

УДК 536.46

ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ СМЕСИ Ti + Ni ОТ ВРЕМЕНИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Н. А. Кочетов, Б. С. Сеплярский, А. С. Щукин

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

С помощью метода предварительной механической активации реализован процесс горения смеси Ti + Ni, не горящей при комнатной температуре. Впервые исследованы зависимости скорости и максимальной температуры горения и удлинения образцов от времени механоактивации порошковой смеси Ti + Ni. Кроме того, исследованы микроструктура и фазовый состав активированных смесей и продуктов их горения. Экспериментально определено время механоактивации (9 мин), при котором максимальны скорость горения смеси и содержание основной фазы (интерметаллида TiNi) в продуктах горения. В этих условиях горение распространяется в режиме узкой зоны — максимальная температура соответствует температуре во фронте горения.

Ключевые слова: горение, механическая активация, интерметаллиды, Ti + Ni, никелид титана, температура горения, фазовый состав продуктов.

DOI 10.15372/FGV20190308

ВВЕДЕНИЕ

Новый класс материалов — сплавы с памятью формы, в частности, на основе никелида титана находят широкое применение в медицине и технике [1–3]. В нормальных условиях при комнатной температуре не удается реализовать процесс послойного горения системы Ti—Ni. Для его реализации проводится предварительный нагрев смеси [4, 5]. Альтернативой нагреву является предварительная механическая активация (МА) порошковой смеси. Этот способ также применялся в работах [4, 6, 7]. При этом из всех параметров МА в работе [4] приведена только продолжительность обработки, составившая 3 ч, а данные об условиях проведения МА, скорости горения активированных смесей, фазовом составе продуктов горения отсутствуют. В работах [6, 7] порошковую смесь Ti + Ni не удалось спрессовать после МА, эксперименты по горению проводили на образцах насыпной плотности.

Авторам данного исследования представляется важным выяснить влияние длительности механической активации на горение и фазовый состав продуктов синтеза системы Ti + Ni на примере спрессованных образцов. Эта информация позволит оптимизировать процесс МА. Длительность МА в данной работе, позволяю-

щая реализовать горение системы Ti + Ni без предварительного подогрева, на порядок меньше (3 ÷ 13 мин), чем в работе [4]. Проведение механоактивации в воздушной среде и при большем значении g (90g) по сравнению с работами [6, 7] (где среда — аргон, $g = 20 ÷ 60$) позволило нам получить спрессованные после МА образцы и изучить особенности их горения.

Известно, что в процессе МА из исходных компонентов образуются композитные частицы [4, 8–18]. Авторам настоящей работы хотелось понять, как происходит синтез продуктов горения внутри композитных частиц, образующихся при МА, выяснить, имеет ли место плавление внутри композитных частиц в ходе синтеза. Это представляет интерес для понимания механизма синтеза в низкокалорийных системах, поскольку расчетная температура горения системы Ti + Ni (1 142 °С расчет по программе «Термо») ниже температуры плавления исходных компонентов (1 455 °С у никеля и 1 668 °С у титана).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В данной работе использовался карбонильный порошок никеля марки ПНК и порошок титана марки ПТОМ. Карбонильный никель содержит не менее 99.9 % никеля, ти-

тан ПТОМ — не менее 98.97 % титана. Средний размер частиц по данным, полученным на приборе MicroSizer 201, составлял: никель — 10 мкм, титан — 50 мкм. Исходные порошки в пропорциях, требуемых для получения стехиометрической смеси Ti + Ni, перемешивались в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей.

Механоактивация эквимольной смеси порошков Ti + Ni осуществлялась в механоактиваторе АГО-2 с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90*g*. Перед МА в барабан механоактиватора помещали 10 г смеси и 200 г шаров. Время МА варьировалось от 1 до 13 мин, так как после 13 мин МА из-за низкой температуры процесс горения уже не регистрировался видеокамерой.

Из исходной, а также активированных смесей методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 10 ÷ 12 мм. Масса прессованных образцов составляла 2.7 ÷ 3 г, а относительная плотность 0.55 ÷ 0.61. Давление прессования образцов из активированных смесей находилось в диапазоне 160 ÷ 220 кг/см².

Спрессованные образцы сжигали в бомбе постоянного давления в инертной среде аргона при давлении 760 мм рт. ст. При этом горение инициировалось с верхнего торца образца нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава Ti + 2В, что обеспечивало стабильные условия зажигания. Измерялась длина сгоревших образцов. Процесс горения фиксировался на видеокамеру через смотровое стекло. Скорость горения образцов определялась покадровой обработкой полученных видеозаписей. Для исключения влияния краевых эффектов в качестве скорости горения образца принималась скорость горения его центральной части. Погрешность измерения скорости горения не превышала 10 %. Для определения температуры горения использовалась вольфрам-рениевая термопара ВР5/ВР20 с толщиной спая 0.2 мм, которая вводилась с нижнего торца образца по оси на глубину около 5 мм. Для этого в центре образца просверливалось отверстие диаметром 2 мм.

Рентгенофазовый анализ исходной и механоактивированных смесей, а также продуктов горения проводился на дифрактометре ДРОН-3М, на медном излучении, в диапазоне углов $2\theta = 20 \div 80^\circ$.

Микроструктура исходных и активированных порошков, а также продуктов горения исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus фирмы «Carl Zeiss».

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли по стандартной методике на приборе MicroSizer 201. Погрешность измерений не превышала 1.2 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что в образцах из исходной смеси и активированной в течение 1 мин смеси не удается реализовать горение при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены фотографии частиц исходной смеси Ti + Ni, а также частиц этой смеси, подвергнутой МА различной продолжительности. Все фотографии представлены в одинаковом масштабе. Видно, что исходная смесь (рис. 1,а) состоит из частиц титана дендритной формы и более мелких частиц никеля, форма которых близка к сферической. После МА небольшой продолжительности — 3 мин (рис. 1,б) исходные частицы сплющиваются, деформируются, теряют свою изначальную форму и слипаются между собой, образуя композитные частицы. Они представляют собой плоские частицы чешуйчатой формы, разные по размеру — как крупные, так и мелкие. При увеличении времени МА (рис. 1,в–е) форма композитных частиц изменяется, они становятся более однородными по размеру.

По результатам рентгенофазового анализа образование продуктов реакции в ходе МА не выявлено. Сравнение рентгенограмм исходной и активированных смесей показывает уширение пиков интенсивности никеля и титана и уменьшение отношения интенсивности этих пиков к интенсивности фона после МА. Этот факт свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической структуры компонентов смесей.

На рис. 2 представлены зависимости скорости (а) и максимальной температуры горения (б) от времени активации смесей. Каждая точка на графике является средним значением результатов двух-трех экспериментов. Обе зависимости имеют максимум, т. е. с увеличением времени МА как скорость, так и температура горения сначала возрастают, а потом убывают. Максимум скорости горения наблюдается

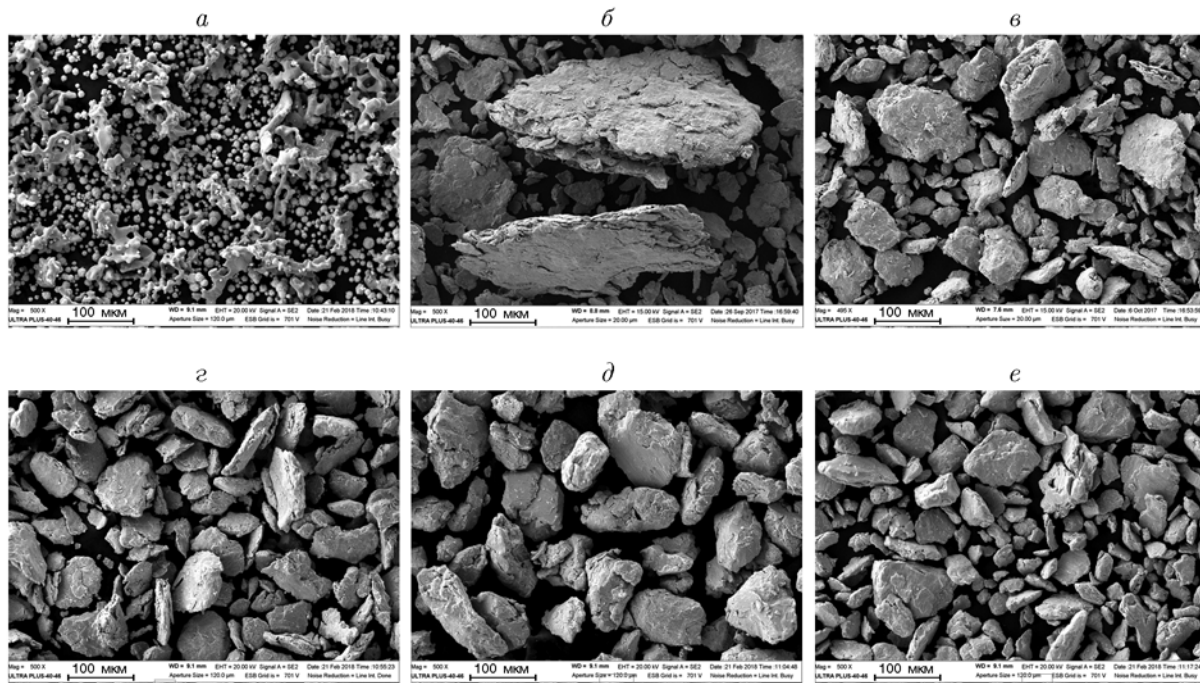


Рис. 1. Фотографии частиц смеси Ti + Ni:

a — неактивированная смесь, *б–е* — после МА продолжительностью 3 (*б*), 5 (*в*), 7 (*г*), 9 (*д*), 11 мин (*е*)

при времени МА 9 мин, а максимум температуры горения — 5 мин, что не соответствует выводам классической теории горения [19].

Это несоответствие можно устранить при изучении температурных профилей горения смесей, активированных в течение различного времени (рис. 3). Все смеси, кроме одной, горят в режиме широкой зоны [20, 21], когда максимальная температура отличается от температуры в зоне распространения волны горения. И только смесь, прошедшая 9-минутную активацию, сгорела в режиме узкой зоны.

На рис. 4 представлена зависимость относительного удлинения сгоревших образцов $\Delta l/l_0$ от времени МА смесей. Каждая точка на графике соответствует среднему значению результатов двух-трех экспериментов. Отрицательные значения относительного удлинения образца соответствуют уменьшению его длины, т. е. усадке. Абсолютные значения изменения длины как в случае роста образца, так и в случае его усадки невелики — не превышают 10 % при всех временах МА. Это существенно отличается от ранее изученных систем Ni + Al [16, 17], Ti + 2V [18], Ti + 0.5C [22], 5Ti + 3Si [23], на примере которых было показано, что в процессе МА в смесь вносятся примесные газы. Из-за этого в процессе горения рост образ-

цов из МА-смесей в несколько раз (а при длительном времени МА и на порядок величины) превышает рост образцов из исходной неактивированной смеси. Значения температуры (см. рис. 2,б), достигаемые при горении системы Ti + Ni (порядка 1 000 °C и менее), существенно ниже, чем для указанных выше смесей из работ [16–18, 22, 23], и недостаточны для выделения значительного количества примесных газов.

На рис. 5 представлены рентгенограммы продуктов горения смесей, предварительно активированных в течение различного времени (5 ÷ 13 мин). В продуктах всех смесей наблюдаются интерметаллиды TiNi, Ti₂Ni, TiNi₃ и небольшое количество непрореагировавшего никеля. Основной, преобладающей фазой является интерметаллид TiNi. В продуктах горения смеси, активированной 9 мин, его содержание наибольшее, а содержание всех других фаз — наименьшее среди исследуемых смесей. Этот факт хорошо коррелирует с тем, что данная смесь единственная горит в режиме узкой зоны (см. рис. 3) и имеет максимальную скорость горения (см. рис. 2,а).

Фотография поперечного излома образца продуктов горения смеси, активированной 9 мин, представлена на рис. 6. Видно, что

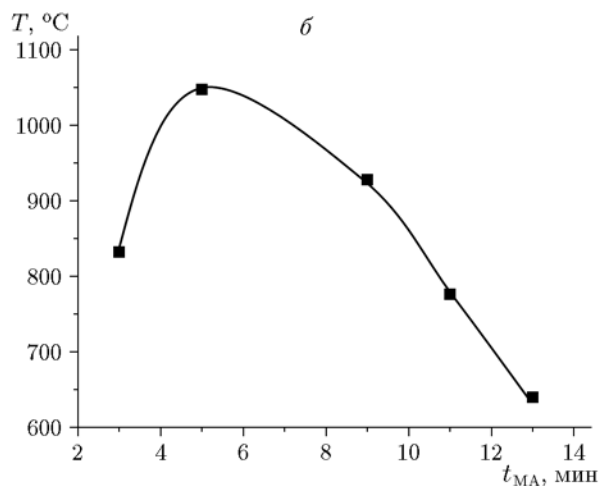
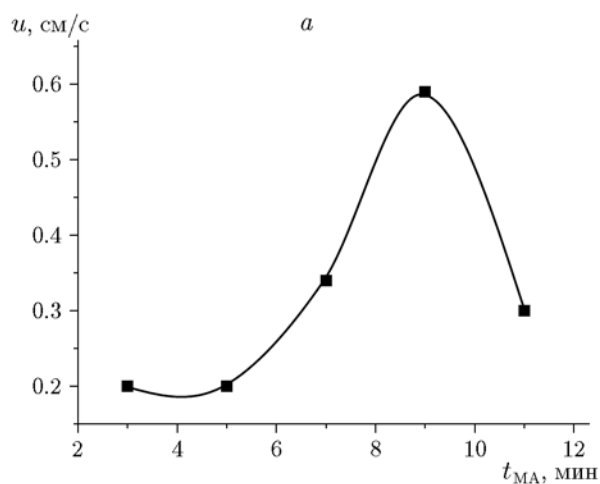


Рис. 2. Зависимости скорости (а) и максимальной температуры горения (б) смеси Ti + Ni от времени активации

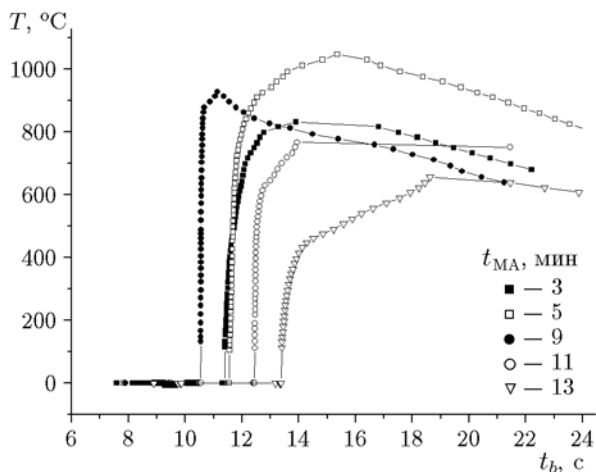


Рис. 3. Температурные профили волны горения МА смесей Ti + Ni, предварительно подвергнутых механоактивации различной продолжительности

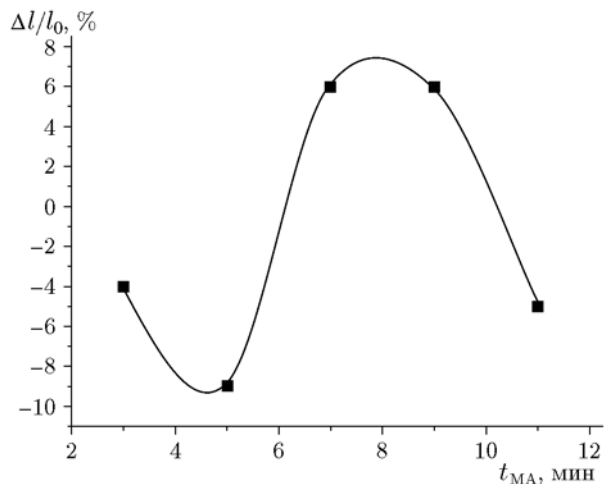


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения сгоревших образцов от времени механоактивации смеси

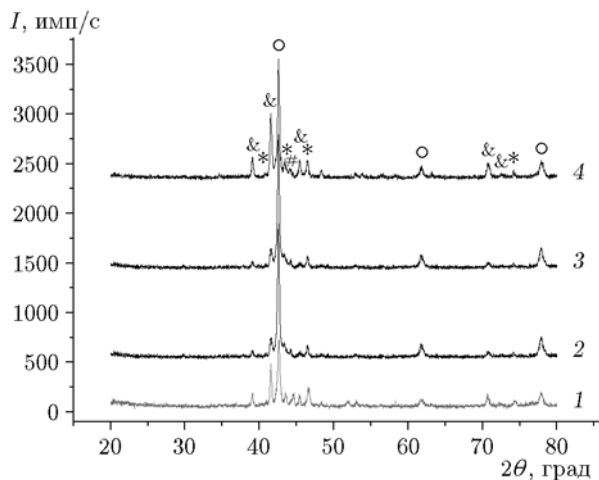


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов горения смесей Ti + Ni, активированных в течение 5 (1), 9 (2), 11 (3), 13 мин (4):

фазы: \circ — TiNi, $\&$ — Ti₂Ni, * — TiNi₃, # — Ni

цвет образца на поверхности, более темный, отличается от цвета внутри — более светлого (рис. 6,а). На фотографии этого же образца, сделанной с большим увеличением (рис. 6,б), на участке вблизи поверхности образца наблюдается плавление композитных частиц, утративших свою индивидуальность. То есть вместо композитных частиц на этом участке имеется композитная матрица, образовавшаяся из расплавленных частиц. Протяженность этого участка, от поверхности к центру образца,

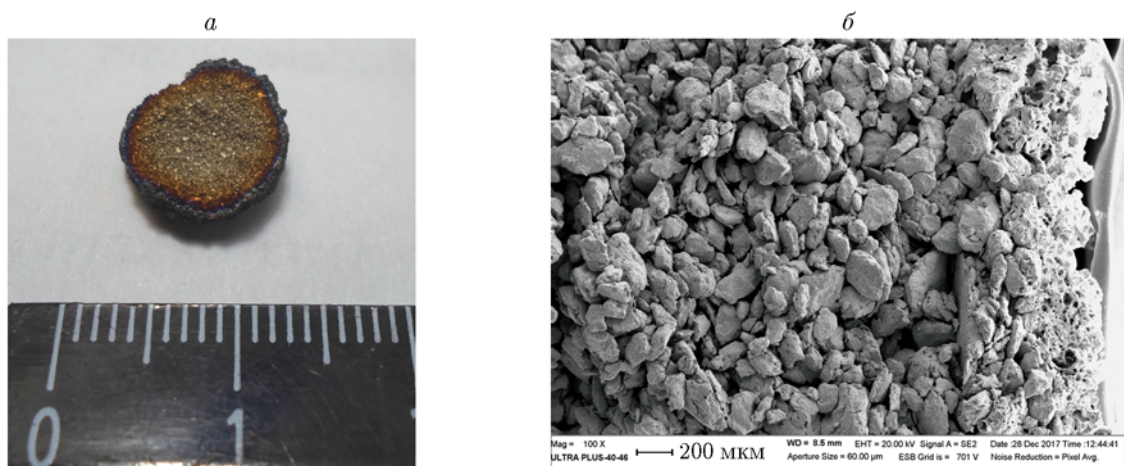


Рис. 6. Фотографии (при различном увеличении) поперечного излома образца продуктов горения смеси Ti + Ni, активированной 9 мин

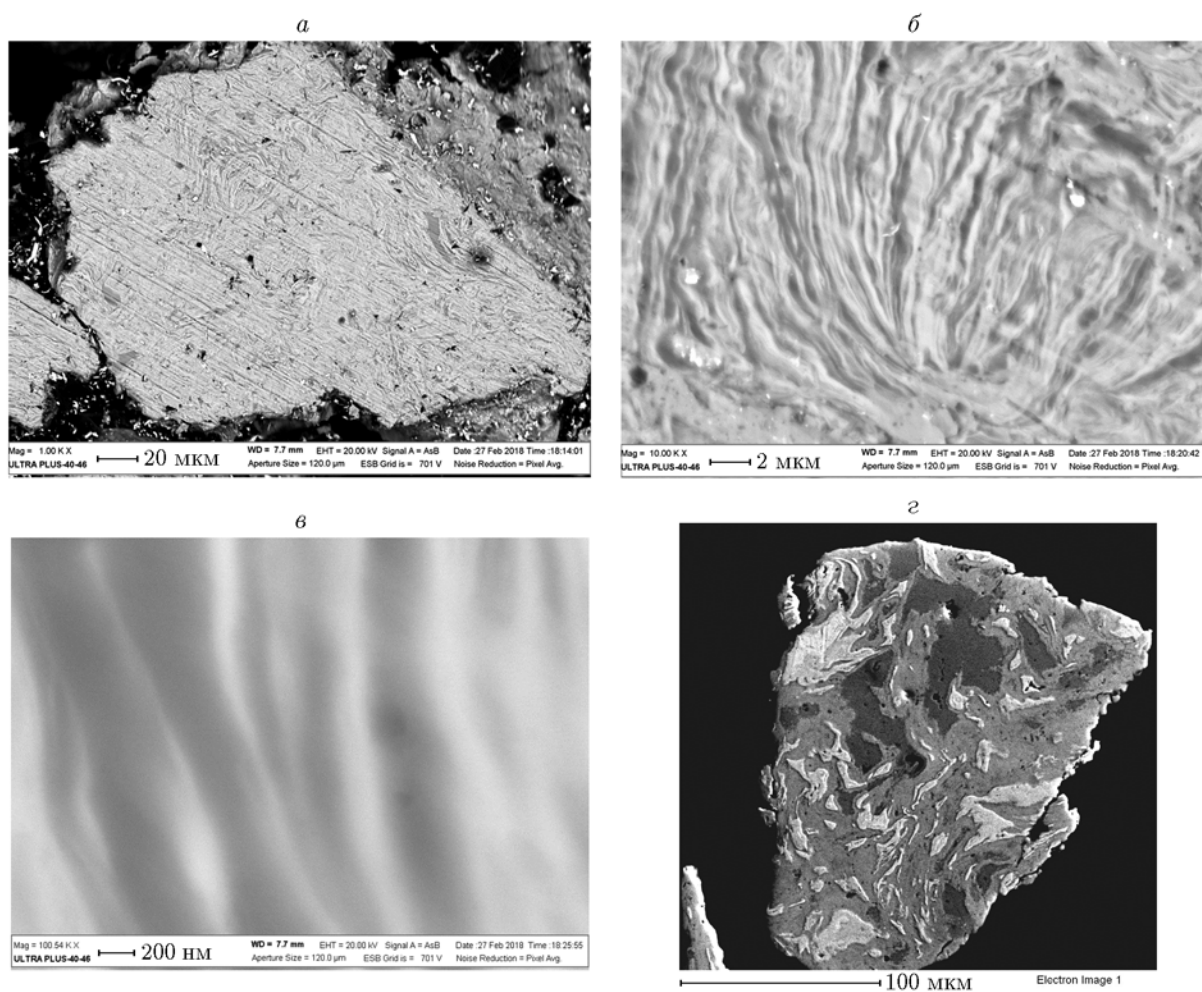


Рис. 7. Фотографии (при различном увеличении) шлифов смеси Ti + Ni (a-в), активированной 9 мин, и продуктов ее горения (г)

всего ≈ 300 мкм. Ближе к центру образца наблюдаются нерасплавившиеся композитные частицы, сохранившие свою индивидуальность. Следует отметить, что рентгенограммы продуктов горения данной смеси с поверхности и из центра образца оказались идентичными. На рис. 7,а–в представлены фотографии шлифа частиц смеси Ti + Ni, предварительно активированной 9 мин, и фотография шлифа продуктов горения этой смеси (рис. 7,г). МА-смесь состоит из композитных частиц размером $100 \div 300$ мкм. Частицы представляют собой длинные, вытянутые слои исходных компонентов, сформировавшиеся в результате МА. Структура композитных частиц однородна (рис. 7,а,б). Минимальная толщина слоев компонентов близка к 100 нм (рис. 7,в). Присутствуют в небольшом количестве отдельные более крупные частицы Ti толщиной около $2 \div 5$ мкм.

На шлифе продуктов горения МА-смеси (рис. 7,г) наблюдается значительно более неоднородная структура, чем у композитных частиц до реакции. Тонкие слои в структуре отсутствуют. Области разного цвета соответствуют различным фазам, что согласуется с данными рентгенофазового анализа, согласно которому в продуктах горения данной смеси присутствуют TiNi, Ti₂Ni, TiNi₃, Ni (см. рис. 5).

Оценим возможность смешения образующихся в результате МА слоев никеля и титана в волне горения по механизму реакционной диффузии. По данным работы [24] в системе Ti–Ni рост слоев интерметаллида имеет параболический характер. Используя данные о росте слоя интерметаллидной прослойки при температуре 900 °С, что близко к температуре в волне горения смеси, активированной 9 мин, максимальную толщину слоев r_{\max} , способных прореагировать за характерное время прохождения волны горения, можно оценить по формуле $r_{\max} = a/u^2$, где a — коэффициент температуропроводности образца, u — скорость горения. При параболическом законе взаимодействия зависимость толщины слоя продукта от времени имеет вид $r = \sqrt{2D}\sqrt{t}$, где D — коэффициент диффузии. По данным [24] коэффициент пропорциональности в законе роста слоя интерметаллида при параболическом законе взаимодействия $\sqrt{2D}$ равен $2 \cdot 10^{-1}$ мкм/с^{1/2}. При характерном значении коэффициента температуропроводно-

сти в прессованных образцах $a = 10^{-2}$ см²/с [25] и скорости горения смеси, активированной в течение 9 мин, $u = 0.6$ см/с максимальная толщина слоев составляет $r_{\max} = 70$ нм. Следовательно, при твердофазном механизме взаимодействия в волне горения могут прореагировать только слои толщиной порядка 100 нм. Эта оценка полностью совпадает с выводами работы [6], в которой в рамках модели реакционной диффузии получены близкие значения толщины прореагировавших слоев. Эти композитные частицы, наряду с тонкими слоями исходных реагентов, содержат слои, превышающие 100 нм, а также отдельные более крупные частицы титана толщиной около $2 \div 5$ мкм. Поэтому на фотографиях шлифов продуктов горения наблюдаются области разного цвета, соответствующие различным фазам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе Ti + Ni, не горящей в обычных условиях, реализован процесс послойного горения при комнатной температуре при использовании предварительной высокоинтенсивной механоактивации смеси небольшой продолжительности ($3 \div 13$ мин).

Зависимости скорости и максимальной температуры горения от времени МА немонотонны, имеют максимум.

Определена оптимальная для синтеза интерметаллида TiNi продолжительность МА — 9 мин. При такой продолжительности смесь горит с максимальной скоростью в режиме узкой зоны, содержание TiNi в продуктах горения максимально.

Фазовый состав продуктов одинаков в центре и на поверхности образца. Однако в тонком поверхностном слое наблюдается плавление композитных частиц, в то время как в центральной части образца они находятся в нерасплавившемся состоянии.

Сравнение характерных времен реакции и пребывания вещества в волне горения позволило обосновать неоднородность фазового состава и микроструктуры продуктов горения.

Результаты данного исследования могут найти применение в оптимизации процесса получения сплавов с памятью формы на основе никелида титана.

Авторы работы признательны А. А. Непашеву за изготовление шлифа продуктов горения смеси, И. Д. Ковалеву за рентгенофазовое исследование смесей и их продуктов горения,

Н. В. Сачковой за получение фотографий микроструктуры продуктов горения смеси на микроскопе и Т. П. Казаковой за выполнение работ на приборе MicroSizer 201.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тихонов А. С., Герасимов А. П., Прохорова И. И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. — М.: Машиностроение, 1981.
2. Гюнтер В. Э., Котенко В. В., Миргазизов М. З. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986.
3. Гюнтер В. Э., Итин В. И., Монасевич Л. А. и др. Эффекты памяти форм и их применение в медицине. — Новосибирск: Наука, 1992.
4. Итин В. И., Монасевич Т. В., Братчиков А. Д. Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан — никель // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 5. — С. 48–51.
5. Итин В. И., Найороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
6. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринава 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.
7. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринава 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.
8. Корчагин М. А. Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86.
9. Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Тепловой взрыв механически активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.
10. Кочетов Н. А., Сеплярский Б. С. Зависимость скорости горения от размера образца в системе $\text{Ni} + \text{Al}$ // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 4. — С. 29–35.
11. Кочетов Н. А., Вадченко С. Г. Влияние времени механической активации смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$ на горение цилиндрических и ленточных образцов // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 4. — С. 77–81.
12. Сеплярский Б. С., Кочетов Н. А., Кочетков Р. А. Влияние механической активации на скорость горения прессованных образцов и образцов насыпной плотности из смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 59–64.
13. Кочетов Н. А. Горение и характеристики механически активированной смеси $\text{Ni} + \text{Al}$. Влияние массы и размера измельчающих тел (шаров) // Хим. физика. — 2016. — Т. 35, № 7. — С. 49–54.
14. Рогачев А. С., Мукасьян А. С. Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. — М.: Физматлит, 2012.
15. Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Lyakhov N. Z. Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni_3Al in the thermal explosion mode // Intermetallics. — 2011. — V. 19. — P. 833–840.
16. Кочетов Н. А., Сеплярский Б. С. Закономерности горения системы $\text{Ni} + \text{Al}$ при пониженном давлении окружающего газа // Хим. физика. — 2017. — Т. 36, № 4. — С. 50–55.
17. Vadchenko S. G. Gas emission during combustion of mechanically activated $\text{Ni} + \text{Al}$ mixtures // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2016. — V. 25, N 4. — P. 210–214.
18. Vadchenko S. G. Gas release during combustion of $\text{Ti} + 2\text{B}$ films: Influence of mechanical alloying // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2015. — V. 24, N 2. — P. 90–93.
19. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
20. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта // Физика горения и взрыва. — 1972. — Т. 8, № 2. — С. 202–212.
21. Мержанов А. Г., Мукасьян А. С. Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
22. Кочетов Н. А., Сеплярский Б. С. Влияние гранулирования, механической активации, термовакуумной обработки и давления окружающего газа на закономерности синтеза системы $\text{Ti}-0.5\text{C}$ // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2017. — № 3. — С. 4–13.
23. Кочетов Н. А., Студеникин И. А. Скорость горения и изменение длины образцов в системе $5\text{Ti} + 3\text{Si}$. Влияние механической активации, термовакуумной обработки и давления окружающего газа // Хим. физика. — 2018. — Т. 37, № 1. — С. 43–48.
24. Скорород В. В., Солонин С. М. Физико-металлургические основы спекания порошков. — М.: Металлургия, 1984.

25. **Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А.** Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // Физика горения и взрыва. — 1981. — № 1. — С. 79–90.

Поступила в редакцию 19.03.2018.

После доработки 28.04.2018.

Принята к публикации 23.05.2018.
