

УДК 53.091

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В ПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ–ТИТАН

© 2014 г. **О. А. Шкода, Н. Г. Касацкий**

Томский научный центр СО РАН, г. Томск

Статья поступила в редакцию 01.09.13 г., доработана 11.02.14 г., подписана в печать 17.02.14 г.

О. А. Шкода – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3). Тел./факс: (3822) 49-22-94. E-mail: caryll@english.tsc.ru.

Н. Г. Касацкий – ст. науч. сотр. того же отдела. Тел.: (3822) 49-28-38.

Проведено экспериментальное исследование механической активации (МА) порошковой стехиометрической смеси титана и никеля (Ti–55,06 мас.%Ni) и последующего СВС-горения в режиме теплового взрыва. Процесс МА осуществлялся в планетарной высоконапряженной мельнице (60 г) в воздушной среде в интервале времени от 30 с до 10 мин. Далее полученную смесь помещали в специально сконструированную установку постоянного объема, где проводили нагрев до возникновения теплового взрыва. Из термограмм определяли следующие температуры: начала тепловыделения, критическую и максимальную. Структуру и состав исследуемых механоактивированных порошков и продуктов горения изучали методами растровой электронной микроскопии, оптической металлографии и рентгенофазового анализа. Обнаруженные немонотонные зависимости температурных характеристик теплового взрыва от времени МА связаны с процессами самофутеровки, которые приводят к отклонению состава активируемой смеси от исходного.

Ключевые слова: механическая активация, тепловой взрыв, титан, никель, порошковая смесь, рентгенофазовый анализ, самофутеровка, эксперимент, температура горения.

There was undertaken experimental studies of mechanical activation (MA) of stoichiometric mixture of titanium and nickel powders (Ti–55,06 wt.%Ni) and subsequent SHS combustion (self-propagation high-temperature synthesis) in the mode of thermal explosion. Process MA carried out in high-energy planetary ball mill (60 g) in air during from 30 s to 10 min. Thereafter received mixture was placed in specially designed unit of constant volume where was carrying out heating up to thermal explosion occurrence. There was determined temperature of the heat evolution's beginning, critical and maximum temperature by using pattern of temperatures. Structure and composition of studied mechano-activated powders and combustion products were investigated by means of scanning electron microscopy, optical metallography, and X-ray phase analysis. It has been found that nonmonotonic time dependences of thermal explosion's temperature characteristics were connected with self-lining processes that lead to deviation of activated mixture's composition from original composition.

Key words: mechanical activation, thermal explosion, titanium, nickel, powder mixture, X-ray phase analysis, self-lining, experiment, combustion temperature.

Использование предварительной механической активации (МА) получило широкое распространение как этап перед проведением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1] и для управления процессом с целью получения нужного синтезированного продукта. Изменяя ее условия, можно регулировать режимы горения и свойства продуктов синтеза [2–6]. Несмотря на многочисленные исследования влияния предварительной МА на характеристики получаемых продуктов СВС, многие вопросы остаются малоизученными из-за многообразия явлений, происходящих в ходе этих процессов.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование механической активации порошковой стехиометрической смеси титана и

никеля (Ti–55,06 мас.%Ni) и последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались порошки титана марки ПТЭМ1 и никеля ПНЭ1. Механическую активацию проводили в планетарной высоконапряженной (60g) мельнице с водяным охлаждением. Соотношение масс порошка и шаров составляло 1 : 5. Порошки загружались в барабаны мельницы в стехиометрическом соотношении Ti–55,06 мас.%Ni. Механообработка проводилась в воздушной среде в течение 1–5 мин. За это время

не могут образоваться фазы, которые фиксируются рентгенофазовым анализом.

Синтез механоактивированных смесей проводили на установке постоянного объема ($V = 5 \text{ дм}^3$) в среде аргона в режиме теплового взрыва. Нагрев образцов осуществляли в печи сопротивления с возможностью измерения температуры в их центре с помощью хромель-алюмелевой термопары. Показания термопары выводились на компьютер. Из термограммы определяли максимальную температуру горения. Состав исследуемых активированных порошковых смесей оценивали методами рентгенофазового анализа (Дрон-УМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние предварительной механической активации системы титан–никель на параметры горения в послыном режиме СВС описано в [4]. В работе [7] показано влияние МА на тепловой взрыв при условии дискретной обработки в аргоновой атмосфере. Таким образом, во время МА происходит комплекс разнообразных явлений, которые оказывают влияние на состояние механоактивированной смеси и характеристики последующего процесса горения и синтезированного продукта.

На рис. 1 представлены зависимости максимальной температуры горения (T_{\max}), достигаемой при тепловом взрыве, от времени предварительной механической активации ($\tau_{\text{МА}}$) порошко-

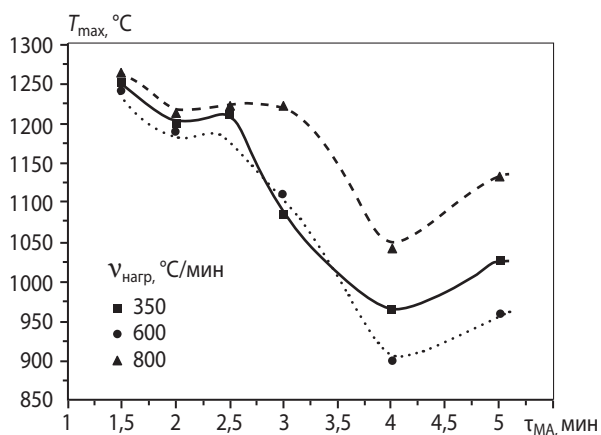


Рис. 1. Зависимости максимальной температуры горения, достигаемой при тепловой взрыве, от времени предварительной механической активации порошковой смеси Ti–Ni для различных скоростей нагрева до достижения теплового взрыва

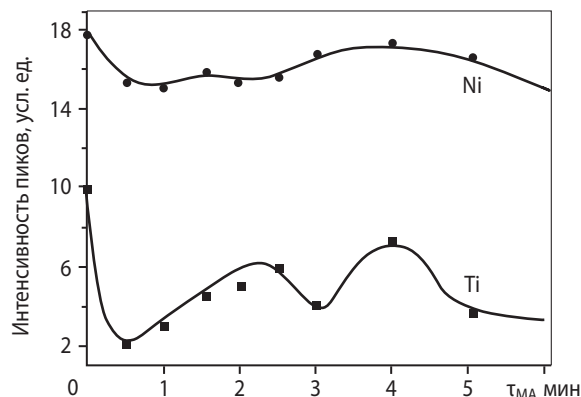


Рис. 2. Зависимость количества исходных компонентов в смеси Ti–Ni от времени механической активации

вой смеси при различной скорости нагрева ($v_{\text{нагр}}$) до достижения теплового взрыва. Каждая точка представляет собой среднее значение от результатов 3–5 измерений. Полученные кривые носят похожий немонотонный характер вне зависимости от $v_{\text{нагр}}$. Наблюдалось заметное снижение максимальных температур при $\tau_{\text{МА}} = 4$ мин, а затем их увеличение.

Известно, что параметры горения зависят от различных свойств порошковой смеси. Поэтому для выяснения причин изменений температурных характеристик при тепловом взрыве мы исследовали механоактивированную смесь после МА в течение различного времени.

Был проведен количественный рентгенофазовый анализ порошковой композиции, результаты которого (рис. 2) показали, что в процессе механической обработки происходит неравномерное изменение содержания в смеси исходных компонентов, т. е. она отклоняется от изначально заложенного стехиометрического состава. Это связано с процессом налипания (самофутеровки) порошковой смеси на мелющие шары и стенки барабана. Первоначальное снижение интенсивности (см. рис. 2) обусловлено первичным налипанием смеси на шары, несмотря на предварительную футеровку мелющих тел измельчаемым материалом, которая была использована в данных экспериментах в отличие от более ранней работы [7]. Однако это не предотвратило дополнительного налипания и ухода от начального стехиометрического состава.

На рис. 3 показаны фрагменты рентгенограмм порошковой смеси после 3 и 4 мин МА. Видно, что пики, соответствующие линиям ти-

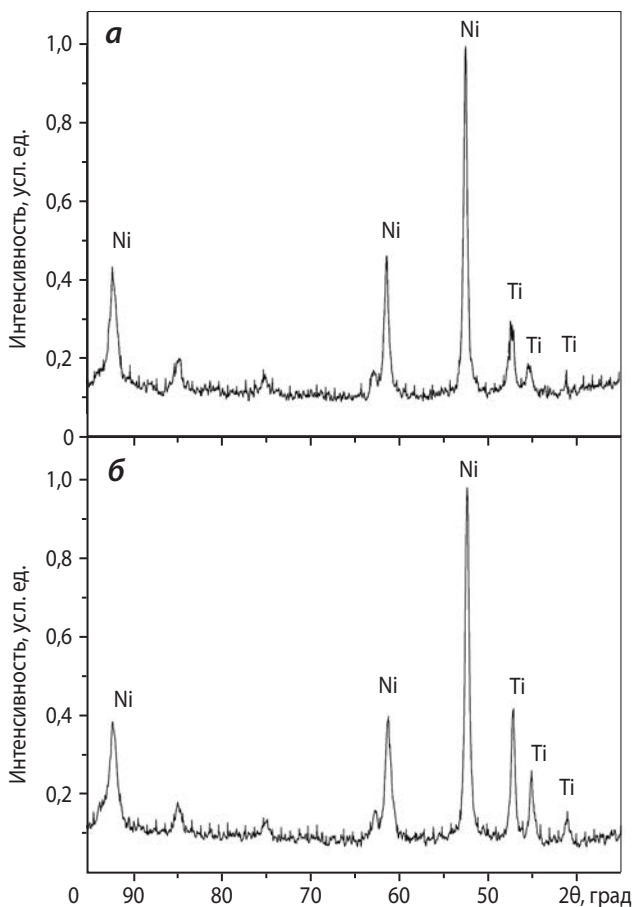


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм порошковой смеси Ti–Ni после МА в течение 3 мин (а) и 4 мин (б)

тана ($2\theta = 45^\circ$ и 47°), заметно различаются по интенсивности. Отличия в линиях, принадлежавших никелю, не являются такими заметными. На рис. 2 видно, что после 4 мин механиче-

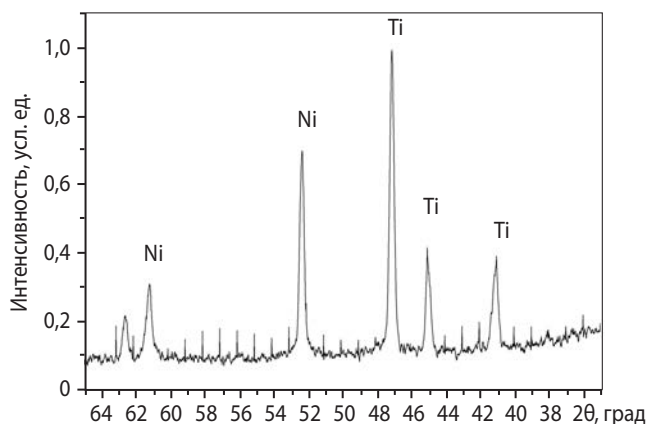


Рис. 5. Фрагмент рентгенограммы порошковой смеси Ti–Ni, налипшей на мелющие тела во время механической активации



Рис. 4. Внешний вид мелющих шаров с налипшими частицами порошковой смеси Ti–Ni после 4 мин МА

ской активации повышение содержания титана в смеси не является единственным, перед ним то же наблюдалось после 2 мин МА.

Все это свидетельствует о том, что в ходе МА процессы налипания и возврата налипших частиц в емкость механоактиватора происходят периодически. Выявлено, что состав налипшей порошковой смеси не соответствует исходному. В исследуемой композиции титан, как более пластичный компонент, подвержен налипанию сильнее. Таким образом, практически в любой момент времени МА состав смеси отличается от исходного, стехиометрического.

В наших экспериментах при $\tau_{МА} = 4$ мин происходит максимальный (из зафиксированных) возврат налипших частиц, где преимущественно содержится титан, что оказывает существенное влияние на температурные характеристики последующего теплового взрыва. Внешний вид шаров с налипшими частицами порошковой смеси показан на рис. 4.

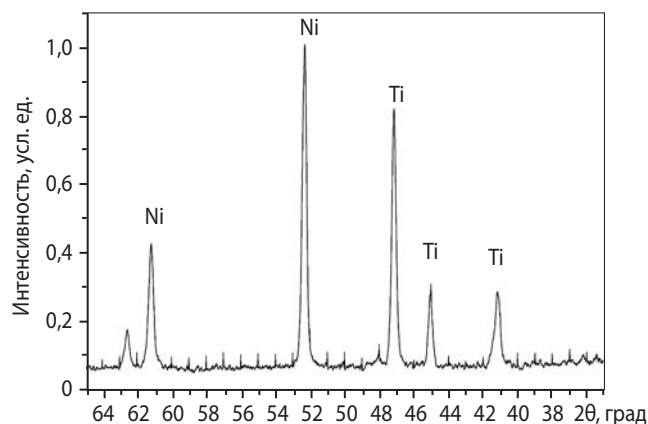


Рис. 6. Фрагмент рентгенограммы порошковой смеси стехиометрического состава Ti–55,06 мас.%Ni, приготовленной для механической активации

На рис. 5 представлен фрагмент рентгенограммы порошковой смеси, соскобленной со стенок механоактиватора и шаров, и видно, что линии титана имеют большую интенсивность, чем линии никеля, что отличается от результатов РФА исходного состава (рис. 6).

Сопоставляя полученные данные с ранее проведенной работой [7], можно сделать вывод, что подобные изменения состава во время механической активации происходят вне зависимости от типа мельницы, среды активации и наличия предварительной футеровки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментально полученных результатов показал, что при использовании предварительной механической активации порошковой смеси титана и никеля (Ti–55,06 мас.%Ni) перед СВС происходят немонотонные изменения в значениях характеристических температур, которые обусловлены периодическими отклонениями состава механоактивируемой порошковой смеси от перво-

начального. Выявлено, что причина этого – налипание компонентов смеси (преимущественно титана) на мелющие тела и стенки механоактиватора.

Отметим, что подобные изменения состава во время механической активации происходят вне зависимости от типа мельницы, среды активации и наличия предварительной футеровки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка.: Территория, 2003.
2. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 51.
3. Shkoda O. A., Terekhova O. G., Itin V.I., Chaluck L. D. // Int. J. of SHS. 2002. Vol. 11, № 2. P. 201.
4. Shkoda O. A., Raskolenko L. G. // Int. J. of SHS. 2010. Vol. 19, № 2. P. 128.
5. Shkoda O. A., Terekhova O. G. // Int. J. of SHS. 2011. Vol. 20, № 4. P. 224.
6. ЛепакOVA О. Е., Голобоков Н. Н., Китлер В. Д. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 6. С. 18.
7. Касацкий Н. Г., Шкода О. А. // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 5. С. 71.

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ БОРИДНЫХ ФАЗ ЛАНТАНА ИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

© 2014 г. **Х. Б. Кушхов, М. К. Виндижева, Р. А. Мукожева, М. Н. Калибатова**

Кабардино-Балкарский государственный университет (КБГУ) им. Х. М. Бербекова, г. Нальчик

Статья поступила в редакцию 06.05.13 г., доработана 21.02.14 г., подписана в печать 26.02.14 г.

Х. Б. Кушхов – докт. хим. наук, профессор кафедры неорганической и физической химии КБГУ (360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: hasbikushkhov@yahoo.com.

М. К. Виндижева – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: madzera_vin@yahoo.com.

Р. А. Мукожева – канд. хим. наук, ст. преподаватель той же кафедры. E-mail: karashaeva@mail.ru.

М. Н. Калибатова – аспирант той же кафедры. E-mail: nafonova.marina@yandex.ru.

Установлены закономерности процесса совместного электровосстановления ионов лантана и бора в хлоридно-фторидных расплавах и определены оптимальные условия электрохимического синтеза дисперсных порошков боридов LaB_6 и LaB_4 .

Ключевые слова: боридные фазы лантана, дисперсные порошки, электрохимический синтез, хлоридно-фторидный расплав.

There were determined relationships of joint electron reduction process of lanthanum and boron ions in chloride-fluoride melts and established optimal conditions of electrochemical synthesis of borides' fine dispersed powders LaB_6 and LaB_4 .

Key words: lanthanum boride phases, fine dispersed powders, electrochemical synthesis, chloride-fluoride melt.