

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ Ni—Al—C

Н. А. Кочетов, А. Е. Сычёв

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

Исследовано влияние содержания углерода в системе Ni—Al—C и предварительной механической активации на скорость горения, удлинение образцов и выход смеси после механоактивации, а также на особенности структуры продуктов горения. Инициировать процесс горения в прессованных образцах из предварительно механоактивированной смеси Ni + Al при комнатной температуре не удается. Введение углерода (2, 4, 6 % (мас.)) в реакционную смесь Ni + Al позволило реализовать горение в прессованных образцах на основе Ni—Al—C. Предварительная механическая активация реакционной смеси Ni + Al + xC расширила предел содержания в смеси углерода, при котором возможно реализовать горение прессованных образцов. Кроме того, механоактивация, так же как и увеличение содержания углерода в системе Ni—Al—C, приводит к уменьшению скорости горения. Предложено объяснение наблюдаемых зависимостей.

Ключевые слова: горение, механическая активация, интерметаллиды, Ni + Al + C, алюминид никеля, фазовый состав продуктов.

DOI 10.15372/FGV20190608

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря сочетанию прочности при высоких температурах, высокой теплопроводности и хорошей коррозионной стойкости интерметаллиды на основе алюминида никеля являются перспективными конструкционными материалами и находят широкое применение в качестве композитного материала [1, 2]. Материалы на их основе востребованы в аэрокосмической технике, автомобильной промышленности и теплоэнергетике. Однако, наряду с вышеупомянутыми достоинствами, данные интерметаллиды имеют существенный недостаток — низкую пластичность. Увеличить пластичность хрупких материалов можно, например, путем добавления небольшого количества углерода [3, 4].

Одним из перспективных путей управления реакционной способностью порошковых смесей является метод механической активации (МА) [5–16]. Основными факторами МА, влияющими на скорость взаимодействия реагентов, являются: 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 не горящие в обычных условиях смеси порошков. Детальное исследование влияния продолжительности МА [7] и режимов МА [8] на характеристики процесса и состав продуктов убедительно доказывает существенное влияние этой стадии не только на горение, но и на тепловой взрыв [9, 10] в системе Ni—Al. Горение активированной смеси Ni + Al зависит от массы и размера измельчающих тел (шаров) [12]. Механохимический синтез в смеси Ni + Al + xC достаточно подробно изучен в [13], где показано образование неравновесных пересыщенных трехкомпонентных твердых растворов Ni(Al, C).

В литературе практически отсутствует информация о влиянии содержания углерода и механической активации на горение системы Ni—Al—C. Поэтому авторы данной работы поставили целью экспериментально выявить такое влияние.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовались карбонильный порошок никеля марки ПНК-1 (размер частиц 10 мкм), порошок алюминия АСД-1 (размер частиц 20 мкм) и порошок сажи П803-Т (размер

частиц около 1 мкм). Исходные порошки тщательно перемешивались в фарфоровой ступке в массовых пропорциях, требуемых для получения стехиометрической смеси Ni + Al, с добавлением сажи (2, 4, 6 % (мас.)) до устранения видимых неоднородностей.

Механоактивация смеси исходных порошков проводилась в механоактиваторе АГО-2 с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90g. До начала МА в барабан механоактиватора помещалось 10 г смеси и 200 г шаров. Время МА всех реакционных смесей составляло 1 мин.

Методом двухстороннего холодного прессования из исходной и активированной реакционных смесей получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 12 ÷ 14 мм. Масса прессованных образцов составляла 2.9 ÷ 3.4 г, а относительная плотность 0.60 ÷ 0.68. Давление прессования образцов изменялось в диапазоне 95 ÷ 130 кг/см².

Горение прессованных образцов проводили в бомбе постоянного давления в среде аргона при давлении 760 Торр. Для создания стабильных условий зажигания горение инициировалось с верхнего торца образца нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава Ti + 2В. Измерялась длина сгоревших образцов. Скорость горения образцов определялась покадровой обработкой полученной видеозаписи процесса. Для исключения влияния краевых эффектов скорость горения образцов измерялась в их центральной части, погрешность измерения не превышала 10 %.

Рентгенофазовый анализ исходной и активированной реакционных смесей, а также продуктов горения проводился на дифрактометре ДРОН-ЗМ. Их микроструктура исследовалась на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц «Микросайзер-201С». Погрешность измерений не превышала 1.2 %. Измерение удельной поверхности проводили четырехточечным методом БЭТ на приборе СОРБИ-М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ активированных смесей Ni + Al + xC (x = 0, 2, 4, 6 % (мас.))

показал, что в процессе МА продолжительностью 1 мин не происходит формирования новых фаз.

Микрофотографии частиц исходной смеси Ni + Al + 2 % C (рис. 1,а), а также активированных смесей Ni + Al + 2 % C (рис. 1,б), Ni + Al + 4 % C (рис. 1,в) и Ni + Al + 6 % C (рис. 1,г) наглядно демонстрируют влияние содержания углерода на морфологию порошковых смесей, подвергнутых МА. После смешения порошковой смеси в фарфоровой ступке исходные частицы как никеля (более светлые на рис. 1,а), так и алюминия (более темные) сохраняют первоначальную форму, близкую к сферической. Частицы алюминия крупнее по размеру и имеют гладкую поверхность, частицы никеля имеют развитую поверхность. Идентифицировать частицы сажи, размер которых на порядок меньше, при данном увеличении достаточно сложно. После 1 мин МА смеси Ni + Al + 2 % C частицы исходных компонентов агломерируются, формируя композитные частицы размером около 100 мкм (рис. 1,б), значительно превышающим размер исходных частиц никеля, алюминия и сажи, входящих в их состав. После проведения МА в течение 1 мин не наблюдается отдельных частиц исходных порошков, что указывает на то, что порошки полностью агломерировались в композитные частицы.

Другая ситуация наблюдается после МА в течение 1 мин смесей с большим содержанием углерода — Ni + Al + 4 % C и Ni + Al + 6 % C (см. рис. 1,в,г). Не все исходные частицы никеля, алюминия и сажи в процессе МА агломерируются в композитные частицы, после активации в порошковой смеси остаются отдельные частицы исходных компонентов. Можно сделать вывод, что сажа при массовом содержании более 2 % препятствует образованию композитных частиц в системе Ni + Al + xC во время МА.

В процессе МА часть порошковой смеси налипает (наклепывается) на поверхность шаров и стенки барабанов активатора [12]. Если за выход смеси после МА принять отношение массы неналипшей порошковой смеси, которую легко извлечь после МА из барабана, к массе исходной порошковой смеси, закладываемой в барабан перед МА, то видно, что выход смеси после МА (η) возрастает с увеличением содержания углерода в реакционной смеси (рис. 2). Каждая точка на зависимости выхода смеси по-

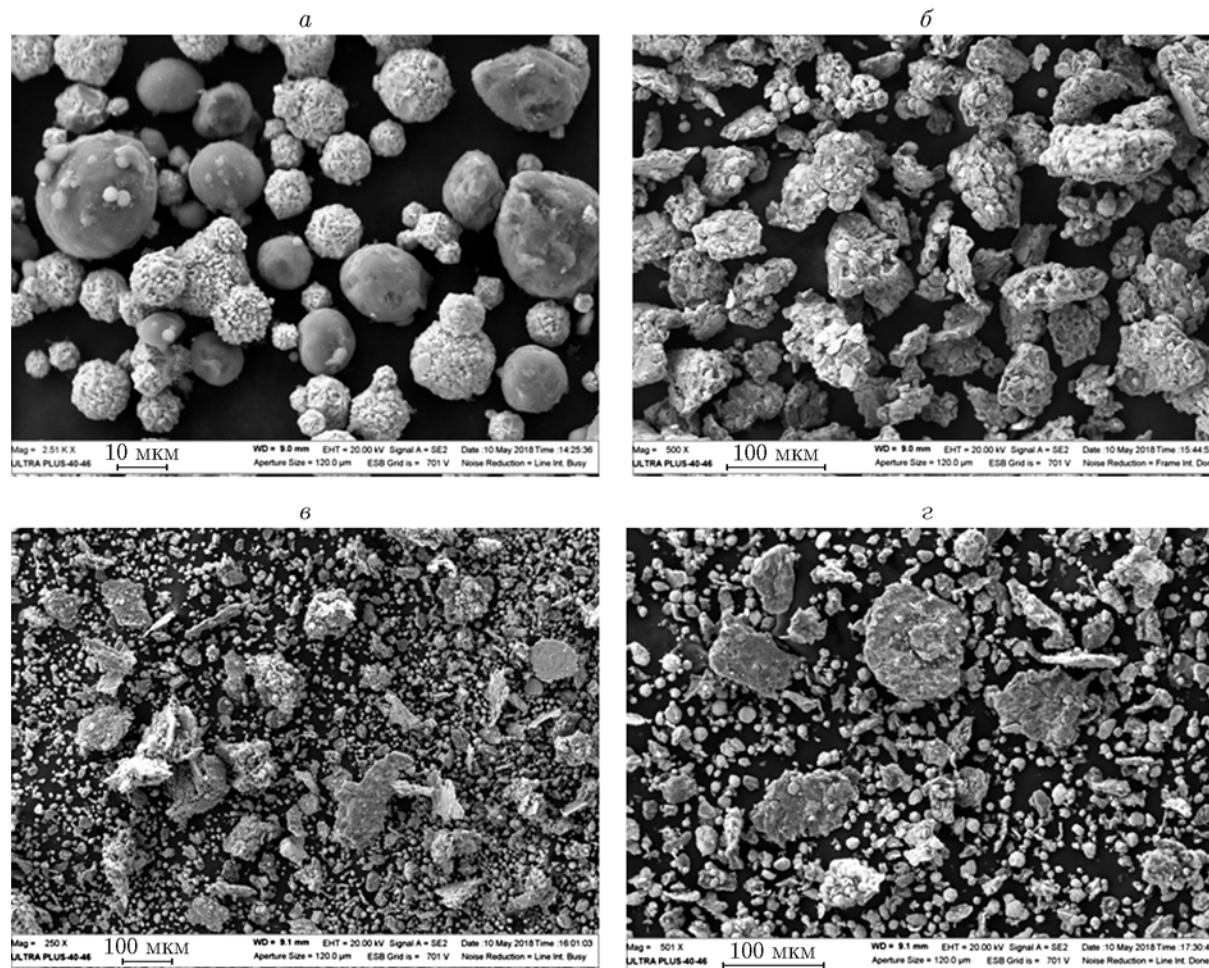


Рис. 1. Фотографии частиц исходной смеси $\text{Ni} + \text{Al} + 2\% \text{C}$ (*a*) и механоактивированных смесей $\text{Ni} + \text{Al} + 2\% \text{C}$ (*б*), $\text{Ni} + \text{Al} + 4\% \text{C}$ (*в*), $\text{Ni} + \text{Al} + 6\% \text{C}$ (*г*)

сле МА от содержания углерода соответствует среднему значению по результатам нескольких экспериментов. Можно сделать вывод, что углерод препятствует не только формированию композитных частиц, но и налипанию (наклепу) смеси на шары и стенки барабана в процессе МА.

В процессе горения образцов, как правило, изменяются их геометрические размеры — происходят усадка либо удлинение [11–16]. На рис. 3 представлена зависимость относительного удлинения образцов от содержания углерода в исходной и активированных смесях $\text{Ni} + \text{Al} + x\text{C}$. Следует отметить, что в образцах, изготовленных из МА-смеси без углерода, не удалось инициировать горение. Это, по-видимому, связано с использованием в данной работе порошка алюминия АСД-1. В предыдущих работах, в которых удавалось реализовать горение в си-

стеме $\text{Ni} + \text{Al}$ без углерода [12, 17], применялся порошок алюминия марки АСД-4. Образец, спрессованный из исходной реакционной смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ без углерода, сгорел, но при этом не удалось инициировать горение в образце, содержащем 6 % сажи. Таким образом, МА и присутствие углерода в пределах $0 \div 6\%$ изменяют концентрационные пределы горения системы $\text{Ni} + \text{Al} + \text{C}$.

Усадка сгоревшего образца исходной смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ без углерода составляет примерно 15 %. При введении углерода с увеличением его содержания наблюдается рост образцов в процессе горения (см. рис. 3). Проведенные эксперименты показали, что с повышением содержания углерода до 6 % увеличивается рост образцов как исходных, так и МА-смесей. Данный результат, возможно, является следствием большого количества примесных газов, со-

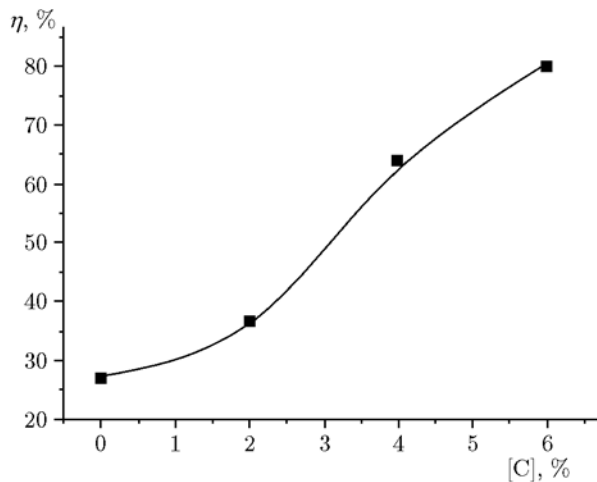


Рис. 2. Зависимость выхода смеси после МА от содержания углерода

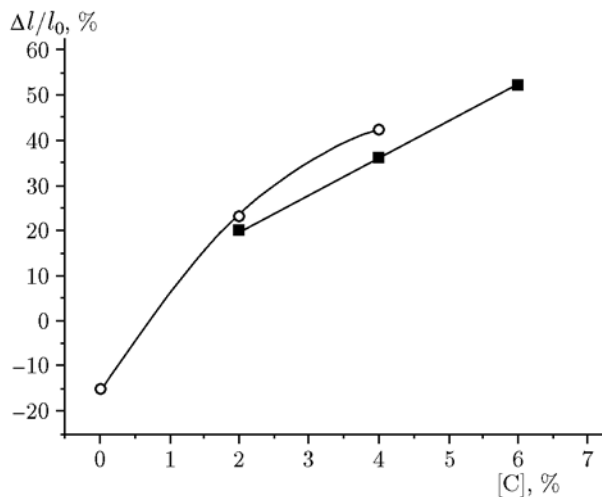


Рис. 3. Зависимость изменения относительной длины сгоревших образцов от содержания углерода в неактивированной смеси Ni + Al + C (кружки) и подвергнутой механической активации (квадраты)

держатся в основном в саже. Горение образцов, спрессованных из активированных и неактивированных смесей с содержанием углерода 2 и 4 %, приводит к увеличению их длины. Видно, что значения относительного удлинения образцов исходных и МА-смесей практически совпадают. Механоактивация смесей незначительно уменьшает относительное удлинение сгоревших образцов по сравнению с образцами исходных смесей без МА. В процессе МА в обрабатываемую реакцию смесь вносятся дополнительные примесные газы [11,

12, 14–16]. Согласно [18] изменение длины образцов происходит за фронтом горения. Можно сделать вывод, что адсорбированные в реакционной смеси в ходе МА примесные газы выделяются перед фронтом горения и не приводят к увеличению удлинения образцов, а, напротив, незначительно уменьшают их удлинение.

Согласно конвективно-кондуктивной теории горения [19] выделение примесных газов перед фронтом горения должно препятствовать распространению горения и замедлять его скорость. На рис. 4 представлена зависимость скорости горения u активированных и неактивированных смесей в зависимости от содержания углерода. Видно, что как для механоактивированных, так и для исходных неактивированных смесей скорость горения уменьшается с увеличением содержания углерода. Этот результат полностью согласуется с конвективно-кондуктивной теорией горения — с ростом содержания углерода увеличивается количество примесных газов, выделяющихся перед фронтом горения, что приводит к уменьшению скорости горения. Необходимо отметить, что углерод практически не участвует в основной экзотермической реакции горения, играя роль инертного разбавителя. Кроме того, увеличение количества углерода в смеси несколько снижает ее тепловой эффект от реакции синтеза и может существенно затенить реакциюную поверхность (особенно после МА) и тем самым ослабить интенсивность химического пре-

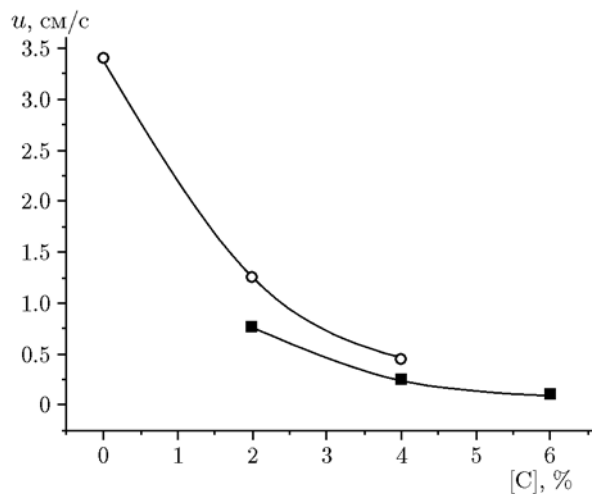


Рис. 4. Зависимость скорости горения от содержания углерода в неактивированной смеси Ni + Al + C (кружки) и подвергнутой механической активации (квадраты)

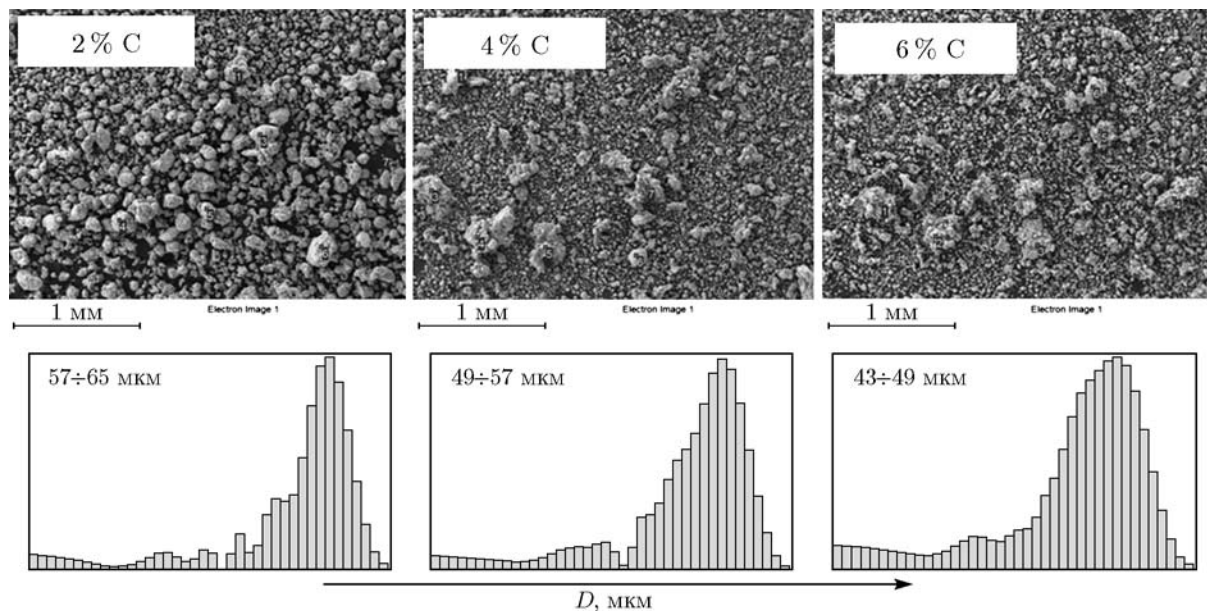


Рис. 5. Фотографии микроструктуры продуктов горения механоактивированных смесей Ni + Al + C с различным массовым содержанием углерода и распределение по размерам композитных частиц, сохранивших индивидуальность в продуктах

вращения. Также видно, что скорость горения МА-смесей ниже, чем исходных, при одинаковых составах, т. е. МА приводит к уменьшению скорости горения. Необходимо принять во внимание, что на скорость горения МА-смесей одновременно влияют несколько разнонаправленно действующих факторов. Ряд факторов приводит к увеличению скорости горения после МА [6–8, 11, 17, 20–22]. Среди них такие, как создание плотных контактов и удаление диффузионных барьеров между реагентами вследствие их агломерирования в процессе МА, увеличение дефектности кристаллической структуры и т. д. С другой стороны, в ходе МА в смесь вносятся дополнительные примесные газы [11, 14–16], часть которых, выделяясь перед фронтом горения, дает уменьшение скорости горения [19]. Видно, что в данном случае факторы, уменьшающие скорость горения после МА, преобладают над факторами, увеличивающими скорость.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения активированных смесей с различным содержанием углерода показал, что основной фазой в продуктах является NiAl. Наблюдается смещение дифракционных линий NiAl в сторону меньших углов с ростом содержания углерода в исходной шихте, что свидетельствует об увеличении параметров его ячейки. Обнару-

женный эффект, по-видимому, связан с введением атомов углерода в кристаллическую структуру NiAl.

На рис. 5 представлены фотографии микроструктуры продуктов горения МА-смесей Ni + Al + C с различным содержанием углерода, а также распределение по размерам этих композитных частиц, сохранившихся в продуктах горения. Видно, что размер композитных частиц, сохранившихся в продуктах, уменьшается с увеличением содержания углерода в смеси. Удельная поверхность синтезированных композитных частиц увеличивается с $0.769 \text{ м}^2/\text{г}$ при 2 % углерода до $2.752 \text{ м}^2/\text{г}$ при 6 % углерода. Таким образом, изменяя содержание углерода в МА-смеси Ni + Al + C, можно получать продукты горения с требуемым размером структурных составляющих (агломератов).

ВЫВОДЫ

1. Выход смеси после механоактивации возрастает с увеличением содержания углерода, при этом активация и добавление углерода изменяют концентрационные пределы горения в системе Ni + Al + xC.

2. После механоактивации уменьшаются рост образцов и скорость их горения. Скорость горения исходных и активированных смесей

уменьшается с увеличением содержания углерода в смеси Ni + Al + C.

3. Полученные результаты могут быть использованы в качестве технологического приема для получения композитных частиц в системе Ni—Al—C.

Авторы выражают благодарность Д. Ю. Ковалеву за выполнение рентгенофазовых исследований, А. С. Щукину за микроструктурный анализ, М. Л. Бусуриной за измерение распределения размера частиц, О. В. Белоусовой за измерение удельной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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
3. Liu Y.-L., Dai Z.-H., Wang W.-T. Influence of carbon–vacancy interaction on carbon and vacancy diffusivity in tungsten // *Comput. Mater. Sci.* — 2014. — V. 83. — P. 1–4. — <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.10.034>.
4. Liu Y.-L., Zhou H.-B., Zhang Y., Lu G.-H., Luo G.-N. Interaction of C with vacancy in W: A first-principles study // *Comput. Mater. Sci.* — 2011. — V. 50, N 11. — P. 3213–3217. — <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.06.003>.
5. Портной В. К., Леонов А. В., Фадеева В. И., Федотов С. А. Механохимический синтез в системе Ni—Al—C // *Изв. РАН. Сер. физ.* — 2007. — Т. 71, № 12. — С. 1738–1741.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Корчагин М. А. Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86.
10. Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов В. Е., Ляхов Н. З. Тепловой взрыв в механически активированной смеси 3Ni + Al // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.
11. Кочетов Н. А., Вадченко С. Г. Влияние времени механической активации смеси Ti + 2B на закономерности горения цилиндрических и ленточных образцов // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 4. — С. 77–81. — DOI: 10.15372/FGV20150410.
12. 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.
13. Портной В. К., Леонов А. В., Логачев А. В., Стрелецкий А. Н., Попов В. А. Механохимический синтез как метод введения углерода в интерметаллид Ni₃Al // *Физика металлов и металловедение.* — 2012. — Т. 113, № 12. — С. 1238–1250.
14. Кочетов Н. А., Студеникин И. А. Скорость горения и изменение длины образцов в системе 5Ti + 3Si. Влияние механической активации, термовакуумной обработки и давления окружающего газа // *Хим. физика.* — 2018. — Т. 37, № 1. — С. 43–48. — DOI: 10.7868/S0207401X18010089.
15. 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.
16. 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. 90–93.
17. 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.
18. Камынина О. К., Рогачев А. С., Умаров Л. М. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении // *Физика горения и взрыва.* — 2003. — Т. 39, № 5. — С. 69–73.

19. **Сеплярский Б. С.** Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. РАН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.
20. **Rogachev A. S., Shkodich N. F., Vadchenko S. G., Baras F., Chassagnon R., Sachkova N. V., Boyarchenko O. D.** Reactivity of mechanically activated powder blends: Role of micro and nano structures // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2013. — V. 22, N 4. — P. 210–216. — DOI: 10.3103/S1061386213040067.
21. **Korchagin M. A., Grigor'eva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z.** The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2000. — V. 9, N 3. — P. 307–320.
22. **Shkodich N. F., Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Sachkova N. V., Chassagnon R.** Reactivity of mechanoactivated Ni–Al blends // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2012. — V. 21, N 2. — P. 104–109. — DOI: 10.3103/S1061386212020100.

Поступила в редакцию 04.07.2018.

После доработки 30.07.2018.

Принята к публикации 12.09.2018.
