

## Синтез пористого композиционного материала при горении порошков титана, бора и гранул плакированного никелем алюминия

© 2020 г. М.А. Пономарев, В.Э. Лорян

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН)  
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 09.12.19 г., доработана 28.01.20 г., подписана в печать 05.02.20 г.

Проведен самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в системе Ni–Al–Ti–B. Целью исследования было получение в одну технологическую стадию композиционного материала с керамическим и интерметаллидным каркасами и развитой пористой структурой в режиме горения из спрессованной методом последовательного порционного уплотнения порошковой системы «бор–титан–крупные гранулы плакированного никелем алюминия». Процесс синтеза характеризуется стадийностью, при которой сильноэкзотермическая реакция между титаном и бором формировала боридную матрицу с развитой открытой пористостью и выступала в качестве «химической печи» для поддержания реакции в плакированных гранулах, в которой возникали алюминиды никеля. Расплав из алюминидов пропитывал пористую диборидную матрицу. Стадийность синтеза отражается на термограммах процесса. Конечная структура продукта обладает разномасштабной пористостью, характерная особенность которой – крупные поры округлой формы (~100÷160 мкм в поперечнике), расположение которых соответствует положению плакированных гранул в исходной порошковой системе. Мелкие (0,1–5,0 мкм) и часть средних (до 15 мкм) пор диборидной матрицы заполнены алюминидом никеля. Полученный материал имеет композиционное строение по типу взаимопроникающих каркасов – керамического (TiB<sub>2</sub>) и алюминидного (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al). Диборидную матрицу образуют хаотично ориентированные гексагональные мелкие кристаллы, размер которых в поперечнике составляет преимущественно 0,2–1,0 мкм. На границах с макропорами кристаллические зерна диборида увеличиваются в размере до 2–6 мкм в поперечнике и 0,5–2,0 мкм по толщине, приобретая более выраженную пластинчатую форму. Основной размер интерметаллидных прослоек, заполняющих поры между кристаллическими зернами диборида, составляет ~0,2÷1,0 мкм.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), композиционный материал, диборид титана, алюминид никеля, фазообразование.

**Пономарев М.А.** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории СВС ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: map@ism.ac.ru.

**Лорян В.Э.** – докт. техн. наук, зав. лабораторией СВС ИСМАН. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

**Для цитирования:** Пономарев М.А., Лорян В.Э. Синтез пористого композиционного материала при горении порошков титана, бора и гранул плакированного никелем алюминия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 44–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-44-54.

Ponomarev M.A., Loryan V.E.

### **Synthesis of porous composite material at combustion of titanium and boron powders and nickel-clad aluminum granules**

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) was carried out in the Ni–Al–Ti–B system. The aim of the study was to obtain a composite material with ceramic and intermetallic frameworks and with a developed porous structure in the combustion mode in one process step from the «boron–titanium–large nickel-clad aluminum granules» powder system pressed by sequential batch compaction. The synthesis process featured by a stage nature where a highly exothermic reaction between titanium and boron formed a boride matrix with developed open porosity and acted as a «chemical furnace» to maintain the reaction in clad granules resulting in nickel aluminides. The aluminide melt impregnated the porous diboride matrix. The synthesis stages are reflected in the process thermograms. The final structure of the product features multi-scale porosity characterized by large round pores (~100÷160 µm in diameter) with the location corresponding to the position of clad granules in the original powder system. Small (0.1–5.0 µm) and some average-sized (up to 15 µm) diboride matrix pores are filled with nickel aluminides. The resulting material has a composite structure in analogy with interpenetrating frameworks – ceramic (TiB<sub>2</sub>) and aluminide (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al). The diboride matrix is formed by randomly oriented small hexagonal crystals with a size of mainly ~0.2÷1.0 µm across. Diboride crystalline grains

increase in size to 2–6  $\mu\text{m}$  in diameter and 0.5–2.0  $\mu\text{m}$  in thickness near the macropores becoming strongly plate-shaped. The main size of intermetallic layers filling the pores between the diboride crystalline grains is  $\sim 0.2\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ .

**Keywords:** self-propagating high temperature synthesis (SHS), composite material, titanium diboride, nickel aluminide, phase formation.

**Ponomarev M.A.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior research scientist, Laboratory of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: map@ism.ac.ru.

**Loryan V.E.** – Dr. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of SHS, ISMAN. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

**Citation:** Ponomarev M.A., Loryan V.E. Synthesis of porous composite material at combustion of titanium and boron powders and nickel-clad aluminum granules. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 44–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-44-54.

## Введение

Получение тугоплавких материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) обладает целым рядом преимуществ, так как позволяет не только синтезировать в одну технологическую стадию продукт заданного химического состава, но и управлять его макро- и микроструктурой за счет простого изменения характеристик компонентов исходных порошковых смесей [1–4]. Использование порошков с конгломерированными, плакированными или композитными частицами, в которых компоненты определенным образом пространственно распределены, дает дополнительные возможности по управлению структурой продукта, позволяя получать развитую разномасштабную пористость и сложное распределение структурных элементов [3–7]. При этом возможно получение пористого СВС-продукта с композиционной структурой, в котором фазы и поры расположены упорядоченно за счет применения специальных методов формирования реакционной смеси, обеспечивающих упорядоченное расположение ее частиц в объеме исходных заготовок [4–7].

Как показали выполненные ранее исследования синтеза в модельных системах Ti–B и Al–Ti–B [6, 7], использование неметаллического компонента с мелкодисперсными частицами и превышающих их на 2 порядка по размеру бидисперсных металлических компонентов в виде частиц или плакированных гранул позволяет получить пористый композиционный материал, состоящий из керамической матрицы  $\text{TiB}_2$ , мелкие поры которой заполнены металлической или интерметаллидной составляющей.

Для дальнейшего изучения синтеза композиционных материалов с керамической матрицей пред-

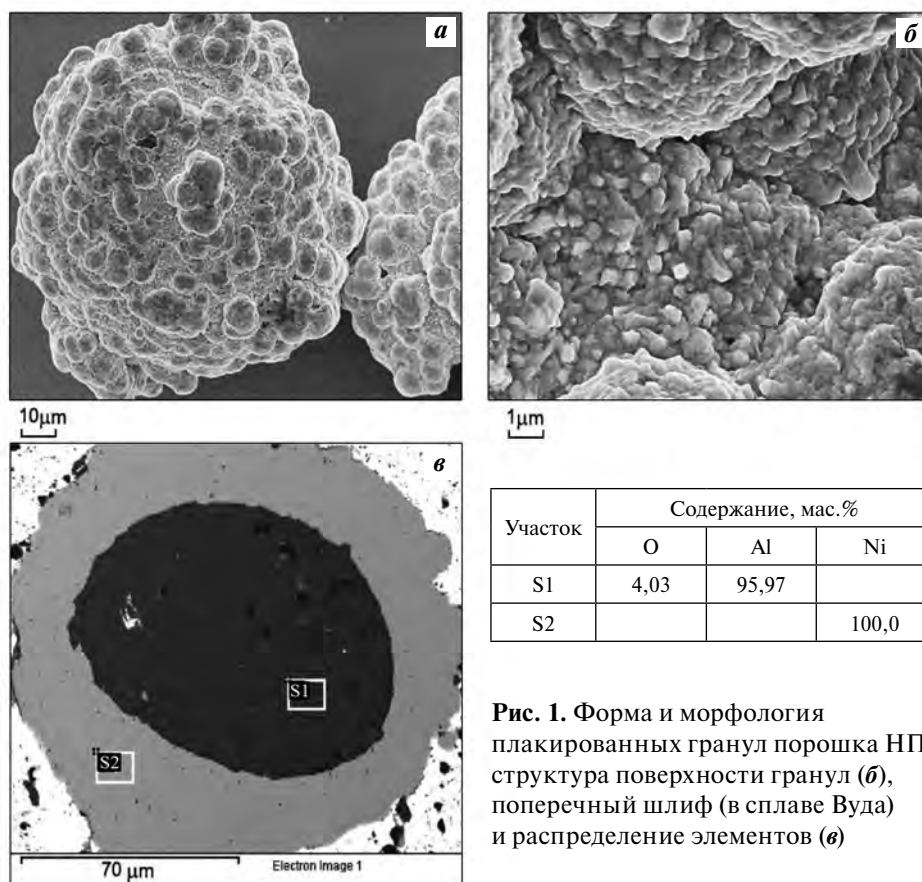
ставляется интересным проведение СВС в четырехкомпонентной системе Ni–Al–Ti–B, которая востребована в практике получения металлома-тричных композитов, в том числе и с применением СВС [8–14]. Пористые композиты такого состава могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для изготовления высокотемпературных фильтров, мембран, носителей катализаторов [11, 12]. Ранее в подобной системе исследовалось горение с получением композиционного материала  $\text{Ni}_3\text{Al–TiB}_2$ , в котором матрицей являлся интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , а включениями — керамические частицы  $\text{TiB}_2$  размером 1–10 мкм [15, 16].

Целью настоящего исследования был синтез в системе Ni–Al–Ti–B пористого композиционно-го материала с керамической матрицей диборида, мелкие поры которой в процессе горения заполнились бы расплавом образовавшегося в этом же процессе интерметаллида.

## Экспериментальная методика

В экспериментах использовались модельные смеси  $(\text{Al} + \text{Ni}) + (\text{Ti} + 2\text{B})$ , состоящие из порошков бора, титана и плакированных никелем частиц алюминия. Гранулометрический анализ порошков выполнялся на лазерном анализаторе Микросайзер-201С. Неметаллический компонент — черный аморфный бор (ТУ 1-92-154-90, марка Б-99А, 99,8 мас.% В) — имел размер частиц  $d_b = 0,2\text{--}0,6\ \mu\text{m}$ . В качестве металлических компонентов выбраны следующие порошки.

- Порошок титана  $\text{Ti(d1)}$  марки ПТС с частицами дендритного строения (средний размер —  $d_{d1} \approx 120\ \mu\text{m}$ , доля частиц менее 40 мкм  $\sim 30\ \text{мас.}\%$ ). Содержание химических примесей, мас.%: N — 0,08,



**Рис. 1.** Форма и морфология плакированных гранул порошка НПА80 (а), структура поверхности гранул (б), поперечный шлиф (в сплаве Вуда) и распределение элементов (г)

C — 0,05, H — 0,35, Fe + Ni — 0,4, Si — 0,10, Cl — 0,004 (по ТУ 14-22-57-92).

• Коммерческие композиционные порошки алюминия, покрытого никелем, марок НПА80 (состав, мас. %: 20Al + 80Ni) и НПА75 (25Al + 75Ni), изготовленные методом водородного восстановления под давлением в автоклавах. Плакированные гранулы имели средний диаметр  $d_2 = 100 \pm \pm 60$  мкм; доля частиц размером 65–160 мкм ~50 мас. %; толщина слоя никеля ~10÷20 мкм. Форма плакированных частиц — округлая, поверхность — шероховатая. Структура и морфология гранул, распределение элементов никеля и алюминия внутри частиц представлены на рис. 1.

Из титана Ti(d1) и бора готовилась смесь Ti(d1) + + 2B (в массовом соотношении 69Ti + 31B) в расчете на конечный продукт TiB<sub>2</sub>. Из Ti(d1) + 2B и плакированных частиц НПА 80 и НПА 75 формировались смеси  $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$ , где  $a = 0,2 \div 0,8$  — массовая доля плакированных частиц. Реакционные смеси запрессовывались до относительной плотности ~0,6 в цилиндрические формы из кварцевого стекла методом последова-

тельного порционного уплотнения. Длина форм — 43 мм, диаметр внутренний  $D = 4,0 \div 4,4$  мм, внешний —  $D_0 = 7,8$  мм,  $D/d_1 \sim 40$ ,  $D/d_2 \sim 40$  [4]. Уплотнение порций смеси происходило за счет импульса, получаемого от ударника массой  $m = 684$  г, падающего с высоты  $h = 43$  мм. Высота уплотненного слоя составляла 1200–1400 мкм. Уплотнение в пределах отдельных слоев достигалось за счет подвижек и укладки плакированных частиц в плотные фрагменты без значительной деформации. Спрессованный образец содержал ~20 слоев.

Синтез происходил в атмосфере аргона (при 1 атм). Кварцевая форма и заглушки на торцах исключали изменение размеров образца. Температура в волне синтеза измерялась вольфрам-рениевыми термопарами (тип А-1, диаметр спая с защитным слоем из нитрида бора или алюмосиликатного клея составлял 0,25–0,35 мм) [7]. Спай термопары помещался на оси образца вглубь от «холодного» торца на ~6 мм. Показания термопар записывались температурным регистратором QMBox 4050-8-1 на компьютер ASUS—A52J. Скорость горения определялась по результатам виде-

осъемки процесса камерой Sony HDR—CX130E. Электронно-микроскопическое исследование исходных порошков и продукта синтеза выполнялось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP «Carl Zeiss».

## Результаты и их обсуждение

В рассматриваемой модельной системе Ni—Al—Ti—В синтез проводился без предварительного подогрева. Химическая реакция между порошками титана и бора, являясь «химической печкой» [17] по отношению к более крупным и инертным плакированным гранулам, обеспечивала их нагрев и химическое реагирование. Процесс СВС в образцах из смесей  $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$  протекал в режиме горения при  $a = 0,2 \div 0,8$  и начальной температуре  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ . При  $a = 1$  горения не происходило, так как прессовки из плакированных гранул композиционных порошков НПА80 и НПА75 были не способны реагировать в режиме горения без дополнительного подогрева, в отличие от порошка алюминия, плакированного никелем, который использовался в работе [18].

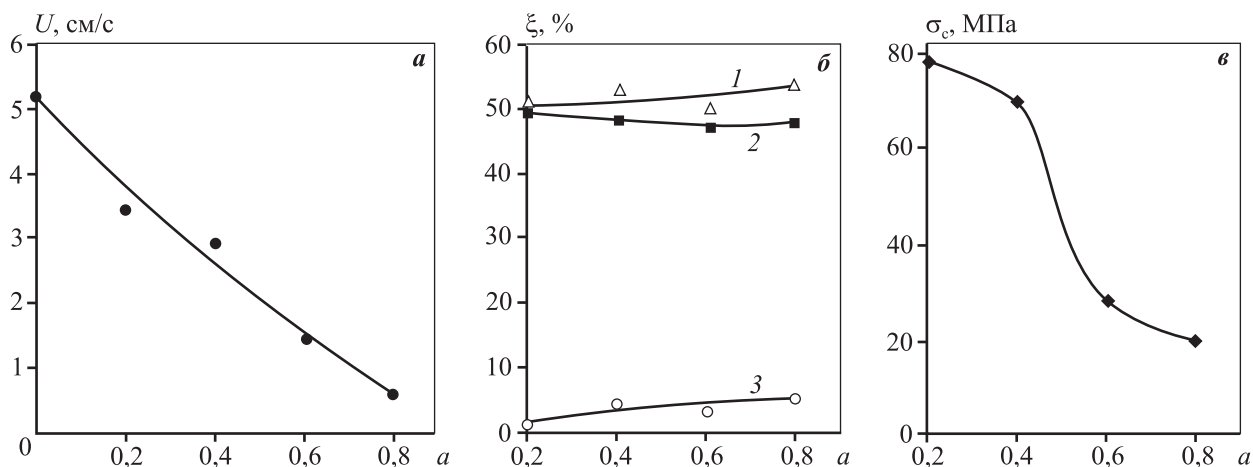
На рис. 2 представлены данные по скорости горения, пористости и прочности на сжатие синтезированного материала в зависимости от массовой доли плакированного порошка в исходных смесях. С ее увеличением в смесях наблюдалось снижение скорости горения и достигаемых при синтезе температур.

Как видно из температурного профиля в волне горения  $T_b = f(t)$  (рис. 3, а), на термограмме имеют-

ся два максимума температуры, которые связаны со стадийностью процесса синтеза. Подъем температуры в зоне прогрева волны горения приведет вначале к химической реакции внутри гранул на границе контакта между наиболее легкоплавким компонентом данной смеси, составляющим ядро плакированных гранул — алюминием, и слоем никелевой оболочки. Такая реакция в плакированных частицах может начаться еще до плавления алюминия [19—21].

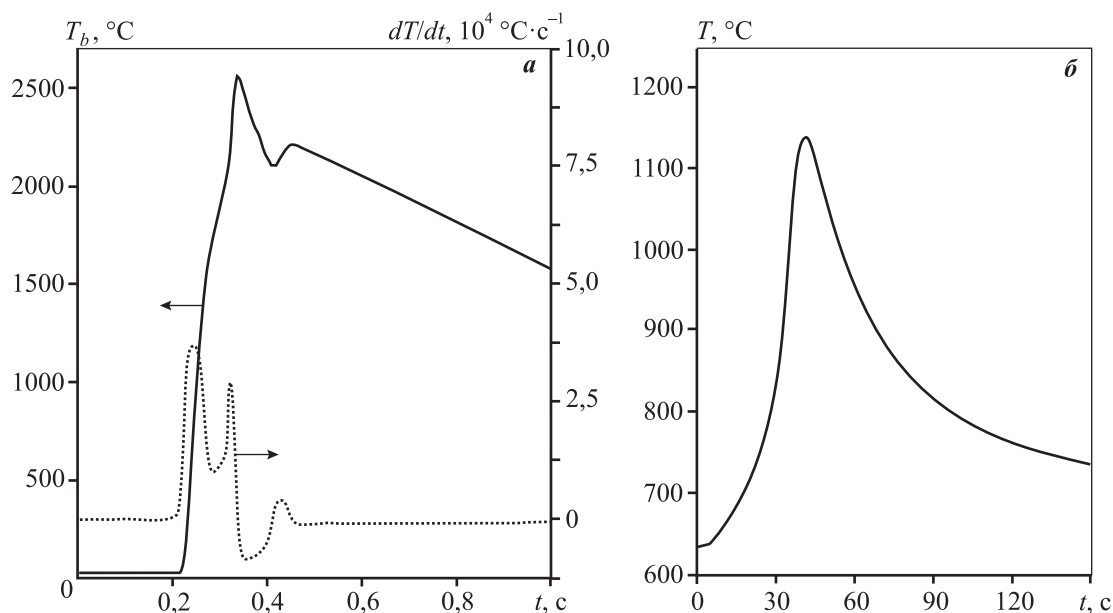
Нагрев в печи со скоростью  $\sim 0,5^\circ\text{C}/\text{с}$  образцов диаметром 14 мм и высотой 17 мм только из плакированных порошков ( $a = 1$ ), запрессованных послойно в кварцевые контейнеры, показал, что интенсивное тепловыделение в гранулах начинается уже при  $T \sim 640^\circ\text{C}$  (рис. 3, б). Данная температура совпадает со значением  $T$ , наблюдавшимся в работе [20] при изучении стадий взаимодействия и закономерностей тепловыделения при нагреве эквивалентных смесей порошков Ni и Al. Авторы [20] связывают ускорение тепловыделения на границе контакта никеля и алюминия при  $640^\circ\text{C}$  с появлением в данной системе жидкой фазы в результате плавления эвтектики Al—NiAl<sub>3</sub>.

В работе [18] при горении плакированных частиц алюминия вблизи температуры плавления алюминия ( $660^\circ\text{C}$ ) наблюдалось растрескивание никелевой оболочки, растекание части жидкого алюминия, смачивание никелевого слоя окружающих частиц и химическая реакция, сопровождающаяся явлениями коалесценции. Оценки внутреннего напряжения, возникающего в сферической плакированной частице из-за разницы



**Рис. 2.** Скорость горения образцов  $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$  (а), пористость (б) и прочность на сжатие (в) продукта синтеза в зависимости от массовой доли гранул НПА80

б: 1 — общая пористость, 2 — открытая, 3 — закрытая



**Рис. 3.** Профиль горения образца  $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$  ( $a = 0,4$ ) (а) и тепловой взрыв в прессовке из плакированных частиц НПА80 (б)

коэффициентов теплового расширения Ni и Al, показывают, что для разрыва оболочки из никеля требуется повышение температуры до  $\sim 500 \text{ °C}$  [18].

В смеси  $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$  плакированные гранулы и частицы титана окружает мелкодисперсный бор, поэтому небольшое количество расплава алюминия, который может вытечь через трещины в никелевой оболочке гранулы при термическом расширении, будет находиться в контакте преимущественно с внешней поверхностью той же оболочки и прилегающими частицами бора. Для образования боридов при взаимодействии расплава алюминия с бором требуется длительная выдержка [22, 23]. При этом в жидком алюминии может раствориться лишь небольшое количество бора — от 2 мас.% при  $1300 \text{ °C}$  до 4 мас.% при  $1450 \text{ °C}$  [24].

Таким образом, до достижения температуры плавления никеля ( $1455 \text{ °C}$ ) в зоне прогрева будет происходить преимущественно взаимодействие Al с Ni в плакированных гранулах. Как видно из рис. 3, б, при нагреве образцов, спрессованных только из плакированного порошка, регистрировался максимум температуры  $\sim 1135 \text{ °C}$ , что соответствует соединению  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  на диаграмме состояния, которое и преобладает в конечном продукте теплового взрыва, по данным РФА (рис. 4).

Максимум температуры достигается только спустя  $\sim 40 \text{ с}$  после начала интенсивного взаимо-

действия, что связано, по-видимому, с ограниченной площадью контакта расплава алюминия с поверхностью твердого слоя никеля, которая даже при появлении трещин в оболочке существенно не увеличится. Таким образом, уже после достижения температуры плавления алюминия в зоне прогрева смеси  $a(\text{Al} + \text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$  к теплотокоту от прореагировавшего продукта добавляется теплоприход от внутреннего источника — начавшейся экзотермической реакции в плакированных гранулах, который, вероятно, не будет интенсивным до того момента, как произойдет плавление никелевой оболочки крупных гранул. Увеличение температуры в наиболее горячих участках зоны прогрева волны горения до температуры плавления никеля, а затем и титана ( $1670 \text{ °C}$ ) приведет к плавлению как части наиболее мелких гранул (Al + Ni), так и наиболее мелких частиц титана.

Появление расплава титана приведет к капиллярному растеканию в окружающий бор [25—27] и запуску быстрой и сильноэкзотермической химической реакции между титаном и бором в смеси  $\text{Ti}(d1) + 2\text{B}$ , окружающей крупные плакированные гранулы. Толщина прослоек смеси  $\text{Ti}(d1) + 2\text{B}$  между крупными гранулами (Al + Ni) составляет  $100\text{—}200 \text{ мкм}$ , и этого достаточно для протекания в них химической реакции с высокой скоростью горения [28]. Характерное время сгорания прослой-

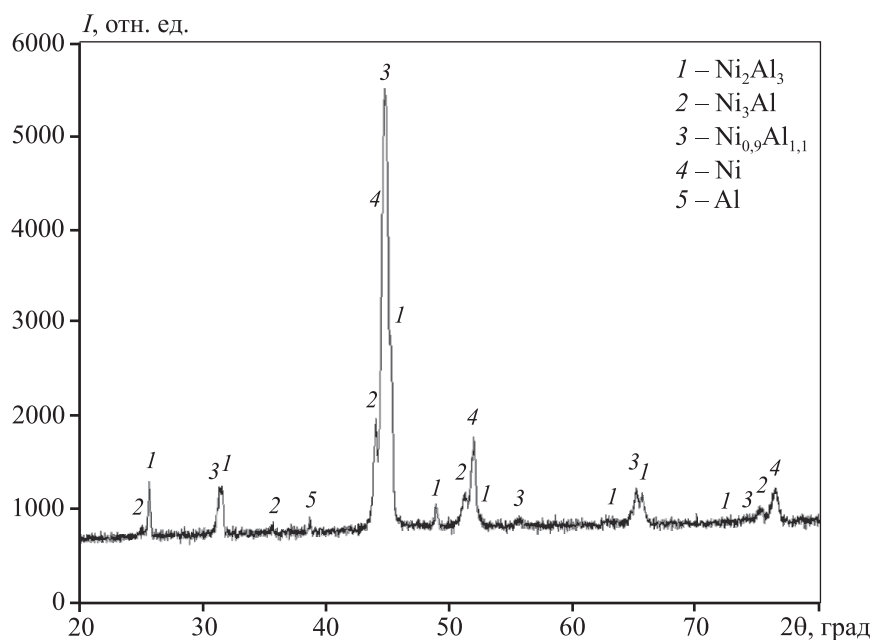


Рис. 4. Фазовый состав продукта после теплового взрыва в прессовке из плакированных частиц НПА80

ки смеси  $Ti(d1) + 2B$  в пределах одного монослоя из плакированных частиц алюминия составляет не более чем 0,005—0,01 с.

С химической реакцией в межгранульных прослойках смеси  $Ti(d1) + 2B$  связан первый максимум температуры (при  $T_b = 2580^\circ C$ ) на рис. 3, а. Тепло, выделившееся из прореагировавших прослоек, идет на прогрев крупных плакированных гранул ( $Al + Ni$ ), в которых после плавления оболочки интенсивность химического взаимодействия алюминия и никеля увеличится. Второй максимум температуры на рис. 3, а (при  $T_b = 2220^\circ C$ ) связан с продолжающейся реакцией в расплаве ( $Al + Ni$ ). Расплав никеля и алюминидов никеля, возникающих на месте плакированных гранул, растекается по капиллярам внутри каркаса боридной матрицы, взаимодействуя с веществом матрицы на следующей стадии процесса.

Продукт синтеза, полученный в результате горения смесей  $a(Al + Ni) + (1 - a)(Ti(d1) + 2B)$  с плакированными порошками как НПА80, так и НПА75 в составе, имеет развитую пористую структуру с характерными крупными макропорами округлой формы (рис. 5).

В продукте преобладает открытая пористость (см. рис. 2, б). Следует выделить несколько основных масштабов в размере пор:

— макропоры округлой формы ( $\sim 100\div 160$  мкм в поперечнике), возникшие на месте крупных пла-

кированных гранул после растекания расплава в поры боридной матрицы;

— поры неправильной формы ( $\sim 10\div 120$  мкм), которые появились на месте частиц  $Ti(d1)$  после растекания расплава титана в окружающий их бор;

— округлые поры ( $\sim 10\div 50$  мкм) на месте более мелких плакированных частиц (крупные и средние поры соединены между собой капиллярами диаметром  $\sim 10\div 30$  мкм);

— округлые мелкие поры микронного размера ( $\sim 1\div 5$  мкм), образовавшиеся при взаимодействии мелкодисперсной фракции порошка титана  $Ti(d1)$  с бором;

— поры субмикронного размера ( $0,1\text{—}1,0$  мкм), возникшие на стадии фазообразования.

Мелкие и субмикронные ( $0,1\text{—}5,0$  мкм) поры в боридной матрице в значительной степени заполняются алюминидом никеля на стадии растекания расплава от плакированных гранул НПА80 (рис. 6). На внутренней поверхности крупных пор хорошо различима структура матрицы из кристаллитов диборида титана. Поверхность пор содержит фрагменты боридной матрицы, которые в разной степени контактировали с расплавом алюминидов никеля: наблюдаются участки матрицы, через которые происходило интенсивное проникновение расплава в матрицу (рис. 6, б, в и рис. 7, а), и поверхность пор, возникших на месте крупных частиц титана и не имевших прямого контакта с расплавом

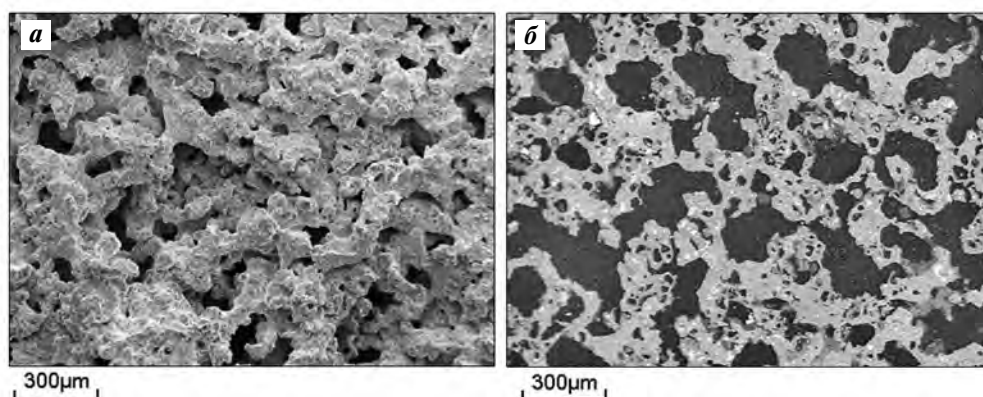


Рис. 5. Макроструктура продукта синтеза ( $a = 0,4$ )

$a$  – скол,  $b$  – шлиф

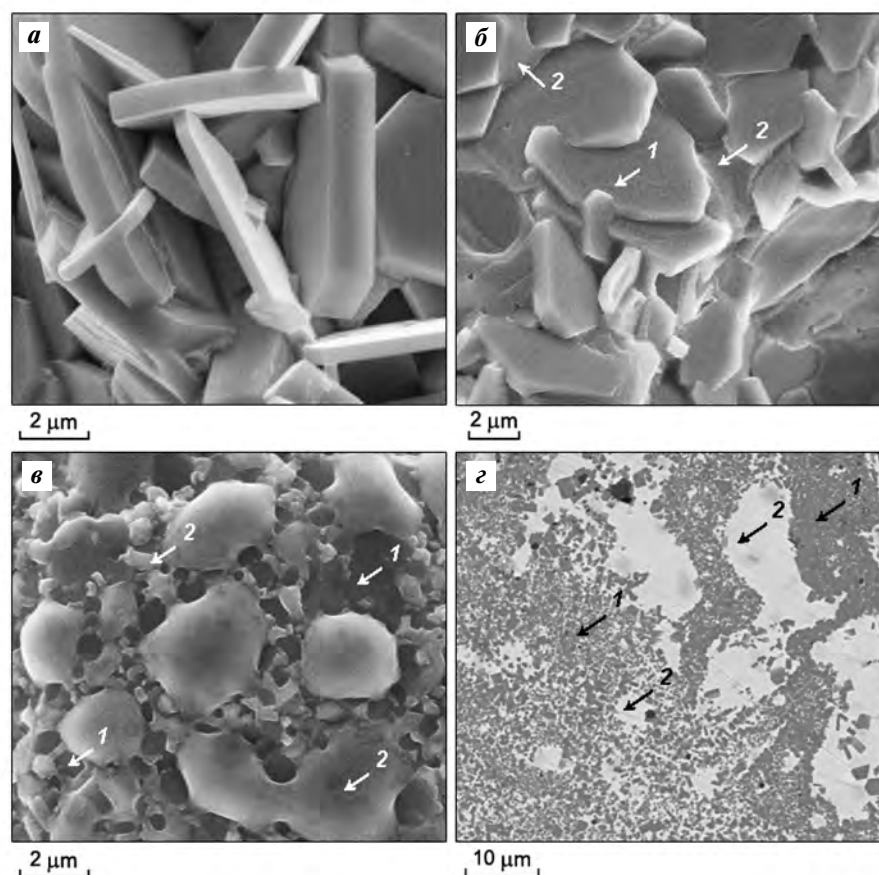


Рис. 6. Микроструктура поверхности пор ( $a-e$ ) и шлифа продукта ( $a = 0,4$ ) ( $z$ )

1 – кристаллиты  $TiB_2$  боридной матрицы, 2 – алюминиды никеля между зернами  $TiB_2$  и в порах боридной матрицы

алюминидов. Прилегающая к этой поверхности матрица заполнялась расплавом алюминидов никеля, поступающим от других участков поверхности пор через систему капилляров, образованных мелкими открытыми порами между кристаллическими зернами диборида титана (см., например, рис. 6,  $a, b$ ).

Поверхность, через которую расплав впитывал-

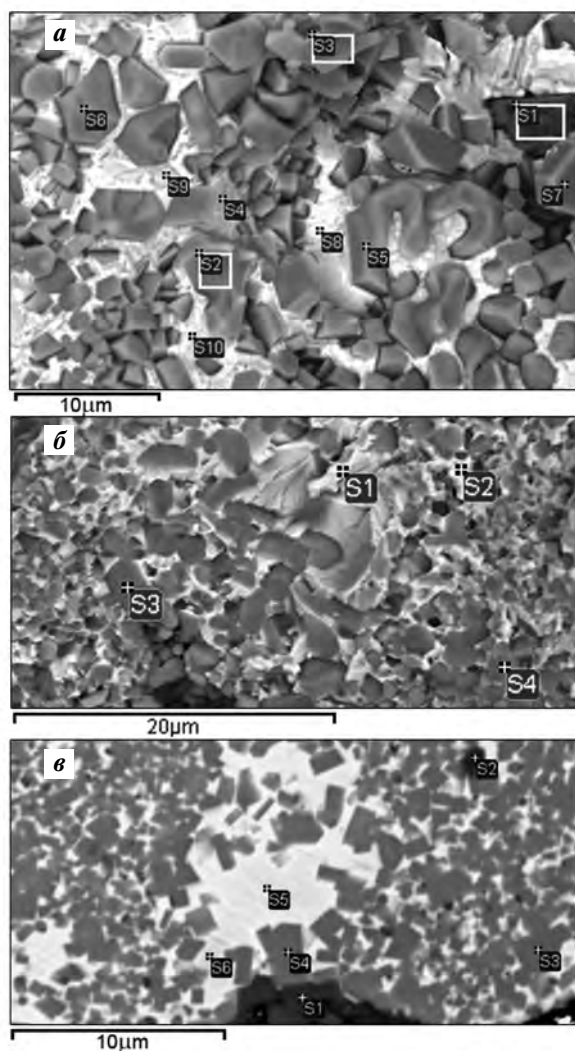
ся в матрицу, может содержать следы взаимодействия алюминидов с кристаллитами диборидного каркаса (см. рис. 6,  $b, в$  и рис. 7,  $a$ ). Избыточные алюминиды никеля остаются в виде распределенной на поверхности пор системы мелких капель (рис. 6,  $b, в$ ) и заполняют часть средних (до 15 мкм) пор диборидной матрицы (рис. 6,  $z$ ).



С увеличением доли  $a$  размер кристаллитов диборида титана в среднем уменьшается. При этом возрастает степень заполненности интерметаллидом мелких пор боридной матрицы, поры субмикронного размера приобретают округлую форму подобно мелким порам микронного размера. Повышение  $a$  до 0,6 приводит к увеличению количества расплава алюминидов никеля в образцах при синтезе. Это способствует объединению отдельных близлежащих макропор (под действием сил поверхностного натяжения) в более крупные поры неправильной формы размером до  $\sim 200 \div 300$  мкм, расположенные преимущественно вблизи центральных, наиболее «горячих» областей реагирующих образцов. При увеличении  $a$  до 0,8 плакированные частицы, реагируя и расплавляясь, пропитывают алюминидом образовавшийся

вокруг них тонкий слой диборидной матрицы. Возникший на месте плакированной частицы продукт имеет форму округлой гранулы со сферической макропорой внутри (размер наиболее крупных гранул составляет 100–180 мкм). Гранулы продукта синтеза между собой сплавлены, их окружают поры неправильной формы размером до 100–120 мкм, образовавшиеся после плавления и растекания частиц титана.

Полученный материал имеет композиционное строение по типу взаимопроникающих каркасов — керамического и интерметаллидного. Микроструктура во внутренних областях керамического каркаса ( $\text{TiB}_2$ ) в основном мелкозернистая ( $d = 0,2 \div 1,0$  мкм). На границах с макропорами и заполненными алюминидом порами среднего размера кристаллиты диборида увеличиваются до



Участок	Содержание, мас. %			
	B	Al	Ti	Ni
S1	92,14	6,68	0,60	
S2	81,25		18,75	
S3	15,38		84,62	
S4	36,04	0,55	6,64	56,77
S5			100,0	
S6	6,44		93,56	
S7	0,24	0,81	96,79	2,16
S8			7,46	92,54
S9		4,43	4,94	90,63
S10		16,92	4,95	78,13

Участок	Содержание, мас. %			
	B	Al	Ti	Ni
S1		11,59	4,07	84,36
S2		19,51	4,56	75,92
S3	14,54		85,46	
S4	19,88		80,12	

Участок	Содержание, мас. %			
	B	Al	Ti	Ni
S1		94,29	5,71	
S2		69,82	19,49	10,68
S3	15,50	1,43	83,06	
S4	12,19		78,81	
S5		19,66	3,67	76,68
S6		17,88	5,21	76,92

**Рис. 7.** Микроструктура и элементный состав продукта синтеза ( $a = 0,4$ )

$a$  — на поверхности крупных пор;  $b$  — в боридной матрице (скол);  $v$  — в интерметаллидных прослойках (шлиф)



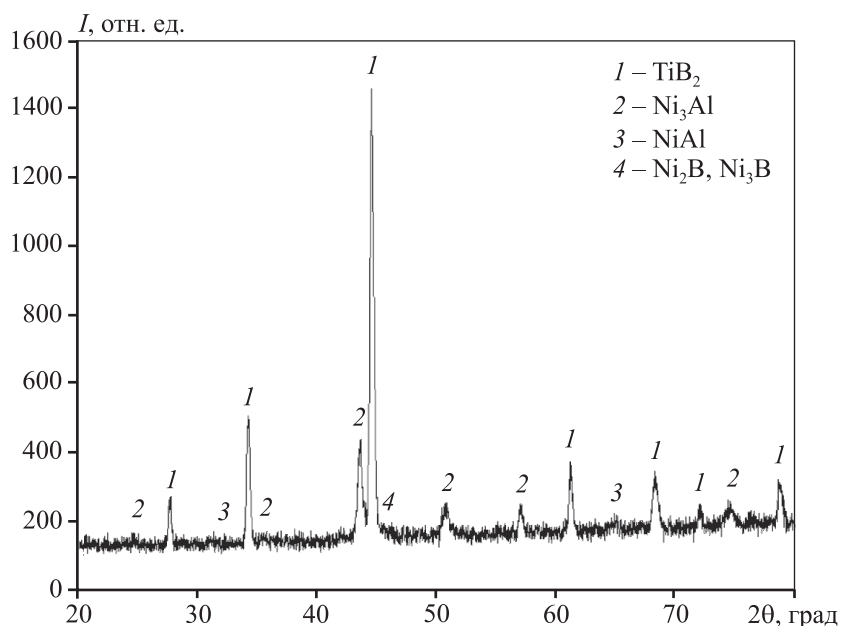


Рис. 8. Фазовый состав продукта синтеза  $a(20\text{Al} + 80\text{Ni}) + (1 - a)(\text{Ti}(d1) + 2\text{B})$  ( $a = 0,4$ )

2—6 мкм (см. рис. 6, *з* и рис. 7, *в*). Величина интерметаллидных прослоек между зернами диборида составляет 0,2—1,0 мкм (см. рис. 6, *з* и рис. 7).

Основные фазы, обнаруженные в продукте синтеза посредством РФА, —  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$  и небольшое количество фаз  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}$  (рис. 8). Изменение параметра  $a$  не затрагивает существенно качественный фазовый состав продукта синтеза, изменяя лишь количественное соотношение между содержаниями диборида титана и алюминидов никеля. Фазовый состав и распределение элементов в синтезированном продукте соответствуют наблюдавшейся стадийности процессов, протекающих в волне горения. Областям с темно-серой фазой (по данным РФА, кристаллиты  $\text{TiB}_2$ ) соответствуют повышенные содержания бора и титана (см. рис. 7). Вокруг зерен темно-серой фазы диборида титана (в светло-серых прослойках) регистрируется повышенное количество никеля и алюминия, что соответствует алюминидам никеля ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{NiAl}$ ).

Таким образом, в одну технологическую стадию синтезирован материал, имеющий развитую пористую структуру и композиционное строение твердой фазы по типу взаимопроникающих каркасов — керамического (мелкозернистого) и интерметаллидного. Продукт синтеза содержит крупные округлой формы макропоры. Вокруг них располагается слой материала толщиной  $\sim 30\div 200$  мкм в виде мелкозернистого пористого керамического

каркаса из диборида титана, основная часть мелких пор в котором заполнена алюминидом никеля.

Структура синтезированного продукта позволяет рассматривать его в качестве пористого композиционного материала, получаемого в одну технологическую стадию методом СВС, перспективного для применения в качестве носителей катализаторов, фильтров и мембран.

## Заключение

Целенаправленный подбор компонентов порошковой модельной системы  $\text{Ni—Al—Ti—B}$  позволяет провести СВС без предварительного подогрева с образованием композиционного пористого материала с керамическим и интерметаллидным каркасами. Синтез композита происходит за счет стадийности процесса синтеза в указанной системе. Реакционно-активная ее часть (бор и титан) способна образовать пористый каркас, реагируя в режиме горения с высокой температурой и большим тепловым эффектом, а также выступить в качестве «химической печки», разогревая малоактивную часть системы (крупные гранулы плакированного никелем алюминия) и обеспечив тем самым полное протекание в ней химических реакций. Возникающие при этом расплавленные алюминиды никеля заполняют открытые поры боридной матрицы, образуя внутри керамического каркаса интерметаллидный каркас.

Полученный мелкозернистый композиционный материал обладает развитой пористой структурой с разномасштабной пористостью и характерной структурой из крупных округлых пор. В перспективе целесообразно исследовать возможность улучшения регулярности пористой структуры материала за счет использования плакированных порошков более узких по гранулометрическому составу фракций, а также изучить влияние на структуру материала сочетания предварительного подогрева рассматриваемых порошковых смесей и внутренних источников тепла, существующих в них.

## Литература/References

1. Боровинская И.П. К вопросу о регулировании состава, структуры и свойств СВС-продуктов. В сб.: *Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса*. Под ред. Мерджанова А.Г. Черногловка: Территория, 2003. С. 139—142.  
Borovinskaya I.P. On the regulation of the composition, structure and properties of SHS-products. In: *Concept of development of SHS as a field of scientific-technical progress*: Collection of articles. Ed. by Merzhanov A.G. Chernogolovka: Territoriya, 2003. P. 139—142 (In Russ.).
2. Мазной А.С., Кирдяшкин А.И. Влияние исходных параметров реагирующей системы на структуру пористости продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Физика горения и взрыва*. 2014. No. 1. С. 69—77.  
Maznoi A.S., Kirdyashkin A.I. Influence of initial parameters of reacting systems on the porosity structure of self-propagating high-temperature synthesis products. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2014. Vol. 50. No. 1. P. 60—67. DOI: 10.1134/S0010508214010079.
3. Andriyanov D.I., Amosov A.P., Samboruk A.R. Influence of granulation of powder charge of titanium—boron on regularities of self-propagating high-temperature synthesis of porous material. *Key Eng. Mater.* 2016. Vol. 685. P. 500—504. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.685.500.
4. Ponomarev M.A., Loryan V.E., Kochetov N.A., Merzhanov A.G. SHS in preliminary structured compacts: I. Ni—Al blends. *Int. J. Self. Prop. High Temp. Synth.* 2013. Vol. 22. No. 4. P. 193—201. DOI: 10.3103/S1061386213040043.
5. Ponomarev M.A., Loryan V.E., Shchukin A.S., Merzhanov A.G. SHS in preliminary structured compacts: II. Ti—2B and Ti—Al blends. *Int. J. Self. Prop. High Temp. Synth.* 2013. Vol. 22. No. 4. P. 202—209. DOI: 10.3103/S1061386213040055.
6. Пономарев М.А., Лорян В.Э. Синтез пористых композиционных материалов при горении смеси порошков титана, сплава ВТ6 и аморфного бора. *Неорганич. матер.* 2018. No. 8. С. 816—822. DOI: 10.1134/S0002337X18080158.  
Ponomarev M.A., Loryan V.E. Synthesis of porous composite materials via combustion of a mixture of titanium, VT6 alloy, and amorphous boron powders. *Inorg. Mater.* 2018. Vol. 54. No. 8. P. 772—778. DOI: 10.1134/S0020168518080150.
7. Пономарев М.А., Лорян В.Э. Синтез композиционного материала в системе Al—Ti—B при горении порошков титана, бора и плакированных алюминием гранул сплава ВТ6. *Перспект. матер.* 2019. No. 3. С. 62—73. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-3-62-73.  
Ponomarev M.A., Loryan V.E. Synthesis of composite material in Al—Ti—B system during combustion of titanium and boron powders and aluminum-clad granules of VT6 alloy. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10. No. 5. P. 1204—1212. DOI: 10.1134/S2075113319050241.
8. Hyjek P., Sulima I., Jaworska L. Application of SHS in the manufacture of (NiAl/Ni<sub>3</sub>Al)/TiB<sub>2</sub> composite. *Metal. Mater. Trans. A*. 2019. Vol. 50. No. 8. P. 3724—3735. DOI: 10.1007/s11661-019-05306-w.
9. Camurlu H.E., Maglia F. Self-propagating high-temperature synthesis of ZrB<sub>2</sub> or TiB<sub>2</sub> reinforced Ni—Al composite powders. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 478. No. 1-2. P. 721—725. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.11.139.
10. Bhaumik S.K., Divakar C., Rangaraj L., Singh A.K. Reaction sintering of NiAl and TiB<sub>2</sub>—NiAl composites under pressure. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 257. No. 2. P. 341—348. DOI: 10.1016/S0921-5093(98)00862-4.
11. Li Ma, Hong Zhi Cui, Li Li Cao, Fang Lei Teng, Ning Cui, Lei Liu. The synthesis of porous TiC—TiB<sub>2</sub>—NiAl composites by SHS. *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 634-638. P. 2110—2118. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.2110.
12. Wei N., Cui H., Ma L., Song X., Liu W., Hou N. Porous TiC—TiB<sub>2</sub>—NiAl composites and effect of NiAl contents on pore structure and microstructure. *Powder Metallurgy*. 2015. Vol. 58. P. 273—280. DOI: 10.1179/1743290115Y.0000000007.
13. Heng Zhang, He-Guo Zhu. In Situ Synthesis of TiB<sub>2</sub>/NiAl composite. In: *Proceedings of the 2nd Annual International Conference on Advanced Material Engineering (AME 2016)*. Atlantis Press, 2016. P. 31—135. DOI: 10.2991/ame-16.2016.22.
14. Guo J.T., Xing Z.P. Investigation of NiAl—TiB<sub>2</sub> in situ composites. *J. Mater. Res.* 1997. Vol. 12. No. 4. P. 1083—1090. DOI: 10.1557/JMR.1997.0151.
15. Yi H.C., Varma A., Rogachev A.S., McGinn P.J. Gravity-induced microstructural nonuniformities during com-

- bustion synthesis of intermetallic-ceramic composite materials. *Ind. Eng. Chem. Res. United States*. 1996. Vol. 35. No. 9. P. 2982—2985. DOI: 10.1021/ie950750v.
16. Mukasyan A.S., Pelekh A., Varma A., Rogachev A.S. Effects of gravity on combustion synthesis in heterogeneous gasless systems. *AIAA Journal*. 1997. Vol. 35. No. 12. P. 1821—1828. DOI: 10.2514/3.13757.
17. Merzhanov A.G. Thermally coupled SHS reactions. *Int. J. Self. Prop. High Temp. Synth.* 2011. Vol. 20. No. 1. P. 61—63. DOI: 10.3103/S1061386211010109.
18. Mukasyan A.S., Lau C., Varma A. Gasless combustion of aluminum particles clad by nickel. *Combust. Sci. and Tech.* 2001. Vol. 170. No. 1. P. 67—85. DOI: 10.1080/00102200108907850.
19. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля  $Ni_3Al$  в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов. *Физика горения и взрыва*. 1996. No. 3. С. 68—76.  
Lapshin O.V., Ovcharenko V.E. A mathematical model of high-temperature synthesis of nickel aluminide  $Ni_3Al$  by thermal shock of a powder mixture of pure elements. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1996. Vol. 32. No. 3. P. 299—305. DOI: 10.1007/BF01998460.
20. Гаспарян А.Г., Штейнберг А.С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al. *Физика горения и взрыва*. 1988. No. 3. С. 67—74.  
Gasparyan A.G., Shteinberg A.S. Macrokinetics of reaction and thermal explosion in Ni and Al powder mixtures. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1988. Vol. 24. No. 3. P. 324—330. DOI: 10.1007/BF00750616.
21. Корчагин М.А., Филимонов В.Ю., Смирнов Е.В., Ляхов Н.З. Тепловой взрыв механически активированной смеси  $3Ni + Al$ . *Физика горения и взрыва*. 2010. No. 1. С. 48—53.  
Korchagin M.A., Filimonov V.Y., Smirnov E.V., Lyakhov N.Z. Thermal explosion of a mechanically activated  $3Ni-Al$  mixture. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2010. Vol. 46. No. 1. P. 41—46. DOI: 10.1007/s10573-010-0007-7.
22. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва. *Физика горения и взрыва*. 2014. No. 6. С. 34—39.  
Rosenband V., Gany A. Thermal explosion synthesis of a magnesium diboride powder. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2014. Vol. 50. No. 6. P. 653—657. DOI: 10.1134/S0010508214060057.
23. Ларина Т.В., Перминов В.П., Соснов А.Н., Неронов В.А. Методы получения боридов алюминия и магния. *Гео-Сибирь*. 2007. Т. 4. No. 1. С. 109—112. DOI: 10.3997/2214-4609.201403468.  
Larina T.V., Perminov V.P., Sosnov A.N., Neronov V.A. Methods of production of aluminum and magnesium borides. *Geo-Siberia*. 2007. Vol. 4. No. 1. P. 109—112 (In Russ.).
24. Понов Д.А., Огородов Д.В., Трапезников А.В. Альтернативные источники борсодержащего сырья для производства лигатуры Al—B (обзор). *Труды ВИАМ*. 2015. No. 10. С. 41—47. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-7-7.  
Popov D.A., Ogorodov D.V., Trapeznikov A.V. Alternative sources of boron-containing raw materials for the Al—B ligatures production (review). *Trudy VIAM*. 2015. No. 10. P. 41—47 (In Russ.).
25. Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мерзханов А.Г., Селезнев В.А. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором. *Физика горения и взрыва*. 1980. No. 2. С. 37—42.  
Azatyan T.S., Mal'tsev V.M., Merzhanov A.G., Seleznev V.A. Combustion wave propagation mechanism in titanium-boron mixtures. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1980. Vol. 16. No. 2. P. 163—167. DOI: 10.1007/BF00740195.
26. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мерзханов А.Г. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем. *Физика горения и взрыва*. 1981. No. 6. С. 10—14.  
Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Merzhanov A.G. Effects of capillary flow on combustion in a gas-free system. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1981. Vol. 17. No. 6. P. 591—595. DOI: 10.1007/BF00784246.
27. Андреев В.А., Левашов Е.А., Мальцев В.М., Хавский Н.Н. Особенности капиллярного массопереноса в волне горения многокомпонентных гетерогенных систем. *Физика горения и взрыва*. 1988. No. 2. С. 73—77.  
Andreev V.A., Levashov E.A., Mal'tsev V.M., Khavskii N.N. Characteristics of capillary mass transfer in a combustion wave in multicomponent heterogeneous systems. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1988. Vol. 24. No. 2. P. 189—193. DOI: 10.1007/BF00749186.
28. Пономарев М.А., Щербakov В.А., Штейнберг А.С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан—бор. *Докл. Академии Наук*. 1995. Т. 340. No. 5. С. 642—645.  
Ponomarev M.A., Shcherbakov V.A., Shteinberg A.S. Combustion patterns of thin layers of Ti—B powder mixture. *Doklady Akademii Nauk*. 1995. Vol. 340. No. 5. P. 642—645 (In Russ.).