

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ SiO_2 И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ Ni—Al—SiO_2

Н. А. Кочетов, А. Е. Сычёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН
142432 Черногловка, kolyan_kochetov@mail.ru

Исследовано влияние предварительной механической активации и содержания кварца SiO_2 на скорость и максимальную температуру горения, удлинение образцов в процессе горения, прессуемость смесей и размер композитных частиц, фазовый состав и особенности структуры продуктов горения в системе Ni—Al—SiO_2 . В исходных смесях $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$, не подвергавшихся механоактивации, не удается инициировать горение при комнатной температуре, если массовое содержание кварца SiO_2 превышает 10 %. Предварительная механоактивация реакционной смеси $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{SiO}_2$ расширила предел содержания кварца в смеси, при котором можно реализовать горение прессованных образцов при комнатной температуре, до 40 %. Скорость горения и удлинение образцов в процессе горения значительно возрастают после механической обработки реакционных смесей, а относительная плотность образцов, достигаемая при фиксированном давлении прессования, уменьшается. Увеличение содержания кварца в смеси $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{SiO}_2$ приводит к уменьшению скорости, максимальной температуры горения и к удлинению образцов в процессе горения как исходной, так и механоактивированной смеси. Кроме того, увеличение содержания кварца повышает плотность образцов, достигаемую при фиксированном давлении прессования, в случае исходных смесей и практически не влияет на плотность в случае механоактивированных смесей. Увеличение содержания кварца приводит также к уменьшению размера композитных частиц после механической активации и к увеличению количества фаз, формирующихся в продуктах реакции. Предложено объяснение большинства наблюдаемых зависимостей.

Ключевые слова: горение, механическая активация, интерметаллиды, $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$, алюминид никеля, кварц, фазовый состав продуктов.

DOI 10.15372/FGV20200502

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллидные фазы в системе Ni—Al являются перспективными конструкционными материалами, обладающими высокими прочностными и упругими характеристиками, стойкостью к окислению, в том числе при высоких температурах, и могут быть получены различными методами — порошковой металлургии, механосинтезом и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) [1–4]. Материалы на основе интерметаллидов широко применяются в автомобильной промышленности и аэрокосмической технике.

Одним из способов управления реакционной способностью порошковой смеси является механическая активация (МА) в шаровых мельницах [5–11]. В процессе МА смеси $\text{Ni} +$

Al образуются композитные частицы, состоящие из слоев исходных компонентов [10, 11]. Помимо этого, происходят удаление оксидных и адсорбционных слоев с поверхности частиц; измельчение и увеличение площади контакта реагентов; интенсивная пластическая деформация материала, создающая высокую концентрацию дефектов кристаллической структуры и внутренние напряжения. Благодаря этим факторам, способность к горению приобретают смеси, не горящие в обычных условиях. Детальное исследование влияния продолжительности МА [5] и ее режимов [6] на характеристики процесса и состав продуктов горения убедительно доказывает важность этой стадии и для теплового взрыва в системе Ni—Al [7, 8]. Горение активированной смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ зависит от массы и размера измельчающих тел (шаров) [10].

Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик интерметаллидов на основе Ni—Al является введение дисперсно-упрочняющих керамических фаз, таких как SiO_2 , Al_2O_3 и др. Мелкодисперсные керамические и интерметаллидные порошки (Al_2O_3 , SiC , SiO_2 , ZrSiO_4 , TiC , NiAl) могут быть получены методом механоактивации [12, 13]. Механосинтез композиционных порошкообразных матриц из металлических сплавов с керамическими оксидными частицами с применением гидроксосолей вместо оксидов металлов в качестве предшественников композитов показал возможность формирования нанокompозитных порошков, дисперсно-упрочненных оксидами $\text{Cu—Al/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni—Al/Al}_2\text{O}_3$ [14]. Механическое легирование в смеси гидроксилкарбоната никеля $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с алюминием позволяет получить гомогенно-рафинированный композит из алюминидов никеля с частицами Al_2O_3 [15]. Результаты МА сильно зависят от морфологии и размера исходных реагентов. При исследовании процесса СВС в системе $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$ обнаружены противоречия между результатами экспериментов и термодинамического анализа. Так, в работе [16] в продуктах горения системы Ni—Al—SiO_2 (аморфный порошок SiO_2), несмотря на то что термодинамический анализ показывает формирование фаз Al , $\text{Al}_2\text{O}_{13}\text{Si}_2$ и NiSi , содержатся основная фаза NiAl и в незначительном количестве свободный Ni . Частицы аморфного порошка SiO_2 в процессе СВС не вступают во взаимодействие с расплавом NiAl , что подтверждается результатами микроструктурного анализа. Исследование фазообразования в процессе СВС при разбавлении кварцем эквивалентной системы Ni—Al проведено в [17], где кварцевый порошок использовался в качестве инертной добавки и не рассматривался как реагент.

Среди опубликованных работ практически отсутствует информация о влиянии содержания кварца и МА на горение системы Ni—Al—SiO_2 . Поэтому в данной работе поставлена цель экспериментально выявить влияние содержания кварца и механической активации на горение системы Ni—Al—SiO_2 .

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовались карбонильный никель (ПНК-1, 10 мкм, 99.9 %), порошок алюминия (АСД-4, 10 мкм, 99.2 %) и порошок квар-

ца SiO_2 (≈ 60 мкм). Исходные порошки в массовых пропорциях, требуемых для получения стехиометрической смеси $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{SiO}_2$ ($x = 0 \div 50$ %), перемешивались сухим смешением в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей.

Механоактивация смеси исходных порошков осуществлялась в планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в воздухе. Использовались стальные шары диаметром 9 мм при ускорении 90g. В барабан помещали 10 г смеси и 200 г шаров. Продолжительность механоактивации составляла 5 мин. Из исходной и активированных смесей методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы диаметром 1 см, высотой $1.1 \div 1.9$ см и массой $2.8 \div 3.9$ г. Давление прессования исходных смесей составляло 100 кг/см^2 , активированных смесей — 110 кг/см^2 , поскольку после МА прессуемость смесей ухудшалась. Процесс горения спрессованных образцов исследовался в реакторе постоянного давления в среде аргона при давлении 760 Торр. Температуру горения измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР5/ВР20 с толщиной спая 0.2 мм. Термопара вводилась с нижнего торца образца в специально просверленное по его оси отверстие на глубину 5 мм. В целях обеспечения стабильных условий зажигания горение инициировалось с верхнего торца образца нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава $\text{Ti} + 2\text{B}$. Скорость горения определяли при покадровом просмотре видеозаписи. Для исключения влияния краевых эффектов учитывали скорость горения только в центральной части образца. Погрешность измерения скорости и максимальной температуры горения, а также относительного удлинения и относительной плотности образцов находилась в пределах 10 %. Каждой точке на зависимостях этих параметров от начальной температуры соответствует среднее значение по результатам нескольких экспериментов.

Рентгенофазовый анализ исходной и МА реакционных смесей, а также продуктов горения проводился на дифрактометре ДРОН-3М. Их микроструктуры исследовались при помощи автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли по стандартной мето-

дике на лазерном анализаторе размера частиц «Микросайзер-201С». Погрешность измерений не превышала 1.2 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ активированных смесей $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{SiO}_2$ ($x = 0 \div 50$ %) показал, что в процессе МА продолжительностью 5 мин формирование новых фаз не происходит.

Ранее было установлено, что в процессе МА порошков металлов, и в частности смеси $\text{Ni} + \text{Al}$, образуются композитные частицы, состоящие из чередующихся слоев исходных компонентов и значительно превышающие их по размеру [10, 11, 15, 18]. Зависимость среднего размера частиц (d_{50}) механоактивированной смеси $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$ от содержания SiO_2 представлена на рис. 1. Общая тенденция состоит в уменьшении среднего размера частиц с увеличением содержания SiO_2 в смеси, т. е. SiO_2 препятствует образованию композитных частиц в активируемой смеси.

Зависимость относительной плотности D прессованных образцов, получаемых при фиксированном давлении прессования (100 кг/см^2 для исходных смесей, 110 кг/см^2 — для активированных), от массового содержания оксида кремния в смеси $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$ представлена на рис. 2. Видно, что с увеличением содержания кварца увеличивается плотность образцов из исходной неактивированной смеси. В слу-

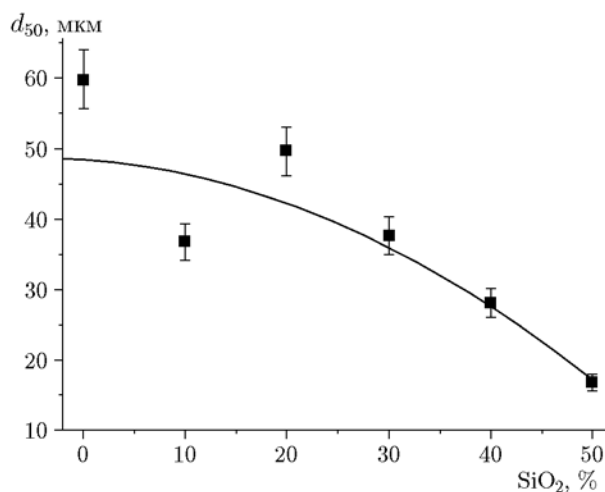


Рис. 1. Средний размер частиц механоактивированной смеси $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$ в зависимости от массового содержания оксида кремния

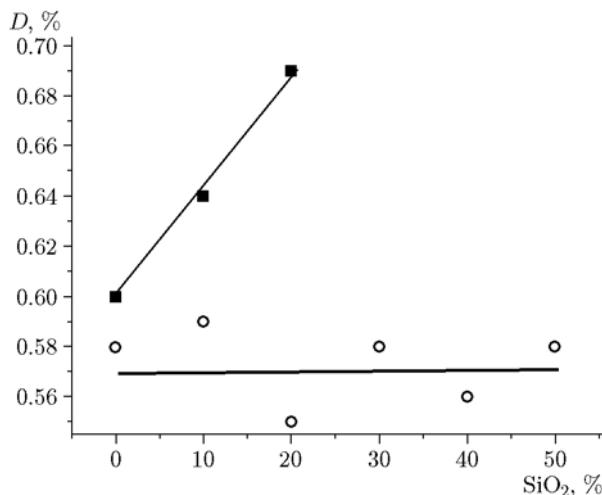


Рис. 2. Зависимость относительной плотности образцов от содержания SiO_2 в исходной (■) и механоактивированной (○) смесях $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$

чае активированной смеси содержание кварца практически не влияет на относительную плотность образцов ($D = 57 \pm 2$ %) независимо от содержания SiO_2 .

В случае активированных смесей частицы металлов покрывают поверхность крупных частиц SiO_2 [19], поэтому содержание SiO_2 практически не оказывает влияния на плотность образцов.

Кроме того, видно, что после МА ухудшается прессуемость смесей, т. е. для получения той же плотности в случае МА-смесей нужно большее давление прессования. Как уже упоминалось выше [10, 11, 15, 18], это обусловлено образованием в процессе МА композитных частиц, значительно превышающих по размеру исходные. Смесь из крупных композитных частиц прессуется хуже, чем состоящая из более мелких исходных частиц.

Зависимость скорости и максимальной температуры горения от содержания SiO_2 в исходной смеси $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$ и прошедшей МА представлена на рис. 3. Следует отметить, что в неактивированных смесях максимальное содержание SiO_2 , при котором удалось осуществить горение при комнатной температуре, составило 10 %. При проведении предварительной МА реакционной смеси предел содержания SiO_2 в ней, при котором удавалось реализовать горение, увеличился до 40 %.

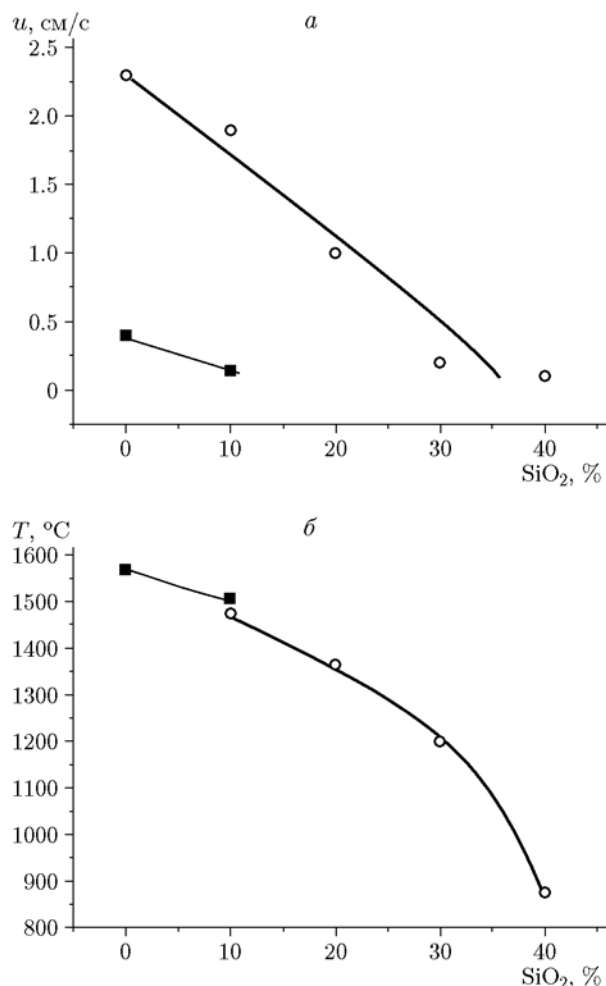


Рис. 3. Зависимости скорости (а) и максимальной температуры (б) горения от содержания оксида кремния в исходной (■) и механо-активированной (○) смесях $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$

После МА скорость горения смесей значительно (в несколько раз) возрастает, благодаря увеличению площади контакта и удалению диффузионных затруднений между компонентами реакционной смеси (рис. 3,а). При этом максимальная температура горения активированных смесей практически не меняется (рис. 3,б).

Увеличение содержания кварца в смеси $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$ приводит к уменьшению скорости и максимальной температуры горения как исходных, так и активированных смесей. Это происходит из-за того, что с увеличением содержания SiO_2 , кроме основной экзотермической реакции ($\text{Ni} + \text{Al}$), в смеси $\text{Ni} +$

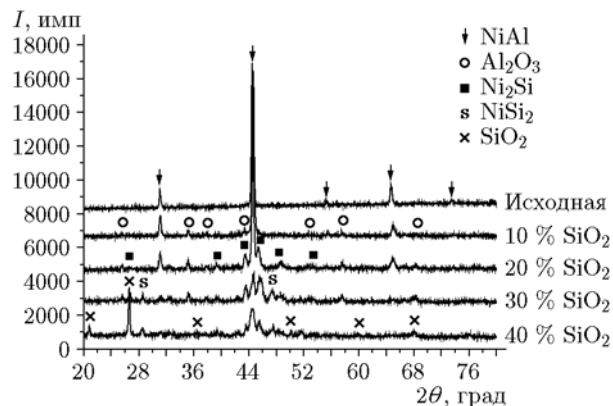


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза активированных смесей $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{SiO}_2$ с различным содержанием оксида кремния

Фазовый состав продуктов СВС

SiO_2 , %	Фазовый состав
0	NiAl
10	NiAl , Al_2O_3
20	NiAl , Ni_2Si , Al_2O_3
30	NiAl , Ni_2Si , Al_2O_3 , SiO_2 , NiSi_2
40	NiAl , Ni_2Si , SiO_2 , NiSi_2

$\text{Al} + \text{SiO}_2$ происходят и другие, менее экзотермичные реакции с участием SiO_2 . В результате этих реакций образуются фазы Ni_2Si , Al_2O_3 , SiO_2 , NiSi_2 (рис. 4). Причем с увеличением содержания кварца увеличивается количество фаз в продуктах горения (см. рис. 4 и таблицу). В продуктах горения смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ присутствует единственная фаза — NiAl . Для смеси с добавлением 10 % SiO_2 основной фазой в продуктах является NiAl , присутствует также незначительное количество Al_2O_3 . В результате синтеза в составе, содержащем 20 % SiO_2 , кроме основной фазы NiAl , образуются в небольшом количестве Al_2O_3 и Ni_2Si . При 30 % SiO_2 в исходной смеси в конечном продукте синтеза формируются фазы NiAl , Al_2O_3 , Ni_2Si и NiSi_2 . Кроме того, остается непрореагировавший SiO_2 . При 40 % SiO_2 конечный продукт синтеза состоит из NiAl , Ni_2Si , NiSi_2

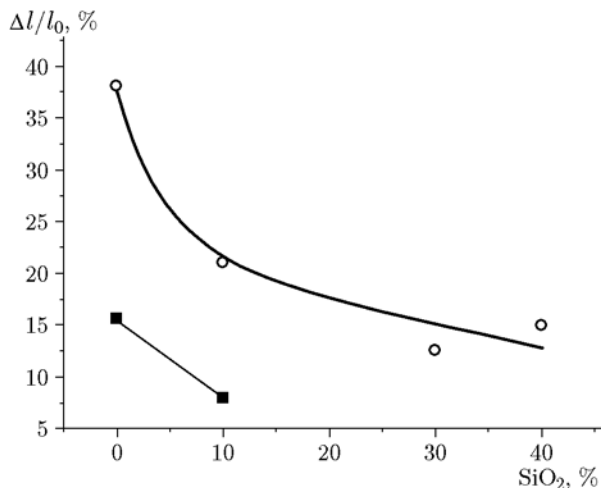


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения сгоревших образцов от содержания оксида кремния в исходной (■) и механоактивированной (○) смесях $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$

и значительного количества непрореагировавшего SiO_2 .

Следует отметить, что при одинаковом содержании SiO_2 в смеси фазовые составы продуктов реакции исходной и активированной смесей идентичны.

В процессе горения образцов, как правило, происходит изменение их размеров [9, 10]. Основной причиной этого является примесное газовыделение. Зависимость относительного удлинения сгоревших образцов $\Delta l/l_0$ от содержания SiO_2 в исходной смеси $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$ и в смеси после МА представлена на рис. 5. Удлинение образцов МА-смесей значительно возрастает, что является результатом попадания в смесь в процессе ее МА дополнительных примесных газов [20, 21]. Кроме того, удлинение сгоревших образцов уменьшается с увеличением содержания SiO_2 как в исходных, так и в активированных смесях. Это происходит из-за значительного уменьшения максимальной температуры горения с увеличением содержания кварца в смеси (см. рис. 3,б). При меньших температурах горения в процессе синтеза выделяется меньше примесных газов, которые являются причиной удлинения сгоревших образцов.

Микрофотографии продуктов горения смесей $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{SiO}_2$ с различным содержанием SiO_2 представлены на рис. 6. Предыдущие исследования показали, что композит-

ные частицы сохраняют свою индивидуальность в продуктах горения как в системе $\text{Ni}-\text{Al}$ [18], так и в системе $\text{Al}-\text{SiO}_2$ [19]. Логично предположить, что в системе $\text{Ni}-\text{Al}-\text{SiO}_2$ композитные частицы, образовавшиеся в процессе МА, также сохраняют свою индивидуальность в продуктах. Тогда закономерно выглядит уменьшение размеров агломератов в продуктах горения с увеличением содержания SiO_2 (см. рис. 6), которое наблюдается также и в исходных смесях $\text{Ni} + \text{Al} + \text{SiO}_2$ (см. рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали, что размер композитных частиц, образовавшихся в процессе МА и сохраняющих индивидуальность в продуктах горения, уменьшается с увеличением содержания SiO_2 в системе $\text{Ni}-\text{Al}-\text{SiO}_2$. Обнаружено также, что увеличение содержания SiO_2 приводит к повышению плотности образцов, достигаемой при заданном давлении прессования, в случае исходных смесей и практически не влияет на плотность образцов в случае МА-смесей. МА приводит к уменьшению плотности образцов, достигаемой при фиксированном давлении прессования. В свою очередь, скорость и максимальная температура горения уменьшаются с увеличением содержания SiO_2 в случае как исходных, так и МА-смесей. При этом скорость горения возрастает, а температура практически не меняется после МА.

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что МА смесей $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{SiO}_2$ расширяет предел содержания SiO_2 в реакционной смеси, при котором реализуется горение прессованных образцов. Кроме того, с увеличением содержания SiO_2 возрастает количество фаз в продуктах горения смеси $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{SiO}_2$. При этом удлинение сгоревших образцов увеличивается после МА и уменьшается с ростом содержания SiO_2 .

Полученные результаты могут быть использованы как технологический прием для получения композитных металлокерамических материалов в системе $\text{Ni}-\text{Al}-\text{SiO}_2$.

Авторы выражают благодарность Д. Ю. Ковалеву за выполнение рентгенофазовых исследований, А. С. Шукину за микроструктурный анализ, М. Л. Бусуриной за измерение размеров частиц.

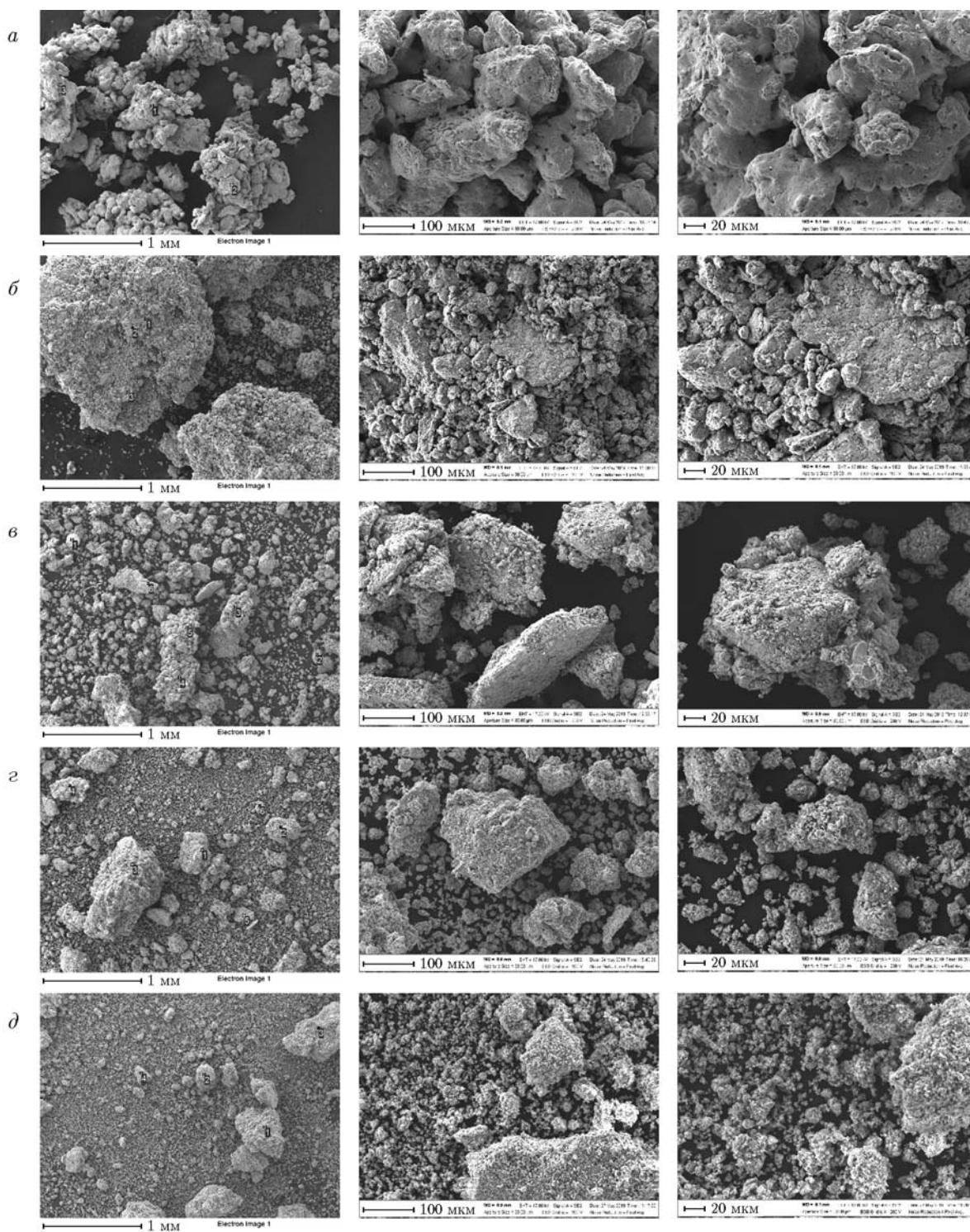


Рис. 6. Фотографии (при разном увеличении) микроstructures продуктов горения смесей $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{SiO}_2$ с различным содержанием оксида кремния:

SiO_2 , %: *a* — 0, *б* — 10, *в* — 20, *г* — 30, *д* — 40

ЛИТЕРАТУРА

1. **Suryanarayana C.** Mechanical alloying and milling // *Prog. Mater. Sci.* — 2001. — V. 46, N 1-2. — P. 1–184.
2. **Sanin V. N., Ikornikov D. M., Andreev D. E., Yukhvid V. I., Levashov E. A., Pogozhev Yu. S.** Cast NiAl/Ni₂₀Al₃B₆ composites by centrifugal SHS // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2014. — V. 23, N 4. — P. 232–239. — DOI: 10.3103/S1061386214040098.
3. **Wang J.** Mechanical alloying of amorphous Al—SiO₂ powders // *J. Alloys Compd.* — 2008. — V. 456, N 1-2. — P. 139–142.
4. **Pogozhev Yu. S., Sanin V. N., Ikornikov D. M., Andreev D. E., Yukhvid V. I., Levashov E. A., Sentyurina Zh. A., Logacheva A. I., Timofeev A. N.** NiAl-based electrodes by combined use of centrifugal SHS and induction remelting // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2016. — V. 25, N 3. — P. 186–199. — DOI: 10.3103/S1061386216030092.
5. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина 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.
6. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина 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.
7. **Корчагин М. А.** Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86.
8. **Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З.** Тепловой взрыв в механически активированной смеси 3Ni + Al // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.
9. **Кочетов Н. А., Вадченко С. Г.** Влияние времени механической активации смеси (Ti + 2B) на горение цилиндрических и ленточных образцов // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 4. — С. 77–81. — DOI 10.15372/FGV20150410.
10. **Кочетов Н. А.** Горение и характеристики механически активированной смеси Ni + Al. Влияние массы и размера измельчающих тел (шаров) // *Хим. физика.* — 2016. — Т. 35, № 7. — С. 49–54. — DOI 10.7868/S0207401X16070049.
11. **Kochetov N. A., Vadchenko S. G.** Mechanically activated SHS of NiAl: Effect of Ni morphology and mechanoactivation conditions // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2012. — V. 21, N 1. — P. 55–58.
12. **Zoz H., Ren H.** Processing of ceramic powders using high-energy milling // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* — 2000. — V. 8, N 1. — P. 955–963.
13. **Lin Ch.-K., Hong Sh.-Sh., Lee P.-Y.** Formation of NiAl—Al₂O₃ intermetallic-matrix composite powders by mechanical alloying technique // *Intermetallics.* — 2000. — V. 8, N 9-11. — P. 1043–1048. — [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00039-X).
14. **Wieczorek-Ciurowa K.** Mechanochemical synthesis of metallic-ceramic composite powders // *Ceramic Nanocomposites* / R. Banerjee, I. Manna (Eds). — Cambridge, UK: Woodhead Publ., 2013. — P. 399–430. — <https://doi.org/10.1533/9780857093493.3.399>.
15. **Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K.** NiAl/Ni₃Al—Al₂O₃ composite formation by reactive ball milling // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2005. — V. 82, N 3. — P. 719–724. — <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0955-4>.
16. **Boyarchenko O. D., Sytshev A. E., Vadchenko S. G., Kovalev I. D., Shchukin A. S., Vrel D.** NiAl intermetallics dispersion-strengthened with silica, alumina, and mullite: Synthesis and characterization // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2014. — V. 22, N 2. — P. 83–88.
17. **Подергин В. А.** Металлотермические системы. — М.: Металлургия, 1992.
18. **Рогачев А. С., Кочетов Н. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А., Гринчук П. С., Рабинович О. С., Сачкова Н. В., Бернар Ф.** Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. I. Высокоскоростная микровидеосъемка состава Ni + Al // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 61–70.
19. **Корчагин М. А., Аввакумов Е. Г., Лепезин Г. Г., Винокурова О. Б.** Тепловой взрыв и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных смесях SiO₂—Al // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 21–27.
20. **Vadchenko S. G.** Gas emission during combustion of mechanically activated Ni + Al mixtures // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2016. — V. 25, N 4. — P. 210–214.
21. **Vadchenko S. G.** Gas release during combustion of Ti + 2B films: Influence of mechanical alloying // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2015. — V. 24, N 2. — P. 89–92.

Поступила в редакцию 26.08.2019.

После доработки 16.10.2019.

Принята к публикации 06.11.2019.