит к существенному изменению фазового состава и микроструктуры продуктов. Меньшее значение T_0 приближает систему к критической границе.

На следующем этапе экспериментов исследовалась зависимость параметров теплового взрыва от продолжительности предварительной механоактивации. Для этих целей использовались образцы с $m = 30$ % Ni. Синтез проводился при $T_0 = 1100$ °C.

По данным РФА увеличение продолжительности предварительной механоактивации реакционной смеси данного состава от 0 до 180 с приводит к значительному уширению и снижению высоты пиков как титана, так и никеля (рис. 3, а, б). Хорошо известно, что в предварительно активированных образцах этот эффект обусловлен диспергированием реагентов до нанометровых размеров и созданием высокой концентрации неравновесных дефектов и внутренних напряжений [16–18].

С помощью сканирующей электронной микроскопии проведено изучение динамики изменения морфологии и микроструктуры образцов при различном времени активации. Установлено, что в образцах данного состава образование композитов начинается уже при $t_{MA} = 30$ с. При дальнейшем увеличении времени активации первоначально округлые и неплотные агломераты частиц исходных реагентов превращаются в плотные механокомпозиты, многие из которых имеют хорошо выраженную

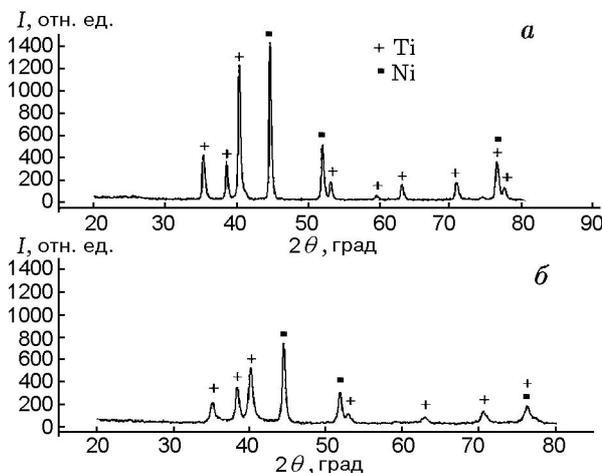


Рис. 3. Рентгенограммы реакционных смесей, содержащих 30 % Ni, без активации (а) и после активации в течение 180 с (б)

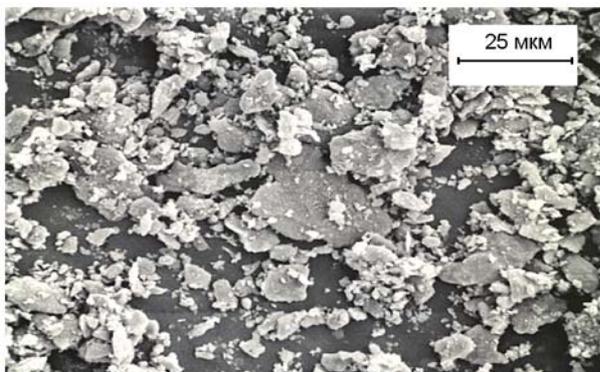


Рис. 4. Микрофотография механокомпозитов

пластинчатую форму (рис. 4). По размерам эти частицы очень неоднородны при всех временах активации. В частности, поперечные размеры механокомпозитов после активации в течение 180 с составляют от $1 \div 3$ до $30 \div 50$ мкм. Установлено, что при увеличении продолжительности активации от 30 до 180 с максимальная температура синтеза практически не меняется и составляет $T_{\max} = 1890 \pm 50$ °С. По данным РФА продукты теплового взрыва исследуемого состава при всех временах механоактивации состоят только из TiC и Ni.

По данным сканирующей электронной микроскопии эти продукты представляют собой высокопористый, хорошо проплавленный спек, поверхность которого равномерно покрыта расплавленным никелем (рис. 5). На микрофотографиях поперечного скола этих продуктов видно, что они состоят из довольно хорошо

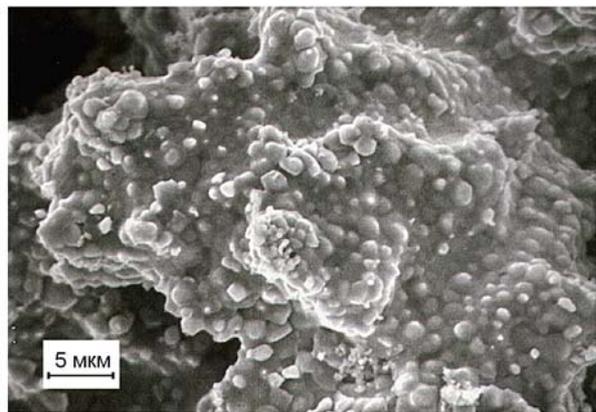


Рис. 5. Микрофотография поверхности продуктов теплового взрыва

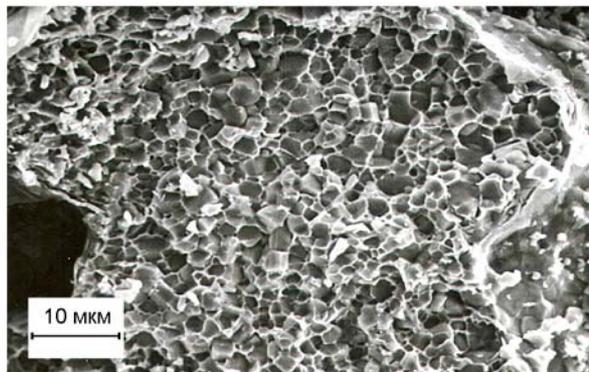
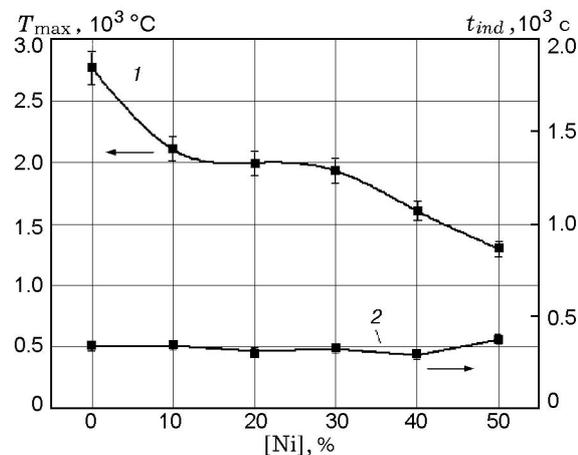


Рис. 6. Микрофотография поперечного скола продуктов теплового взрыва

ограниченных зерен карбида, разделенных никелевой связкой (рис. 6). При увеличении времени предварительной механоактивации реакционной смеси от 30 до 180 с наблюдается небольшое снижение размера зерна карбида титана в продуктах теплового взрыва — от $2 \div 6$ до $1 \div 3$ мкм.

На следующем этапе экспериментов определялись параметры теплового взрыва при различном содержании никеля в смеси. Разбавление смеси никелем изменялось с шагом 10 %. Продолжительность механоактивации образцов $t_{\text{МА}} = 120$ с. Температура иницирования равнялась 1100 °С. Полученные результаты приведены на рис. 7. Как следует из рисунка, время индукции в исследованных образцах

Рис. 7. Зависимость максимальной температуры синтеза (1) и времени разогрева (2) от массового содержания никеля ($T_0 = 1100$ °С, $t_{\text{МА}} = 120$ с)

практически не зависит от содержания никеля в реакционной смеси.

По данным электронной микроскопии при увеличении содержания никеля в реакционной смеси от 10 до 50 % наблюдается возрастание доли крупной фракции механокомпозигов. Максимальные размеры этих частиц увеличиваются от $50 \div 60$ до $150 \div 200$ мкм. Количество мелких композигов размером $5 \div 10$ мкм снижается.

По данным РФА при изменении содержания никеля в реакционной смеси от 0 до 40 % продукты теплового взрыва состоят только из TiC и Ni. Рентгенограммы отличаются лишь соотношением интенсивностей их линий. Продукты представляют собой высокопористый, хорошо проплавленный спек. Размер зерна TiC при 40%-м содержании никеля составляет $0.5 \div 1$ мкм. При 50%-м содержании никеля в исходной смеси на рентгенограммах продуктов реакции, помимо линий никеля, присутствуют небольшие по интенсивности линии карбида титана, непрореагировавшего титана и очень слабые по интенсивности линии оксида титана. По внешнему виду продукты состоят из совершенно неспеченного порошка. При электронно-микроскопическом исследовании установлено, что по морфологии и размерам частицы этого порошка практически не отличаются от исходных механокомпозигов.

Из рис. 7 следует, что тепловыделение и соответствующее значение максимальной температуры теплового взрыва при 50%-м содержании никеля обусловлены только частичным образованием карбида титана в реакции. Так как температура плавления никеля 1453°C , из приведенных данных следует, что для получения продуктов теплового взрыва, состоящих только из TiC и Ni, необходимо наличие расплава никеля. Это позволяет сделать вывод, что для исследованных составов при данной продолжительности предварительной механоактивации реакционной смеси (120 с) истинно твердофазный режим синтеза не реализуется. Следовательно, содержание инертного компонента в количестве 50 % при данных значениях иницирующей температуры и времени механоактивации является критическим.

ВЫВОДЫ

• Предварительная механическая активация реакционных смесей исследованных составов приводит к снижению температуры иници-

рования реакции на $860 \div 1060^\circ\text{C}$. Благодаря этому становится возможным реализовать тепловой взрыв в обычных нагревательных печах.

• Экспериментально установлено, что при используемых режимах предварительной механической активации оптимальное массовое содержание никеля для получения керметов системы TiC—Ni составляет $10 \div 40$ %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gotman I., Koczak M. J., Shtessel E.** Fabrication of Al matrix in situ composites via self-propagating synthesis // *J. Mater. Sci. Eng. A.* — 1994. — V. 187. — P. 189–199.
2. **Xu Q., Zhang X., Han J., He X., Kvanin V. L.** Combustion synthesis and densification of titanium diboride-copper matrix composite // *Mater. Lett.* — 2003. — V. 57. — P. 4439–4444.
3. **Yi H. C., Woodger T. C., Moore J. J., Guigne J. Y.** Combustion synthesis of HfB₂—Al composites // *Metallurg. and Mater. Trans. B.* — 1998. — V. 29. — P. 877–887.
4. **Zhang X., He X., Han J., Qu W., Kvanin V. L.** Combustion synthesis and densification of large-scale TiC—*x*Ni cermet // *Mater. Lett.* — 2002. — V. 56. — P. 183–187.
5. **Fu Z. Y., Wang H., Wang W. M., Yuan R. Z.** Composites fabricated by self-propagating high-temperature synthesis // *J. Mater. Proc. Technol.* — 2003. — V. 137. — P. 30–34.
6. **Питюлин А. Н.** Силовое компактирование в СВС-процессах // *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика.* — Черногловка: Территория, 2001. — С. 333–353.
7. **Рогачев А. С., Пономарев В. И.** Фазо- и структурообразование в СВС-процессах // *Там же.* — С. 94–121.
8. **Сычев А. Е., Мержанов А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // *Успехи химии.* — 2004. — Т. 73, № 2. — С. 157–170.
9. **Рогачев А. С., Гальченко Ю. А., Асламазашвили З. Г. и др.** Микроскопическое исследование композиционных материалов, получаемых при горении порошков Ti, Cr, C и одного из металлов группы Fe // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* — 1986. — Т. 22, № 11. — С. 1842–1844.
10. **Рогачев А. С., Шкиро В. М., Чаусская И. Д., Швецов М. В.** Безгазовое горение в системе титан — углерод — никель // *Физика горения и взрыва.* — 1988. — Т. 24, № 6. — С. 86–93.
11. **Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика.** — Черногловка: Территория, 2001.

12. Вадченко С. Г., Григорьев Ю. М., Мержанов А. Г. Исследование механизма воспламенения и горения систем Ti + C и Zr + C электротермографическим способом // Физика горения и взрыва. — 1976. — Т. 12, № 5. — С. 676–682.
13. Князик В. А., Мержанов А. Г., Соломонов В. Б., Штейнберг А. С. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 3. — С. 69–73.
14. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасян А. С., Хусид Б. М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 1. — С. 104–114.
15. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000.
16. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.
17. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически 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.
18. Корчагин М. А., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
19. Князева А. Г., Чащина А. А. Численное исследование задачи о тепловом воспламенении в толстостенном сосуде // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 67–73.
20. А. с. №975068 СССР. Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. // Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
21. Filimonov V. Y., Evstigneev V. V., Afanas'ev A. V., Loginova M. V. Thermal explosion Ti + 3Al mixture. Mechanism of phase formation // Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2008. — V. 17, N 2. — P. 101–105.
22. Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Афанасьев А. В., Евстигнеев В. В., Гибельгауз С. В. Изучение особенностей развития статического теплового взрыва с применением метода регулярного режима на примере синтеза интерметаллического соединения TiAl₃ // Перспективные материалы. — 2008. — № 3. — С. 86–91.
23. Большанина М. А., Панин В. Е. Скрытая энергия деформации // Исследования по физике твердого тела. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — С. 193–233.
24. Мак Лин Д. Механические свойства металлов. — М.: Металлургия, 1965.
25. Wong J., Larson E. M., Holt J. B., Waide P. A., et al. Time-resolved X-ray diffraction study of solid combustion reactions // Science. — 1990. — V. 249. — P. 1406–1409.
26. Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2000. — № 6. — С. 61–67.

Поступила в редакцию 15/IV 2009 г.