

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ $3\text{Ni} + \text{Al}$ М. А. Корчагин¹, В. Ю. Филимонов², Е. В. Смирнов², Н. З. Ляхов¹¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru²Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул

Приведены результаты исследования теплового взрыва смесей состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ после предварительной механической активации в планетарной шаровой мельнице. Установлено снижение температуры инициирования и эффективной энергии активации взаимодействия реагентов до аномально низких значений. Приведены результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического исследования продуктов теплового взрыва и исходных смесей в зависимости от времени механической активации.

Ключевые слова: тепловой взрыв, механическая активация, твердофазный синтез, энергия активации, температура воспламенения, микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет интерес к совмещению методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механической активации (МА) [1, 2]. Объясняется это тем, что предварительная механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно увеличить возможности процесса 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 [3–5], реализовать твердофазный режим горения даже в составах с таким легкоплавким реагентом, как алюминий [4, 5]. Следует отметить, что синтез в большинстве исследованных активированных составов проводился в режиме фронтального распространения волны СВС. В то же время особенности динамики процесса саморазогрева в режиме теплового взрыва в активированных системах и соответствующая взаимосвязь процессов структуро- и фазообразования с режимами механической активации практически не изучены. Термограммы синтеза активированных образцов могут дать много полезной информации в отношении параметров синтеза и, прежде всего, эффективной энергии активации и критических условий инициирования взаимодействия.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование процессов саморазогрева и фазообразования в предварительно активированной порошковой смеси состава $3\text{Ni} +$

Al при синтезе в режиме динамического теплового взрыва.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Механическую активацию исходных реакционных смесей состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [6]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 м·с⁻² (40g). Для предотвращения окисления во время активации барабаны с образцами заполнялись аргоном. По завершении активации образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой средой. Время активации в диапазоне 10 ÷ 30 с изменялось с шагом 10 с, в диапазоне 30 ÷ 180 с — с шагом 30 с. Для приготовления реакционных смесей использовался алюминий марки ПА-4 с размером частиц 5 ÷ 60 мкм и карбонильный никель марки ПНК-1Л5 с размером частиц 1 ÷ 10 мкм.

Основным конструкционным элементом экспериментальной установки является специализированный реактор для проведения синтеза в режиме теплового взрыва [7], внутренний диаметр его цилиндрической полости 20 мм. Активированные образцы в реактор загружались с небольшим уплотнением. Синтез проводился при пониженном атмосферном давлении (0.1 атм). Для контроля температуры и записи термограмм использовались хромель-алюмелевые и вольфрам-рениевые термодатчики диаметром 100 мкм, характеризующиеся постоянной времени 0.05 с. Подводимая мощность ва-

рьировалась. Сигналы от термопар после предварительного усиления подавались на аналого-цифровой преобразователь ЛА-1.5 РСІ, информация с которого записывалась на персональный компьютер.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [4, 5] было установлено, что при невысоких скоростях нагрева (≈ 10 °С/мин) в механоактивированных образцах этого состава невозможно осуществить тепловой взрыв. Объясняется это тем, что в этих условиях успевают отжечься неравновесные дефекты и внутренние напряжения, созданные в результате интенсивной пластической деформации при активации. Кроме того, уже при низких температурах начинается образование продуктов взаимодействия. Однако при более высоких скоростях нагрева, например при высыпании механоактивированных образцов на предварительно нагретую металлическую пластину, горение инициируется [4, 5]. Поэтому на первом этапе исследований определялась критическая скорость нагрева активированных образцов и зависимости температуры воспламенения (T_{ign}) от скорости нагрева и времени активации.

В качестве температуры воспламенения, в соответствии с [8], принималась температура окружающей среды в момент взрыва. На рис. 1 представлена характерная термограмма синтеза, полученная при скорости нагрева 2.3 °С/с и времени предварительной МА образца $t = 180$ с. На термограмме имеется характерный излом при температуре 200 °С, соответствующий началу теплового взрыва. Такого рода резкий излом наблюдался на всех термограммах синтеза.

В результате проведенных экспериментов установлено, что значения T_{ign} существенно зависят как от скорости нагрева, так и от времени МА. Например, для образца, активированного 120 с, минимальная скорость нагрева, при которой удается осуществить тепло-

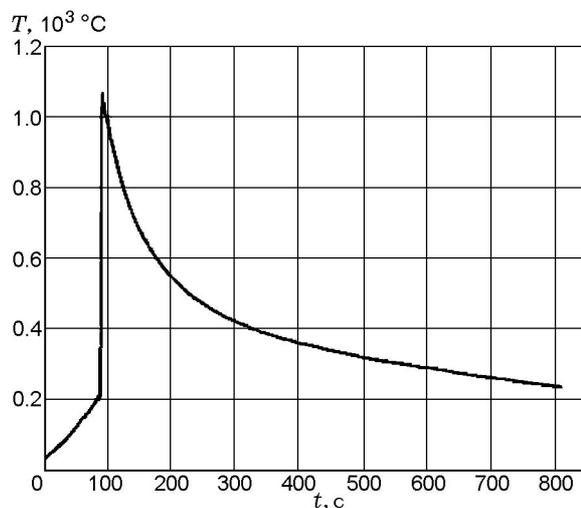


Рис. 1. Характерная термограмма синтеза при скорости нагрева 2.3 °С/с и времени предварительной механической активации образца 180 с

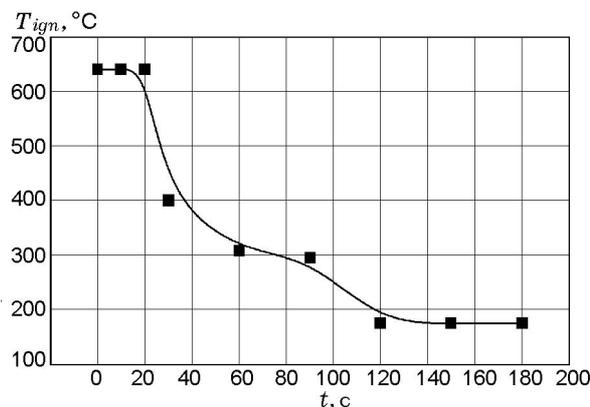


Рис. 2. Зависимость температуры инициирования теплового взрыва состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ от времени предварительной механической активации

вой взрыв, и температура воспламенения равны 0.58 °С/с и 230 °С соответственно. Увеличение скорости нагрева этого же образца до 4.7 °С/с снижает значение T_{ign} до 175 °С. Зависимость T_{ign} от времени активации при скорости нагрева 4.7 °С/с приведена на рис. 2. Видно, что при временах активации 10 и 20 с температура инициирования, как и в традиционных порошковых смесях исследуемого состава без предварительной МА, равна 640 °С. Значения T_{ign} начинают снижаться только после 30 с активации.

В термографии хорошо известно, что для обычных (неактивированных) образцов при увеличении скорости нагрева максимумы термических эффектов смещаются в область более высоких температур. В случае быстротекающих процессов, и особенно не сопровождающихся потерей массы, температурные параметры термозффектов лишь незначительно изменяются в зависимости от скорости нагрева [9]. В частности, согласно [10] в традиционных порошковых смесях никеля с алюминием температура инициирования теплового взрыва не зависит от соотношения компонентов, дисперсности порошков, скорости нагрева и начальной пористости и равна температуре плавления самой легкоплавкой эвтектики в данной системе ($640\text{ }^{\circ}\text{C}$). С другой стороны, по данным [11] при росте давления прессования образцов этой системы выше 50 МПа температура воспламенения T_{ign} снижается, а значения экзопиков на термограммах увеличиваются. Такой же эффект (снижение T_{ign} при приложении внешнего давления) следует и из результатов теоретической работы [12].

Очевидно, что снижение значений T_{ign} в активированных образцах, равно как и при увеличении давления прессования порошковых смесей, связано с изменением строения образцов. Поэтому были проведены исследования их морфологии и микроструктуры в зависимости от продолжительности МА, выполненные методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Согласно полученным результатам на самых ранних стадиях активации наблюдается внедрение более твердых частиц никеля в алюминий, что должно сопровождаться разрушением оксидной пленки, всегда присутствующей на частицах Al. Как показано на рис. 3, после 10 с механоактивации одновременно с внедрением начинается «раскатывание» сферических частиц алюминия в плоские. Но этот процесс еще не имеет всеобщего характера и наблюдается только на отдельных участках образца. При увеличении времени активации этот эффект распространяется уже на весь образец. Образование плоских частиц Al сопровождается их растрескиванием и даже разрушением на более мелкие фрагменты. Свободного никеля становится заметно меньше. После 30 с активации образуются очень большие заготовки будущих механокомполитов, но они еще неплотные (рис. 4). Не вовлеченными в этот процесс остаются только

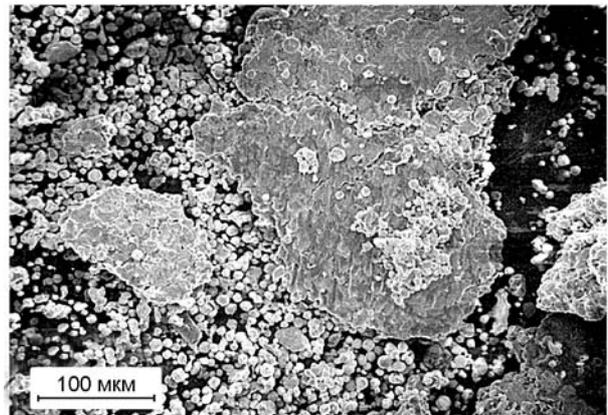


Рис. 3. Микрофотография продуктов, образующихся в результате 10 с механической активации состава 3Ni + Al

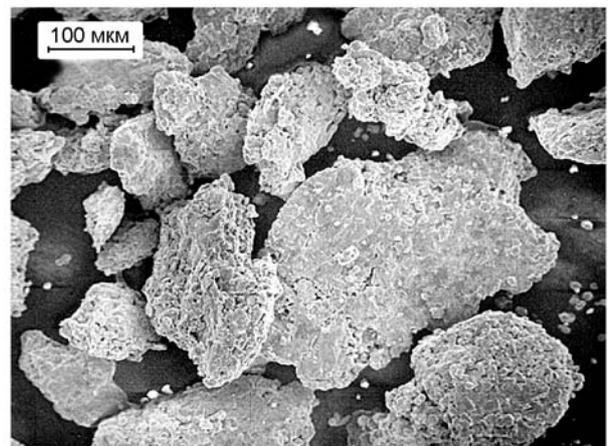


Рис. 4. Микрофотография продуктов, образующихся в результате 30 с механической активации состава 3Ni + Al

единичные частицы никеля.

Образование механокомполитов, в которых интенсивной пластической деформации подвергаются уже оба компонента реакционной смеси, начинается при 40 с механоактивации. После 90 с наблюдается образование композитов с уже довольно плотной поверхностью (рис. 5). На поперечном сколе механокомполита хорошо видно его слоистое строение (рис. 6).

Дальнейшее увеличение времени МА реагентов способствует еще большему уплотнению композитов. Одновременно происходит их дробление на более мелкие частицы, многие из

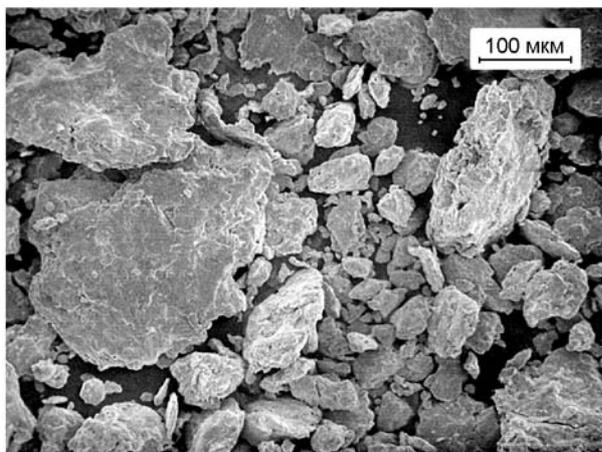


Рис. 5. Микрофотография продуктов, образующихся в результате 90 с механической активации состава $3\text{Ni} + \text{Al}$

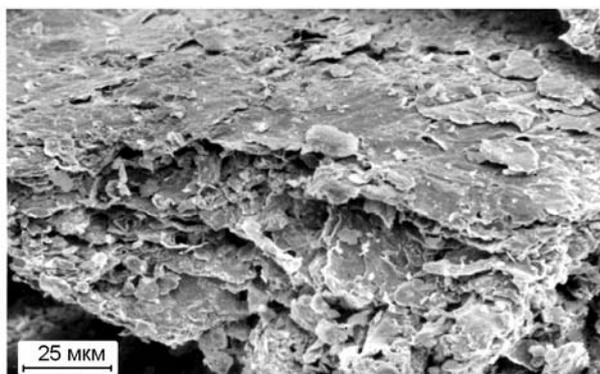


Рис. 6. Микрофотография поперечного скола механокомпозита

которых имеют хорошо выраженную пластинчатую форму.

При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе установлено, что уже после 60 с активации исходные реагенты в образующихся механокомпозитах оказываются измельченными до нанометровых размеров. На рис. 7 приведена микрофотография внутреннего строения такого механокомпозита.

Более подробно результаты электронно-микроскопического и рентгенографического исследований образующихся механокомпозитов приведены в работах [4, 5].

По данным рентгенофазового анализа при всех временах предварительной МА смеси продукты теплового взрыва состоят из Ni_3Al .

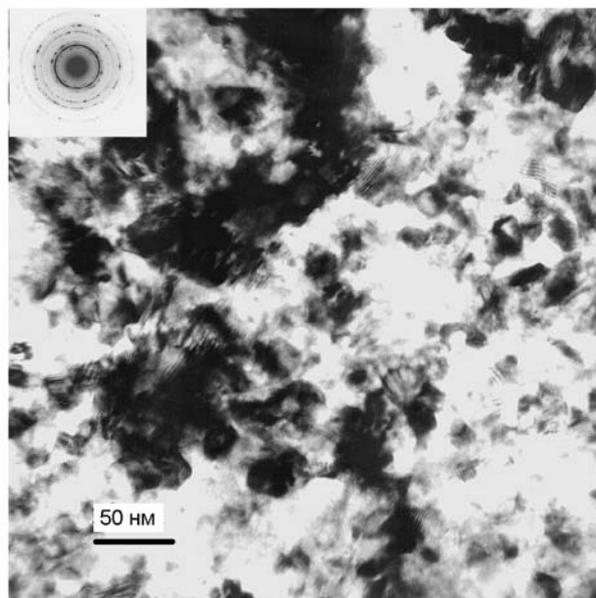


Рис. 7. Микрофотография внутреннего строения механокомпозита

Вместе с тем, при временах активации $10 \div 40$ с, помимо отражений этого интерметаллида, на рентгенограммах иногда присутствуют и очень слабые по интенсивности линии Ni_2Al_3 . Здесь следует отметить, что при фронтальном режиме горения этих же образцов однофазный интерметаллид Ni_3Al образуется, только если предварительная активация реакционной смеси продолжалась не менее 2 мин [4, 5].

После 10 с активации смеси продукт синтеза имеет квазимонолитную, хорошо спеченную структуру. Увеличение времени активации приводит к резкому снижению прочности спеков, и при длительности МА свыше 40 с продукты состоят уже из совершенно неспеченного порошка. Однако результаты исследования на сканирующем электронном микроскопе свидетельствуют, что строго твердофазный режим теплового взрыва реализуется только в реакционной смеси, подвергавшейся активации не менее 180 с. При меньших временах МА на поверхности частиц порошков продуктов теплового взрыва наблюдается подплавление отдельных участков поверхности.

Для определения эффективной энергии активации взаимодействия реагентов строились зависимости логарифма скорости тепловыделения от обратной температуры. На рис. 8 в качестве иллюстрации приведены результаты обработки термограммы в аррениусовской

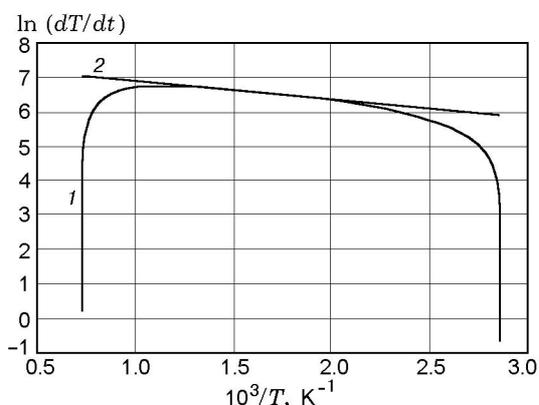


Рис. 8. Зависимость логарифма скорости саморазогрева от обратной температуры (1) при тепловом взрыве состава $3\text{Ni} + \text{Al}$, активированного в течение 120 с (2 — экстраполирующая прямая)

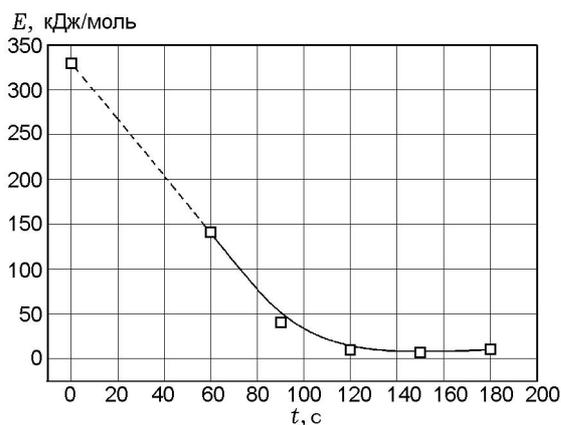


Рис. 9. Зависимость эффективной энергии активации теплового взрыва от времени предварительной механической активации состава $3\text{Ni} + \text{Al}$

анаморфозе для смеси, предварительно активированной в течение 120 с при скорости нагрева $4.7\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$. Характер зависимости свидетельствует о наличии аррениусовского участка квазиadiaбатического саморазогрева, при этом соответствующий интервал температур составляет $362\text{ }^\circ\text{C}$ (от 165 до $527\text{ }^\circ\text{C}$). Полученная зависимость эффективной энергии активации от времени МА исследуемого состава при скорости нагрева $4.7\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ приведена на рис. 9. Каждая экспериментальная точка на этом графике определена как среднearифметическое трех-четырёх измерений. Значение эффективной энергии активации для случая теп-

лового взрыва в традиционной порошковой смеси реагентов без активации (330 кДж/моль) взято из работы [13]. В соответствии с классической теорией теплового взрыва резкое снижение энергии активации в активированных образцах до аномально низких значений косвенно подтверждается невысоким значением температуры воспламенения.

Данные электронно-микроскопического исследования позволяют утверждать, что на ранних стадиях МА снижение значений E , точно так же как и значений T_{ign} , обусловлено внедрением частиц никеля в алюминий, сопровождающимся разрушением оксидной пленки на Al, которая является серьезным диффузионным барьером для начала химического взаимодействия реагентов [2, 4, 5], и увеличением площади контакта реагентов. При временах МА реакционной смеси, превышающих 40 с, уже оба ее компонента подвергаются интенсивной пластической деформации, сопровождающейся еще большим снижением значений T_{ign} и E . Для этой области МА характерно образование плотных механокомпозиатов, в которых происходит диспергирование реагентов до нанометровых размеров, площадь их контакта многократно увеличивается и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений [2, 4, 5]. Известно, что в порошковых смесях площадь контакта реагентов составляет $10^{-3} \div 10^{-7}$ от общей площади частиц. Можно считать, что в образующихся композитах эта площадь увеличивается практически до 1.

Таким образом, полученные результаты в сочетании с результатами работ [4, 5] свидетельствуют, что в механически активированных образцах исследуемого состава уменьшение температуры воспламенения и эффективной энергии активации взаимодействия реагентов при увеличении продолжительности процесса МА связано со структурными изменениями смеси. Процесс формирования продукта синтеза определяется конкуренцией процессов фазообразования и отжига неравновесных дефектов и внутренних напряжений. При сравнительно медленном темпе нагрева скорость отжига близка к скорости фазообразования, что определяет невозможность теплового взрыва в этих условиях, по сравнению с ситуацией быстрого прогресса, когда процесс фазообразования доминирует.

ВЫВОДЫ

• Обнаружено аномальное снижение энергии активации и температуры инициирования теплового взрыва в механически активированном составе $3\text{Ni} + \text{Al}$.

• Определены режимы предварительной механической активации реакционной смеси и осуществления теплового взрыва, обеспечивающие твердофазный синтез монофазного интерметаллида Ni_3Al .

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черногловка: ИСМАН, 2000.
2. Корчагин М. А., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
3. Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Varinova A. P., et al. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2000. — V. 9, N 3. — P. 307–320.
4. 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.
5. 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.
6. А. с. № 975068 СССР. Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. // Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
7. Filimonov V. Yu., Evstigneev V. V., Afanas'ev A. V. Thermal explosion in $\text{Ti} + 3\text{Al}$ mixture: mechanism of phase formation // Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2008. — V. 17, N 2. — P. 101–105.
8. Барзыкин В. В. Тепловой взрыв в технологии материалов // Техника машиностроения. — 2003. — № 1. — С. 44–51.
9. Пилюян Г. О. Введение в теорию термического анализа. — М.: Наука, 1964.
10. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
11. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 3. — С. 67–74.
12. Овчаренко В. Е., Лапшин О. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллида Ni_3Al под давлением // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 71–75.
13. Письменская Е. Б., Рогачев А. С., Пономарев В. И. Механизм синтеза интерметаллических соединений в режиме теплового взрыва // Химическая физика процессов горения и взрыва: Материалы XII симпозиума по физике горения и взрыва. — Черногловка: Изд-во ИПХФ РАН, 2000. — Ч. 3. — С. 150–152.

Поступила в редакцию 6/III 2009 г.