

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ Ni_xAl_y/Al_2O_3 КОМБИНАЦИЕЙ МЕТОДОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Т. Л. Талако¹, М. Р. Шарафутдинов², Т. Ф. Григорьева², И. А. Ворсина²,
А. П. Барина², Н. З. Ляхов²

¹Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, 220071 Минск

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, grig@solid.nsc.ru

Исследовались процессы восстановления оксида никеля алюминием и синтеза алюминидов никеля методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции (в том числе с использованием синхротронного излучения) и электронной микроскопии. Варьированием состава исходной смеси (оксид никеля + алюминий + никель) и комбинацией механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиты, состоящие из алюминидов никеля и оксида алюминия.

Ключевые слова: механохимическая активация, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, алюминиды никеля.

ВВЕДЕНИЕ

Алуминиды переходных металлов, таких как железо, никель, ниобий, кобальт, титан и другие, являются перспективными высокотемпературными конструкционными материалами. Высокое содержание алюминия в них (больше, чем в обычных сплавах) обеспечивает формирование сплошной оксидной пленки, обладающей высокой стойкостью к окислению при высоких температурах. Однако при температурах выше 600 °С механические свойства алюминидов ухудшаются. Для снижения высокотемпературной ползучести в них вводят высокодисперсные оксидные добавки.

Цель настоящей работы — изучение возможности создания композитов Ni_xAl_y/Al_2O_3 (или $NiAl/Al_2O_3$ и Ni_3Al/Al_2O_3) методом механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Механическая активация проводилась путем обработки смесей оксида никеля и алюми-

ния различного состава в шаровой планетарной мельнице с водяным охлаждением АГО-2 (объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ≈ 1000 об/мин).

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Specord IR 75, образцы для съемки пресовали с прокаленным бромистым калием.

Процесс СВС изучался *in situ* с использованием дифракции синхротронного излучения и однокоординатного детектора ОД-3. Образцы для СВС готовили в виде таблеток диаметром 20 мм и толщиной 1 ÷ 2 мм пресованием под давлением 200 атм/см². Полученные образцы помещали на керамическую пластинку так, чтобы они находились в центре гониометра. Поджиг осуществляли нихромовой спиралью. Одновременно с началом горения таблетки запускался детектор ОД-3 в режиме «быстрого кино». Длина волны излучения — 1.527 Å.

Рентгеноструктурный анализ выполняли с помощью дифрактометра высокого разрешения D8 ADVANCE фирмы «Bruker AXS GmbH» с использованием пакета программного обеспечения DIFRAC^{plus}.

Микроструктуру порошков исследовали с помощью оптических микроскопов «Polyvar» (Австрия) и «Neophot» (Германия).

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 98 «Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами», программы фундаментальных исследований Президиума РАН 8.15 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», а также государственной комплексной программы научных исследований Республики Беларусь «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание 2.09).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При механохимическом восстановлении оксида никеля избыточным количеством алюминия в присутствии порошка никеля, добавленного в расчете на формирование интерметаллида NiAl, ИК-спектроскопические исследования показывают, что образование α -Al₂O₃ обнаруживается к концу первой минуты активации. Вместо интенсивной полосы валентных колебаний Ni—O исходного оксида появляется широкая полоса с двумя четкими максимумами при $\nu = 645$ и 610 см^{-1} и узкая полоса при $\nu = 465 \text{ см}^{-1}$ — характеристические полосы валентных и деформационных колебаний связи Al—O в [AlO₆][−] (рис. 1).

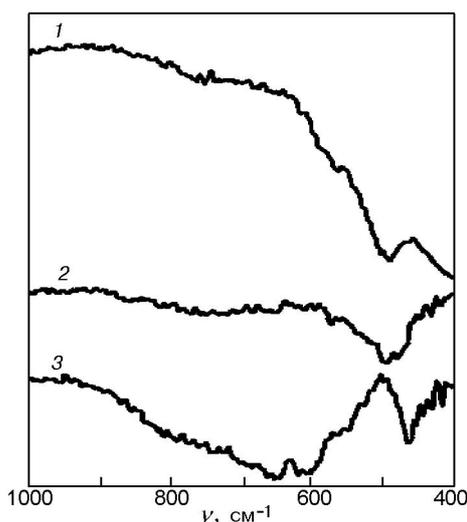


Рис. 1. ИК-спектры смеси NiO + Al + Ni до (1) и после механической активации в течение 20 с (2), 1 мин (3)

Рентгенографические исследования продуктов механической активации в течение 40 с смеси массового состава 28.4 % NiO + 34.3 % Al + 37.3 % Ni показали, что к этому времени формируется некоторое количество интерметаллида NiAl и оксида алюминия и сохраняются дифракционные отражения никеля, алюминия и оксида никеля (рис. 2). Согласно полуколичественному рентгеноструктурному анализу фазовый состав механокомпозиита включает $\approx 16\%$ NiO, $\approx 44\%$ Ni, $\approx 20\%$ Al, $\approx 19\%$ интерметаллида NiAl и следы (порядка 1 %) Al₂O₃.

Несмотря на частичное взаимодействие компонентов реакционной шихты в процессе механоактивации, СВС в рассматриваемой системе при обычном давлении протекает очень бурно — в режиме теплового взрыва с разбросом материала и полным фазоразделением (рис. 3, а, б).

Нормальное горение без разброса материала для этой системы удалось организовать в условиях повышенных давлений. Так, горение в стационарном режиме распространения волны наблюдали при давлении аргона 11 атм. Температура и скорость горения составили соответственно 1260 °С и 6.25 мм/с. Тем не менее, несмотря на существенную разницу между температурой горения и температурой плавления моноалюминида никеля (1640 °С), в процессе синтеза успевают произойти частичное фазоразделение продукта, сопровождающееся укрупнением структуры (рис. 3, в, г). Фазовый состав продукта синтеза включает NiAl и Al₂O₃ (корунд) (рис. 4). Оксидные частицы располагаются в основном по периферии интерметаллидных частиц (см. рис. 3, в, г).

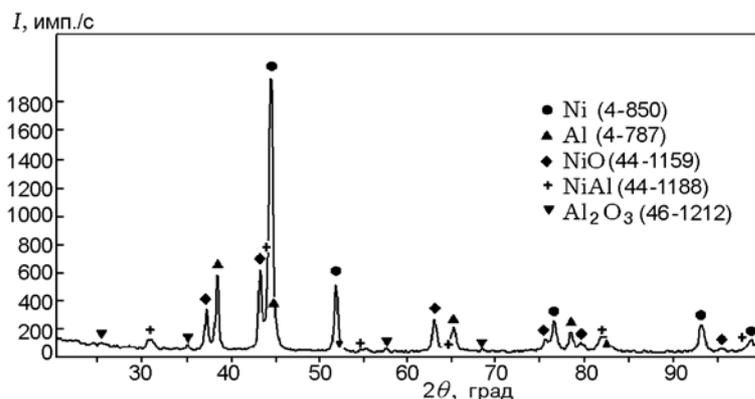


Рис. 2. Дифрактограмма механокомпозиита системы 28.4 % NiO + 34.3 % Al + 37.3 % Ni после 40 с механической активации

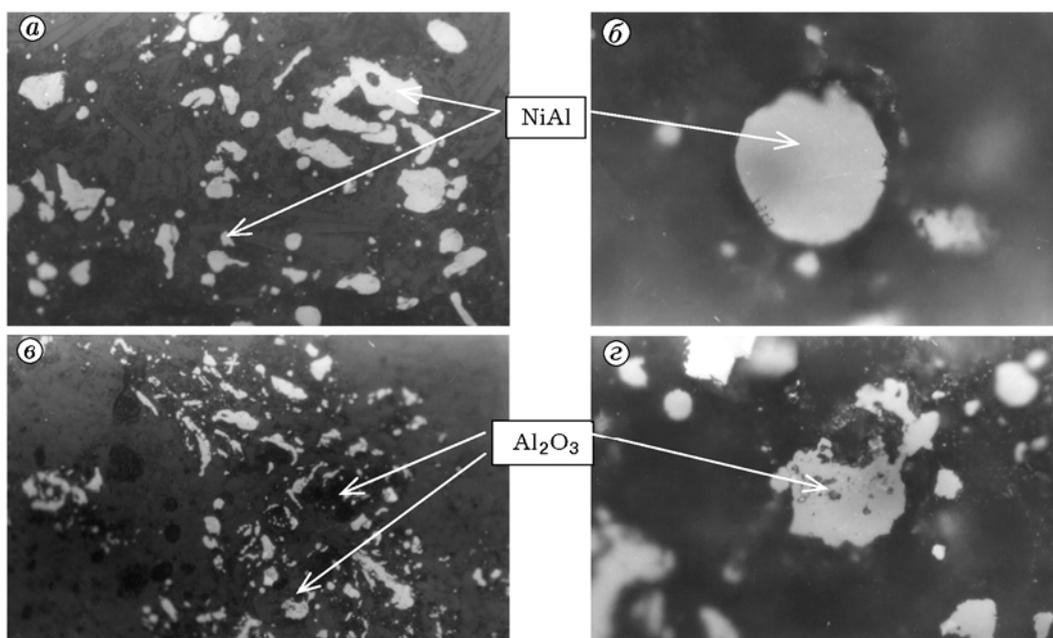


Рис. 3. Изменение микроструктуры СВС-порошков NiAl—Al₂O₃ (прекурсор — композит после 40 с механической активации смеси 28.4 % NiO + 34.3 % Al + 37.3 % Ni) в зависимости от условий СВС:

a — при обычном давлении, $\times 200$; *б* — то же самое при увеличении $\times 1000$; *в* — при давлении аргона 11 атм, $\times 200$; *г* — то же самое при увеличении $\times 1000$

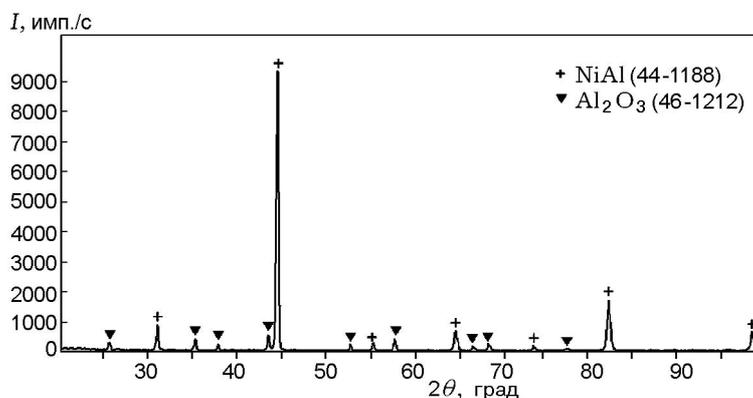


Рис. 4. Дифрактограмма СВС-порошка, полученного из механокомпозита системы 28.4 % NiO + 34.3 % Al + 37.3 % Ni после 40 с активации в планетарной мельнице

В механокомпозитах, полученных при времени активации более 40 с, горение не удалось реализовать ни при использовании импульсов различной мощности и длительности, ни после предварительного подогрева порошков до $150 \div 200$ °С. Очевидно, это связано с быстрым завершением реакций механически стимулированного синтеза в процессе механообработки. Так, в работе [1] показано, что при СВС алюмотермическая реакция восстановления ок-

сида никеля и реакция образования моноалюминида никеля начинаются практически одновременно и заканчиваются даже в неактивированной смеси за 15 с. Интересно, что при длительности механоактивации более 40 с мы не смогли осуществить СВС даже в механокомпозитах, содержащих непрореагировавшие Al и NiO.

Таким образом, возможность избирательного протекания алюмотермической реакции в

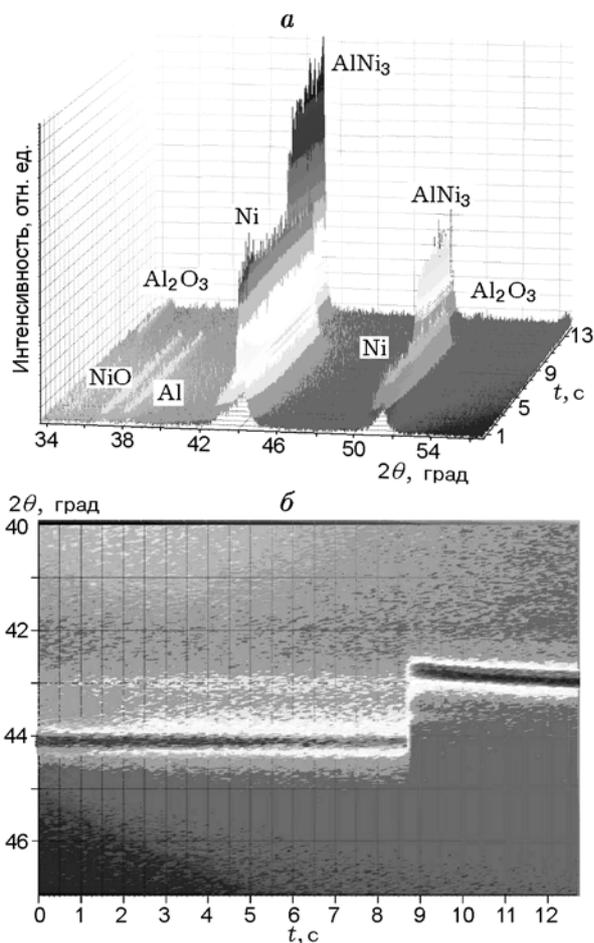


Рис. 5. Динамика фазовых превращений в режиме СВС (а), проекция на плоскость «угол дифракции — время» (б)

системе 28.4 % NiO + 34.3 % Al + 37.3 % Ni в процессе механоактивации затруднена из-за практически одновременного начала, быстрого завершения и высокого экзотермического эффекта реакций восстановления оксида никеля алюминием и синтеза моноалюминида никеля из элементов. Поэтому далее исследования были сосредоточены на изучении процессов получения композитов интерметаллид/оксид на основе интерметаллида Ni_3Al , экзотермический эффект образования которого существенно ниже.

Была предпринята попытка разделения реакций путем осуществления алюмотермической реакции в процессе механической активации с последующим добавлением к полученному механокомпозиту Ni/ Al_2O_3 , содержащему также небольшое количество остаточного NiO, элементарных никеля и алюминия для дальнейшего образования интерметаллида NiAl. Эта смесь была подвергнута кратковременной механоактивации для формирования композита Ni/NiO/Al/ Al_2O_3 , из которого прессовались таблетки, поскольку насыпные образцы трудно инициировались и горели неустойчиво. Одновременно с началом прогрева образца запускался детектор с временем одного «кадра» 100 мс, поскольку скорость горения составила $15 \div 20$ мм/с. На рис. 5,а представлена обзорная картина фазовых превращений.

Проекция на плоскость «угол дифракции — время» (рис. 5,б) показывает, что прогрев проходит так быстро, что этого не видно на дифрактограммах. Медленное остывание заметно лишь для продуктов. Из этой картины также следует, что реакция протекает значительно быстрее, чем 0.1 с, — наблюдается скачок от исходных реагентов к продуктам. Конечными фазами являются Al_2O_3 и Ni_3Al (см. рис. 5,а).

Таким образом, показана принципиальная возможность получать методом механической активации композиты Ni_xAl_y/Al_2O_3 с помощью алюмотермической реакции восстановления в условиях механоактивации и образования интерметаллидов в ходе СВС из механокомпозитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхвид В. И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы. Новые направления и задачи // Изв. вузов. Цв. мет. — 2006. — № 5. — С. 62–77.

Поступила в редакцию 18/II 2009 г.,
в окончательном варианте — 14/IV 2009 г.